

飽和地盤に分布する油汚染土壌の微生物浄化

Study on the Bioremediation for the Oil Contaminated Soil in the Saturated Ground

三澤孝史* 白石祐彰* 蛭子清二*

要 旨

土壌汚染対策法の施行に伴い土地取引時の調査から汚染が判明する事例が増え、それに伴う浄化工事例も増加している。飽和地盤に分布する油汚染土壌の原位置浄化技術に関しては効果的な技術が開発されていないのが現状であり、今後着目される分野と思われる。また、現状では掘削置き換えが一般的であるが、操業中の工場等の構造物直下の地盤では原位置浄化技術が要望される。そこでHDD工法を用いた構造物直下の原位置土壌浄化工法への適用を念頭に、飽和地盤における油汚染土壌の浄化技術について基礎的検討を試みた。

キーワード：油汚染土壌、微生物浄化、原位置浄化、飽和地盤

1. まえがき

土地取引時の調査で汚染が判明し、土地の資産価格の下落防止や企業としての社会的な責任を果たすという観点から、汚染の拡散防止や浄化を検討する場面が増えており、操業中の工場等の構造物直下の土壌浄化を求められる場合もある。

このような構造物直下の汚染土壌を浄化する工法として「HDD (Horizontal Directional Drilling、誘導式水平ドリル) 工法」を用いた原位置土壌浄化工法の開発を目指し、比較的高濃度の油汚染土壌を対象としている。これまでに例の少い飽和地盤に分布する油汚染の原位置浄化の可否が課題であるため、微生物浄化法をはじめ

めとする複数の手法の可能性について検討した。

2. HDD工法の概要

図-1にHDD工法の施工概念と施工順序を示す。HDD工法は、地上から曲線の経路で削孔し地中の所定位置に管を敷設する工法である。原位置土壌浄化工法においては、HDD工法により地中の汚染箇所へ浄化用の注入管を設置する。この注入管を用い、微生物活性のための浄化資材、化学薬品等の注入やエアースパーキングを行い汚染物質を浄化する。写真-1に注入管の置き換え(ケーシング引抜き)状況を示す。

HDD工法は、掘進時に先端のビット位置を三次元測定器を用いて計測することにより、建物直下においても正確に管を敷設することができる。施工実験では延長

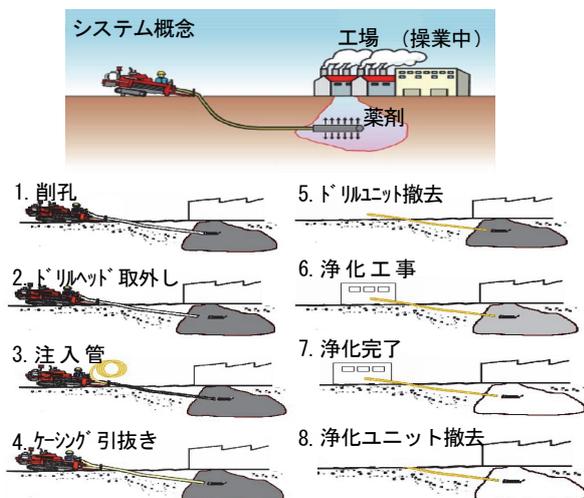


図-1 システム概念と施工順序



写真-1 注入管の置換え状況

*技術研究所

10m、深度 1.0m の掘進を行い、目標の位置に対して鉛直方向 20mm、水平方向 75mm の誤差であり、原位置土壌浄化工法への適用には十分な施工精度を得た。

3. ランドファーミングによる浄化実験

本研究では飽和地盤における原位置浄化を目指している。飽和地盤を対象とした検討の前に、実績のある基本的な工法として、油汚染土を掘削して地上で微生物により浄化するランドファーミングを実施し、その浄化性能を把握した。

3.1 ランドファーミング実験概要

実験に用いた実油汚染土壌は、GC-FID 法（水素炎検出器付きガスクロマトグラフ）による TPHs 分析による油分濃度が約 9000mg/kg、イヤトロスキャン分析より飽和分 45.5%、芳香族 49.8%、レジン分 4.7%、アスファルテン 0.0%であった。飽和分が半分程度であり、比較的微生物分解しやすい汚染土と考えられる。

実験方法は、汚染土を掘削し、地上に実験ケース毎に約 20m³ を盛土した。写真-2 に試料の設置状況を示す。鉄板を敷き、その上に油汚染土壌を設置した。実験中は週 1 回、攪拌するとともに含水比が 10%程度を維持するように調整した。

実験ケースを表-1 に示す。ケース 1 は含水比のみ調整したケースである。ケース 2 は、栄養塩として窒素 N、リン P を添加したケースである。窒素、リンの添加量は、事前に行ったトリータビリティ試験により設定した。

