

重質油汚染土壌に対する油臭低減処理

Oil Odor Reduction Disposal of Heavy Oil Contaminated Soil

田中 宏幸*1 岡 彰紀*2 永塚 典幸*2
Hiroyuki Tanaka Akinori Oka Noriyuki Nagatsuka
貞永 新*1 川西 順次*1 保賀 康史*3
Arata Sadanaga Junji Kawanishi Yasushi Hoga

要旨

ナフタレン等を多く含む重質油汚染土壌の油臭をオンサイトで低減する方法として、原位置フェントン処理と、掘削した土壌の生石灰混合処理を実施した。フェントン処理のための室内カラム試験の結果、全石油系炭化水素（TPH）で500 mg/kg以下を対象とした場合に、油臭、ベンゼン、トルエン、キシレン（BTX）についての低減効果が顕著であった。実施工においても、油臭2（油汚染対策ガイドラインに準拠した0～5の6段階評価）の汚染土壌に対しては油臭1以下に低減した。ベンゼンが検出された範囲についても、同処理によって環境基準の土壌溶出値0.01 mg/L未満に低減した。また、浄化目標を油臭1とした場合の適用濃度範囲を油臭の原因成分量を油臭負荷量として評価した。一方、生石灰混合処理については、まず、室内試験において、生石灰の混合後、70℃を11時間以上維持させることで、油臭の4から1への低減に伴い、ナフタレンガスは100 ppm以上の状態から検知管の検出下限値（1 ppm）未満となった。実施工では、生石灰を10～12.5%（乾土ベース重量比）で混合し、70℃以上の保温養生環境下にて24時間、堆積させた状態で処理することで、地上ガスとしての油臭を2、ナフタレンガスを10 ppm以下まで低減することができた。

キーワード：土壌汚染 重質油 オンサイト処理 フェントン 生石灰混合処理 油臭

1. はじめに

表1 施工概要

項目	内容
対象面積	3,800m ²
土質	シルト混じり砂
汚染物質	重質油
対策対象項目	ベンゼン、油膜、油臭
対策工法	原位置フェントン処理 生石灰混合処理

鉱物油による土壌汚染に対して、日本では油汚染対策ガイドラインに沿った対応が一般的となっている。同ガイドラインでは、汚染問題の指標として油膜・油臭のほかにも全石油系炭化水素（TPH）を補足的な項目としている。また、対策方法には掘削除去のほか、洗浄、熱処理、化学的分解、バイオレメディエーション等があげられている。さらに、油汚染の原因となる油種あるいは化学物質は多岐にわたるため、評価項目と浄化目標値は、汚染物質の毒性、土地の利用方法、および施工条件等を考慮してケース毎に設定されることが望ましい。

また一方では、近年、環境への低負荷や合理性から適用される工法としては、オンサイト処理が求められる傾向にある。オンサイト処理は、汚染物質の成分・濃度、土質、施工条件等、現地の条件に影響を受けやすく、適用条件を事前に評価することが重要で、今後は、汎用性の高い工法を多様な処理条件のもとで評価していくことが求められる。

2. 汚染サイトの概要

当該サイトはナフタレン工場の跡地であり、汚染原因であるタールに起因して、表層からも樟脳（防腐剤等の成分）

のような臭いが感じられる状態であった。事前の調査結果から、ベンゼン、多環芳香族化合物（PAH）、油臭、油膜が検出されており、特に昇華性と特有の刺激臭を有するナフタレンを多く含む傾向が確認された。今回の対策工事は、①将来の建設工事の際の安全な作業環境の確保、②周辺への油臭の拡散防止を目的とした油臭低減のため、原位置フェントン処理と、掘削した土壌の生石灰混合処理を実施した（表1）。生石灰混合処理は、フェントン工法を適用できない水準の油汚染土壌に対して行った。なお、本工法の選定の理由としては、①場外への搬出が認められず、かつ、認可の必要な処理施設の設置が困難であったこと、②対策費の軽減、③土壌洗浄やバイオレメディエーションに対する優位性があげられる。

施工対象範囲の地盤は、表2、図1に示すようなシルト混じり砂から構成されており、室内試験にはこれを用いた。

*1 大阪本店 土木技術部 *2 東京本店 土木部 *3 東京本店 土木技術部

表 2 土質性状

項目	飽和層	不飽和層
強熱減量(%)	3.39	4.78
含水率(%)	21.7	23.6
吸湿係数 (pF4.5, %)	7.7	17.5
pH	5.1	7.3
仮比重(g/cm ³)	1.53	1.42

