

重質油汚染土壌に対する原位置嫌気性バイオレメディエーションの現地適用性

In-Situ Bioremediation Studies of Heavy Oil Contaminated Soil under Anaerobic Conditions

田中 宏幸*1 川西 順次*1 松久 裕之*1 牛田 智樹*2
Hiroyuki Tanaka Junji Kawanishi Hiroyuki Matsuhisa Tomoki Ushida
山下 信彦*2 内山 裕夫*3 寺岡 裕介*4 清水 芳久*4
Nobuhiko Yamashita Hiroo Uchiyama Yusuke Teraoka Yoshihisa Simizu

要旨

現在、筆者らは、硫酸塩等を帯水層に供給することで促進される嫌気性微生物分解を利用した合理的な油汚染土壌の対策工法の開発を進めている。模擬汚染土を使用した室内カラム試験における良好な浄化効果を確認したうえで臨んだ現地実証試験の結果、約 300 日間の原位置処理により帯水層の土壌の油分が全石油系炭化水素 (TPH) として 30% 以上低減された。したがって、本工法の適用により、土壌の油分を嫌気的に分解することが可能であることがわかった。

キーワード：土壌汚染、油、原位置浄化、バイオレメディエーション、嫌気性

1. はじめに

日本では、油で汚染された土壌や地下水に対して、まず、油に含まれるベンゼンについて基準値を定めている土壌汚染対策法に準拠することが求められる。そのほかの枠組みには油汚染ガイドラインがあり、ここでは、油膜・油臭を第一の指標とし、全石油系炭化水素 (TPH) をその補足的指標として対応することとなっている。また、土壌汚染対策法は 2010 年 4 月に改正 (改正土対法) され、それまでの掘削除去への偏重から脱却を図り、汚染を残留させ管理していく対応や現地での処理 (オンサイト処理) が推奨されるようになったが、現状では、オンサイト処理は緩やかな増加に留まっている。その原因としては、日本国内の不調な経済情勢に合わせて、オンサイト処理に必要な費用が掘削除去よりは優位にあるものの依然として大きな負担となっていることが考えられる。一方で、土対法に沿った対応として、高濃度に汚染された土地が健康被害を生じるおそれに該当する場合の措置のうち汚染を残留しながら原位置浄化するような場合や、あるいは土地所有者の自主対策として操業しながらの汚染低減への取組みは今後、増加すると考えられ、より一層、合理的な汚染低減策が求められている。

原位置バイオレメディエーション (微生物分解処理) は、比較的安価な対策方法として知られている。このうち、酸素の供給を必要としない嫌気性バイオレメディエーションは、好気性よりも井戸の本数や栄養塩の供給量を抑えることができ低コスト型の工法として期待されているが、日本では油汚染を対象とした嫌気性分解の技術的評価が定まら

ず普及には至っていない。

これに対し、海外では、油分の嫌気性分解の研究は室内試験により 1980 年代から取り組まれており¹⁾²⁾、1990 年代になると現場適用の報告³⁾が見られている。日本においても室内実験としては 1990 年代から取り組まれてきたが、特に現場適用を指向する研究⁴⁾⁵⁾⁶⁾が 2000 年代後半から発表されるようになった。しかし、これらの多くは地下水のベンゼン等を対象としたものであり、油分の土壌含有量に対する浄化効果の報告例は国内外でも極めて少ない。

筆者らは、硫酸イオンを含む栄養塩溶液を供給することによる重質油汚染サイトの嫌気性バイオレメディエーション技術の開発に取り組んでおり⁷⁾⁸⁾、今回、カラムおよび現地試験によって、実サイトへの適用性について検討を実施したので、報告する。

