

石油汚染土壌の洗浄工法とバイオレメディエーションの 複合浄化技術の開発

—高濃度汚染土壌の浄化実証実験—

伊藤 雅子・副島 敬道・高畑 陽・松尾 寿峰*1・今村 聡*2

Keywords : Petroleum contaminated soil, Bioremediation, Soil washing treatment

石油汚染土壌、バイオレメディエーション、土壌洗浄法

1. はじめに

近年、製油所、油槽所、給油所（ガソリンスタンド）などの跡地における石油汚染土壌の浄化対策が求められている。石油汚染土壌に含まれる油分は様々な炭化水素化合物で構成されているが、現在日本の土壌環境基準の対象となっている炭化水素化合物はベンゼンだけである。しかし、欧米諸国においては、芳香族類を中心とした様々な炭化水素化合物が規制対象物質となっており、将来的に日本の規制も強化される可能性が高い。実際に石油汚染土壌の浄化対策では法規制で求められる範囲（ベンゼン溶出量0.01mg/L、油分濃度5%以下）だけでなく、油臭・油膜の除去、さらに土地所有者が個々に設定する自主測定項目（浄化目標値）により管理されることが多い。石油汚染サイトの土壌性状は、汚染油種や汚染時期、また汚染された環境にも左右されるため、浄化事業を行う場合は個々の浄化サイトにおける汚染土壌の特性を把握し、適切な浄化処理方法を選択することが必要である。

石油汚染土壌の浄化工法の一つであるバイオレメディエーションは、環境負荷や浄化コストが小さく、油膜および油臭の大部分を低減することが可能であり、石油汚染土壌の有効な浄化工法として広く普及している。しかし、微生物が容易に分解できる石油成分は、飽和分、芳香族分といった比較的分子量の小さい軽質油分であり、レジン分、アスファルテン分といった重質油分は殆ど分解されない。そのため、全油分濃度を指標とした際の浄化達成率は軽質油で80～90%、重質油では50%程度である¹⁾。また、高濃度の石油汚染土壌を浄化する場合には、浄化期間が長期化するなどの問題もある。

一方、石油汚染土壌を対象とした洗浄工法は、物理的に土壌粒子表面から油分を分離・回収するため、浄化後の土壌の油分濃度を大きく低減することが可能である。しかし洗浄工法は、洗浄後に油臭・油膜が残存するケースが多く、このような場合には二次処理が必要となる。

著者らは、高濃度の石油汚染土壌に対して、油分濃度を大きく低減することが可能な洗浄工法と油臭および油膜の除去が可能なバイオレメディエーションの複合浄化技術について検討した²⁾。本報では、バイオレメディエーションの前処理法となる3通りの前処理（洗浄）工法について検討した実証試験について報告する。

2. 実証試験サイトと汚染土壌の性状

実証実験は、某所工場内の重油タンク漏洩によって汚染されたサイトとした。自然状態の赤土を白状に掘削除去し海砂に置換された透水性の高い砂質土壌約5,000m³に汚染が認められた(図-1)。汚染サイトの2地点、2深度から採取した汚染状況を表-1に示す。土壌の油分濃度は、最も高濃度の地点で約86,000mg/kgであり、平均油分濃度

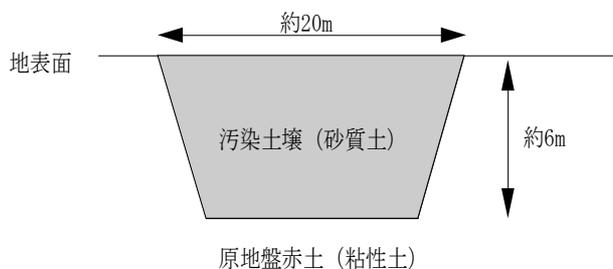


図-1 汚染サイトの状況
A Section Diagram of the Petroleum Contaminated Site

* 1 本社エコロジー本部土壌浄化グループ-2

* 2 本社エコロジー本部技術グループ

表-1 汚染土壌の性状
Concentration and Oil Fraction Rate
of the Petroleum Contaminated Soils

