

油汚染土のバイオレメディエーションに関する研究（その2）

—— クウェートにおける現地実証試験の中間報告 ——

千 野 裕 之 辻 博 和
石 川 洋 二 四 本 瑞 世

概 要

クウェート国では先の湾岸戦争末期の油井破壊に伴う流出原油によって、油の湖（オイルレイク）が多数出来、大量の油汚染土が生成した。その浄化に関して、クウェート国南部ブルガン油田内の某オイルレイクの一部の1haを対象として、バイオレメディエーションの現地実証試験を開始した。油分含有量の異なる2種類の土を用い、栄養、コンポストおよびウッドチップを加え、畑方式・高畝切返し方式・高畝強制通気方式の三つの方式で試験を行っている。畑方式で最も油の分解がはやく進行し、9カ月経過後、脂肪族分の80%、芳香族分は40～50%が分解している。しかし、他の方式に比べて約3倍の散水量を必要としていた。一方、高畝切返し方式、高畝強制通気方式においても12カ月後には脂肪族分の80%、芳香族分は40～50%が分解している。

1. まえがき

1990年に勃発した湾岸戦争において、クウェートに侵攻したイラク軍は撤退に際し、クウェートの600以上の油井を爆破・炎上させた。その際、大量の原油が地上に流出し、300以上の油の湖（オイルレイク）をつくり出し、その流出面積は49km²以上に及んだ。これらのオイルレイクの下部および周辺の土地は油で汚染され、それらの総面積は数百km²に及ぶものと推定されている。

クウェートでは、国土の復旧計画策定を進めるに当たり、大規模な油汚染土の浄化が緊急の課題となっており、効率的な処理技術の確立とその技術を包含したマスタープラン作りが急がれている。

このような背景のもと、通産省所管の（財）石油産業活性化センターは産油国石油産業等産業基盤整備事業の一環として、クウェートの国立の研究機関であるクウェート科学研究所との共同研究を平成6年度から実施している。油汚染土の浄化に関して、効率的な浄化技術を現地試験等によって検討し、物理化学的な浄化技術と生物学的な浄化技術を組合せて、適切なマスタープランを立案しクウェート国における国土復旧計画策定に寄与するものである。

当社は油汚染土のバイオレメディエーションについての検討業務をPECから委託され、その一環として現地実証試験を実施している。試験場所は、クウェート市の南部約70kmに位置している世界で2番目に大きいとされているブルガン油田の中にあるオイルレイクNo.102である。

2. 現地実証試験の概要

2.1 現地における油汚染の状況

オイルレイクで流動性のある油分はKOC（Kuwait Oil

Company）によって、大部分は回収されており、極めて粘性の高い黒色のオイルスラッジが表層を覆っていた。スラッジ直下の油分含有量は高く25～70%に及んだ。スラッジの下部では砂層に油が浸透し、その油含有量は5～10%である。ほとんどの場所において、40cm以深では汚染が少なくなり1%未満となったが、オイルレイク中心部では、40cm以深でも3%程度を示し、油分が約2m下部の不透水層の直上まで浸透している部分も存在した。また、汚染土の塩分含有量も大きく、数千ppmを超えるところもあった。pHは6～7のほぼ中性であった。

2.2 試験区の造成

現地工事の概要をFig.1に示す。

2.2.1 汚染土の掘削 当該オイルレイクの1ha（133m×75m）を対象とし、平均で深度1mまで掘削を行った。はじめに大型のグレーダーを用いて表層約30cmのオイルスラッジの除去を行った。その後、軍による地雷探査および撤去を行った。次に油含有量が約5%の汚染土およびそれ未満の汚染土を順次フロントローダで掘削した。掘削したオイルスラッジ（約3,000m³）と油汚染土（約7,000m³）はオイルレイクから約800mほど離れた処理ヤード近傍にダンプカーで運搬し、ストックした。