2. 原理

現在、筆者らが開発中の工法は、現地の地盤中に生息する硫酸還元菌を促進させる嫌気性バイオレメディエーションである。この硫酸還元菌は、炭素源、窒素あるいはりん等の栄養塩のほかに硫酸イオンを利用することで生息している (図 1)。ヒトや種々の生物、そして好気性微生物が酸素を利用するのに対し、硫酸還元菌は硫酸イオンを酸素の代わりに利用して嫌気的な呼吸を行っている。硫酸還元菌の多くは好気的環境ではダメージを受け、酸素のない土壌や底泥等に生息している。これらの硫酸還元菌は、様々な有機化合物を体内に取り込むことで生息のためのエネルギー

*1 大阪本店 土木技術部

*2 大阪ガス(株)

*3 筑波大学大学院生命環境科学研究科

*4 京都大学大学院工学部附属流域圏環境質研究センター

一を得ており、そのなかには、硫酸還元菌単独や、複数種の微生物との共生体として、油分を分解する種類もある。したがって、この反応を促進化するには、硫酸イオンを含む栄養塩の供給と嫌氣的環境の維持が必要となる。

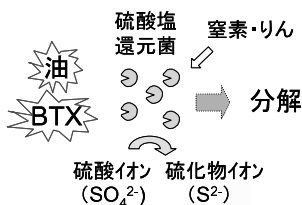
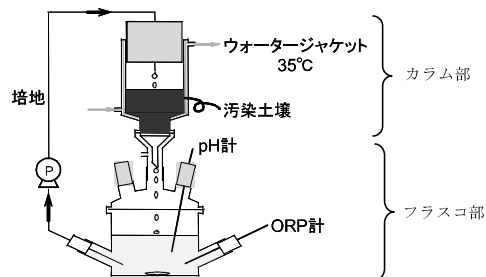


図1 硫酸還元菌による油分解反応

りん酸イオン (PO_4^{3-})、 SO_4^{2-} 、臭素イオン (Br^-)、全有機炭素 (TOC)、ベンゼン・トルエン・キシレン (BTX)、TPH を、土壌では、TPH、BTX (含有量)、全菌数 (アクリジンオレンジ染色/顕鏡法) とした。



リアクター: 土壌封入部 (1L)、培地封入部 (1L)

図2 カラム試験装置

3. 実施方法

3.1 カラム試験

まず、本工法の普遍的な浄化効果を把握するために、模擬汚染土壌を対象に、図2に示すような装置を使用してカラム試験を行った。上部のカラム部には、汚染土壌として石炭系タールを混合した粒径1mmのイソライトを充填した。下部のフラスコ部に収めた硫酸塩を含む培地を、下降流で土壌に連続通水した。培地は2週間に1回の頻度で交換し、実験期間を通じてpH7に維持させた。また、土壌には都市下水活性汚泥を植種し、暗所に設置し35°Cに温度を管理することにより加速試験を行った。分析は、培地成分については、pH、酸化還元電位 (ORP)、全窒素 (全N)、全りん (全P)、硫酸イオン (SO_4^{2-})、溶存態有機炭素 (DOC)、土壌ではイアトロスキャン (TLC/FID) と TPH を定期的実施した。

図3 現地試験装置 (断面)

3.2 現地試験

現地試験の実施サイトの地盤は、砂質土、シルト、粘性土の互層から構成され $2.0 \times 10^{-3} \text{cm/s}$ の良好な透水性を有し、重質油やベンゼン等が確認されていた。

処理システムは、地上に設置したプラントで調製した硫酸塩を含む栄養塩溶液を、注入井戸から地盤中に供給するものである (図3、4)。地下水位はGL-0.5m付近で、処理は半径5m×層厚4.5mの飽和帯水層を対象として実施した。栄養塩溶液の注入は、対象範囲の土壌間隙量を2回置換するような条件で行った。なお、地下水の流速はダルシー流速で0.007m/d程度であった。地下水温は、実施期間中、注入水の影響を受け、13~30°Cの変動幅があり、またpHは中性付近であった。また、トレーサーとして臭化カリウムを栄養塩と同時に注入した。