試料 (採取地点)	油分濃度 (mg/kg)	含水率 (%)	飽和分 (%)	芳香族分 (%)	レジン アスファルテン分 (%)
①H=1.0m	53,000	3.9	42	32	26
①H=3.0m	86,000	2.8	44	34	22
②H=1.0m	66,000	5.5	42	28	30
②H=3.0m	67,000	3.8	45	33	21

は約68,000mg/kgであった。また、レジン・アスファルテン分は21~30%含まれていた。

本汚染サイトの石油汚染土壌は、高濃度かつ難分解性のレジン・アスファルテン分が多く含まれており、通常のバイオレメディエーションでは浄化後に約15,000mg/kg以上の油分が残存し、浄化期間も1年以上必要であることが予測された。そこで、バイオレメディエーションで効率的に浄化が行える状態まで土壌の油分濃度を低減させる前処理工法が必要と考えられた。

3. 水洗浄法の適合性試験

3.1 目的

土壌洗浄では洗浄剤等を添加して油分を化学的に分離させる方法もあるが、洗浄剤等の使用は土壌中の微生物に悪影響を与える場合が多い。したがって、本試験では、バイオレメディエーションによる浄化の影響が少ない水洗浄法について検討した。洗浄剤や研磨装置を使用した土壌洗浄工法は、土壌粒子表面から強制的に油分を分離・回収するため、高濃度の石油汚染土壌でも大幅な油分濃度の低減が期待できる。しかし、水洗浄の場合、オイルサンドのような極めて粘性が高く、油が溶出しにくい汚染土壌の浄化には適さない。また、細粒分の多い土壌は、細粒分が廃棄物(脱水ケーキ)または洗浄排水へ移行してしまうため、その処理のための施設の設置や廃棄物処分費などの問題が生じる。本節では、浄化対象とする石油汚染土壌が水洗浄に適した土壌であるか、また、十分な洗浄効果が得られるかを適合性試験により検討した。

3.2 試験方法

1,000ml容器に本汚染サイトから採取した一定量の石油汚染土壌(表-1の①H=3.0m)と水を入れ、振とう器で5分間振とうし、土壌と水を十分に馴染ませた。そして5分間

表-2 土壌と水の混合比率による洗浄効果
Washing Effect of Mixing Ratio Between
Contaminated Soil and Water

土壌：水 (重量比)	油分濃度 (mg/kg)	飽和分 (%)	芳香族分 (%)	レジン アスファルテン分 (%)
洗浄前	86,000	44	34	22
1:1	6,700	47	26	27
1:2	7,100	53	24	23
1:5	1,900	47	27	26



写真-1 汚染土壌の水洗浄状況
Washing of the Contaminated Soil by Water

表-3 排水の再利用による洗浄の影響
Washing Effect Reusing Wastewater
after Soil Washing Treatment

洗浄条件		油分濃度(mg/kg)
試料名	洗浄溶媒	
洗浄前	-	86,000
洗浄1	蒸留水	3,000
洗浄2	洗浄1の排水	4,100
洗浄3	洗浄2の排水	3,600

静置し、土壌を沈降させた。洗浄容器の上層に浮遊した油膜を回収し、さらに洗浄した排水を別の容器に移し、容器底部の洗浄土壌を採取した。採取した土壌の残留油分とその油成分比率を測定することにより洗浄効果を評価した。油分濃度(石油系全炭化水素濃度; TPH)は、抽出溶媒CFC-316(トリクロロフルオロエタン)で土壌中の油分を抽出し、赤外線分析計(OCMA-350; 堀場製作所製)で測定した。また成分組成は、TLC-FID(イアトロスキャンMK-5; IATRON社製)で測定した³⁾。