2.2.2 汚染土の分類と前処理 まず、回転式の分級機で40mm以上の粗粒の油の塊を除いた後、外観、手触り等から、中汚染土、軽汚染土に分類し、それぞれを十分に均一化した。

各汚染土の性状はTable 1のとおりである。

次に、前報にて、必要量の栄養分添加、水分の維持管理によって、土着の油分解菌が活性化し、油の微生物分解が確認されているため、それに基づいて栄養、副資材の添加を行った。具体的には、中汚染土の場合で窒素として約3.2kg/m³、リン酸として2.6kg/m³を、軽汚染土の場合で

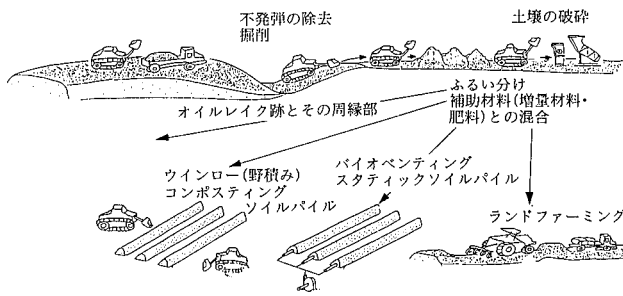


Fig. 1 現地実証試験工事の模式図
Concept of Bioremediation Field Experiment

Table 1 供試土の性状
Soil Chemical and Physical Characteristics

		中汚染土	軽汚染土	非汚染土(参考)
水分	(%)	2.81	1.92	1.79
強熱減量	(%)	9.03	5.06	2.25
TPH	(%)	3.94	1.87	0.02
TEM	(%)	6.15	2.40	0.03
pH		7.1	7.7	9.2
EC (土:水=1:2)	(mS/cm)	14.2	6.9	0.22
塩素イオン	(mg/kg)	6283	2530	153
粒度 (10% 粒径)	(mm)	0.08	0.08	0.08
粒度 (40% 粒径)	(mm)	0.2	0.2	0.2

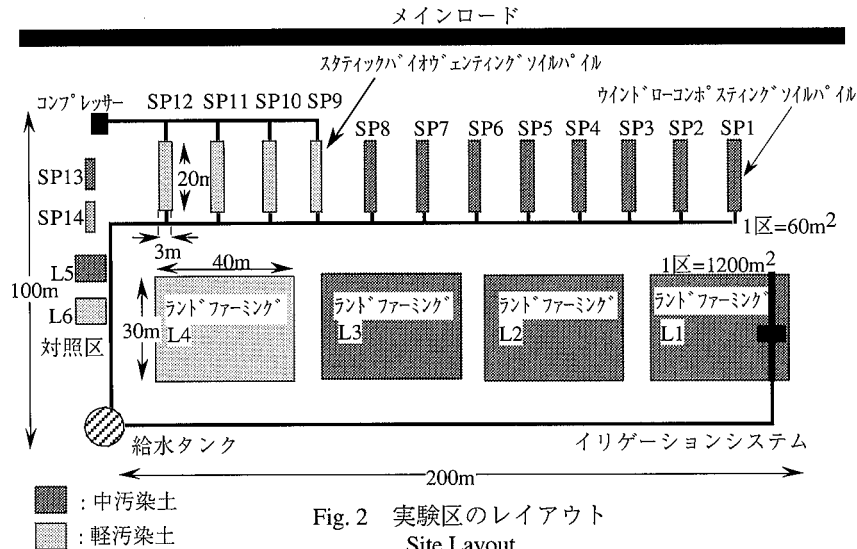


Fig. 2 実験区のレイアウト
Site Layout

この1/2を添加, 必要な土の保水性の向上, 微生物の栄養あるいはすみかを与えることを目的として, ウッドチップ, コンポストをそれぞれ体積割合で2.5%を加えた。この際, C/N比は, 約20程度となっている。その後, ミキシングマシンを用い, 十分に混合を行った。