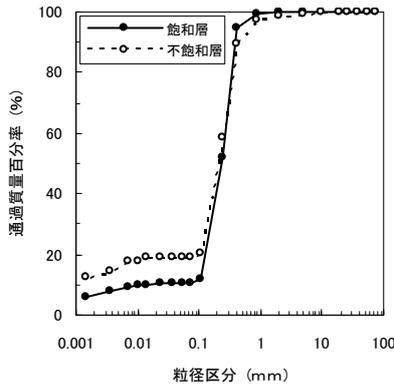


図 1 粒径分布

3. 原位置フェントン処理

3.1 原理

フェントン処理は、酸性の二価鉄 (Fe²⁺) 存在下で過酸化水素 (H₂O₂) から発生するヒドロキシルラジカル (活性酸素の一種) の強力な酸化力を利用した化学的分解法である。この処理法は、掘削した土壌のスラリー処理、あるいは原位置処理として利用されるもので、主に軽質有機化合物の処理に適用される。また、重質油への適用例も知られており¹⁾、適用範囲の検討も進みつつある^{2), 3), 4), 5)}。

3.2 室内試験

3.2.1 試験方法

事前に本工法の適用性を評価するために、室内カラム試験を実施した (図 2)。カラムに充填した土壌には、TPH としておよそ 100、500、2,000、10,000 mg/kg となるように、

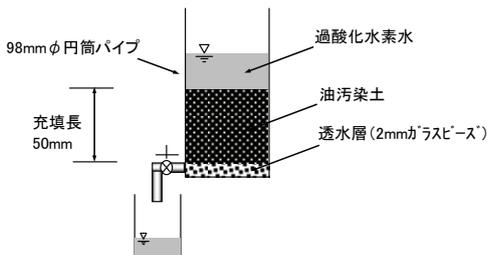


図 2 フェントン室内試験装置

実汚染土壌 (シルト混じり砂質土) を 8 号硅砂で希釈調製した模擬汚染土壌を使用した。これらの土壌に対して、まず硫酸第一鉄・七水和物 (FeSO₄・7H₂O) を所定の H₂O₂ の 20% mol 当量を含む溶液で満たし飽和層地盤を再現し、その後、クエン酸で pH 6 程度に調製した 7% H₂O₂ を、充填土壌の全間隙量 (Pore Volume、以降 PV と略記する) を満たすように上面から供給した。土壌の飽和状態を一晩維持させた後、排水し、土壌を採取し分析に供した。

3.2.2 試験結果

カラム試験により、油臭は TPH 500 mg/kg 以下の条件で低減した (図 3)。ベンゼン、トルエン、キシレン (BTX) の溶出値も、TPH 500 mg/kg 以下の条件で低減傾向が確認できた (図 4)。TPH も、油臭と BTX と同様の低減傾向を示した (図 5、6)。TPH 10,000 mg/kg ケースでも、ガソリン留分 (GRO; C₆-₁₂、炭素数 6~12 の有機化合物) の構成比率が処理によって低下しており、軽質成分の分解が進行したことが判る。