図4 現地試験装置 (平面図)

モニタリングは、地下水の定期的な採取と、土壌の採取については実験開始前と約300日後の2回実施した。分析項目は、地下水では、pH、ORP、アンモニウムイオン (NH_4^+)、

4. 結果と考察

4.1 カラム試験

土壌への培地の通水により、酸化還元電位は-200mVまで低下し、硫酸イオン、全窒素、全りんの消費も継続的に確認され、硫酸還元菌の関与が示唆された。それに伴い、TLC/FIDによる土壌中の高分子の油分は、300日の実験により3画分において、初期の70%が分解された (図5)。また、TPHでも、 C_{6-12} のガソリン留分を中心に、全体としては30%弱が低減した結果となり (図6)、理想的な条件を維持させることにより、嫌氣的条件下における微生物分解の発現が

確認できた。SO₄²⁻を供給しない系では、油分の低減は得られなかったことから、SO₄²⁻の供給による嫌気性菌の活性化が示唆された。促進系では、土壌が黒色に呈色する現象が確認でき、硫酸還元菌がSO₄²⁻を硫化物に転換させていることを裏付けていた。また、フラスコ部の気相から検出された硫化水素ガスは、労働安全衛生法規制値である5 ppmと比較して十分に安全な水準であったため、現地への適用を試みることにした。

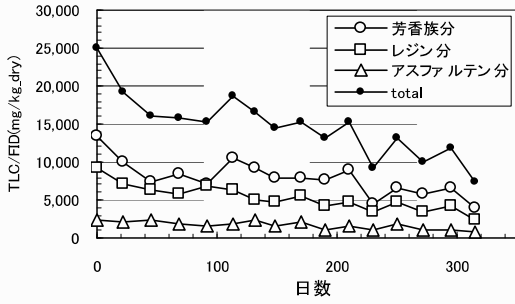


図5 カラム試験の土壌 TLC/FID

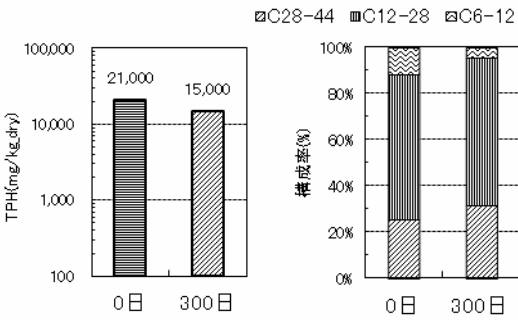


図6 カラム試験の土壌 TPH

4.2 現地試験

約300日間の栄養塩溶液供給の結果、半径5mの範囲では栄養塩の到達が確認された。NH₄⁺、PO₄³⁻、SO₄²⁻、またトレーサーのBr⁻についても同様の挙動を示した。ORPについては、-400~-50mVと変動幅はあったが、嫌気的環境は維持されていたと判断できる(図7)。この変動の原因としては、降雨による涵養や、注入水の溶存酸素等の影響が考えられる。栄養塩の供給が確認された一方で、地下水のBTX(図8)は、初期の最大0.1mg/Lから増減を繰り返し、著しい低減は得られなかった。地下水における全菌数(図9)は、10⁶cells/mL程度存在しており、処理期間中で10倍前後の増加が確認された。

土壌について、地点と深度の異なる16箇所を選定し、初期の油分を10,000mg/kgを境界に高濃度と低濃度に分類し、処理前後の増減を評価した。BTX(含有量)(図10)は、全体としては、初期から37~60%の低減が得られた。TPH(図11)では、汚染レベルに関係なく、初期から60%程度が低減した。図12のTPHの成分構成からは、C₆₋₁₂の低減が顕著