3. 3 試験結果

土壌：水の混合比率を1：1、1：2、および1：5の3条件で実施した洗浄試験結果を表-2に示す。この結果、本汚染サイトの石油汚染土壌は一定量の水が存在すれば土壌から剥離し、油膜として回収できる非常に流動性（水分離性）の高い油を含有していることが明らかとなった（写真-1）。また、土壌：水の混合比率が1：5のときに洗浄効果が高くなることが確認された。残存する油成分は、レジン・アスファルテン分を含めて一様の比率で低減した。したがって、本汚染土壌は1回の洗浄で油分の大部分を除去でき、その回収される油分の大半は油膜として回収されることが明らかとなった。

土壌洗浄後の排水を再び洗浄液として再利用できるか検討した結果を表-3に示す。本試験では、固液比1：5で洗浄した洗浄液中の浮遊した油膜を取り除いた後、エマルジョン化した排水をそのまま繰り返し洗浄液として用いた。その結果、洗浄効果の低下は確認されず、排水を洗浄液として再利用できることを確認した。



写真-2 洗浄プラントの全景
The Washing Plant for Petroleum Contaminated Soil



写真-3 原位置洗浄の全景
In Situ Washing Treatment of Petroleum Contaminated Soil

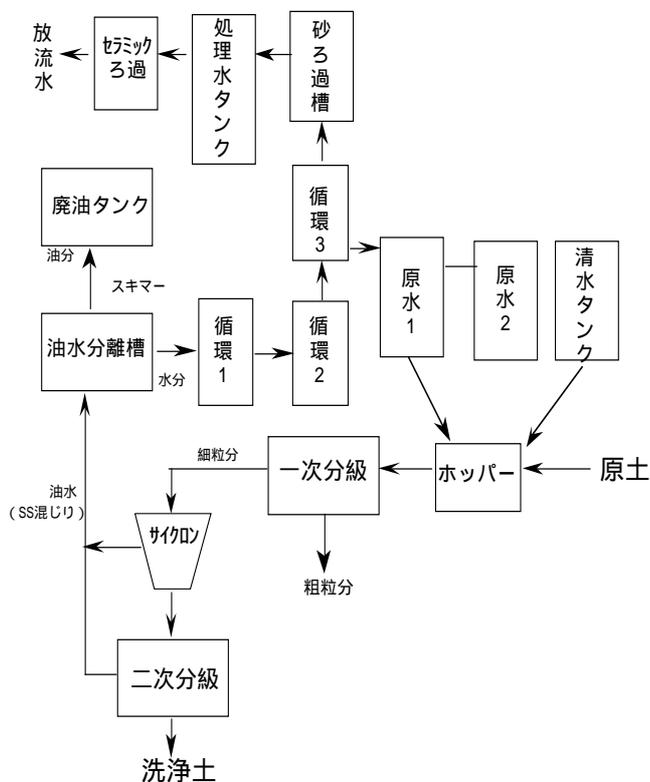


図-2 洗浄プラントの概略図
Flowchart of the Soil Treatment by Washing Plant

4. 実証試験による前処理工法の検討

4. 1 目的

前節より、本汚染サイトの石油汚染土壌は水洗浄法による前処理が適していることが確認された。本節では、パイロットスケールでの浄化を実施し、汚染土壌に対する前処理効果と洗浄特性について検討した。水洗浄法は、掘削後の土壌を機械プラントにより洗浄するプラント洗浄法と、汚染サイト内で汚染土壌を重機を用いて洗浄する原位置洗浄法により前処理を実施した。また、水洗浄法の比較対照工法として、吸気管を用いた油吸引処理法も実施した。