3.2 ランドファーミング実験結果

図-2 に油分濃度の経時変化を、図-3、4 に土壌の pH および ATP (アデノシン三リン酸) 量の経時変化を示す。ATP 量は、微生物活性度の指標である。ATP 量が高いほど、土壌中の微生物の活性が上がっていると推測できる。

図-2 より、油分濃度は 2 ケースとも実験開始 30 日後で初期濃度の約半分程度に低減している。ケース 2 の栄養塩を添加したケースは、添加しないケース 1 に比べ、油分濃度の低減速度は早く、150 日後における油分濃度はケース 1 の約 20%である。

pH は 50 日後に一旦上昇し、以降は緩やかに小さくなり、150 日後において 6 程度である。

ATP 量は 150 日まで 2 ケースとも、油分濃度の低下とともに増加している。これより土壌中の微生物が活性化し、油分を分解したと考えられる。ATP 量の増加の割合は、ケース 2 がケース 1 よりも大きく、栄養塩の添加により微生物が活性しやすくなったと考えられる。

以上より、この油汚染土は、好気的環境にして微生物の活性を促す適切な量の栄養塩を添加することにより微生物分解がより進むことがわかった。



写真-2 ランドファーミング実験状況

表-1 ランドファーミング実験ケース

ケース	添加物
1	ブランク (含水比調整のみ)
2	栄養塩 (N:250mg/kg, P:50mg/kg)

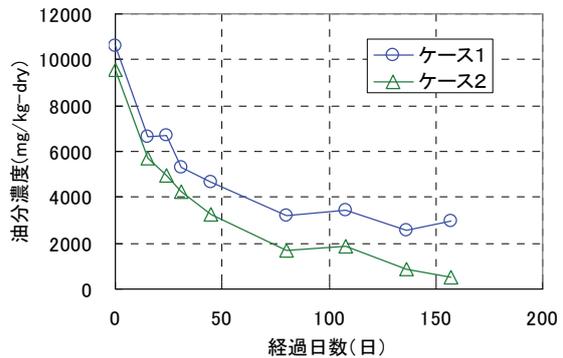


図-2 ランドファーミング実験における油分濃度の経時変化

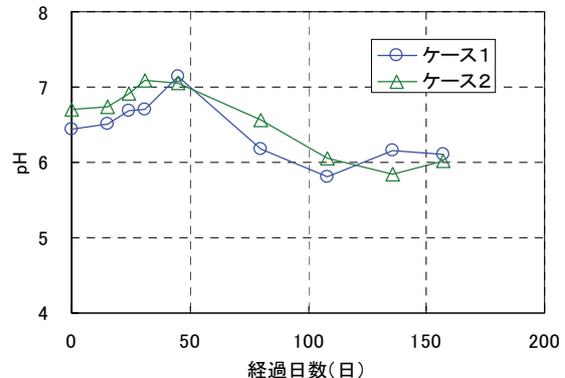


図-3 ランドファーミング実験におけるpHの経時変化

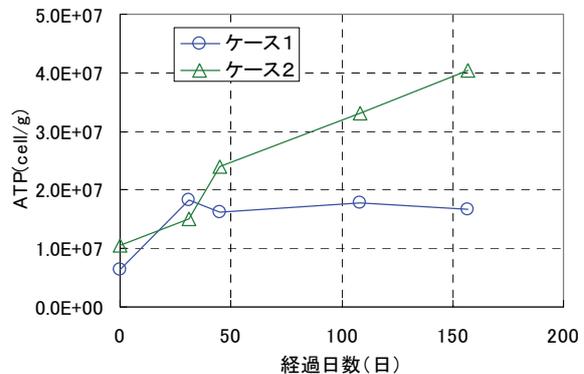


図-4 ランドファーミング実験におけるATPの経時変化

4. 飽和地盤における油汚染土壌の浄化実験

飽和地盤における油汚染土壌を対象として、微生物浄化（バイオレメディエーション）を中心に、栄養塩やエア供給による浄化方法や洗浄による方法等について、それぞれの浄化性能を室内実験により検討した。

4.1 バイオレメディエーション実験

これまでの浄化実験から、栄養塩と酸素が好気性微生物の活性に必要であることが分かっている。そこで飽和地盤において油分解微生物が活性化して油分を分解するために必要な栄養塩や酸素の条件を調べた。

a. 実験概要

図-5に示すように、2lの三角フラスコに油汚染土壌 50g（乾土）、精製水 200ml を入れ、フラスコ内の条件を変えて微生物による油分解実験を行った。

実験ケースは酸素の微生物への影響をみるために、以下の4ケースとした。

- case-1：フラスコ内に窒素を充填
- case-2：フラスコ内に酸素を充填
- case-3：フラスコ内に大気を充填
- case-4：フラスコ内に大気を充填し、N、Pを添加

case-1 は、フラスコ内を窒素で置換することにより好気性微生物の活性を抑制したケースである。case-2 は、酸素濃度を高濃度とした。case-4 における栄養塩の濃度は窒素 N:2.0mg/l、リン P:0.2mg/l とした。