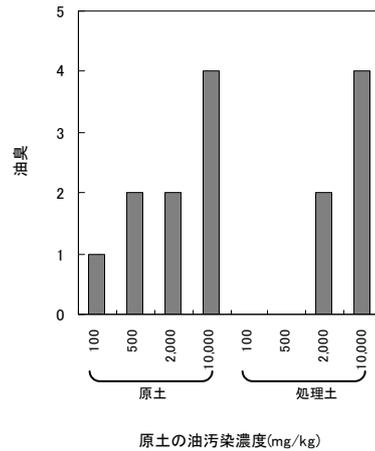


図 3 フェントン室内試験における油臭

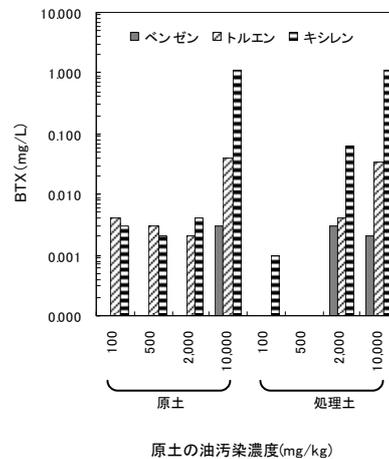


図 4 フェントン室内試験における BTX 溶出試験値

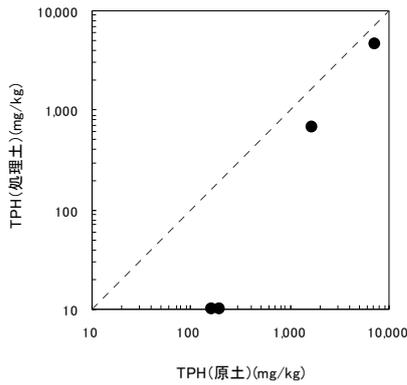


図5 フェントン室内試験におけるTPH

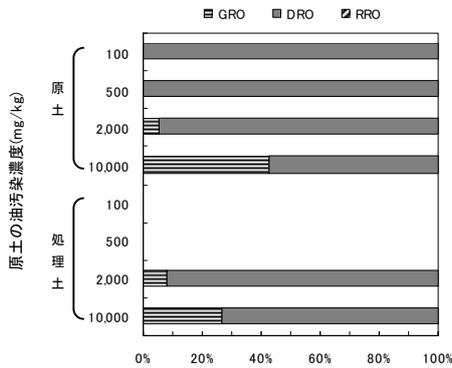


図6 フェントン室内試験におけるTPH成分構成

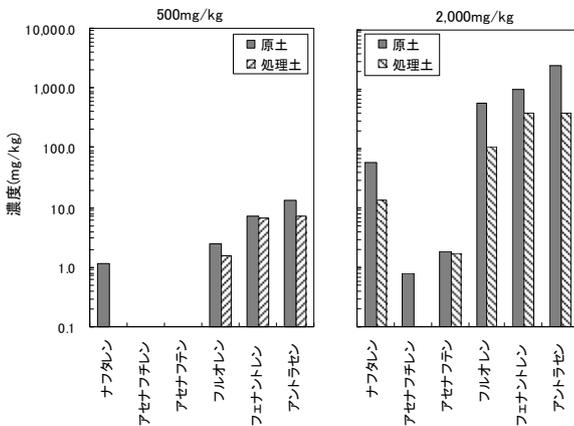


図7 フェントン室内試験におけるPAH

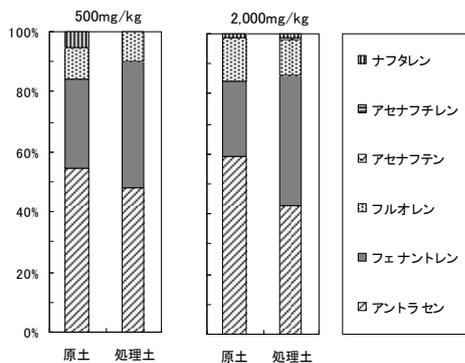


図8 フェントン室内試験におけるPAH成分構成

それぞれの分析項目の低減傾向と油汚染の濃度条件との間には、大まかには関係性を見いだせるといえ、これらの結果より、本工法の実施工の適用範囲は、油臭2、TPH 500 mg/kg を上限とすることとした。

さらに、PAHの分析結果(図7)、および、PAHの成分構成(図8)からは、500 mg/kg ケースではナフタレン、フルオレン、アントラセンが低減しているものの、フェナントレン等の他の物質の変化は確認できなかった。2,000 mg/kg ケースでは、ナフタレンの顕著な低減も認められなかった。当サイトの汚染の場合、この室内試験のPAHのデータから、ナフタレンやフェナントレンが油臭を構成する主成分と考えられる。

3.3 実施工

3.3.1 施工方法

実施工では、最大でGL-16 mまでの汚染深度に対してストレーナーを設置した井戸から薬液を滞水層に注入した。なお、薬液は井戸の影響範囲の1PVを4回に等分して間欠的に供給した。井戸は3,700 m²の範囲に2.5 m間隔で設置し、処理後の土壌の採取は2つの井戸の間地点でボーリングにより実施した。本処理における対策目標と判定方法を表3に示す。

3.3.2 結果と考察

現地の汚染土壌におけるデータからは、TPHと油臭の厳密な相関性は見出せず(図9)、TPHが定量下限値(10 mg/kg)未満でも強い油臭の検出される土壌が存在していた。図10は、油臭の変化の代表的な結果を示しているが、このように、浄化目標値；油臭1を、計画量のH₂O₂を供給する前に達成するケースも多かった。

処理後のベンゼンの溶出量は、いずれも低減しており環境基準値0.01 mg/L未満を満足していた(図11)。

さて、図9から油臭2となるような汚染レベルはTPHとしては7,000 mg/kg以下であることが分かるが、さらに、油臭の原因となるBTX、ナフタレン等の2~3環のPAHの揮発性や臭いの強さの違いを考慮し、ナフタレンやフェナントレンを油臭負荷量という尺度で評価すると図12のようになる。油臭負荷量とは、化学物質の存在量のうちの

表3 フェントン処理の対策目標値と判定方法

項目	対象	方法	目標値	設定根拠
油臭	ヘッドスペース	嗅覚(油汚染が伴う)	油臭の程度:2	悪臭防止法:敷地境界での臭気強度2.5~3.5未満
		検知管(酢酸イソブチル用153U)	ナフタレン:10ppm	ACGIHが勧告しているTLV-TWAの許容濃度
ベンゼン	土壌	溶出試験	0.01mg/L	土壌汚染対策法

