

VII-69

石油汚染土壌のバイオレメディエーションにおける栄養塩添加の影響と分解特性

大成建設技術本部 正会員 谷口 敦 正会員 藪田 英俊
同 技術研究所 正会員 帆秋 利洋 正会員 大場 美保

1. はじめに

石油汚染土壌のバイオレメディエーション（微生物による環境修復）において、土壌の環境条件を整え、元来棲息する土壌微生物を活性化させ炭化水素分解速度を向上させるための手段として、無機栄養塩（主に窒素，リン）の投与が効果的であることが知られているが、効率的な添加方法及び添加濃度についての検討例は少ない。

我々は、ある重油汚染土壌を浄化修復することを目的としたパイロット実験を行っており、今回は、カラム実験により行った栄養塩添加の影響及び分解特性の検討結果について報告する。

2. 実験方法

当該土壌は、おもに重油留分を含有する砂質土壌で、全炭化水素濃度（THC）約50,000mg/kg乾土、自然含水比9.4%、水素イオン濃度（pH）7.9である。カラム実験に供した土壌試料は、5mmふるいを通過させ、小石、雑物等を取り除いた後、充分にかき混ぜた。次に、試料を分割し表-1に示す条件に従って、No.1には蒸留水を、No.2, 3には栄養塩（ NH_4NO_3 , K_2HPO_4 , KH_2PO_4 ）を所定量溶解した水溶液を、No.4には粒状化成肥料を混合後蒸留水を、それぞれ同量の水分量（乾土重量の2%弱）にて混和した。混和後の試料は、図-1の円筒型アクリル製カラム（内径 ϕ 165mm $\times$ h490mm）に所定の密度となるよう層状に充填し、連続通気を行った。

通気期間中、適宜、カラム側壁のサンプリング口より試料を採取し、THC、石油成分、栄養塩濃度の各分析を行った。THCは四塩化炭素抽出液を赤外線分光光度計（IR）により定量した。石油成分のうちアルカン類はガスクロマトグラフィー（GC-FID）により、四塩化炭素抽出液を窒素ガス噴射により濃縮した後分析した。飽和分、芳香族分はクロロホルム抽出後同溶媒を揮発させ、その残存成分をイヤトロスキャンにより分析した。栄養塩濃度は水溶液について硝酸、亜硝酸（イオンクロマトグラフ法）、アンモニウム（インドフェノール青吸光度法）、リン酸（モリブデン酸青吸光度法）の各イオン濃度を定量した。また、図-1に示す要領で、カラム出口側の空気をガスサンプリングバッグに採取後 O_2 - CO_2 濃度計で測定することにより、酸素消費量、二酸化炭素発生量を求めた。

3. 実験結果及び考察

図-2に各条件ごとのTHC及び累積酸素消費量（Cum. O_2 ）、累積二酸化炭素発生量（Cum. CO_2 ）の経時変化を示す。Cum. O_2 、Cum. CO_2 が最も大きく、THCの除去効果が最も高かったのがNo.2の系であり、次いでNo.3、No.4の順となった。何れも栄養塩を添加しなかったNo.1の系と比較して、明らかに栄養塩の添加効果によって土着微生物

表-1 実験条件

実験 No.	混和物	添加栄養塩濃度 (mg/kg-乾土)		含水比 (%)	乾燥密度 (g/cm ³)
		窒素 N	リン P		
No.1	水（蒸留水）	0	0	11.4	1.56
No.2	栄養塩水溶液 NH_4NO_3 K_2HPO_4 KH_2PO_4	500	100	11.4	1.55
No.3		1000	200	11.9	1.54
No.4	化成肥料＋水	1450	150	11.7	1.54

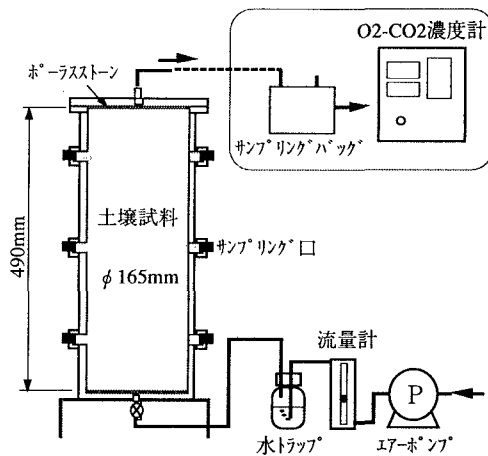


図-1 実験装置

物が活性化し石油系炭化水素の生物的分解が進行することが確認された。また、水溶液態で栄養塩を添加したNo.2,3の系と、粒状化成肥料を添加したNo.4の系との比較では前者の方がよりTHCの除去効果が高く、栄養塩の添加方法によってもバイオレメディエーションの効果や分解速度に影響を与えることが確認された。さらに、栄養塩の添加濃度の異なるNo.2とNo.3の比較では、添加濃度の低い前者の方がTHC除去量及びCum.O₂、Cum.CO₂ともに大きく分解効果が高い結果となった。このことは過剰な栄養塩添加が土壤微生物の活性に負の影響を与えることを示している。表-3には試験開始後143日の各条件の試料について、水溶出液中の各イオン濃度を定量した結果（窒素濃度N-mg/kg乾土、リン濃度P-mg/kg乾土）を示す。No.2の系では水溶性の栄養塩はほぼ消費され、効率的に栄養塩が添加されたことを示している。一方、No.3及びNo.4ではかなりの残留栄養塩が検出された。

