

界面活性剤を用いた油汚染地盤の原位置洗浄法の研究

岡田正明 磯村涉^{*1}
仲沢武志 野口俊太郎^{*1}
華嶽一郎^{*1} 近藤敏仁^{*1}

概要

平成18年3月に環境省から「油汚染対策ガイドライン」が公開され、内陸地盤における燃料油等による油汚染問題を解決するための考え方が示された。ガイドラインにおいては、地上部での油膜油臭を汚染発見の契機としているが、実際の地盤中の濃度は数mg/kgから数十%と広い範囲である。1%以上の高濃度汚染が技術開発のターゲットである。高濃度汚染地盤に対して広く採用されてきた浄化手法は掘削・搬出処分であるが、操業中の事業所では適用困難なこと、深い汚染の場合にコストが高くなること、などが問題であった¹⁾。

原位置洗浄法は、油汚染地盤を掘削せず浄化する技術である。汚染サイトに設置した井戸に界面活性剤を注入し、油と共に回収することで油汚染地盤を効率よく浄化するものである。筆者らは、従来法の問題点を解決する浄化手法として原位置洗浄法の開発を進めている。今回、国内の実汚染サイトにおいて実証試験を行い、実用性を確認したのでその結果を報告する。

A study on in-situ soil flushing method using surfactant for oil-contaminated grounds

Abstract

In March in 2006, the Ministry of Environment in Japan released “Guidelines on the Control of Oil Contamination”, where remediation solutions for oil-contaminated land have been described. In the Guidelines, oil contamination is identified by a floating oily film on surface water or oil odor on ground surface. Concentrations of oil in contaminated grounds range widely, however the target for this development is to remediate contaminated grounds with oil concentration of more than 1%.

For heavily contaminated land, “excavation and replacement” methods are usually adopted. However these methods cannot be applied to operational sites, or to sites where the depth of contaminated zone is large due to high remediation costs.

Surfactant flushing is an *in-situ* remediation technology that does not require excavation of contaminated ground, and one where remediation efficiency is enhanced by using surfactant agents.

In this study, effectiveness of surfactant flushing technology was examined in field trials at a contaminated site.

キーワード： 鉱物油、地盤汚染、浄化、原位置
界面活性剤

*1 都市再生推進本部 土壌環境部

§1. はじめに

1.1 背景

土壤地下水汚染問題は、近年では土地の売却や事業再構築などを契機として表面化している。平成15年2月の土壤汚染対策法施行により有害化学物質に対する規制の枠組みが確立され、更に平成18年3月には「油汚染対策ガイドライン」が公開された。

土地の油汚染調査および対策のニーズは今後増加する傾向にある。

1.2 油汚染と原位置洗浄技術

地盤における油の汚染形態について記す。鉱物油は一般的に水よりも軽いので、汚染地盤においては帯水層表面に浮いて存在していると考えられる。また、鉱物油は土壤粒子に吸着されやすく、土壤間隙に捕捉される。従来より原位置浄化法として知られている地下水揚水法では、土壤に吸着された油の浄化が難しく、浄化期間が長期化する。このような油汚染浄化の問題点を解決する浄化法として、1990年代から欧米において原位置洗浄法が用いられるようになった。この方法は、油以外にもVOC、重金属等の汚染の除去に用いられている。^{2), 3)}

原位置洗浄の原理を以下に述べる。鉱物油は、地盤中に浸透すると土壤間隙に取り込まれた形で存在する。ここに界面活性剤を注入すると油と土壤粒子との吸着面に作用し、油が引き剥がされる。剥がれた油は、水と共に移動しやすい形態となる。これを揚水井戸で回収するものである。

国内では界面活性剤の土壤浄化への利用に関する研究報告も見られるようになり^{4), 5)}、今後、稼働中施設などの油汚染を浄化する技術として需要が高まると考えられる。

