

# 油汚染土壌の土壌洗浄および生物分解処理に関する基礎的研究

## Fundamental Study on Soil Washing and Biodegradation Treatments of Contaminated Soil with Petroleum Hydrocarbon

喜多 治之 HARUYUKI KITA

本山 厚 ATSUSHI MOTOYAMA

中田 雅夫 MASAO NAKATA

油汚染土壌の土壌洗浄および生物分解処理による油分の除去と土壌の粒径との関係を調べるために、A重油を混合して調整した模擬汚染土壌を用いて基礎的な実験を行った。その結果、土壌洗浄では粘土・シルト中の油分を除去することは困難であるが、生物分解の固相処理およびスラリー処理では分解除去できることが明らかになった。さらに、実験結果を基に、土壌洗浄と生物分解を組み合わせた油汚染土壌の効果的な浄化方法について考察した。

キーワード：油汚染，土壌洗浄，固相処理，スラリー処理

Soil washing and biodegradation experiments were conducted on the sandy soil samples mixed with A-fuel oil to investigate the relationship between removal of petroleum hydrocarbons and grain size. It was clarified that the removal of petroleum hydrocarbons in clay and silt is possible by solid phase and slurry phase biodegradation treatments, though it is difficult by soil washing treatments. In addition, the combination of soil washing and bioremediation methods is discussed for the effective removal of contaminants in soil based on the experimental results.

**Key Words:** Oil Contamination, Soil Washing, Solid Phase Bioremediation, Slurry Phase Bioremediation

### 1. はじめに

土壌汚染を引き起こす物質には、重金属類、揮発性有機化合物、農薬類、ダイオキシン類、油類など様々なものがある。土壌汚染対策法において、油類はベンゼンを除いて特定有害物質に含まれていないが、油汚染土壌からの油膜・油臭の発生による生活環境への悪影響から、近い将来、油類についても何らかの規制対象となることが予想され、その他の有害物質と同様に浄化対策を行う必要がある。

油汚染土壌の浄化方法としては、土壌洗浄、熱脱着・熱分解、生物分解などが挙げられる。土壌洗浄は、土壌を機械的に洗浄、分級して油分の濃集した細粒分を分離し、残りの粗粒分を埋戻して再利用を図る技術である。生物分解は、土壌中の微生物に酸素、栄養塩などを供給して活性化させ、油分を分解除去する技術である。汚染土壌に対する土壌洗浄の適用性は土壌の粒度分布に大きく依存し、粘土やシルト分の多い土壌に対しては適用が困難であることが知られている。また、生物分解の適用

を検討する上でも、汚染土壌の粒度分布を把握することは重要であり、通気性や透水性の悪い粘性土では酸素や栄養塩の供給が十分に行えないため、生物分解の適用は不向きであるとの指摘がある<sup>1)2)</sup>。土壌洗浄における粒径と油分濃度や洗浄効果に関する報告<sup>3)~6)</sup>は数多くみられるが、生物分解における粒径と油分の分解特性に関する報告は見当たらない。土壌中の微生物や有機物の分布は不均質であり、それらは粒径と密接な関係があると予想され、土壌洗浄と同様に微生物による分解特性も粒径により異なると考えられる。生物分解における粒径と分解特性を明らかにすることは、より効果的な浄化方法を検討する上で重要な課題であると考えられる。

以上の観点から本研究では、A重油を混合して作製した模擬汚染土壌を用いて、まず洗浄実験を行い、粒径別の洗浄効果を把握した。次に同じ土壌を用いて、生物分解実験を行い、粒径別に油分の分解特性を調べ、洗浄実験の結果と比較検討し、土壌洗浄と生物分解における粒径と油分の除去との関係を明らかにした。また、実験結果に基づき、油汚染土壌の有効な浄化手法についての検