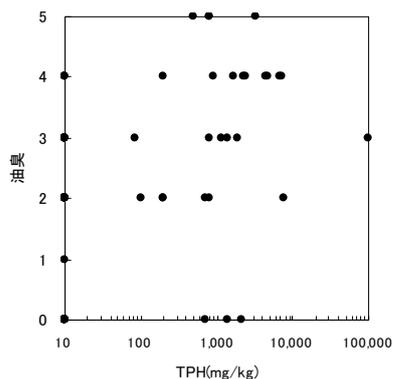


図9 現地の油分に関するTPHと油臭の関係

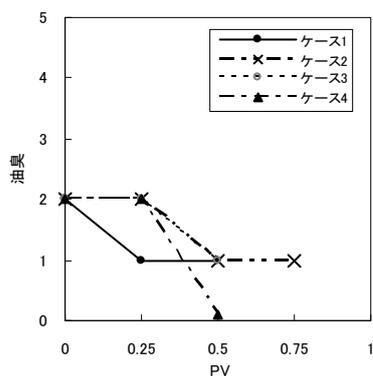


図10 実施工における油臭

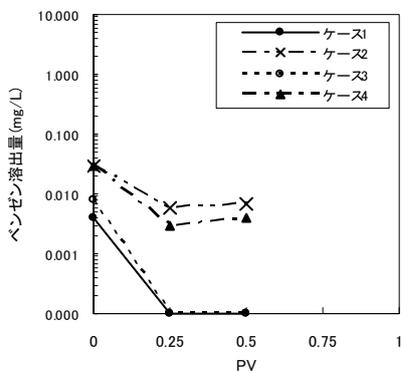


図11 実施工におけるベンゼン溶出量

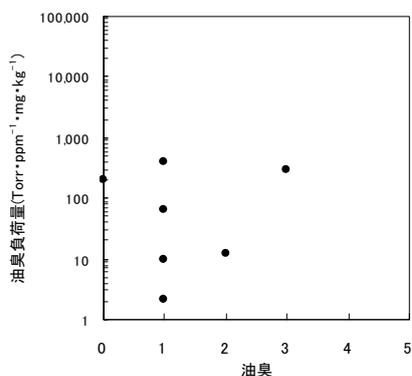


図12 現地の油分に関する油臭と油臭負荷量の関係

臭気の強度を表した指標で、化学物質の飽和蒸気圧(単位; Torr)を臭気閾値(ヒトが臭気として感じるガス濃度、単位; ppm)で除した臭気発生量の指標(Odor Index⁶⁾;臭気指標)に土壌含有量(単位; mg・kg⁻¹)を乗じた値である。つまり、この指標によって、臭気の強弱という尺度で複数種が共存する臭気原因物質の存在量を比較することが可能になる。これによると、今回の施工条件では、油臭2の油汚染土壌における油臭負荷量は12 Torr・ppm⁻¹・mg・kg⁻¹で、フェントン処理によって油臭が1に軽減したことに伴い、油臭負荷量は0.9 Torr・ppm⁻¹・mg・kg⁻¹に変化したことが判った。

4. 生石灰混合処理

4.1 原理

生石灰混合処理は、生石灰が土壌の水分と反応することで発生する水和熱を利用した低温の加熱処理で、主に揮発性有機化合物(VOC)汚染の浄化に適用されている⁷⁾ほか、油汚染への適用も報告されている^{8),9)}。

4.2 室内試験

4.2.1 試験方法

生石灰混合処理の当該サイトへの適用性を評価するために、まず室内試験を実施した。

現地の汚染土2kgに生石灰をそれぞれ7.5、10、12.5% (乾土ベース重量比)となるように混合し、保温養生した容器内で土壌温度を計測した(図13)。また、土壌温度の変化がなくなった状態の土壌の油分を、BTXの溶出量、TPH、PAHとして分析した。

さらに、事前の検討試験において、上記の処理では十分な油臭の低減効果が得られなかったため、湯煎(再加熱)を行い、油臭の低減可能な条件を探った。このとき、500gの土壌を1Lのビーカーに入れ70℃に維持させながら、1時間おきに土壌を攪拌させて加速的な処理を実施した(図13)。また、1時間毎に油臭とナフタレンガス、さらには、油臭の低減が確認された時点のBTXの溶出量、TPH、PAHを分析した。油臭とナフタレンガスは、油汚染対策ガイドラ

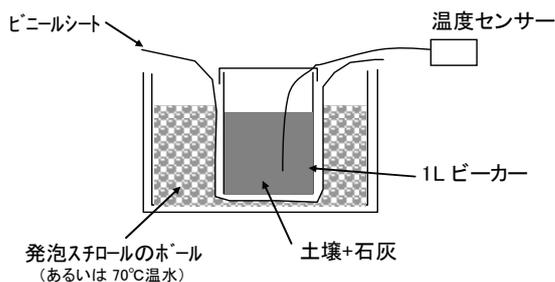


図13 生石灰混合室内試験装置

インに準拠して採取したヘッドスペースガス（500ml 容量のガラス製びんに 50g の土壌を入れ 25℃の条件で 30 分間維持させた内容物のうち気相部分）を対象とし、ナフタレンガスは北川式検知管の酢酸イソブチル用 153U を使用して測定した。