§2. 本試験の目的

高濃度の油が存在する汚染地盤において、汚染区域の一部に原位置洗浄を適用し、その効果を実証するとともに、同法における課題を抽出することを目的とした。

§3. 試験概要

原位置洗浄法の手順を図1に示す。本法を適用する場合には、始めに調査によって油の分布、土質および地下水の分布状況を把握する。これらの情報を元に、浄化計画を策

定する。また、採取した油及び土壌を用いた室内試験を実施し、使用する界面活性剤の調整を行う。

対象サイトにおいては、事前に土壤調査が実施されており図2に示すようにGL-1.0~-1.2m付近の砂質土層に油分濃度10,000mg/kg以上の油溜まり(以下、「フリープロダクト」という)が分布していることがわかった。本研究では、はじめに採取試料を用いた室内試験を実施し、ベンチスケールでの浄化効果を確認した。次に、室内試験の結果にもとづいて設計した浄化装置を対象サイトに設置し、汚染地盤の洗浄を実施した。洗浄後に浄化の度合いを把握するため数点でのボーリングを行い、浄化前の油分濃度と比較し浄化性能を評価した。

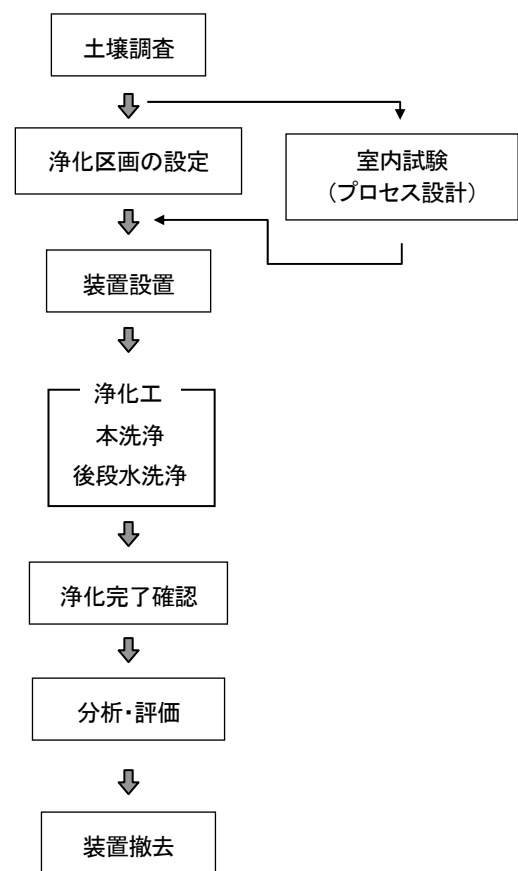


図1 原位置洗浄試験フロー

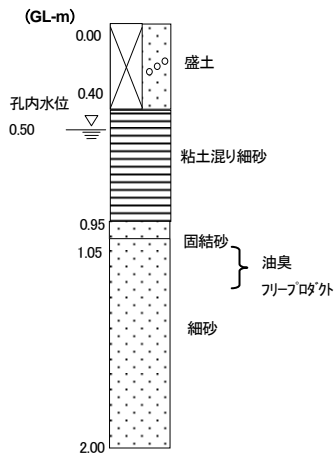


図2 代表地点柱状図

§4. 室内試験(カラム試験)

4.1 方法

高濃度の油が存在する汚染地盤より採取した砂質土壌試料(非汚染)10g および油(7%)を混合して人工汚染土壌を調整し、径 4cm×15cm のカラムに水を張った状態で充填し飽和状態とした。試験装置を図3に示す。界面活性剤溶液(事前に対象地の油を用いて要素試験を行い、種類を選定、配合したもの。汎用乳化剤。生分解性。)をカラム下から上向流で注入し、約3ml を流し込んで充填土壌を界面活性剤溶液で満たした。その後、リンシング(仕上げ洗い)のために蒸留水に切り替えて約 30ml を注入した。

押し出された洗浄液を取り除き、カラム内の土壌を全量回収してヘキサンを用いてソックスレー抽出器にて6時間抽出を行い、重量法(JIS K 0102 24)にて土壌中の残留油分濃度を測定した。また、未処理の人工汚染土壌 10g を同様に抽出し油分濃度を比較した。