実験は、20°Cに保った恒温槽内で攪拌しながら 30 日行った。実験期間中は、微生物の活性を調べるためフラスコ内のガスを採取しガスクロマトグラフにより酸素濃度および二酸化炭素濃度を測定した。実験終了後に土壌の油分濃度を分析した。

b. 実験結果

図-6にフラスコ内の酸素および二酸化炭素濃度を示す。case-3、4 において、30 日間に約 3mmol の二酸化炭素が発生しており、微生物が活性化していると考えられる。

図-7に土壌の TPHs 分析による油分濃度を炭素数毎に示す。C6-C12 はガソリンの炭素範囲、C12-C28 は軽油の炭素範囲、C28-C44 は残油の炭素範囲である。case-1~4 において油分濃度は初期値の約半分程度まで低減した。case-1 における濃度低減（4900mg/kg）は、攪拌洗浄により油分が水相に流出した結果であり、特に揮発性の高い C6-C12 が高い割合で流出した。case-1 における攪拌洗浄による油分低減量を除くと、微生物分解による濃度低減量は最大で 1300mg/kg（case-3）である。特に C12-C28 の低減割合が高い。これらより、30 日間の微生物分解による油分低減は、酸素や栄養塩が十分に行きわたったとしても初期の油分濃度の 10%程度に過ぎないことがわかる。

4.2 エアースパーキング実験

油汚染土壌の原位置浄化工法として、エアースパーキングによるバイオレメディエーションの効果確認実験を行った。

a. エアースパーキング実験概要

油分濃度低減の経時変化を見るために、複数のコラム（透明アクリル円筒、内径φ70×高さ 300mm）に同一条件の油汚染土壌を充填し、スパーキング期間（14 日、28 日、44 日）を変えて試料を採取し、油分濃度を測定した。写真-3に実験状況を示す。

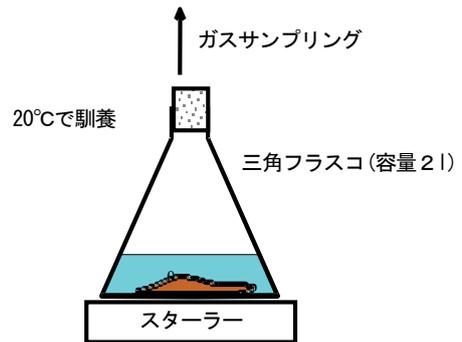


図-5 バイオレメディエーション実験の実験方法概念図

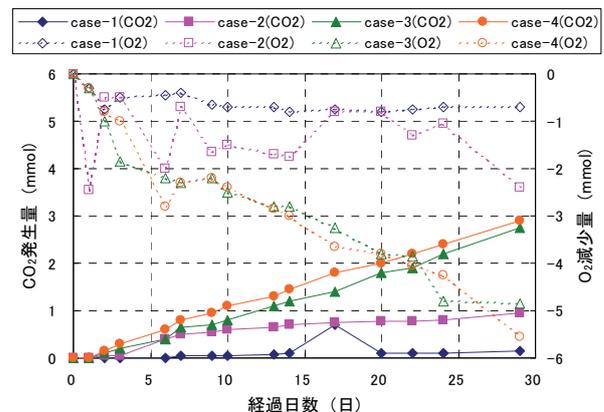


図-6 酸素および二酸化炭素量の測定結果

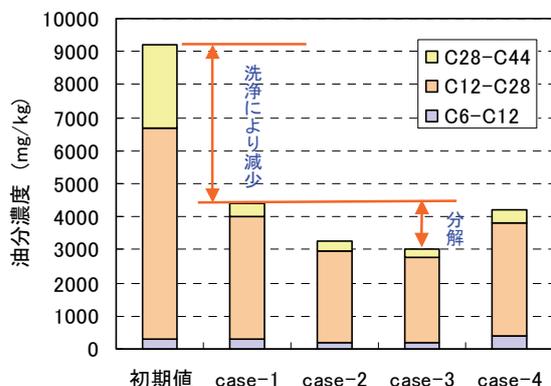


図-7 バイオレメディエーション実験における油分濃度の変化

対象とした油汚染土壌の TPHs 分析による油分量は 10118mg/kg であり、C12-C28 が卓越 (73%) し、C6-C12 を 22%、C28-C44 を 4% 含んでいる。

実験は、添加する栄養塩 (N、P) の濃度を変えた 2 ケース (高濃度、低濃度) について行った。栄養塩は、N にはアンモニアを、P には第一リン酸カリウムを用いた。高濃度のケースで概略、油分 : N : P = 100 : 10 : 1、低濃度で油分 : N : P = 100 : 1 : 0.1 を目安に、土壌を採取したサイトの地下水と精製水を等量混ぜた溶液に溶かして栄養塩溶液を作成した。送気量は 50ml/min とした。エアの吐出孔はカラムの底部中央に設けた。