4. 2 前処理方法

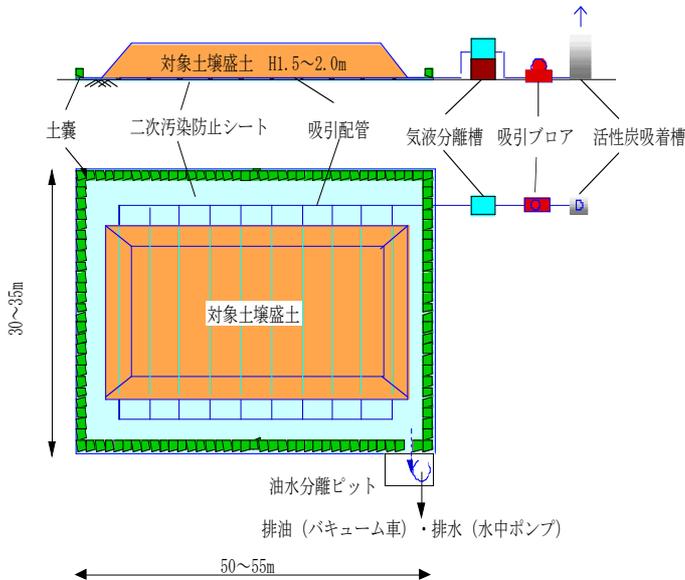


図-3 バイオレメディエーション浄化ヤード概略図
The Schematic View of the Onsite Soil-pile Treatment for Bioremediation of the Petroleum Contaminated Soil

4. 2. 1 プラント洗浄法

汚染サイト内に洗浄プラントを設置し、掘削した石油汚染土壌を洗浄した。洗浄プラントの概要を図-2に、全景を写真-2に示す。本プラントは、1時間当たり約6tの処理能力を有していた。土壌はホッパーに投入後、流入原水と共に一次分級器、二次分級器に運び洗浄した。また洗浄水は土壌体積比で1:3の割合で使用し、1時間当たりの原水流入量は25.1m³とした。このうち、18.3m³の洗浄水は循環して再利用した。ホッパーの投入口には100mmメッシュのふるいを設置し、大きなレキ・木片類はプラント投入前に除去した。ホッパーを通過した土壌は、一次分級で2mm以上の粗粒分を除去した。一次分級を通過した土壌は、サイクロンを通過後、二次分級にかけられ0.75mm以上の砂質土壌を洗浄土壌として回収した。今回の実証実験では、最終的に洗浄土壌として回収された砂質土壌量は、投入量の約90%であった。

4. 2. 2 原位置洗浄法

原位置洗浄法は、バックホーを用いて汚染サイト内(飽和層内)にある汚染土壌を攪拌し、浮遊させた油分を油水分離槽に回収する前処理法である(写真-3)。本洗浄法では、地下水が数10cm程度現れるまで汚染土壌を掘削し、汚染域内に水たまり(釜場)を形成する。水たまり箇所汚染土壌を攪拌しながら、浮遊してきた油分を含む表層水は油分吸引機(ゆにくりーん200V7;日石三菱製)を用いて油水分離槽へ送水した。油水分離槽で分離された油分はそのまま廃棄物処理を行い、処理水は再

び汚染ヤードに循環させた。バックホーでの攪拌を繰り返す、地下水表層の油膜が低減したところで土壌を掘削し、バイオレメディエーション浄化ヤードに運搬した。

4. 2. 3 油吸引処理法

油吸引処理法は、バイオレメディエーション(オンサイトソイルパイル工法)の浄化ヤード設備を利用して実施した。油吸引処理法の概略図を図-3に示す。汚染土壌を吸引管が敷設された浄化ヤードに盛土し、吸引プロアを利用して盛土下の吸引管から14.0(L-air/m³-soil/min)の流量で土壌中の空隙に存在する油を強制的に吸引・回収した。吸引した気液(ガス・油・水)はセパレータで分離処理を行い、回収されたガスは活性炭処理、油は廃棄物処理を行った。