2.2.3 試験区の造成 この処理土を用いて下に示す三つの方式で処理ヤードを造成した。その規模および配置はFig.2のとおりである。

- 1) ランドファーマーミング (畑方式)
 - 2) ウインドローコンポスティングソイルパイル (高畝切返し方式=以下ウインドローパイル区という)
 - 3) スタティックバイオヴェンチングソイルパイル (高畝強制通気方式=以下スタティックパイル区という)
- 1) は中汚染土および軽汚染土を用いて作成し, 2) は中汚染土のみ, 3) は軽汚染土のみを作成した。
- 1) のランドファーマーミング区は1試験区あたり, 幅30m, 長さ40m, 厚さ30cmとした。2) および3) のソイルパイルは同じ形状で, 1試験区あたり, 高さ1.5m, 断面積3.5m², 長さ20mとした。
- 2) および3) について, 水分添加のために, 各畝の内部にリーキーパイプと呼ばれる多孔質のゴム素材による給水管を5本設置, さらにパイル天端に約50cmの溝を設けた。
- 2) は, フロントローダによる切返しを行うのに対し, 3)

は切返しを行わず, ソイルパイル下部に散気管を埋設し空気を強制的に送り込む方式とした。

それぞれの区に対して, 散水と耕耘の処理を行わない対照区を設置した。

2.3 維持管理

(1) ランドファーマーミング区 トラクターおよびチラーで毎日耕耘を行った。散水に関しては, 自走式のイリゲーションシステムを用いて行った。6月末から10月末まで夜間に散水を実施し, 他の時期は昼間に実施した。これは, 夏季に昼間の気温が極めて高いため, 散水した水が有効に使われる前に蒸散してしまうことを懸念したためである。

水分は, 3方式とも, 含水率として8~10%を維持するよう管理した。

(2) ウインドローパイル区 リーキーパイプおよび, パイル天端の溝からの給水を, ランドファーマーミング区と同様に6月末から10月末までは夜間実施し, 他は昼間に実施した。通気のための切返しを計画時は月1回としていたが, 3週間ぐらいから内部が嫌気状態と判断されたため, 7月中旬から2回/月, 8月中旬から1回/週を実施した。

(3) スタティックパイル区 散水に関して, ウインドローパイル区と同様に実施した。95年9月および96年

Table 2 分析項目と方法
Items for Analysis and Methods

分類	測定項目	手法の概略
含水量等	含水量	105℃ 1晩乾燥
	散水量	流量計で積算
	気温	百葉箱を設置, 自動計測
	地温	ランドファーム区: 10cmおよび30cm深を自動計測 ソイルパイル区: 70cm深に温度計設置し所定時刻に測定
油分	TPH	フレオン抽出, 赤外分光光度計で測定(EPA 418.1)
	TEM (ジクロロメタン)	ジクロロメタン抽出, 質量測定
	TEM (フレオン)	フレオン抽出, 質量測定
	石油成分の分画	ジクロロメタン抽出, カラムクロマトグラフで分画, 定量 (石油学会規格JPI-5S-22-83)
	脂肪族成分	フレオン抽出, ガスクロマトグラフ (FID)
	芳香族成分	フレオン抽出, 高速液体クロマトグラフ(RFD)
理化学性	pH	土と水の比率1:2の溶液についてpH計で測定
	強熱減量	550℃ 3時間マッフル炉で強熱
	電気伝導度	土と水の比率1:2の溶液について電気伝導度計で測定
	塩素イオン	550℃強熱後, 硝酸銀滴定法で測定
	硫酸イオン	550℃強熱後, 硫酸バリウム比濁法で測定
	リン酸イオン	モリブデンイエロー吸光光度法で測定
	アンモニア態窒素	ネスラー試薬による吸光光度法で測定
	硝酸態窒素	カドミウム還元法で測定
	ケルダール窒素	ケルダール分解, 蒸留滴定
微生物性	バクテリア	平板希釈法(pH7.3の栄養寒天培地による)
	カビ	平板希釈法(pH5.6のPDA培地による)