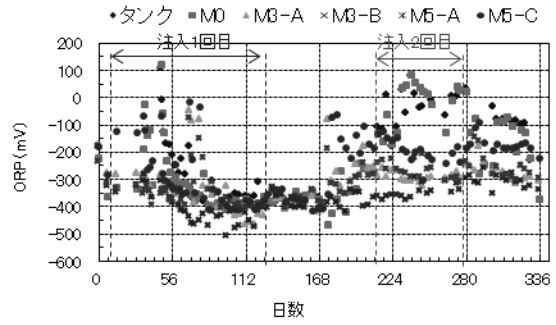


図7 地下水のORP

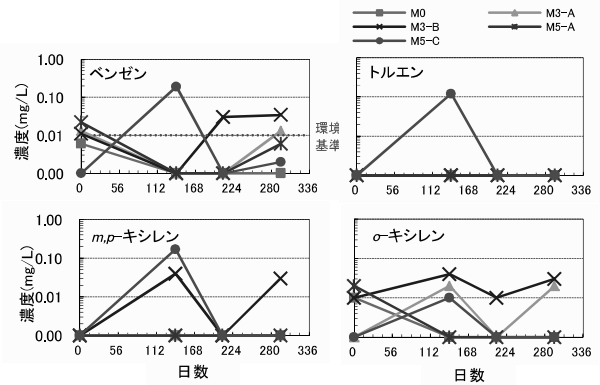


図8 地下水のBTX

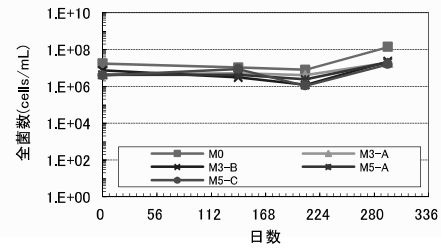


図9 地下水の全菌数

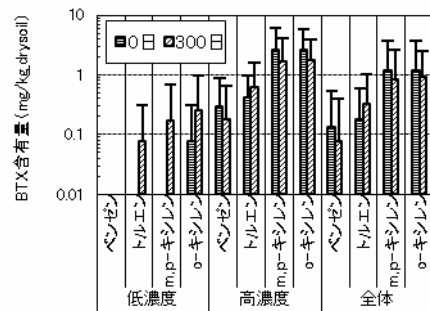


図10 土壌のBTX含有量

(エラーバーは標準偏差を示す。)

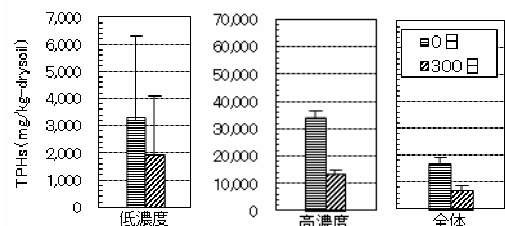


図11 土壌のTPH

(エラーバーは標準偏差を示す。)

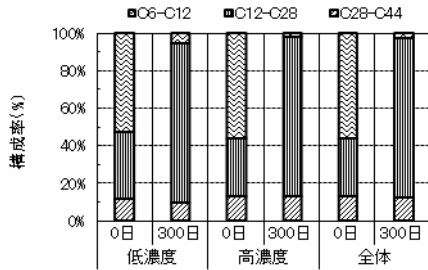


図 12 土壤の TPH 成分構成

で、生分解の影響が示唆された。また、同時に、残渣留分 (C₂₈₋₄₄) の低減と軽油留分 (C₁₂₋₂₈) の増大が確認され、これは高分子成分が微生物分解により低分子化している可能性がある。TPH の C₆₋₁₂ が減少している一方で、BTX では増大するケースの多い結果となった原因は明らかではない。しかし、地下水の BTX が思うように低減しなかった原因には、毛管帯部に存在する原液状の油分や、土壤に含有される BTX が低濃度ながら残留しており、少しずつ地下水に溶出していることもあげることができる。つまり、地下水汚染のみが問題となるような低濃度汚染の場合には、比較的短期間で浄化が可能となる。土壤の TPH や BTX における最大で 60% が低減した結果は、これまでの原位置浄化の実績と比較すると、優れた浄化効果を持つと評価できるため、数年単位の長期間の実験を継続することにより、本工法の処理能を評価する必要がある。