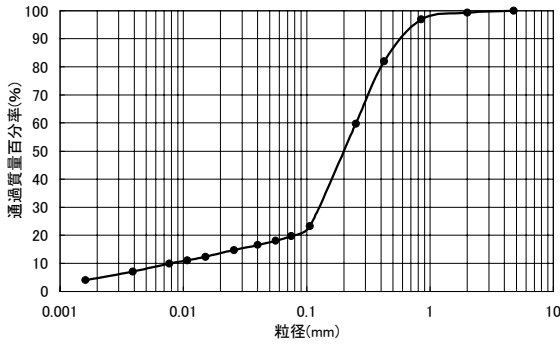


図-1 実験に用いた山砂の粒径加積曲線

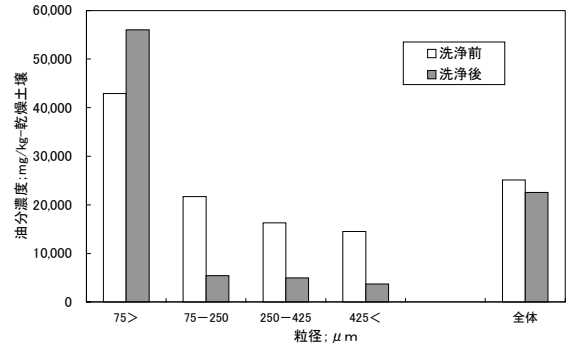


図-2 洗浄前後の粒径別油分濃度

表-1 洗浄処理および生物分解処理後土壌の粒径別油分濃度

粒径 (μm)	割合 (%)	TPHs (mg/kg)			
		処理前	洗浄処理後 (処理時間: 10分)	固相処理後 (処理時間: 246日)	スラリー処理後 (処理時間: 7日)
425<	18.0	14,499	3,687	14,056	2,100
250-425	22.2	16,310	4,958	15,152	2,579
75-250	40.0	21,721	5,411	15,769	3,244
75>	19.8	42,910	56,010	28,860	39,760
全体		25,138 32,222*	22,533	17,291	15,253

\* : 固相処理のみ

討結果も合わせて報告する。

## 2. 模擬汚染土壌

洗浄実験や生物分解実験に供した土壌は山砂であり、図-1に粒度分布を示す。粘土およびシルトは約20%含まれ、その他はほとんど砂であり、礫はわずかである。

実験に用いた模擬汚染土壌は、山砂に重量比で5%のA重油をホバートミキサーで混合してから約2年8ヶ月室内で保存した土壌である。

## 3. 土壌洗浄実験

油汚染土壌に対して水による土壌洗浄が一定の油分の除去効果があることを確認するとともに、生物分解実験における粒径別の油分濃度と比較するため、模擬汚染土壌を用いて洗浄前後の粒径別の油分濃度を分析し、粒径と油分濃度との関係を調べた。

### (1) 実験方法

土壌洗浄では、汚染土壌に水を加えて機械的に洗浄、分級する方法が一般的であり、本実験では洗浄に振とう幅4cmの上下振とう機を用いた。まず、洗浄処理前後の粒径別の油分濃度を比較するため、容量1,000mlの分液ロート2個に模擬汚染土壌をそれぞれ250g入れ、さら

に水道水500mlを加えて10分間振とうした。洗浄後の合計500gの土壌について、75μm以下、75~250μm、250~425μm、425μm以上の粒径範囲に約5,000mlの水を使って湿式でふるい分けを行った。それぞれの粒径範囲の試料は、孔径0.45μmのメンブレンフィルターを用いてろ過し、回収した土壌を風乾して分析試料とした。なお、洗浄前の汚染土壌は、乾式でふるい分けし、得られた試料を風乾して分析試料とした。

次に、模擬汚染土壌の土壌全体での洗浄効果を確認するために、分液ロートに土壌を100g入れ、さらに水道水200mlを加えて10分間振とうした。洗浄後の土壌と水はビーカーに移して一昼夜放置し、水を廃棄した後、土壌を同様にろ過、風乾して分析試料とした。なお、模擬汚染土壌全体についての洗浄実験は3回行った。

洗浄処理後の土壌中の油分濃度、および後述する生物分解実験における土壌中の油分濃度は、すべてGC/FID法によりTPHs(Total Petroleum Hydrocarbons; 総石油炭化水素)を分析した。

### (2) 実験結果

洗浄前後における各粒径範囲の油分濃度、および土壌全体での油分濃度を表-1および図-2に示す。なお、土壌全体の油分濃度は、3回の洗浄実験における平均値である。洗浄前、洗浄後ともに、粒径が小さくなるに従って油分濃度は増加し、土壌中の油分はより細粒分に濃集し