6月にコンプレッサーの故障等によりフロントローダを用いて切返しを2回実施した。それ以外は全く切返しを行わなかった。

2.4 モニタリング

モニタリング項目とその方法の概略は Table 2 に示す。

土中の油分含有量は, EPA (米国環境保護局) 規格に従ったフレオン溶媒による抽出液から赤外分光光度計によって求めたTPHと, ジクロロメタン溶媒による抽出液をソックスレー抽出装置 (Tecator 1043) で抽出した油分の乾土に対する質量割合で示したTEMを測定した。

石油画分 (脂肪族, 芳香族, レジン, アスファルテン) の定量は, 溶媒としてジクロロメタンを用いた抽出油分について (社) 石油学会規格 JPI - 5S - 22 - 83 に準拠して行った。

脂肪族画分の詳細は, 水素炎イオン化検出器 (FID) を用いたガスクロマトグラフによって, 芳香族画分は, 高速液体クロマトグラフによるEPAの定めた16種類の有害芳香族成分 (EPA standard 610) について, 蛍光検出器 (RFD) を用い, 逆相モードで行った。

モニタリング頻度は, 自動計測以外, 土中の含水量, 温度は毎日測定, 土中の油分含有量, 無機成分, 微生物分解は月に一度, 石油画分の定量, ガスクロマトグラフおよび高速液体クロマトグラフの詳細分析は3カ月に一度行った。

サンプリングに際しては, ランドファーム区では, 1区当たり等間隔で30箇所のそれぞれ深さ約10cm, 30cmから取り, コンテナ内で十分に混合し, コンボジットサンプルを供試した。ソイルパイル区は, パイルの片面10箇所ずつ合計20箇所のそれぞれ深さ約10cm, 30cmおよび70cmから採取し, 同様に土を十分に混合した。

3. 試験結果と考察

3.1 油成分の分解挙動

3.1.1 TPHの変化 Fig.3に, 三つの処理方式におけるTPHの経時変化を示す。いずれの方式においても4カ月までは急速に値が減少し, それ以降はなだらかに減少している。その際, ランドファーム区の方が両ソイルパイル区と比べて, 初期の分解速度が大きく, そして12カ月後にはランドファーム区で全TPHの80%強, ソイルパイル区で75%強分解している。

3.1.2 脂肪族, 芳香族分の変化 次に, 油分のうち, いかなる成分が分解しているのか明らかにするためにジクロロメタン抽出による分画定量を行った。その結果をFig.4に示す。

実験前の油の組成はおおよそ, 飽和脂肪族分・芳香族分・その他成分がそれぞれ1/3ずつである。

図から明らかなように分解できているのは飽和族分と芳香族分であり, レジン分とアスファルテン分はほとんど分解していない。最も分解の進んだランドファーム区では9カ月後には脂肪族の約80%, 芳香族の約40~50%が分解された。

それに対して, 両ソイルパイル区では, 途中段階で, ランドファーム区より芳香族の分解がやや少ない傾向が認められたが, 12カ月後にはランドファーム区と同程度になった。

ここで, 脂肪族に関してクロマトグラムをFig.5に例示する。これより, 処理区ではとくに炭素数の少ない飽和族のピークが激減しており, 分解が進んでいる。一方, 炭素数が20をこえる成分については若干量残留している。

