

杉樹皮製油吸着材の微生物分解処理技術に関する研究

斉藤雅樹*・中原恵*・玉造公男*・小倉秀**・福士久人**・永水堅***

*材料科学部・**海上災害防止センター調査研究室・***ぶんご有機肥料㈱

Research and Development for Biodegradation Disposal of SBS (Sugi Bark Sorbent)

Masaki SAITO*, Megumi NAKAHARA*, Kimio TAMATSUKURI*

Suguru OGURA**, Hisato FUKUSHI**, Katashi NAGAMIZU***

*Material Science and Technology Division

Maritime Disaster Prevention Center, *Bungo Yuki Hiryo, Inc.

要旨

杉樹皮を原料とする油吸着材は、当センターでの基礎的研究をもとに、平成10年度より日本財団調査研究事業として海上災害防止センターと共同で実用化研究が行われ、油吸着材の実製品がぶんご有機肥料株式会社（大分県竹田市）によって製造・販売されている。この杉樹皮製油吸着材につき、さらなる環境負荷の低減を目指して微生物分解処理技術の研究開発を行ったところ、実用レベルにより近い36m³規模のフィールド実験において、当初1%であった油分濃度（C重油）が数十日経過後に1/5程度に減少したことを確認した。

1. はじめに

杉樹皮製油吸着材の開発研究は、平成9年度のナホトカ号事故を契機に着手された当センターでの基礎研究をベースに、海上災害防止センターの指導・共同研究のもと、平成10年度に日本財団調査研究事業として本格的に開始され、平成12年度に実用化に成功し、これまでに特許3件の出願などを経て製造・販売が開始された。油吸着材の実製品は、ぶんご有機肥料株式会社（大分県竹田市）によって製造され、「杉の油取り（すぎのゆとり）」の品名で全国的に販売されている。

杉樹皮製油吸着材の特徴は、廃棄物である杉の木の皮を原料とする100%天然素材の油吸着材という点であり、かつ従来品並みの吸油性能、価格を実現した点にある。その、製造、使用、処分という製品の生涯における環境負荷はいずれも石油原料製品に比較して小さいと考えられる。例えば、製造時に使用するエネルギーは、工程が自然乾燥・粗粉碎・縫製とシンプルで熱処理を伴わないために小さくて済む。使用時には、全量回収が原則の油吸着材を万一、回収し損ねた場合であっても吸着材自体が生分解性のため環境に与える影響は小さくて済む。処分時には、焼却の際のダイオキシン類発生は基準よりはるかに小さく（800℃焼却時で0.00049TEQ以下。基準は10TEQ以下）、また発生熱量も石油製品より小さくて済む。

一方、せっかく生分解性を持ちながら焼却処分では十分に特徴が活かされていないという声も多く、さらに環境負荷の小さい処分方法、すなわち微生物活動によって

油吸着材を吸着した油ごと分解処理する技術の開発が求められていた。

そこで、平成13年度までの日本財団調査研究事業をもとに、14年度に海上災害防止センター委託事業「杉樹皮製油吸着材の有効利用及び微生物分解処理技術に関する調査研究」（日本財団補助事業）が開始され、使用後の油吸着材と吸着した油とを、微生物活動によって分解処理する技術の開発が本格的に着手されるに至った。いわばこの一連の研究開発も第二段階へとステップを進めたことになる。この基礎的な調査研究により本着想の有効性と実用化可能性が確認された。

本年度は、「杉樹皮製油吸着材を製造する→海上油濁対応に使用する→使用後の杉樹皮製油吸着材を回収して微生物分解処理する→生成した堆肥を販売する（土壌に還元する）」という物質循環およびビジネスモデルの実現に向けた中途段階のフェーズとして、中規模フィールドにおける微生物分解処理実験を中心に、本着想に基づく研究開発を行った。

2. 微生物分解処理技術の中規模フィールド実験

2.1 誤差評価のための実験

微生物分解処理実験において重要となる残留油分測定において、サンプル採取時におけるバラつきと油分濃度計測データの精度（誤差）について、各面から検討を行った。

2.1.1 溶媒による油分抽出の実験

本研究で対象とするC重油を、パーク堆肥からどれだけの量を抽出できるかにつき、実験を行った。

(1) 溶媒への可溶分の比較

本調査研究で用いるC重油の、各種溶媒への可溶分の比較を行った。用いた溶媒は、四塩化炭素、クロロホルム、n-ヘキサンである。手順としては、C重油1gを各溶媒50mlに溶解後、ろ過し、80℃のホットプレートにて重量が平衡状態になるまで溶剤揮散させる(30~40分程度)。80℃の乾燥機に30分入れ、保冷した後に重量変化を測定した(JIS工場排水油水分試験法による)。結果をTable 1 に示す(測定・㈱住化分析センター)。

Table 1 溶媒によるC重油可溶分などの相違

溶媒名	蒸発分 (%)	可溶分 (%)	不可溶分 (%)
四塩化炭素	10	84	6
クロロホルム	10	81	9
n-ヘキサン	10	71	19

単にC重油に対する抽出能力の点では四塩化炭素やクロロホルムが優れるが、この二つは現在および今後も社会的に使用が歓迎されない状況にあることと、n-ヘキサンは各種公定法に用いられる一般的な溶媒であることから、可溶分そのものは他の溶媒より少ないもののn-ヘキサンを溶媒として用いることとした。