4.2.2 結果と考察

生石灰を混合し土壌と反応させることで生じた温度変化を図 14 に示す。ここで、混合直後に土壌温度が 80~90℃付近まで急激に上昇した後、徐々に低下し 12 時間で室温の水準に戻る事がわかる。この結果から、生石灰の添加量を 10%あるいは 12.5%とすることとした。

これに続けて実施した 70℃の湯煎の結果、4 時間から油臭の低減が確認され、11 時間後には油臭 1 に到達した(図 15)。また、ナフタレンガスも低減し定量下限値まで低下した(図 16)。

油分成分の変化について、図 17~19 に示す。この土壌には、処理前にトルエン、キシレンは存在するもののベンゼンは検出されず、TPH として 3,000 mg/kg、PAH として 1,000 mg/kg 程度の油分が含まれていた。これに対して、生石灰混合、さらには 70℃の湯煎処理によって、BTX、TPH、PAH のいずれも低減した。TPH のうちガソリン留分 (C₆₋₁₂) では顕著な減少が認められ、PAH では、ナフタレン、アセナフチレン、アセナフテンの低減が大きかった。

トルエン、キシレンが除去された 1 日後においても、油

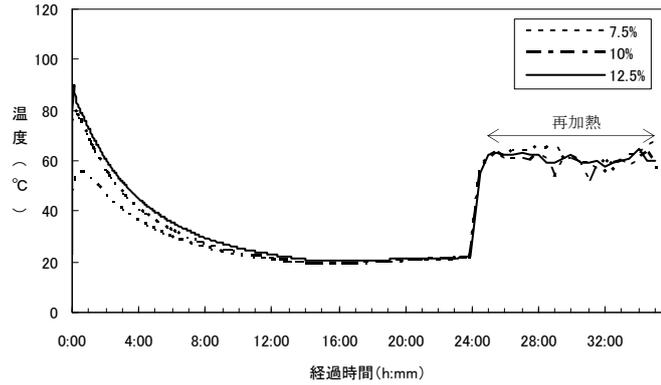


図 14 生石灰混合試験における土壌温度

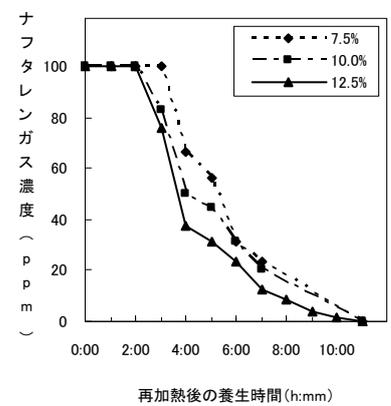
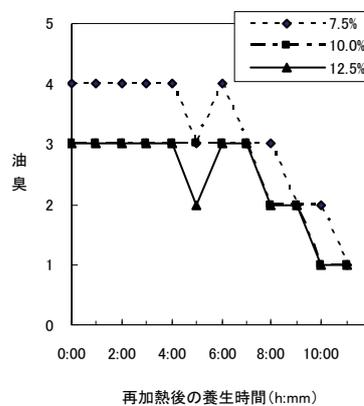


図 15 生石灰混合後の加熱養生による油臭 図 16 生石灰混合後の加熱養生によるナフタレンガス

臭は初期と同様の 3~4 であったことから、油臭の主成分はナフタレンと考えられた。ナフタレンは嗅覚閾値も低く特異な刺激臭を有する物質である。沸点は 218℃と高いものの昇華性をもつため、70℃を長時間維持することで、ナフタレンが 1/100 まで浄化され、油臭の低減が可能であることがわかった。