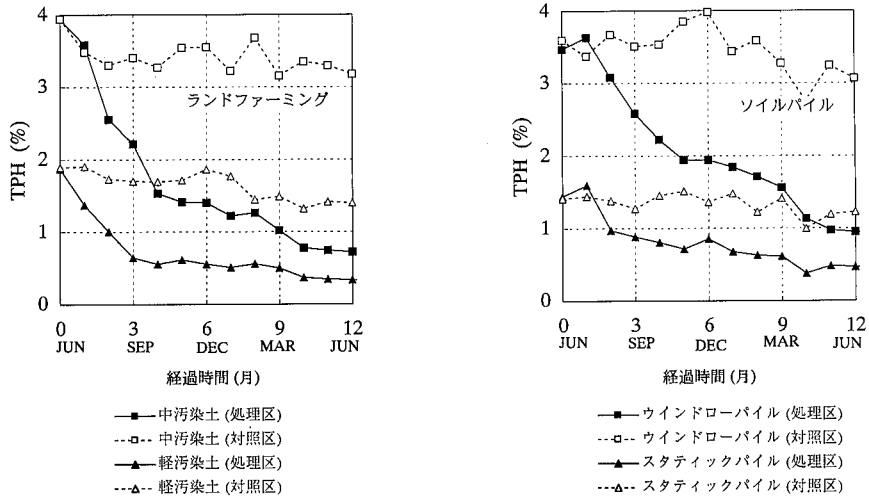


Fig. 3 TPH の変化
Variation of TPH

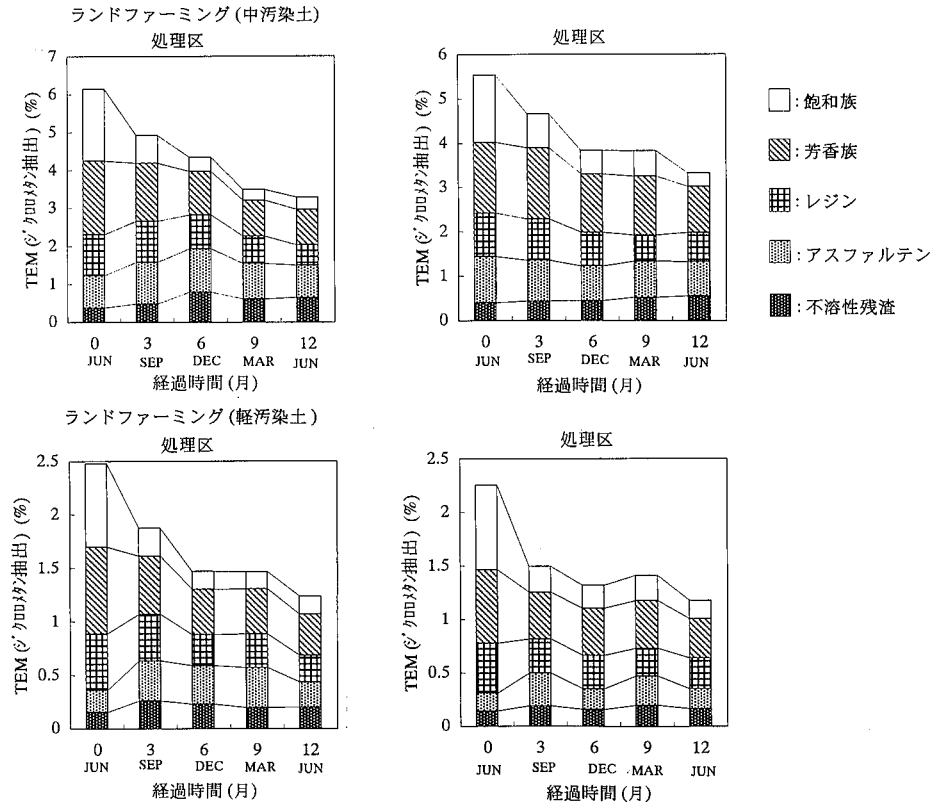


Fig. 4 TEM の経時変化と分画定量結果
Variation of TEM & Result of Fraction Analysis

次に、芳香族に関して、EPA の定めた 16 種類の有害芳香族化合物に関するクロマトグラムを Fig.6 に例示する。処理区では芳香族の分解が進み、12 カ月後にはベンゾアントラセン、クリセンのピークが認められるが、それ以外のほとんどのピークは検出できないほどに低下した。

なお、実験中における油成分の揮散による減少を考慮する必要がある。対照区での TPH・TEM の減少が 12 カ月間で三つの処理方式で 0.4~0.8% であり、この程度であると考えるとよからう。