エアースパーキング終了後に、土壌の油分濃度、ATP 量およびカラムから採取した間隙水の水質試験を行った。油分濃度の測定は、TPHs 分析により行った。

b. エアースパーキング中の間隙水

図-8 にアンモニア態窒素濃度を、図-9 にリン酸態リン濃度を示す。エアースパーキングの経過とともに、アンモニア態窒素、リン酸態リンはともに含有量が低下し、44 日目ではほぼ消費された。ただし、これには土壌に吸着された分も含まれていると考えられる。

図-10 に硫酸イオン濃度を示す。この実験では硫酸イオンの増大を回避するために、アンモニア態窒素としてアンモニアを使用した。硫酸イオンは高濃度栄養塩水で約 9000mg/kg、低濃度栄養塩水で約 3000mg/kg まで増大した。これは土壌中の硫黄分がエアースパーキングにより酸化されて硫酸イオンが生じたためと考えられる。硫酸イオンの増加は pH の低下につながる。微生物は一般的に中性から微アルカリ性が生育にとって好ましい pH であり、過剰なエアの供給は土壌の酸化を促進させ、微生物の活性を低下させる可能性があると考えられる。

図-11 に pH の経時変化を示す。pH は、実験開始時は 10 程度であったが、時間が経過するにつれて徐々に低下し、44 日後には 6 程度に下がっている。油分の分解時に発生する二酸化炭素により pH が低下すると考えられる。しかし、次に示すように油分濃度の低減は少ないことから、アンモニウムイオンの減少と硫酸イオンの増加に伴って pH が低下したと考えられる。



写真-3 エアースパーキング実験状況

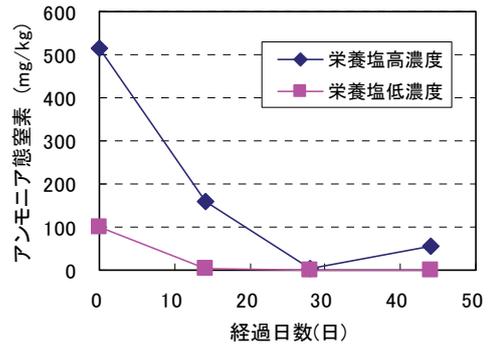


図-8 エアースパーキング実験における間隙水のアンモニア態窒素濃度

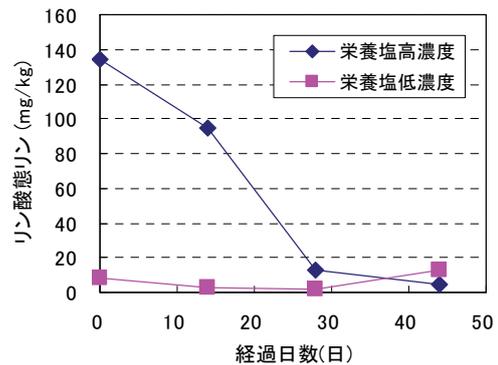


図-9 エアースパーキング実験における間隙水のリン酸態リン濃度

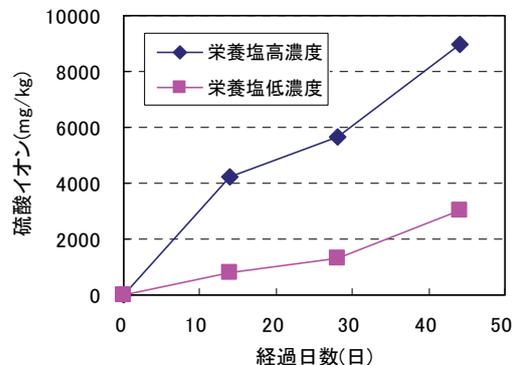


図-10 エアースパーキング実験における間隙水の硫酸イオン濃度

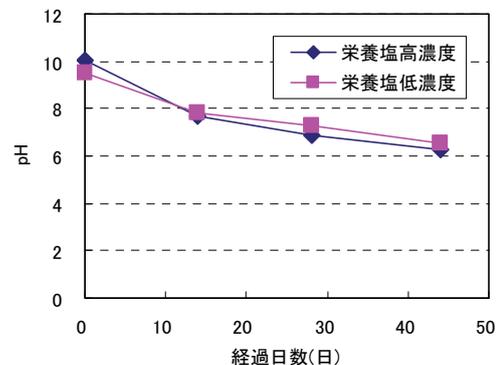


図-11 エアースパーキング実験における間隙水の pH の経時変化

c. 土壌の油分濃度

栄養塩低濃度の場合の油分濃度分析結果を C6-C12、C12-C28、C28-C44 に区分して図-12 に示す。エアースパーキングによる油分濃度の低減の傾向は見られなかった。栄養塩高濃度のケースも同様の結果であった。アンモニア態窒素、リン酸態リンはともに含有量が低下しているにもかかわらず、油分濃度の低減が見られないことから、栄養塩が土壌に吸着され間隙水中の濃度は下がるが、微生物の活性に有効に用いられていないと考えられる。