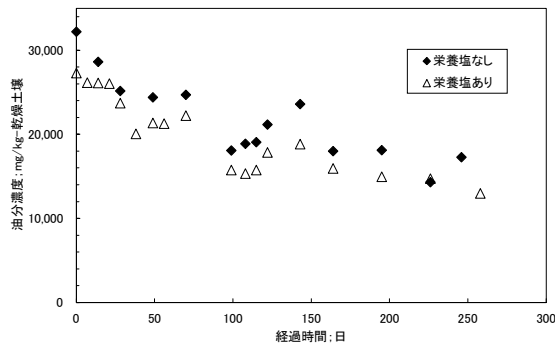


図-3 固相処理における油分濃度変化

ていることが分かる。75  $\mu\text{m}$ 以上の粗粒分の油分濃度は洗浄前には10,000mg/kg以上であるが、洗浄後には数千mg/kgにまで低下している。ところが、75  $\mu\text{m}$ 以下の細粒分では50,000mg/kg以上であり、逆に洗浄前より油分が増加している。75  $\mu\text{m}$ 以上では10,000mg/kg以上減少しているが、75  $\mu\text{m}$ 以下に油分が濃集するため、土壌全体では3,000mg/kg程度の減少である。したがって、土壌洗浄においては、分級を行って粗粒分と細粒分とを分離し、それぞれ処理することが除去効率を向上させるポイントとなると考えられる。

#### 4. 生物分解実験

生物分解における粒径と油分の分解特性を調べるために、模擬汚染土壌を用いて生物分解実験を行った。生物分解実験は、ランドファームングやバイオパイルのように汚染土壌中の水分を適当に保持した状態で微生物分解させる固相処理と汚染土壌に多量の水を加えてスラリー状にし、これを反応槽（スラリーリアクター）中で微生物分解させるスラリー処理の二つの方法で行った。固相処理は、すでに石油汚染土壌の浄化に実用化されている方法である。スラリー処理は、均質なプロセス、汚染物質の溶解性の向上、土壌の物理的破砕、微生物と汚染物質の接触の増加などにより固相処理より分解速度の促進を図ることができる方法である<sup>7)</sup>。

##### (1) 固相処理

###### a) 実験方法

固相処理実験に使用した模擬汚染土壌は、洗浄実験や後述するスラリー処理実験に使用した模擬汚染土壌と同じものであるが、山砂にA重油を混合後約2年間経過した時点での土壌である。

実験は、土着の微生物を活性化させる2ケースを設定して行った。一つは汚染土壌に水分だけを加え、栄養塩

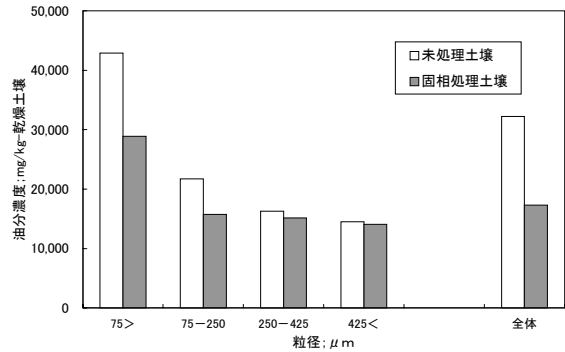


図-4 固相処理後土壌の粒径別油分濃度

は添加しないケースであり、もう一つは汚染土壌に水分および栄養塩、および通気性の改善のため重量比で10%のピートモスを混合したケースである。なお、栄養塩は窒素やリンが、C(油分) : N : P = 100 : 10 : 1になるように添加した。両ケースともに、容量4,000mlのポリエチレン製容器に汚染土壌2kgを入れ、30°C一定のインキュベーター内に定置して実験を行った。およそ1週間に1回、汚染土壌を攪拌して空気を供給した。また、水を適宜噴霧して含水率を10~15%に維持した。

両ケースとも油分濃度の変化を確認しながら、約8ヶ月間実験を継続した。栄養塩等を添加しないケースの実験終了時に残った汚染土壌について、洗浄実験と同じ粒径範囲に乾式でふるい分けを行い、風乾後粒径別の油分濃度を調べた。