4. 3 試験結果

プラント洗浄法、原位置洗浄法、および油吸引処理法による処理前後の平均油分濃度と油成分比率を図-4に示す。プラントによる分級洗浄では、10日間で約300m³の汚染土壌を洗浄した。プラント洗浄後の土壌中の油分濃度は平均5,000mg/kgであり、浄化率は約90%であった。原位置洗浄では、約2ヶ月で約2,500m³の汚染土壌を洗浄した。洗浄期間中に新たな水の供給は極力実施せず、原位置洗浄に必要な水が不足した場合のみ水道水を供給した。そのため、洗浄初期における土壌の油分濃度は約4,100mg/kgであったが、洗浄終了時の土壌の油分濃度は約15,500mg/kgと増加し、原位置洗浄における洗浄土壌の平均値は約9,500mg/kg、浄化率は約80%であった。油吸引法では吸引プロアによる油切りが行われるまで約90日の

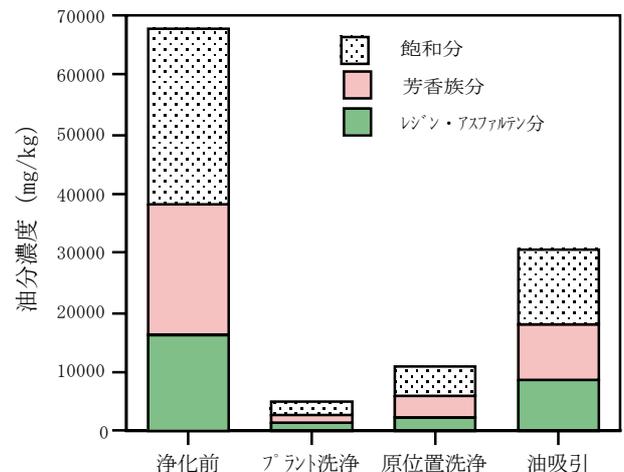


図-4 各前処理方法の洗浄効果
Washing Effect of Each Soil Cleaning Treatment Before Bioremediation

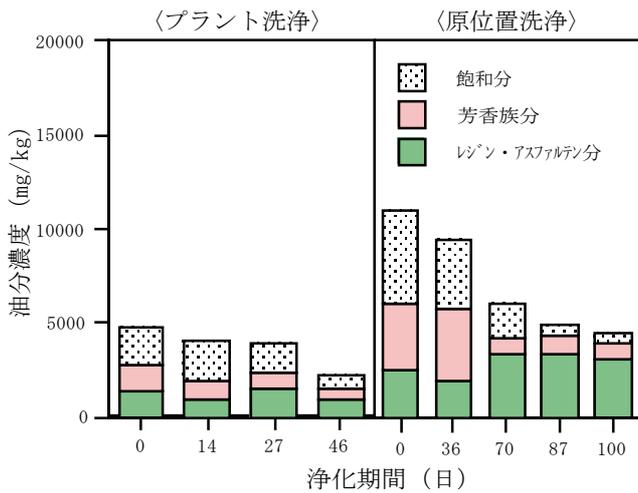


図-5 水洗浄処理後のバイオレメディエーション
Bioremediation after Water-washing Treatment



写真-4 プラント洗浄による浄化効果
The Contaminated Soil Without Remediation and Treated Soil by the Soil Washing Treatment and Bioremediation