今回の軽油の炭素範囲が卓越する高濃度（約 10000 mg/kg）油汚染土壌に対する原位置浄化工法として、エアースパーキングによるバイオレメディエーションは少なくとも単独では有効ではない結果であった。

4.3 界面活性剤による洗浄実験

これまでの実験より、地下水位以下の飽和帯に拡がった油汚染土壌の微生物処理については、地上のランドファーマーミングのような浄化効率が期待できない。そこで微生物浄化以外の浄化方法として、剥離流出を促進させるための洗浄剤として界面活性剤を添加し、油分の剥離に関する基本的知見を得る事を目的に基礎的な実験を行った。

a. 洗浄実験方法

実験に用いた界面活性剤は環境への安全性を考慮し、ポリグリセリン脂肪酸エステル系の界面活性剤 2 種とシヨ糖脂肪酸エステル系の界面活性剤 1 種である。表-2 にそれらの仕様を示す。

実験は油汚染土 100g と同重量の界面活性水をガラス瓶に入れ、1 分間平行振とうし、30 分静置後、水相の油分濃度分析と汚染土の油分濃度分析（溶媒 H-997 抽出による赤外分光分析法（IR 法））を実施した。建物直下の油汚染土壌の原位置浄化を目指しているため、本来は地盤をできるだけ乱さないことが要求される。しかし、ここでは界面活性剤の洗浄効果をまず明らかにすることを目的としたので、地盤を乱す状況になるが、汚染土壌と界面活性剤を攪拌混合する方法を用いた。

b. 洗浄実験結果

表-3 に土壌および水相の油分濃度を示す。界面活性剤 3 種について、土壌の油分濃度に大きな差は見られない。また、精製水のみと比べても大きな差はなく、少量の界面活性剤の添加では洗浄能力を著しく向上させることができない。さらに、地盤をできるだけ乱さないという条件では、界面活性剤による洗浄効果はあまり期待できないと思われる。

4.4 エアースパーキング、揚水循環併用実験

a. エアースパーキング、揚水循環併用実験の目的

前述したエアースパーキング実験結果より、エアースパーキングだけでは高濃度の油汚染土壌の浄化は難しいことがわかった。そこで試験的に、①栄養塩液循環、お

よび②栄養塩液循環+エアースパーキング、を行ったところ、循環水の ATP 量や水容器中の循環水の状況から②の方が効果的と思われる。そこで、高濃度油汚染土壌に対する「地下水循環+エアースパーキングによるバイオレメディエーション」の適用性を確認するために実験を行った。

b. エアースパーキング、揚水循環併用実験の方法

実験に用いた油汚染土壌の TPHs 分析による油分量は 10118mg/kg であり、C12-C28 が卓越（73%）し、C6-C12 を 22%、C28-C44 を 4% 含んでいる。

塊粒分を取り除いた油汚染土壌をカラム（内径φ70×高さ300mm）に少量ずつ投入して締め固めた。

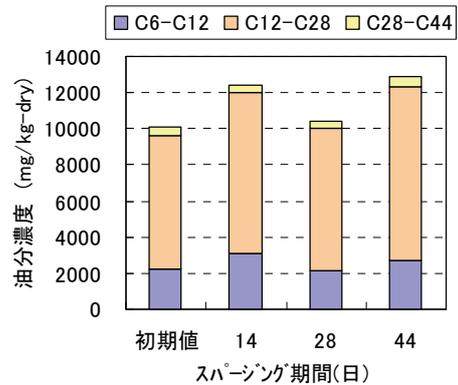


図-12 エアースパーキング実験における油分濃度の経時変化

表-2 界面活性剤の仕様

	主物質	摘要
界面活性剤 1	ポリグリセリン脂肪酸エステル	高水溶性
界面活性剤 2	ポリグリセリン脂肪酸エステル	低起泡性
界面活性剤 3	シヨ糖脂肪酸エステル	中性域での洗浄に優れている

表-3 界面活性剤による洗浄実験結果

界面活性剤の種類	界面活性剤の使用量	油分濃度	
		汚染土 (mg/kg-dry)	水相 (mg/l)
—	—	3000	—
精製水のみ	精製水	1300	12
界面活性剤 1	0.1g (濃度 0.1%)	1100	42
	0.5g (濃度 0.5%)	1300	235
界面活性剤 2	0.1g (濃度 0.1%)	1500	128
	0.5g (濃度 0.5%)	1400	339
界面活性剤 3	0.1g (濃度 0.1%)	1300	40
	0.5g (濃度 0.5%)	1400	129