土壤の全菌数については、10⁷ cells/g_{dry} 程度が存在しており、10 倍以内の僅かな増加が確認された (図 13)。全菌数は、好気/嫌気の区別なく計測された値であり、硫酸還元菌の占める割合については今後の課題としたい。

また、土壤 TPH の低減率が、室内試験で 30%、現地試験では 60% と異なっていたが、これは処理前の土壤の油における C₆₋₁₂ の存在比率の違いによるものと考えられる。

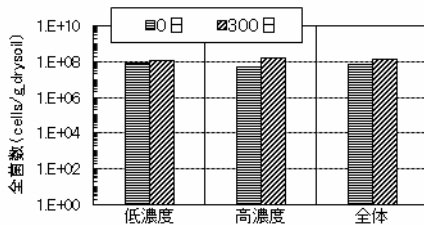


図 13 土壤の全菌数

5. おわりに

今回の検討結果は以下のようにまとめることができる。

- ・ 模擬汚染土壤を用いたカラム試験では、SO₄²⁻、N、P の

消費、ORP の低下から硫酸還元条件が維持できていたと判断され、35°C、300 日間で TLC/FID が 70%、TPH としては 30% が低減した。

- ・ 現地試験では、約 300 日間の嫌氣的微生物分解処理の結果、BTX (含有量) では初期から 37~60% の低減が得られ、TPH では 60% 程度が低減した。

原位置バイオレメディエーションの浄化速度は高くないという通説をふまえると、今後は、幅広い検証による浄化の機構の解明とデータの蓄積による長期的挙動の把握、また安全性の評価が必要と考えられるが、次の段階としては、地下水中での BTX の分解性状や種々の油種への適用、浄化に関与する微生物の解析、浄化の制御条件の検討等を課題として開発を進めたい。

参考文献

- 1) C.Holliger and A.J.Zehnder : Anaerobic Biodegradation of Hydrocarbons, Current Opinion in Biotechnology, Vol.7, pp.326-330, 1996.6
- 2) J.Foght : Anaerobic Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons: Pathways and Prospects, Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology, vol.15, pp.93-120, 2008.7
- 3) F.H.Chapelle : Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Ground Water: The Perspectives of History and Hydrology, Ground Water, vol.37, pp.122-132, 1999.2
- 4) Y.Kasai, Y.Takahata, M. Manefield and K.Watanabe : RNA-Based Stable Isotope Probing and Isolation of Anaerobic Benzene-Degrading Bacteria from Gasoline-Contaminated Groundwater, Applied and Environmental Microbiology, vol.72, pp. 3586-3592, 2006.5
- 5) Y.Takahata, Y.Kasai, T.Hoaki and K.Watanabe : Rapid Intrinsic Biodegradation of Benzene, Toluene, and Xylenes at the Boundary of a Gasoline-Contaminated Plume under Natural Attenuation, Applied Microbiology and Biotechnology, vol.73, pp.713-722, 2006.9
- 6) Y.Kasai, Y.Kodama, Y.Takahata, T.Hoaki and K.Watanabe : Degradative Capacities and Bioaugmentation Potential of an Anaerobic Benzene-Degrading Bacterium Strain DN11, Environmental Science and Technology, vol.41, pp.6222-6227, 2007.6
- 7) Y.Kuwano and Y.Shimidzu : Bioremediation of Coal Contaminated Soil under Sulfate-Reducing Condition, Environmental Technology, vol.27, pp.95-102, 2006.1
- 8) 大隅省二郎、清水芳久、桑野雄介 : 土壤中油分の分解方法、特許第 4423061 号、2010.3