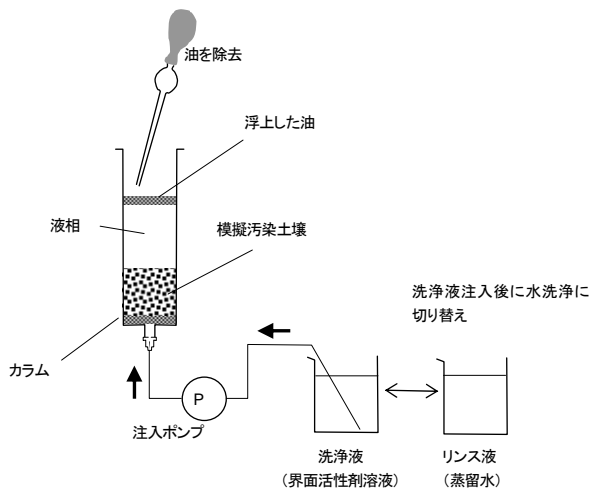


図3 室内試験装置

4.2 結果

カラムに界面活性剤溶液を注入すると、土壌間隙の油分は、油滴となって浮上した。界面活性剤洗浄終了後、蒸留水を注入するとカラム内の液面上部に油層が形成された。

カラム試験の土壌分析結果を表1に示す。n-ヘキサン抽出物質質量で 97%の除去率を得た。この結果により、供試界面活性剤は、十分な洗浄能力を有しているものと判断し、現場試験用の洗浄剤として用いることとした。

表1 室内試験結果

試験区	未処理	洗浄後
n-ヘキサン抽出物質 (mg/kg)	74,000	2,100
除去率(%)	—	97

※湿潤土壌当たりの測定値

§5. 現場浄化試験

5.1 方法

1) 試験区画の設定

高濃度の油が分布している区域の一部に試験区画を設定した。浄化井戸および試験装置の配置を図4に示す。当該エリアは、GL-1.0~-1.2mの比較的浅い地層にフリープロダクトを含む油の汚染が認められた。土質は砂質土であった。この地層を浄化対象とし、6m×4m=24m²を対象区画として、2m間隔で3列×4本=12本の浄化井戸を設置した。このうち、中央の1列×4本=4本の井戸を注入井戸とした。これらを挟む2列×4本=8本を揚水井戸とした。