図-13 に実験装置を示す。送水は微量定量チューブポンプを用いカラム下部から注水、上部から排水して水容器に戻し還流した。送気も同一チューブに合流させて送排気した。また、循環水の溶存酸素濃度を高めるために水容器中でもエアレーションを行った。

実験ケースを表-4 に示す。栄養塩の濃度および種類を変えて実験を行った。No. 1、No. 2 では、栄養塩の濃度が概略、油分：N：P=100：10：1 となるように調整し、油分濃度が約 10000mg/kg であるので、N：1000 mg/kg、P：100mg/kg とした。No. 3、No. 4 では栄養塩として尿素複合液肥を用い、窒素濃度を No. 1、No. 2 と同じとした。各ケースの栄養塩液の循環は、循環水の水質などを観察しながら試行錯誤により日数を決めた。

各ケースとも、循環水の流量は約 1ml/min、送気量は 20ml/min とした。

実験は各カラムに試験土壌を充填した後、①栄養塩水の循環（9～49 日）、②栄養塩水の循環+エアースパーキング（35 日 or 42 日）、③濯ぎ（精製水循環+エアースパーキング 16 日）の順で行った。実験中は循環水の水質を調べ、実験終了後にカラム内の土壌を取り出し、油分濃度等を調べた。

c. 循環水の水質変化

試験開始日は各ケースで異なるが、濯ぎは同時期に行った。このため水質変化図（図-14～図-18）は便宜上 No. 1 カラムの試験開始日を 0 日、No. 1～No. 4 カラムの試験終了日を 100 日とした経過日数を横軸、各成分の含有量を縦軸として表示した。

(a) アンモニア態窒素 (NH₄⁺-N、図-14)

アンモニアを使用した No. 1 では、その濃度が徐々に低下し初期の 1/3 になった。これに対し遅効性肥料である尿素を用いた No. 2～No. 4 では初期は低いが高くなる。70 日では 300～500mg/kg であった。エアースパーキング実験の結果（アンモニア使用、30 日で濃度 0 に低下）と比較して考えると遅効性肥料である尿素を用い、また栄養塩水を循環することで地盤中の栄養塩濃度をより有効にコントロールできると思われる。

(b) リン酸態リン (PO₄-P、図-15)

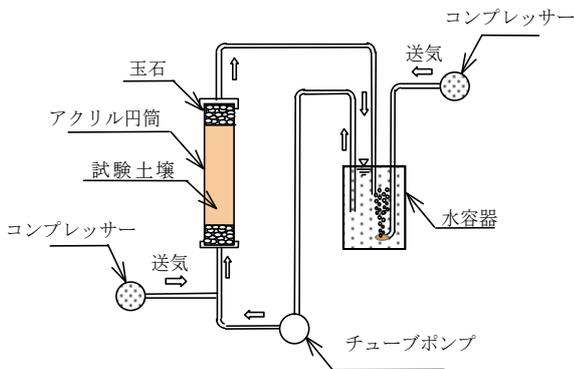


図-13 エアースパーキング・揚水循環併用実験装置

いずれも循環開始後、リン酸態リンの濃度が低下し、ごく低濃度（2～13mg/kg）で推移した。これは土壌に吸着されたためと考えられる。土壌に吸着したリン酸態リンがバイオレメディエーションに寄与するかどうかや、土壌吸着の分布範囲などの検討が必要と考えられる。
(c) 硫酸イオン (SO₄²⁻、図-16)

表-4 エアースパーキング・揚水循環併用実験ケース

カラム No.	栄養塩濃度 (mg/kg)	栄養塩の種類	実験日数		
			循環	循環+エア	濯ぎ
1	N 1000 P 100	N: アンモニア P: 第一リン酸カリウム	49	35	16
2	N 1000 P 100	N: 尿素 P: 第一リン酸カリウム	35	35	16
3	N 1000 P 500 K 800	尿素複合液肥 N:P:K=10:5:8 100 倍希釈液 (循環+エア開始時に 200 倍に希釈)	21	35	16
4	N 1000 P 500 K 800	尿素複合液肥 N:P:K=10:5:8 100 倍希釈液	14	42	16