###### b) 実験結果

固相処理実験における時間の経過に伴う油分濃度の変化を図-3に示す。栄養塩等を添加したケース、栄養塩を添加しなかったケースとも時間の経過とともに油分濃度は減少していく。しかしながら、栄養塩等を添加したケースの方がわずかに減少の程度は大きいものの、両ケースの差はほとんどない。

図-4に粒径別の油分濃度と土壌全体での油分濃度を未処理の土壌と比較した結果を示す。なお、粒径別の結果における未処理土壌の油分濃度は洗浄実験などに用いた模擬汚染土壌のそれであり、土壌全体における未処理土壌の油分濃度は固相処理開始時の土壌の値である。

75  $\mu\text{m}$ 以下や75-250  $\mu\text{m}$ の範囲では、油分の減少を顕著に確認できるが、250  $\mu\text{m}$ 以上の範囲ではほとんど減少していない(図-4, 表-1)。粒径が大きくなるに従って油分の減少は小さくなり、洗浄試験の結果とは逆の傾向を示す。土壌全体では、固相処理開始時と比べると約15,000mg/kg減少している。この油分の減少は、75  $\mu\text{m}$ 以下および75-250  $\mu\text{m}$ における分解の寄与が大きいものと考えられる。

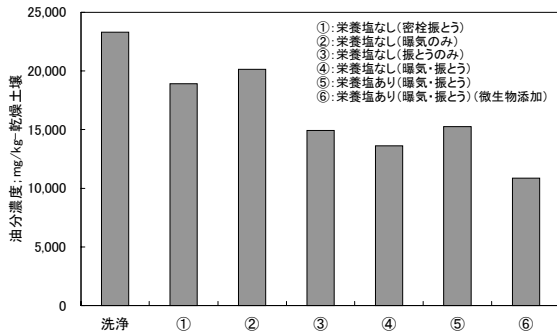


図-5 スラリー処理実験結果

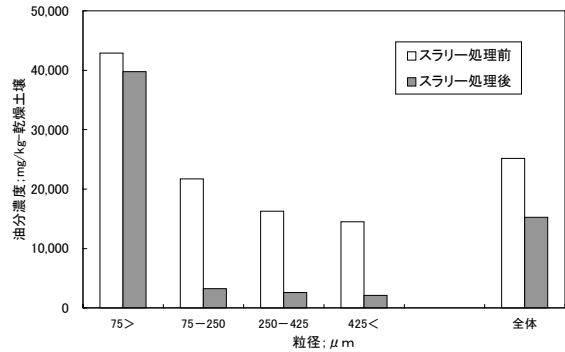


図-6 スラリー処理前後の粒径別油分濃度

表-2 スラリー処理における実験ケース

ケース	実験条件			
	曝気	振とう	栄養塩添加	微生物添加
①	—	○ (密栓)	—	—
②	○	—	—	—
③	—	○ (開放)	—	—
④	○	○ (開放)	—	—
⑤	○	○ (開放)	○	—
⑥	○	○ (開放)	○	○

(2) スラリー処理

まず、空気の供給方法、栄養塩や微生物源の添加など固相処理における粒径別の分解特性と比較検討するためのスラリー処理の実験条件を決定した。次に、選定した実験条件でスラリー処理実験を行い、実験後の土壌について粒径と油分濃度との関係を調べ、洗浄処理や固相処理の実験結果と比較検討した。

a) 各種実験条件における油分濃度

容量 2,000ml の三角フラスコに模擬汚染土壌を 50 g 入れ、さらに 500ml の蒸留水あるいは栄養塩溶液を加えてスラリー状にし、表-2に示す 6 ケースを設定して実験を行った。ケース①は、三角フラスコにゴム栓をした状態で振とう幅 4cm の水平振とう機を用いて振とうのみを行うケースである。ケース②は流量 500ml/min で曝気のみを行うケースであり、ケース③はゴム栓に 2 本のガラス管を通し、空気の供給が可能な状態で振とうのみを行うケースである。ケース④は、振とうと曝気を組み合わせたケースである。ケース⑤は、窒素やリンが C(油分) : N : P = 100 : 10 : 5 に調整した栄養塩溶液 500ml を加え、曝気と振とうを行うケースである。ケース⑥は、ケース⑤と同じ栄養塩溶液 500ml 中に B 社製微生物製剤 10 g を投入し、30℃一定のインキュベーター内で 1 週間曝気して微生物を活性化させた後、汚染土壌 50 g を入れ、曝気と振とうを行うケースである。各ケースとも、処理期間は 1 週間とした。