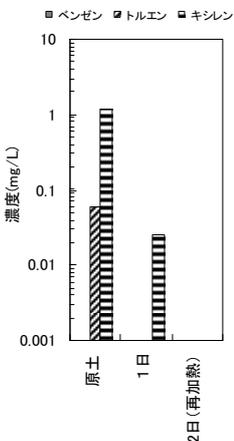


図 17 生石灰混合試験における BTX

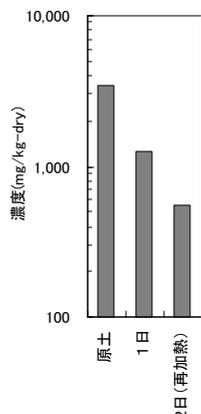


図 18 生石灰混合試験における TPH

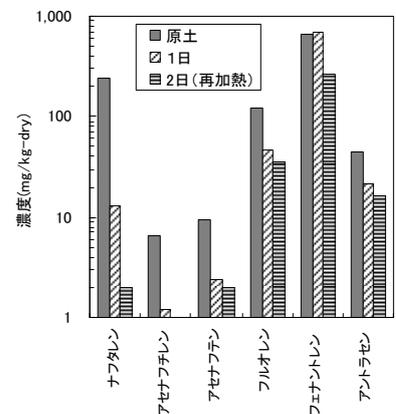
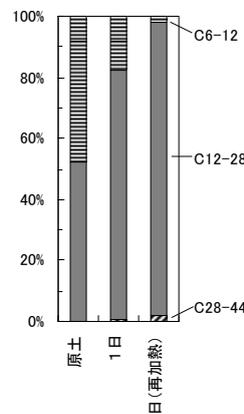


図 19 生石灰混合試験における PAH

表4 GCと検知管によるナフタレンの分析結果

試料 No.	ナフタレン		含有量 (mg/kg-dry)	含水率 (%)	油臭
	ガス(ppm)				
	GC	検知管			
①	1.1	4	3.3	28.1	4
②	42	94	86.5	18.8	4

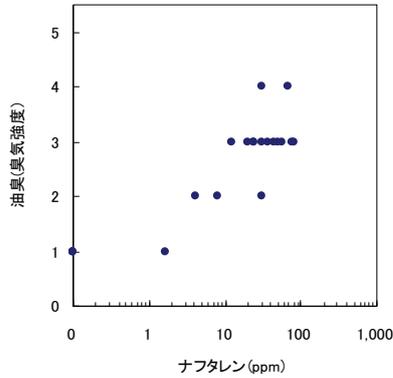


図20 ナフタレンガスと油臭の相関

表5 生石灰混合処理設備

設備名称	仕様
混合機	2軸/パドルミキサー 処理量: 135m ³ /h
テント 作業用	15m*25m*7m
養生用	5m*20m*5m
集塵機	300m ³ /min
活性炭吸着設備	容量10m ³
排水処理プラント	24m ³ /h



写真1 生石灰混合工程の概要

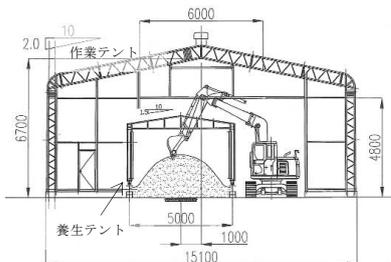


図21 土壌パイルの概要

さらに、油臭とナフタレンの関係を検討するために、ヘッドスペースガスをガスクロマトグラフィ(GC)と検知管で分析した結果(表4)、含有量の異なる2つの土壌の結果から検知管値とGC値がほぼ整合しており、検知管は実施工の際の測定手段として採用可能であると評価できた。

また、ヘッドスペースガスの検知管によるナフタレンガス濃度と油臭の関係を検討した結果(図20)、ある程度の相関性が確認できた。

4.3 実施工

4.3.1 施工方法

以上の室内試験結果からの処理条件と、場所や期間等の制約条件から表5、写真1、図21のような設備を採用し実施工を実施した。

処理は、掘削した土壌をテント内で生石灰と混合し、60m³程度の堆積土壌として24時間養生した後、低減効果を判定し、掘削場所に埋め戻す手順で実施した。掘削土の搬入時には消臭剤の散布を行い、さらに、養生期間中、テント内は、吸気運転を行うことで、場外への油臭の拡散防止に努めた。

4.3.2 対策目標と判定方法

現地での試験施工の結果から、油臭についての低減効果の評価は、吸気運転停止30分後に堆積土壌近傍で採取した1.5m高のガス(地上ガス)を対象とすることとした(表6)。

表6 生石灰混合処理の対策目標値と判定方法

項目	対象	方法	目標値	設定根拠
油臭	地上ガス	嗅覚(油汚染がイトライン)	油臭の程度: 2	悪臭防止法: 敷地境界での臭気強度2.5~3.5未満
		検知管(酢酸イソブチル用153U)	ナフタレン: 10ppm	ACGIHが勧告しているTLV-TWAの許容濃度
ベンゼン	土壌	溶出試験	0.01mg/L	土壌汚染対策法