3.2 温度条件と油分解との関係

気温とウインドローパイル (-70cm) の地温について、

日平均の経日変化を Fig.7 に示す。維持管理工開始から 9 月上旬まで最低気温が 35℃ を超え、最低気温でも 25~33℃、最高気温が 45~49℃ に達した。9 月中旬以降に気温は低下し始め、平均気温で 10 月中旬で約 25℃、11 月中旬で約 18℃ となった。12~1 月が気温が年間で最も低下し 10~18℃ であり、最低気温が 3~13℃、最高気温が 13~21℃ であった。2 月からは気温は徐々に上昇し、3 月初旬で約 20℃、5 月初旬で 30℃ となった。

これに対して、ソイルパイル深度 70cm の地温は 9 月上旬まで 40~45℃、9 月中旬で約 40℃、10 月中旬で約 30℃、11 月中旬で 25℃、12~1 月で 15~18℃ であった。夏場で平均気温より 5~10℃ 高く、冬場でも気温より 3~8℃ 高く

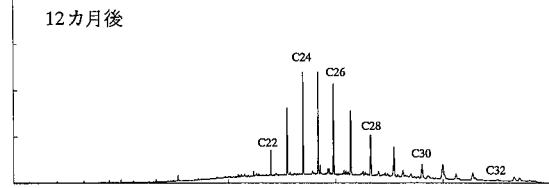
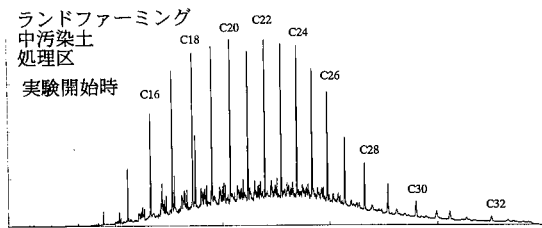


Fig. 5 GC-FID のクロマトグラフ
GC-FID Chromatograph

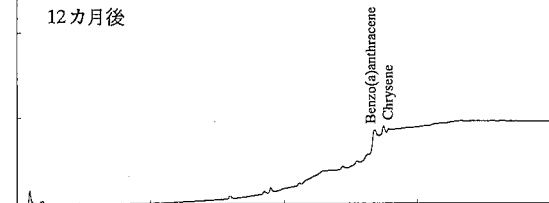
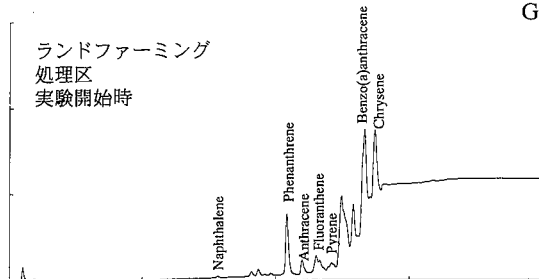