処理が終了した後、全量をビーカーに移して一昼夜放置した。上澄液を廃棄し、沈降した土壌をろ過および風

乾して得られた試料の油分濃度を分析した。

各実験ケースにおける処理後の油分濃度を比較した結果を図-5に示す。なお、前述の洗浄実験の結果も合わせて示す。ケース①では、空気の供給がない状態での実験であり、生物分解はほとんど起こらないと考えられる。すなわち、振とうによる洗浄を 1 週間継続した結果と考えることができ、洗浄時間を長くしても洗浄効果の大きな向上は見込めないと推察される。栄養塩を添加しないケース(ケース②~④)では、曝気のみ、振とうのみ、曝気と振とうを併用したときの順に油分濃度は小さくなり、曝気と振とうを行った場合が最も多く油分が分解されている。曝気のみでは土壌が解砕されないため、微生物と油分の接触が十分でないと考えられる。振とうすることで土壌が水中に均質に分散し、さらに空気を供給することにより、土壌中の微生物が活性化したものと考えられる。栄養塩を添加した場合の結果(ケース⑤)をみると、栄養塩を添加したにもかかわらず、栄養塩を添加しないときより油分濃度は高く、栄養塩添加の効果はみられない。固相処理でも栄養塩添加の効果は顕著ではなく、栄養塩の組成、量、添加方法等は、今後の検討課題である。微生物源を添加したケース(ケース⑥)では、微生物源を添加しない場合(ケース⑤)より油分濃度は減少し、微生物源添加の効果が確認できる。

b) スラリー処理における粒径と油分濃度との関係

粒径と油分濃度との関係を調べるための実験は、固相処理終了時での土壌全体の油分濃度に近いケースであるケース⑤の実験条件で行った。三角フラスコ 3 個にそれぞれ模擬汚染土壌を 100 g 入れ、ケース⑤と同じ栄養塩溶液 1,000ml を加えて、曝気および振とうを行った。その後、合計 300 g の汚染土壌について、前述した洗浄実験と同様に分析試料を採取し、油分濃度を分析した。

スラリー処理前後における粒径別の油分濃度と土壌全体での油分濃度を図-6に示す。粒径と油分濃度との関係をみると、75 μm 以上ではおおよそ 2,000 ~ 3,000mg/kg であり(表-1, 図-6)、処理前と比べると 10,000mg/kg

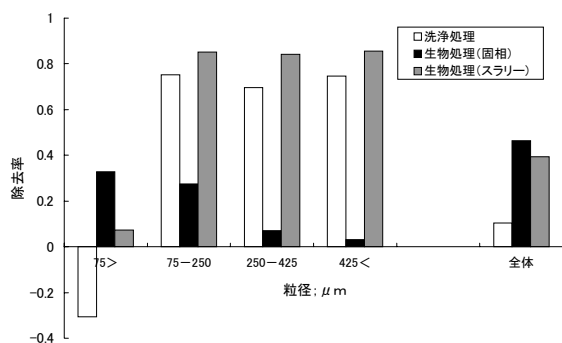


図-7 洗浄および生物分解における粒径別除去率

以上減少している。しかし、 $75\mu\text{m}$ 以下では $3,000\text{mg/kg}$ 程度しか減少していない(表-1)。固相処理では $75\mu\text{m}$ 以下で油分の減少が顕著であるのに対して、スラリー処理では $75\mu\text{m}$ 以上での油分の減少が顕著である。

## 5. 洗浄および生物分解における粒径別除去特性

土壌洗浄実験と生物分解実験において、それぞれの処理後に除去された油分の割合(以下、除去率と呼ぶ)を図-7に示す。洗浄処理、固相処理およびスラリー処理では、粒径と除去率との関係にそれぞれ異なった傾向がみられる。