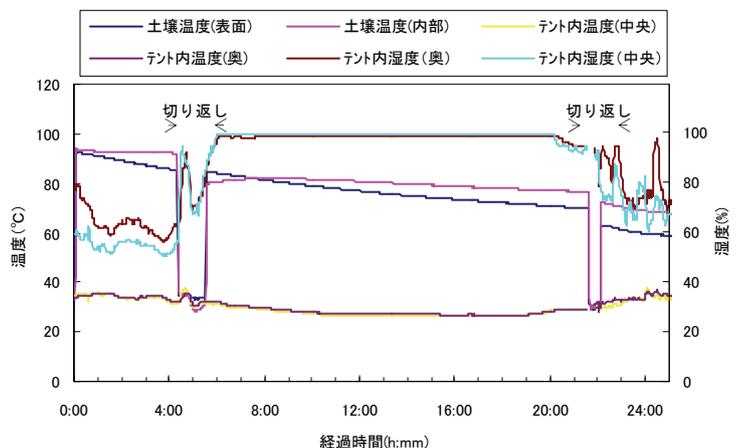


図22 生石灰混合処理工における温度と湿度

この理由として、堆積土壌中の油分の濃度分布には大きなばらつきがあり、サンプリングした少量の土壌のヘッドスペースガスを対象にした評価では過剰な対策が必要となる場合があることがあげられる。また、人間の主観による評価である油臭をより定量的な評価で補うために、短時間で実施可能な検知管による判定を同時に行うこととした。先に示した図 20 から、油臭 2 は、ナフタレンが概ね 10 ppm 以下のときに達成していることから、この油臭レベルが、米国産業衛生監督官会議 (ACGIH) が示す作業環境の許容濃度 (TLV-TWA) を満足するものであることも確認した。

前章の原位置フェントン処理では、油臭 1 を対策目標値としていたが、生石灰混合処理では、高濃度の汚染物質を含む土壌を対象としており、目標値と判定方法を実状に合わせた条件に変更した。

一方、ベンゼンについては、土壌の溶出試験値を、現地での検知管を用いた簡易法と分析機関による公定法を併用することで判定した。

4.3.3 結果と考察

実施工において、土壌は室内試験と比べて保温効果が高く、70℃以上の状態が 20 時間維持された (図 22)。この点については、室内試験の実施条件において、実施工を反映させるような改善が必要と思われる。養生期間中、切り返し (バックフォーによる土壌の攪拌) を 2 回行ったが、その際、土壌温度の損失は 5~10℃であった。また、テント内の湿度は、養生テントで覆った 4~20 時間後ではほぼ 100%であった。ちなみに、テント内の温度は処理期間中 20℃以上の状態であった。

代表的なひとつの堆積土壌から処理前後で 3 点ずつ土壌を採取し、油成分の分析を行った結果を、表 7、図 23~26 に示す。地上ガスでは、処理後には油臭で 2、ナフタレンでは 10 ppm 以下であった。このとき、土壌のヘッドスペースガスでは、油臭 3、ナフタレン 18 ppm であった (表 7)。なお、処理前よりも分析結果が高くなった原因としては、①土壌中の油汚染分布の不均一、②生石灰混合による改質効果に伴う土壌ガス発生量の変化が考えられる。②については、処理前の土壌の高含水率の影響を検討するため、無水硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) の混合による脱水処理を行ったうえでの分析を試みたが、ヘッドスペースガス濃度の増大は確認できなかった。処理前の油分の簡易評価法は、施工の合理化を図るうえで必要な今後の課題といえる。

また、含水率は、生石灰処理によって 27.4%から 22.3%に低下していたが、土壌温度は適切に維持されたものの、70℃の湯煎による室内試験の場合のような絶乾状態を再現することはできなかった。さらに、油膜の消失および重金属の溶出しないことについても確認した。

表 7 生石灰混合処理工の低減効果

項目	処理前	処理後
ナフタレン	-	7
地上ガス	-	2
油臭	-	2
ナフタレン	15	18
ヘッドスペースガス	1	3
油臭	1	3
含水率(%)	27.4	22.3

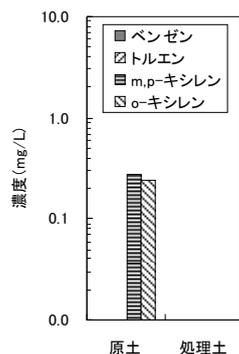


図 23 生石灰混合処理工の BTX (溶出)

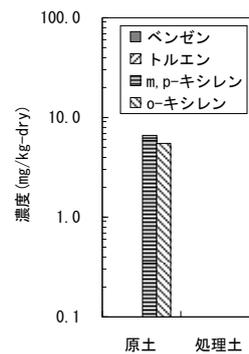


図 24 生石灰混合処理工の BTX (含有)

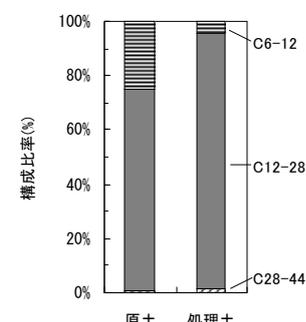
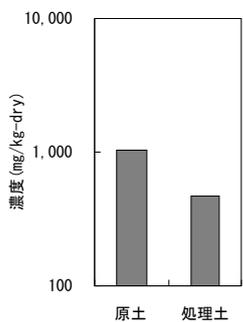