Fig. 6 HPLC-RFD のクロマトグラフ
HPLC-RFD Chromatograph

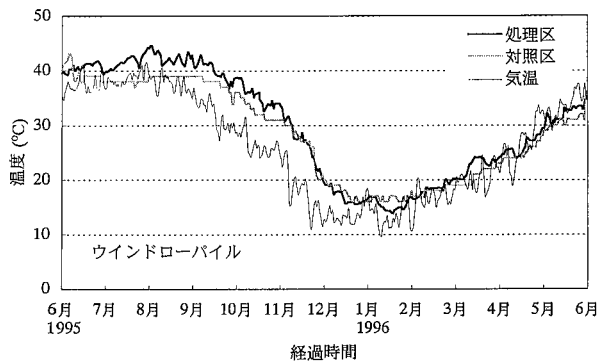


Fig. 7 気温および地温の変化
Variation of Ambient & Soil Temperature

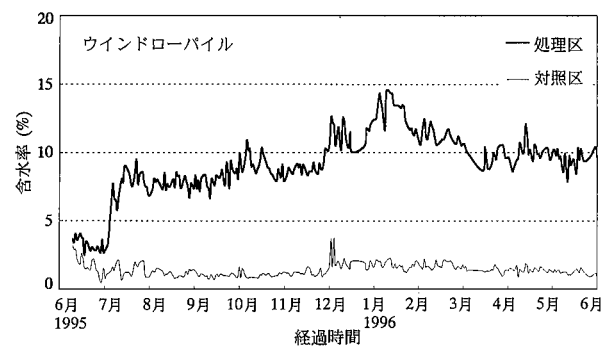


Fig. 8 土中の含水率の変化
Variation of Moisture Content

なっていた。2月以降再び気温の上昇とともに地温も上昇したが、平均気温と同程度であった。

以上のように土中温度が高い状態を維持した時期にはTPHは急激に低下しており、10月以降2月まで土中温度が低下時期には、TPHの低下にも停滞する傾向が認められる。このことから、土中温度が微生物の分解に深く関係しているといえよう。なお、2月以降土中温度は上昇したにもかかわらずTPHの分解速度が遅くなったのは、土中の飽和族分を主とする易分解性成分がすでに十分分解されたことによると推察される。

3.3 土壌の水分収支について

2.3に述べたように、三つの方式とも、含水率として8~10%を維持するように散水した。土中の含水率の測定結果をFig.8に例示する。6月中は管理体制の立ち上がり時期であり、すべての区において、含水率として5%に満たない不足した状況であった。しかし、図からわかるように、7月以降は含水率として、ほぼ8%以上を維持した。

各方式における単位土量当たりの累積の散水量実績をFig.9に示す。ランドファーマーミング区とウインドローパイル区やスタティックパイル区を比較した場合、ランド

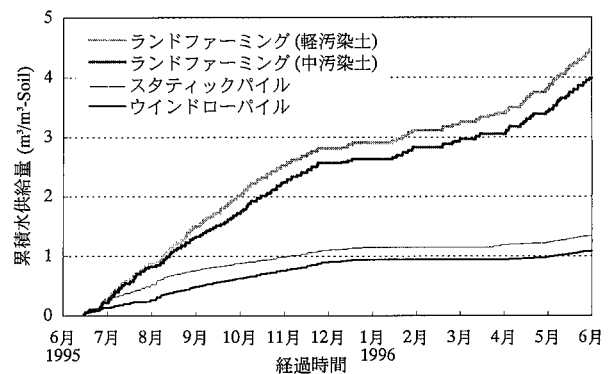


Fig. 9 単位土量当たりの散水量
Amount of Irrigation

ファーマーミング区ではウインドローパイル区およびスタティックパイル区に比べて同じ含水率を維持するために土の体積当たり約3倍もの散水量を必要とした。

3.4 土中の塩分について

土中塩分について測定した一例として塩素イオン含有量の変化をFig.10に示す。図から処理区では塩分濃度が著しく低下しているのが明らかである。当初6,000mg/kgあったものが6カ月後には約1,000mg/kgにまで低下した。

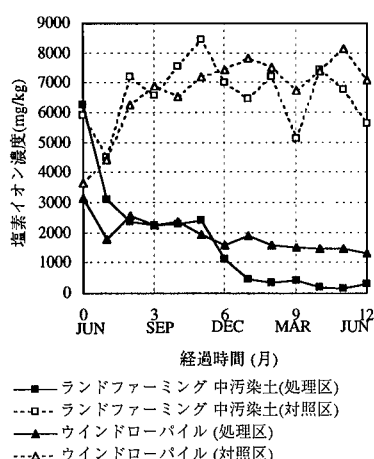


Fig. 10 塩分含有量の変化
Reduction of Salt Content

12カ月後は数百 mg/kg にまで低下した。これは、散水に伴う塩分の溶脱によるものである。その傾向はランドファームング区で最も顕著であった。なお、図示しないが時間と共に硫酸イオンの含有量は増加し、石油中の硫黄成分が無機化したものと考えられた。