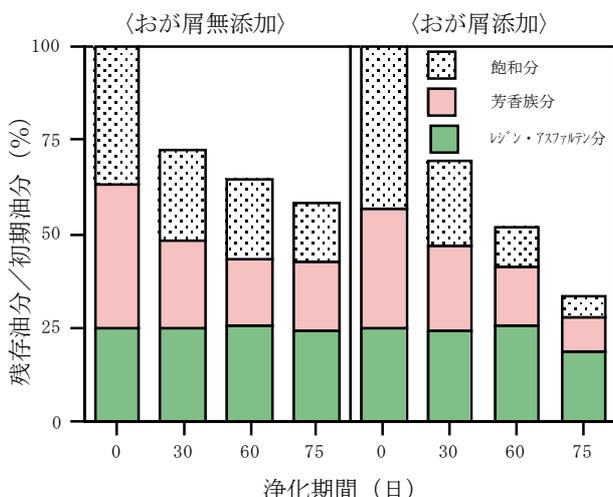


図-6 バイオレメディエーションに対するおが屑の添加効果
Effect of Mixing Sawdust into the Soil for Bioremediation after Vacuum Aspiration of Oil in the Contaminated Soil

期間を要し、吸引による油の除去率は約50%であった。また、各浄化後の土壌油分の構成油成分比率は殆ど変動無く、一様に減少した。

5. 前処理工法後のバイオレメディエーション

5.1 目的

個々の前処理方法は、前処理実施後の土壌に対するバイオレメディエーションの効率にも大きな影響を与えると予測される。本節では、異なる前処理方法で処理した汚染土壌を同様の方法でバイオレメディエーションを実施した場合の浄化処理特性について検討した。

5.2 バイオレメディエーションの実施方法

プラント洗浄および原位置洗浄処理後の土壌は図-3に示したものと同様の浄化ヤードに運搬・盛土し、オンサイトソイルパイル工法を用いて引き続き浄化した。また油吸引法では吸引作業から連続してバイオレメディエーションを実施した。それぞれの土壌1kgに対して窒素500mg、リン100mgを添加し、連続的に通気を行いながら、週に一度、バックフォーを用いて土壌の切り返しを行った。

5.3 試験結果

プラント洗浄および原位置洗浄後のバイオレメディエーションにおける油分濃度の推移を図-5に示す。洗浄処理した土壌は、バイオレメディエーションを併用することにより油臭・油膜のない土壌に浄化されることが確認された。特に、プラントによる洗浄処理を行った土壌は約50日の浄化期間で最終油分濃度が約2,000mg/kg、浄化率は約97%となり、プラント洗浄処理によって浄化率が大きく向上することが示された(写真-4)。一方、原位置洗浄後の土壌は、約100日間のバイオレメディエーションにより汚染土壌は油臭および油膜の生じない土壌まで浄化された。最終油分濃度は約5,000mg/kg、浄化率は約93%であった。

油吸引処理した土壌のバイオレメディエーションは10月末から実施し、その後12月から2月までの約3ヶ月間は気温が低下するため切り返しを停止し、通気のみを実施した。この間の油分濃度には殆ど変化が見られなかった。原因として気温の低下による影響と共に、油吸引処理後の土壌には土壌間隙中に油分が比較的多く残存しており、微生物に必要な通気量が確保できていないと推測された。そこで、通気性を向上させる目的で油吸引処理後の土壌を2つの盛り土に分割し、一方に重量比約2%のおが屑を添加した。おが屑を添加していない盛り土の油

分濃度は約33000mg/kg、おが屑を添加した土盛り土の油分濃度は約30500mg/kgとほぼ同等の濃度であった。その後のバイオレメディエーションによる油分の減少率について図-6に示す。おが屑を添加した汚染土壌の油分分解速度は約300mg/kg/dayと、おが屑を添加していない土壌と比較して、約1.5倍の油分分解速度で飽和分および芳香族分を効率的に分解することが示された。おが屑を添加後の汚染土壌は、約75日間のバイオレメディエーションにより油臭および油膜の生じない土壌に修復され、最終的な油分残存濃度が約10,000mg/kg、油分浄化率が約85%であった。

6. 考察

本汚染土壌のように油分が土壌重量比の約7%含まれている場合には、土壌中の空隙が油で満たされている状態（飽和状態）であり、通気を行うことが出来ないため、強制通気を用いるバイオレメディエーションによって浄化することは困難と考えられた。