洗浄処理では、砂における除去率は高いが、粘土・シルト中の油分は洗浄前より増加している。実験の過程でより微細な粒子に油分が吸着し、濃集したものと考えられる。この結果から、土壌洗浄では細粒分の完全な浄化は困難なことが分かる。

固相処理では、粘土・シルトの除去率が砂より高く、粒径が大きくなるに従って除去率が低下する。土壌中の有機物などの栄養源が砂より粘土・シルトの方に多く分布し、より微生物が集積しているため、油分の分解が活発に起こったと考えられる。

スラリー処理では、砂における除去率の方が粘土・シルトより高いが、粘土・シルト中の油分は処理前より濃集することなく除去されている。砂中の油分は、洗浄処理と同様に水中に分離され、一部は水中で微生物により分解されるが、多くは粘土・シルト中に吸着されると考えられる。吸着された油分は、固相処理で確認されたように細粒分中での微生物分解により、除去されたと推察される。

約8ヶ月間の固相処理で得られた土壌全体での除去率とほぼ同じ除去率が、スラリー処理ではわずか1週間で得られ、スラリー処理は固相処理より高速の浄化方法といえる。スラリー処理では、土壌が解砕され水中に均質に分布することで微生物への酸素や栄養の供給が効率的

に行われるため、固相処理より微生物の活性化が促進したと考えられる。スラリー処理において、さらに土壌全体での浄化効果を高めるためには、細粒分の除去率を向上させる必要がある。栄養塩などに関してより適切な条件下では、除去率は向上すると期待されるが、今回とは異なる実験条件下において確認する必要がある。

## 6. 浄化手法への応用

土壌洗浄では油分が濃集した細粒分は再利用することなく、管理型処分場に処分されることが多い。また、細粒分の油分が高濃度であると中間処理が必要となり、コスト増につながる。したがって、細粒分についても、浄化効率の向上が望まれる。ここでは、今回の実験結果を基に、土壌洗浄では浄化が困難な細粒分のより効果的な浄化方法について考察してみる。

まず、油汚染土壌全体について生物分解の固相処理を行い、細粒分の油分濃度をある程度低減させ、その後、洗浄処理を行うという組み合わせが考えられる。洗浄処理により細粒分に油分が濃集するが、中間処理が不要な濃度であれば、生物分解の固相処理を土壌洗浄の前処理として組み合わせることは有効であると考えられる。

スラリー処理は固相処理と比較して短期間で浄化が可能であるが、攪拌や固液の分離など多くのエネルギーを必要とするため、土壌全体を対象としてスラリー処理を適用すると、非常に高コストになる可能性がある。土壌洗浄では、粘土・シルトのような細粒分は、スラリー状態で分離される。このスラリー中の細粒分の油分濃度を低減するというように、細粒分のみを対象としてスラリー処理を適用することは可能であると考えられる。奥田ほか<sup>8)</sup>は、活性汚泥を用いて、微粒子中の油分をスラリー処理することを試み、短期間で良好な結果が得られたことを報告している。土壌洗浄プロセスの中に、空気や栄養塩、あるいは微生物を供給するスラリーリアクターを付加して高濃度の細粒分の浄化を行う方法も有効であると考えられる。

欧米では、土壌洗浄はその他の処理の前処理として適用されることが多い<sup>9)</sup>。我が国においても、高濃度の油汚染土壌に対して、前処理に土壌洗浄を適用し、さらに固相処理による生物分解を検討した事例<sup>10)~13)</sup>がいくつかみられる。一般に固相処理は、高濃度の油汚染土壌には不向きとされ、洗浄処理により生物分解が適用できるまでの濃度に低減することは有効な組み合わせである。しかしながら、洗浄の過程での微生物の流出が指摘されており<sup>14)</sup>、洗浄処理後の生物分解において十分な効果が期待できない可能性がある。その際、新たな微生物源を

添加することが必要となる。社会的受容の問題など課題は残るが、外来の微生物を添加する方法<sup>15)</sup>～<sup>16)</sup>や微生物が濃集した土壌を添加する方法<sup>17)</sup><sup>18)</sup>などが考えられる。