図-3にはNo.2の系におけるGC-FID分析結果の経時変化を示す。初期のクロマトグラムより、本土壌中油分の性状は低沸点成分が無く、高沸点成分が主体であることが確認できる。また、ガスクロマトグラムのピークは比較的早期（20日目）に著しく減少した。この現象は、図-2においてTHCが初期段階で著しく減少することと合致しており、GCに主ピークとして現れる飽和分を主体とした成分は比較的容易に分解されることが確認された。また、石油成分（飽和分、芳香族分）の分析においては、No.2通気開始後189日で飽和分が初期の約80%、芳香族分は約60%除去されていることが確認された。

4. おわりに

石油汚染土壤のバイオレメディエーションにおいて、無機栄養塩の投与は効果的であるが、その効果の大小は添加方法及び濃度に影響を受けることとなった。この添加濃度を微生物の細胞組成比等により決定すると過剰添加となることが多く、このような場合、土壤微生物の活性が増大せず、水域と接する場合には残留栄養塩が富栄養化の原因となり好ましくない。栄養塩の添加濃度は土壤（土壤微生物）に対する塩濃度を考慮した上で、最終的な残留栄養塩が最小限となるように効率的に設定されることが望まれる。

また、灯油、軽油など軽質油に比して、例えばC重油のような重質油は生物的分解が困難であり¹⁾、今回の実験においても、最大のTHC除去率は約50%であった、しかし、試験後の土壤は、臭気、油膜の発生が大きく改善されるなどバイオレメディエーションの効果は十分に発揮された。

5. 参考文献

1) 藪田、谷口、篠原（1995）第29回水環境学会講演集、p.291

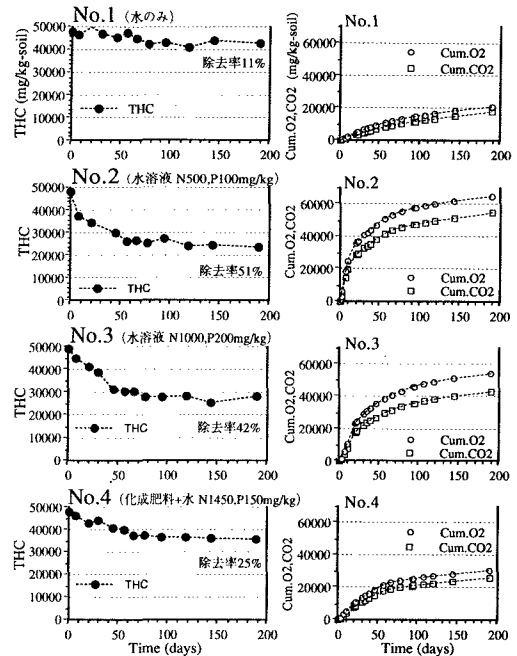


図-2 全炭化水素濃度(THC)及び累積酸素消費量、累積二酸化炭素発生量の経時変化

表-2 残留栄養塩濃度（通気開始後143日）

項目	No.	No.1	No.2	No.3	No.4	単位
硝酸イオン NO ₃ ⁻	<1	<1	278	524	N-mg/kg	
亜硝酸イオン NO ₂ ⁻	<1	<1	<1	<1	N-mg/kg	
アンモニウムイオン NH ₄ ⁺	<1	2	71	237	N-mg/kg	
リン酸イオン PO ₄ ⁻	<1	2	7	1	P-mg/kg	

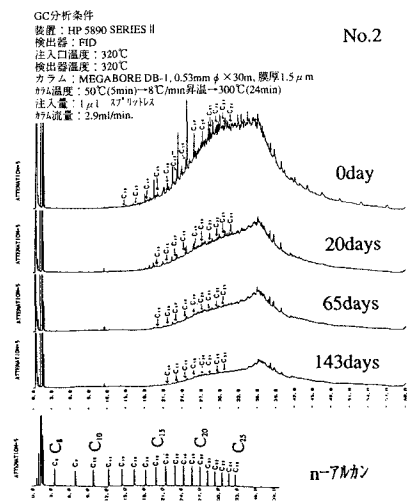


図-3 ガスクロマトグラムの経時変化（No.2の系）