浄化井戸の構造を図4に示す。注入井戸は、洗浄液貯留槽からの注入管を差し込んだものである。井戸の構造としては一般的な観測井戸と同様である。

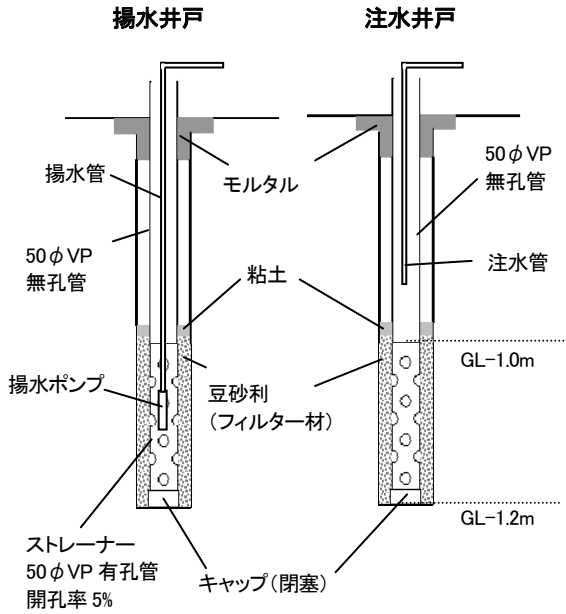


図4 井戸構造図

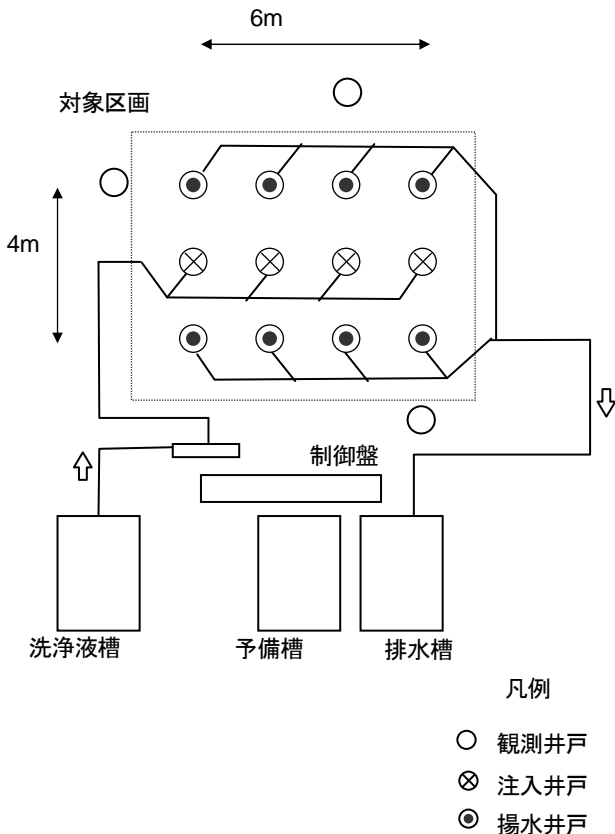


図5 試験装置配置図

2) 試験装置

試験装置の配置を図5に示す。試験区画に隣接して洗浄液槽、排水槽を設置した。注入系統は、洗浄液槽からポンプアップした後、重力方式で流量調整し注入した。揚水

系統は、井戸内のポンプを地下水位の回復周期に合わせて制御し、揚水した排水を油水分離した。

3) 洗浄操作

界面活性剤洗浄に先立って、注入井戸から水道水を注入し、同時に揚水井戸から地下水を揚水した。このようにして水洗浄のみで除去可能な油を回収した。油が回収されなくなったところで界面活性剤溶液を注入井戸から同様に注入して対象砂質土層の間隙を界面活性剤溶液で満たした。全ての揚水井戸から界面活性剤を含む水が回収されたことを確認した後、再び水道水を注入、揚水してリンスを行い、残った界面活性剤を回収した。

4) 浄化完了確認

浄化操作完了後、井戸と井戸との中間地点にてボーリングを行い、対象深度の土壌試料をサンプリングした。油臭、土壌の性状を確認すると共に、採取試料について n-ヘキサン抽出物質、TPH(GC-FID)の分析を行って残留油分濃度を測定し、洗浄前の採取試料の油分濃度と比較して、効果を評価した。

5.2 結果

1) 油種

対象地の汚染油分は、主に中沸点炭化水素(C10からC30)を主体とするウエザリングを受けた燃料油であった。採取した油のGCチャートを図6に示す。

表3 GC分析条件

分析機器	ガスクロマトグラフィ 島津 GC-14A
検出器	FID (水素炎イオン化検出器)
Column Temp.	35→320°C
Inject. Temp.	320°C
Detect. Temp.	320°C
Column	Capillary Column TC-1, 60m*0.25mm I.D. 0.25 μm
Carrier Gas	He

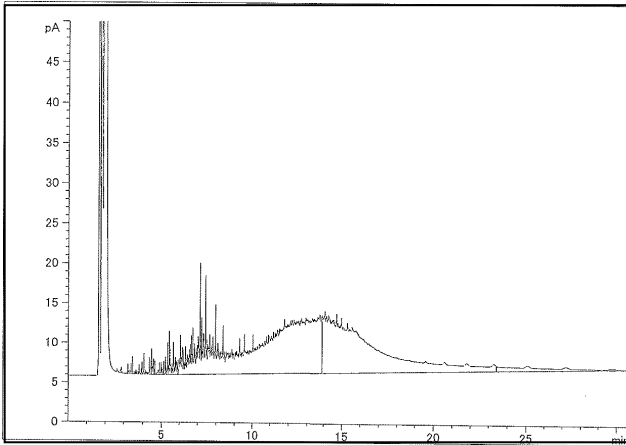


図6 採取油分の GC チャート

2) 試験環境

気温、地下水計測等の記録を表4に示す。対象地の気温は、平均 14.1℃、地下水温は、平均 16.5℃であった。地下水位は平均GL-0.6m、透水係数は、平均 8.4×10^{-3} cm/sec であった。

3) 洗浄試験の経緯と分析結果

揚水処理のみでの洗浄を開始すると、直後から一部の井戸において油滴が回収されたが、数時間後には油は回収されなくなった。界面活性剤を用いた本洗浄に切り替えると界面活性剤溶液とともに油が回収された。界面活性剤で洗浄した後、再び水洗浄を行って地盤中の界面活性剤を回収した。図7に経時サンプリングした揚水地下水の採取状況写真を示す。回収された油は、界面活性剤溶液と混合状態にあっても乳化することなく、油水分離槽での油分回収が可能であった。

洗浄後のいずれの井戸においても油は認められなかった。洗浄後のボーリングコアにおいては、砂質土層の土壤間隙にはフリープロダクトの残留は認められず、油膜油臭も低減されていた。