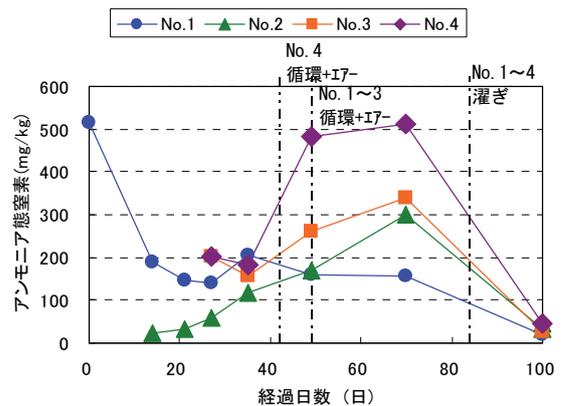


図-14 エアースパーキング・揚水循環併用実験における循環水のアンモニア態窒素濃度

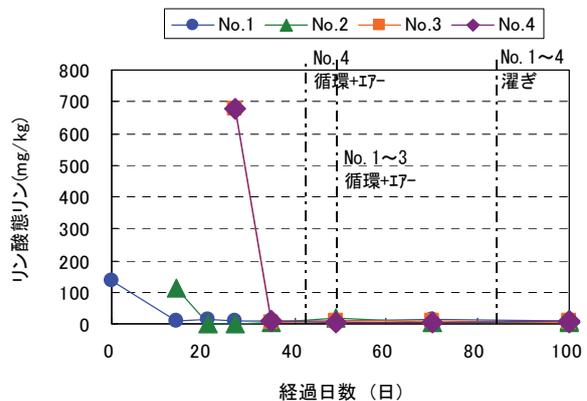


図-15 エアースパーキング・揚水循環併用実験における循環水のリン酸態リン濃度

当初の栄養塩水には含まれていないにもかかわらず、土壌中の循環により硫酸イオンは 1000~2000mg/kg まで増加しその後ほぼ一定値を保った。また当初の間隙水の硫酸イオンも微量であることから、硫酸イオンの増大は

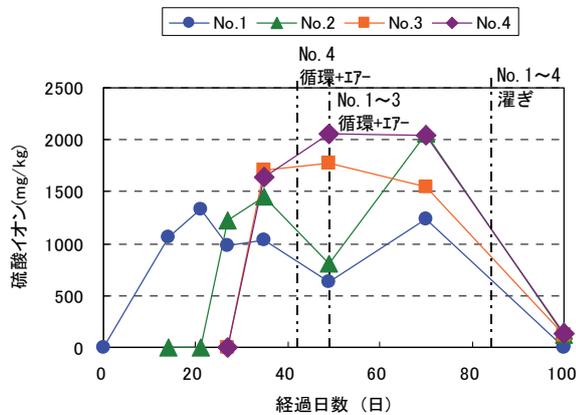


図-16 エアースパーキング・揚水循環併用実験における循環水の硫酸イオン濃度

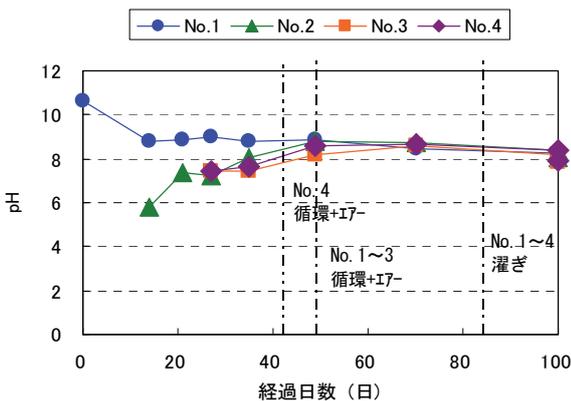


図-17 エアースパーキング・揚水循環併用実験における循環水の pH

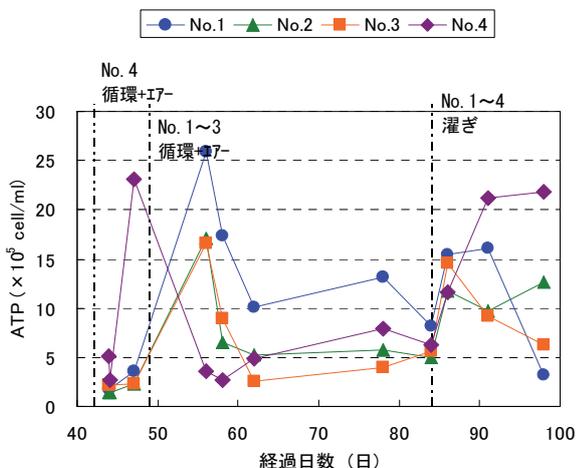


図-18 エアースパーキング・揚水循環併用実験における循環水の ATP

土壌の硫黄分もしくは土壌に吸着した硫黄分が酸化されて生じたと考えられる。硫酸イオンの増加は pH の低下につながり、過剰なエアアの供給は土壌の酸化を促進させ、微生物の活性を低下させる可能性があると考えられる。

(d) 溶存酸素濃度

間隙水の溶存酸素濃度は 4~8mg/l であり、好気性微生物が活性するのに必要と言われている 3mg/l 程度以上の濃度であった。これは循環水の水容器中でのエアレーションおよびカラム内土壌へのエアースパーキングの効果によるものである。