バイオレメディエーションの浄化速度は土壌中に含まれる油分濃度・油成分比率によって異なるが、一般には100mg/kg/day程度であり、仮に全汚染油をバイオレメディエーションで浄化できたとしても、約700日の浄化期間が必要となる。さらに外気温が10℃以下になる冬期は微生物の活性が急激に低下するため、工期はさらに長期化することが予測される。以上の問題点を回避し、効率的な浄化を行うため前処理を実施して汚染土壌の油分濃度を低減することにより、浄化期間を短縮するだけでなく、コスト低減も可能と考えられる。

オンサイトソイルパイル工法を利用して油分を吸引除去する方法では、油分の自然沈降と通気管からの強制吸引により約50%の油分を除去可能であることが明らかとなった。しかし、油分の強制吸引が鈍化した後も汚染土壌中の空隙には油分が残存し、通気性を妨げていることも明らかとなった。このような汚染土壌に対し、本試験ではおが屑を添加して通気性を確保した結果、浄化速度が約1.5倍向上し、短期間でバイオレメディエーションが終了できることが示された。

プラント洗浄および原位置洗浄では、本汚染土壌が高い水分離性を有していることを利用して、水洗浄法により土壌中の油分分離・回収を行った。本汚染土壌は砂質土であり、軽質油分も比較的多く含有している汚染土壌のため、油分の流動性が高く、土壌からの分離が極めて良好であったと考えられた。プラント洗浄は洗浄効率が

高く、洗浄装置設置後は短期間で土壌の洗浄が可能であるが、プラントを設置するイニシャルコストが大きく、またプラントを設置する敷地等を確保しなければならないなどの欠点もある。一方、原位置洗浄法は、洗浄装置も比較的限られた装置のみで実施可能であり、敷地を確保する必要がなく、排水処理量も少量となる利点を有している。洗浄効率ではプラント洗浄より劣るものの、工期およびコストから考えれば本浄化サイトでは最も有効な浄化前処理法であると考えられた。しかしながら原位置洗浄法は、本サイトのように汚染域の周りに不透水層が存在し汚染が拡散しないこと、汚染範囲や地下水位が原位置洗浄に適していること、原位置洗浄が周辺環境に大きな影響を与えないこと、周辺住民のコンセンサスを得られていること等の制約条件を満たしていることが必要である。

7. おわりに

本実証実験において、通常のバイオレメディエーションでは浄化困難とされる、高濃度かつ重質油分を含む石油汚染土壌を3通りの前処理方法によって、バイオレメディエーションに適した土壌状態に改質できることを確認した。また、土壌洗浄法は高コストであると考えられてきたが、本サイトで実施した原位置洗浄法のように、汚染土壌の特性や汚染域の地盤環境を十分考慮して効果的な洗浄法を選択することにより、短期間でかつ低コストで汚染土壌を浄化することが可能であることが示された。

なお、本研究は平成13年度NEDO委託「環境負荷低減汚染土壌浄化技術の開発 石油汚染土壌の高効率土壌洗浄・低温バイオレメディエーション技術の開発」として実施されたものである。

参考文献

- 1) 帆秋利洋, 鈴木朝香, 大場美保, 川又睦, 谷口敦 : 微生物による石油汚染環境の修復 (バイオレメディエーション) 技術, 大成建設技術研究所報, Vo30, pp. 273-278, 1997.
- 2) 伊藤雅子, 副島敬道, 高畑陽, 松尾寿峰 : 洗浄とバイオレメディエーションの併用による高濃度石油汚染土壌の浄化実証実験, 第57回土木学会年次学術講演会講演概要集, pp. 661-662, 2002.
- 3) 大場美保, 高畑陽, 帆秋利洋, 岡田和夫, 牧野秀和 : 石油汚染土壌のバイオレメディエーションにおける石油成分のモニタリング, 第55回土木学会年次学術講演会講演概要集, pp. 330-331, 2000.