油分分析の結果を表4に示す。除去率は、n-ヘキサン抽出物質質量で 81% であった。



図7 現場施工状況



図8 経時サンプル採取状況
左端:洗浄開始～ 右端:浄化完了

表4 現場浄化試験環境
(気温等計測結果)

気温	5.1～29.6℃ 平均 14.1℃
地下水温	14.8～18.4℃ 平均 16.5℃
地下水位	GL-0.47～0.67m 平均 GL-0.6m
透水係数	$3.1 \sim 20 \times 10^{-3}$ cm/sec 平均 8.4×10^{-3} cm/sec

表5 現場浄化試験分析結果
(n-ヘキサン抽出物質 平均値)

項目	試験区	
	未処理	洗浄後
n-ヘキサン抽出物質 (mg/kg)	15,000	2,900
除去率(%)	—	81

※湿潤土壌当たりの測定値

表6 現場浄化試験分析結果
(TPH(GC-FID) 平均値)

項目	試験区	
	未処理	洗浄後
TPH(GC-FID) (mg/kg)	10,000	2,700
除去率(%)	—	73

※湿潤土壌当たりの測定値

§6. 評価と考察

1) 浄化効果の評価

地盤中の油分濃度は、界面活性剤により洗浄した結果、当初 15,000mg/kgであったものが 2,900mg/kgまで浄化された。対象面積 24m²における油除去量は、約 100kgと推定される。

上記の現場浄化試験終了後の土壌中油分濃度 2,900mg/kgと室内試験の洗浄後油分濃度 2,100mg/kgは、浄化後の油残留量として同レベルとなった。一方、浄化前の濃度としては、現場試験では平均値として 15,000mg/kg、室内試験では 74,000mg/kg となっており初期濃度が高い方がより多くの油を除去できた結果となった。界面活性剤による原位置洗浄は、比較的高い濃度の油汚染に効果があるものと考えられる。

他の土質、油種に対しても洗浄効果を調べ適用性の評価を行っていく。

2) 浄化期間に関する考察

今回の現場試験においては、井戸の設置から、浄化完了確認試験までをおおむね一ヶ月で実施した。界面活性剤注入後2日目には油が揚水井戸から回収され、3日目には油分回収量のピークに達した。

室内試験において界面活性剤と油の接触直後に油滴が浮き上がりはじめる現象を確認しており、油の引き剥がし効果が、界面活性剤の接触直後から現れているものと推定する。このように、原位置洗浄法では界面活性剤と油との反応性の高さが浄化期間短縮に大きく影響している。

一方、原位置洗浄の工程には、油汚染範囲を界面活性剤で満たすための注入およびリンシングに要する日数が含まれる。今回の対象地盤は砂質主体で、また対象深度も浅かったため、注入・揚水が比較的容易であった。他の地盤条件においても浄化期間に係る要因を調べ、最適化を検討していく。

3) 実用性の評価

界面活性剤を用いた原位置洗浄法は、高濃度に油で汚染された砂質地盤の浄化手法として、実用的なレベルにあると評価した。

参考文献

- 1) 今村聡, 土壌汚染浄化の実話例, 土壌における難分解性有機化合物・重金属汚染の浄化技術, p.153～154, 2002, NTS
- 2) (社)土壌環境センター, 土壌汚染対策法に基づく調査及び措置の技術的手法の解説, p.131, 平成 15 年.
- 3) Julie Van Deuren, Teressa Lloyd, Shobha Chhetry, Raycharn Liou, James Peck, Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, 4th Edition, U.S. Army Environmental Center and Platinum International, Inc., DACA31-99-D-0045, 2002
- 4) 石黒宗秀 ら: アニオン性界面活性剤を用いた汚染土壌浄化法に関する基礎的研究, 第 13 回地下水・土壌汚染とその防止策に関する研究集要旨集, p.36, 2007
- 5) 亀井大ら: リモネン乳化液を用いた油汚染地盤の非掘削浄化, 第 12 回地下水・土壌汚染とその防止策に関する研究集要旨集, p.129, 2006

ひとこと

鉱物油を扱うようになって数年経ちますが、油の分析には未だに悩むことがあります。原位置洗浄は、対象濃度が比較的高く、私にとって未知の分野でした。地盤中の油を乳化させずにまとまって動くようにするテクニックもあることを知りました。適用範囲の広い技術に展開させていきたいと思います。



岡田 正明