3.5 微生物の動態について

微生物のうち、バクテリアおよびカビについて測定した結果を Fig. 11 に例示する。バクテリア数は処理区では実験開始時において $10^5 \sim 10^6$ 個/g であったのに対し、油分の分解の進行と共に増加し、3カ月後から $10^8 \sim 10^9$ 個/g を維持した。また、カビの場合、同じく実験開始時において $10^3 \sim 10^4$ 個/g であったのに対し、3カ月後から9カ月後ぐらいまで $10^5 \sim 10^6$ 個/g を維持した。それ以降、低下し、開始時と同程度となった。処理区と対照区を比べた場合、多くの場合、処理区の方が1オーダー程度大きい傾向が認められた。この測定法では、土壤微生物の極一部しか計測していないなどの問題はあっても、上記のことから、処理区における一般の土壤微生物の活性が油成分の分解進行にある程度対応していると考えられる。

4. まとめ

油汚染土のバイオレメディエーションの現地実証試験は1994年12月から工事を開始し、準備工、汚染土掘削工、試験区造成工を経て、1995年6月から維持管理工を開始し、現在も継続中である。

ランドファームング区 (畑方式)、ウィンドローパイル区 (高畝切返し方式)、スタティックパイル区 (高畝強制通気方式) の3方式で行い、ランドファームング区が最も分解が進んでいた。12カ月後に脂肪族分の大部分が分解し、芳香族分の40~50%が分解している。しかしながら、含水率を8~10%に維持するために、他の二つの方式の約3倍の散水量を必要としていた。

現在現地では、多環芳香族成分を旺盛に分解する微生物を探索中であり、2, 3の有望菌を入手している。現地への接種方法を検討中であり、バイオオーグメンテー

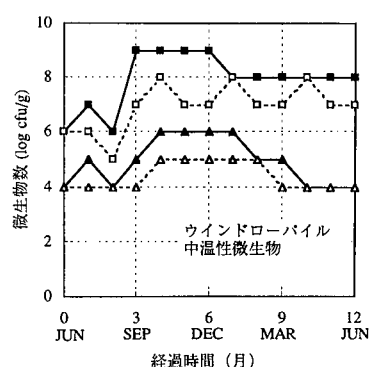


Fig. 11 微生物数の変化
Variation of Microbial Count

ションの実験を近々実施する予定である。また、現地では、すでにある程度浄化された土を用いた植栽実験も開始している。これらの結果は追って報告する予定である。

謝 辞

本研究は、通産省所管の(財)石油産業活性化センターからの委託業務として実施したものであり、当センターの神澤部長、中村次長をはじめ皆様方には大変お世話になった。

本研究を進めるにあたっては、東京大学農学部農学応用生命科学研究科の松本教授、小柳津助教授、東京大学農学部生物生産工学研究センターの大森教授、(財)バイオインダストリー協会の平野技術部長、(株)ジャパンエナジー分析センターの牧島主任研究員には多大なる指導を受けた。

本研究を実施するにあたっては、本社 土木本部海外土木第4部吉川部長、土木技術本部技術第4部小谷部長、エンジニアリング本部地球環境部中田副部長をはじめ多くの方の多大なる協力をいただいた。クウェート科学研究所においてはN. Al-Awadhi 部長、M.T. Balba氏をはじめ多くの方にお世話になった。

この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 千野, 喜田, 辻: 油汚染土のバイオレメディエーションに関する研究 (その1), 大林組技術研究所報, No.52, p.157~162, (1996)
- 2) 千野, 辻: クウェートにおける油汚染土のバイオレメディエーション, 土木学会第51回年次学術講演会講演概要集第7部, (1996)
- 3) Balba, M.T., Al-Awadhi, N., Al-Daher, R., Chino, H., Tsuji, H.: Remediation and Rehabilitation of Oil-Lake Beds in Kuwait, Proceedings of the KISR/PEC symposium on Restoration and Rehabilitation of the Desert Environment, March 3-4. (1996)