## 7. おわりに

洗浄処理および生物分解処理後の土壌について、粒径別に油分濃度を調べ、処理前の土壌と比較検討した。その結果、洗浄処理後の砂の除去率が高いが、粘土・シルトには洗浄前より油分が濃集することが確認された。生物分解の固相処理では、洗浄処理と逆に粘土・シルトの除去率は高く、砂は低いことが明らかになった。生物分解のスラリー処理では、洗浄処理と同様の傾向がみられたが、生物分解の効果が加わり、洗浄処理より高い除去率が得られ、粘土・シルトでも油分が除去されることが分かった。

また、各処理における粒径別の除去率の結果から、土壌洗浄と生物分解の組み合わせ技術による油汚染土壌の効果的な浄化方法について検討した。土壌洗浄と生物分解を組み合わせると単独に適用するより効率的な浄化が達成できる可能性があり、浄化効率のさらなる向上を図るには有効な手法であると考えられる。なお、油汚染土壌への土壌洗浄や生物分解の適用、あるいはそれらの組み合わせを検討する際には、コスト、期間など様々な条件を考慮するとともに、油や土壌の特性を十分に把握した詳細なトリータビリティ試験が必要である。

## 参考文献

- 1) 木暮敬二ほか：石油系炭化水素汚染土の改良を伴うバイオレメディエーションに関する基礎的研究，土と基礎，Vol. 47, No. 10, pp. 5-8, 1999.
- 2) 土路生修三ほか：難透気性油汚染土壌の生物処理に関する実験，熊谷組技術研究報告，第61号，pp. 35-41, 2002.
- 3) 川地 武ほか：油汚染土の洗浄処理に関する研究（その2），第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 886-888, 1996.
- 4) 松浦健一ほか：油で汚染された土壌の処理とリサイクル，資源と素材，Vol. 113, No. 12, pp. 1121-1125, 1997.
- 5) 二見達也ほか：重質油汚染土壌修復技術の研究開発，資源・素材2002（熊本）企画発表・一般発表（C）資源と環境／（D）素材プロセッシング，pp. 97-100, 2002.
- 6) 関野 聡ほか：実油汚染土壌を用いた洗浄分級処理の基礎検討，地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第9回講演集，pp. 64-65, 2003.
- 7) 藤田正憲，矢木修身（監修），ジョン・T・クックソン Jr. 著：バイオレメディエーションエンジニアリング，エヌ・ティー・エス，p. 320-322, 1997.
- 8) 奥田ほか：土壌微粒子に付着した汚染油の活性汚泥法による分離，地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第10回講演集，pp. 44-47, 2004.
- 9) 大北ほか：土壌洗浄法の概要とその適用について，廃棄物学会誌，Vol. 5, No. 1, pp. 79-86, 1994.
- 10) 伊藤雅子ほか：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，土木学会第57回年次講演会講演概要集，pp. 661-662, 2002.
- 11) 大橋貴志ほか：重質油汚染土壌の洗浄とバイオレメディエーションによる浄化効果の検証，地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第8回講演集，pp. 225-228, 2002.
- 12) 高柳 修ほか：重質油汚染土壌の洗浄とバイオレメディエーションによる浄化効果の検証，土壌環境センター技術ニュース，No. 4, pp. 35-40, 2002.
- 13) 千野裕之ほか：油汚染土の水洗浄および微生物処理による浄化，地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第9回講演集，pp. 176-177, 2003.
- 14) 佐伯 悌ほか：実油汚染土壌を用いた微生物処理の実証試験，地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第10回講演集，pp. 461-463, 2004.
- 15) 田窪祐子ほか：実油汚染土壌のバイオレメディエーションにおけるトリータビリティ特性について，地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第8回講演集，pp. 89-92, 2002.
- 16) 窪原拓馬ほか：軽油汚染土壌に対するバイオオーギュメンテーションパイロット実験，地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第10回講演集，pp. 461-463, 2004.
- 17) 四本瑞世，石川洋二：油汚染土バイオ処理期間の短縮化技術，地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第9回講演集，pp. 382-385, 2003.
- 18) 岡村和夫，田崎雅晴：油分汚染土壌のバイオレメディエーションにおける微生物源添加の効果，地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第10回講演集，pp. 546-548, 2004.