図 25 生石灰混合処理工の TPH

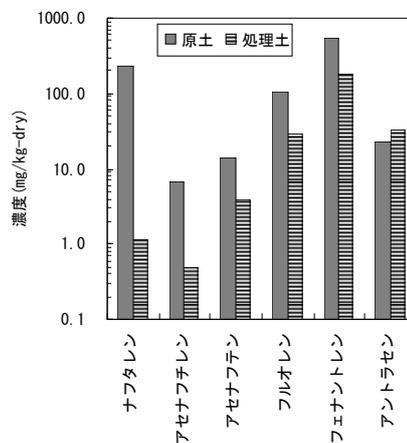


図 26 生石灰混合処理工の PAH

BTXの溶出量および含有量、あるいはTPHのC₆₋₁₂は、24時間の処理で効果的に除去された(図23、24、25)。PAHについては、ナフタレン、アセナフチレンで顕著な低減が認められ、特にナフタレンでは、処理前には100 mg/kg以上含まれていたが、室内試験同様の1/100に低減されたことが判った(図26)。これらの分析結果から、この処理設備には、対策目標値を達成する能力が備わっているといえる。

5. まとめ

ナフタレン等を多く含む重質油汚染土壌に対し実施したフェントン処理から得た知見を以下のようにまとめることができる。

- ① 室内カラム試験では、TPHで500 mg/kg以下を対象とした場合に、油臭、BTXについて低減効果が顕著であった。
- ② 実施工においても、油臭2の汚染土壌に対しては油臭1以下に低減した。ベンゼンが検出された範囲についても、処理によって環境基準の土壌溶出値0.01 mg/L未満に低減した。
- ③ H₂O₂を1 PV供給した場合、ナフタレンとフェナントレンとしての油臭負荷量が10 Torr・ppm⁻¹・mg・kg⁻¹を適用範囲とすることで、油臭を1まで軽減させることができる。

また、生石灰混合処理による油臭低減対策工から得た知見を以下のようにまとめることができる。

- ④ ナフタレンを多く含む油汚染土壌には、生石灰を混合したうえで70℃を11時間以上維持させることで、油臭を1まで低減させることができた。
- ⑤ このとき、油臭の4から1への変化に伴い、ナフタレンガスは100 ppm以上の状態から検知管の検出下限値(1 ppm)未満となった。
- ⑥ 実施工では、生石灰を10～12.5% (乾土ベース重量比)で混合し、70℃以上の保温養生環境下にて24時間、堆積土壌状で処理させることで、地上ガスとしての油臭を2、ナフタレンガスを10 ppm以下まで低減することができた。また、ナフタレンの含有量では、処理前の

100 mg/kg以上の水準からその1/100に低減された。このとき、BTXの定量下限値未満までの低減、油膜の消失を合わせて確認した。

参考文献

- 1) 大沼敏、森嶋章、倍賞勲、川脇篤、矢部誠一：フェントン法を併用した盛土地盤の重油汚染対策工事、土壤環境センター技術ニュース、No.12、pp.21-24、2006
- 2) Kyoungphile、Nam、Wilson、Rodriguez、Jerome、J. Kukor：Enhanced Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Biodegradation Combined with a Modified Fenton Reaction、Chemosphere、Vol.45、pp.11-20、2001
- 3) 李炳大、細見正明：高濃度アントラセン汚染土壌のフェントン処理：反応生成物とその生分解性、環境化学、Vol.9、No.2、pp.321-328、1999
- 4) 李炳大、中井智司、細見正明：洗浄および化学的処理による多環芳香族炭化水素汚染土壌の浄化、用水と廃水、Vol.43、No.7、pp.34-39、2001
- 5) 大澤武彦、中間哲史、杉田和俊：含油土壌のフェントン浄化における石油系炭化水素類の分解難易性、第13回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究会講演集、pp.733-737、2007
- 6) Massachusetts Department of Environmental Protection：BACKGROUND DOCUMENTATION FOR THE DEVELOPMENT OF THE MCP NUMERICAL STANDARDS、
<http://www.mass.gov/dep/service/compliance/riskasmt.htm>、1994
- 7) 青木一男、磯谷修二、日置和昭、吉田勝久、深江邦弘：生石灰攪拌混合による揮発性有機塩素化合物汚染地盤の修復効果に関する研究、第5回環境地盤工学シンポジウム発表論文集、pp.145-150、2003
- 8) 高岸健、奥田清明、菅沼優巳、鶴岡逸郎、近藤嘉宏：油汚染対策時におけるポータブル型ニオイセンサによる油臭の管理、第15回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究会講演集、pp.710-714、2009
- 9) V.Schifano、C.MacLeod、N.Hadlow、R.Dudney：Evaluation of quicklime mixing for the remediation of petroleum contaminated soils、Journal of Hazardous Materials、Vol.141、pp.395-409、2007