(e) pH (図-17)

アンモニアを用いた No. 1 では当初 pH 10.6 で経過とともに低下しほぼ pH 8.0 となった。アンモニウムイオンの減少と硫酸イオンの増加に伴って pH が低下したと考えられる。尿素を用いた No. 2~4 では逆に、当初 pH 5.8~7.4 であったものが、経過とともにほぼ pH 8.0 になった。実験中に上昇した各イオンの濃度は、灌ぎ後は循環中と比べ大幅に低下しており、灌ぎの効果が表れている。

d. 循環水の ATP 量 (図-18)

No. 1~4 について、栄養塩の循環のみを行った場合と比べ、送気を併用することにより ATP 量が上昇する傾向が見られた。その後、低下するが、送気開始前よりは ATP 量は増加し、ほぼ一定値を保っている。精製水により灌ぐと、ATP 量が上昇するケースや低下するケースがあり、一定の傾向は見られない。

また、栄養塩水や精製水の追加に応じて ATP 量が変化し、循環水の ATP 量は土壌中のバイオレメディエーション環境の管理の目安になると思われる。

e. 浄化後の油分濃度

図-19 に浄化前土壌油分量と「循環+エアースパーキング」で浄化した土壌(カラム No. 1~No. 4)の油分濃度の比較を示す。土壌の油分濃度は浄化前に 10120mg/kg であったものが、4010~6730mg/kg (40~67%) に低減

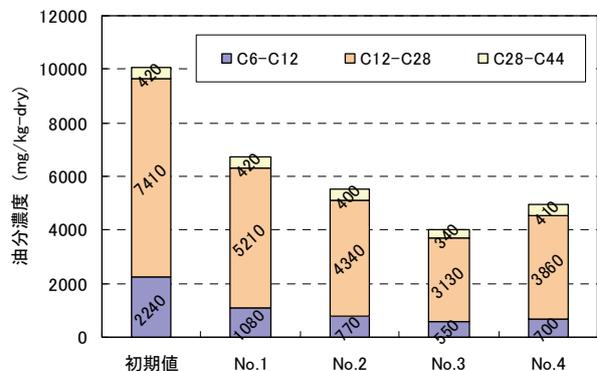


図-19 エアースパーキング・揚水循環併用実験後の油分濃度

しており浄化効果があったと判断される。

炭素数別に比較すると C6-C12 は 25~48%に、C12-C28 は 42~70%に、C28-C44 は 79~98%になっており、炭素数の少ない油分の低減が大きい。

栄養塩の種別で見ると、①No. 3：尿素複合液肥 200 倍希釈液→②No. 4：尿素複合液肥 100 倍希釈液→③No. 2：尿素+第一リン酸カリウム→④No. 1：アンモニア+第一リン酸カリウム、の順で油分低減が大きかった。

f. まとめ

エアースパーキングだけでは効果のなかった高濃度油汚染土壌に対し、「栄養塩水循環とエアースパーキングの組合せ」により油分濃度の低減の傾向が見られた。

これはエアールおよび栄養塩供給による油分の微生物分解とともに、エアールおよび水循環による土壌からの油分洗浄効果も作用した結果と考えられる。

土質、油分濃度、油種等で適用範囲に限度はあると思われるが、「砂質土、低濃度汚染、軽質油または VOC 類」を対象に原位置浄化工法として適用可能と思われた。

また、この方式では、地下水を循環使用するので栄養塩濃度、ATP 量等の状態を把握、管理しやすい利点がある。さらに、栄養塩注入濃度や種別の変更が可能であり、エアースパーキング単独の施工よりも現場への適応性が優れていると考えられる。

5. あとがき

これまであまり実績のない飽和地盤における高濃度（10000mg/kg 程度）の油汚染土壌の原位置浄化工法の開発を進めている。操業中の工場等の構造物直下に浄化資材を供給する水平管の施工技術については HDD 工法を適用することにより見通しが立った。今回、その水平管を用いた浄化方法について、微生物浄化、エアースパーキング等について室内実験により検討した。その結果、栄養塩水循環とエアースパーキングの組合せにより油濃度を半分程度に低減できる可能性が見出された。

原位置浄化の場合、地上の構造物に影響を与えないように、地盤をあまり乱さずに浄化する必要がある。現時点では、対象地盤として透水係数の比較的大きな砂質土で、油分濃度、油種についても期待する浄化効果が得られる適用範囲に限度があると思われる。今後、さらに検討を加え、適用対象を広げていきたいと考えている。

なお、HDD 工法を用いた油汚染土壌の原位置浄化工法の開発は、積水化学工業(株)、日本ノーディグテクノロジー(株)と共同で取り組んだものである。HDD 工法を原位置浄化に適用する上での施工面に関しては、積水化学工業(株)と日本ノーディグテクノロジー(株)が主体となって開発した。