(2) パーク堆肥からの抽出量の検証

次に、実際の油分測定を行うサンプルである「パーク堆肥」から、n-ヘキサンにてC重油がどれだけ抽出されるかを検証した。サンプルをn-ヘキサンにてソックスレー抽出(4時間)を行い、脱水・ろ過後、80℃のホットプレートにて重量が平衡状態になるまで溶剤揮散させ、乾燥・保冷後に重量変化を測定した。

Table 2 各検体からのC重油回収可能量/率

検体名	添加回収率 (%)
C重油	8.1
	8.2
	8.1
パーク堆肥 (C重油添加)	7.7
	7.1
	7.8
(参考) 杉皮製油吸着材 (C重油添加)	7.5
	8.0
	6.9

Table 2 に示すとおり、パーク堆肥からのC重油回収率は平均で75.4%であった。また、C重油そのものの抽出率は平均で81.3%であった。この値は2.1.1(1)の実験のものとは異なるが、これはC重油そのものの違いであると考えられる。なお、2.1.1(1)の実験のC重油のみが別の種類であり、本実験(2)で使用したC重油は今後の調査研究全般で用いたものと同種である。

また、パーク堆肥そのものからも、0.03%ほどのn-ヘキサン可溶物が検出されることが判明したため、添加したC重油の影響を見る際には今後の油分測定値から差し引く必要がある。

2.1.2 サンプルング精度の検証

今回の調査研究における油分濃度の経時変化の測定は27地点でのサンプルングとする。この際のサンプルにおける油分濃度のバラツキを検証するため、実験を行った。

本実験の1/18スケールに相当する、約2 m³ (1t) のパーク堆肥のパイルから、27箇所のサンプルングを行った。パーク堆肥を計量しながら小さな山(約2? =約1tになるまで)を作った後、C重油を投入し(1%=10kg)、攪拌を行った(ショベルによる手作業)。目視により十分な攪拌が行われたと判断された段階(攪拌時間10分程度)で、上層、中層、下層においてそれぞれ9箇所、すなわち合計27箇所からサンプルングを行った。サンプルングは一箇所50g程度とした。

結果をFig. 1 に示す。

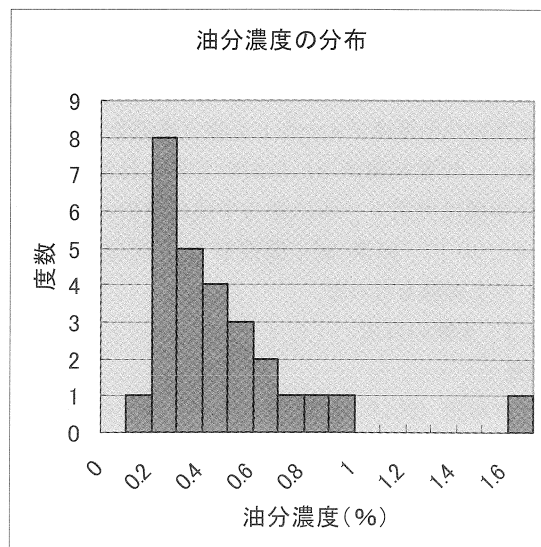


Fig. 1 各サンプルの油分濃度

理論上、1%であるはずの油分濃度は平均値で0.48%しか計測されなかった。これは、2.1.1(2)で検証した溶媒の抽出力の限界によるもの(1%→0.75%)に加え、サン

プリング作業に起因する要素による減少、すなわち油は塊になりやすく小さなサジですくい上げる際にはピックアップされにくいいため、油分の薄い部分をサンプリングする可能性が高いことなどが考えられる。これに、バーク堆肥そのものが含む溶媒可溶分(0.03%)による増加などの要因が総合され、この値の変化(0.75%→0.48%)が現れていると考えられる。

従って、この0.48という数字を「サンプリング補正係数」とし、今後の油分濃度の経時変化を調べる際には、分析値そのものに加え、分析値を0.48で除した推定値をあわせて検討することとする。もちろん、分解が進むか、あるいは攪拌の回数が増すことにより、塊状の油分がほぐされるなどして、上記のサンプリングによる誤差要因が変化することも十分考えられるため、このサンプリング補正係数0.48は絶対的な信頼のおけるものではなく、あくまで今回の実験のために仮に定めた補正係数と考えるのが妥当である。

2.2 油および杉樹皮製油吸着材の微生物分解処理実験

本研究が最終的に目指すものは、生分解性油吸着材の微生物分解処理技術およびシステムの確立である。その場合の実用モデルとして考えられる例は、油濁発生現場から運搬されてきた使用後の油吸着材を、「閉鎖された空間」において必要量の微生物、栄養源、および活動に適した環境を与えて、速やかに分解処理を行い、安全基準範囲内に達した残留物を環境(例えば土壌)に戻す、というものである。

この「閉鎖された空間」に、バーク堆肥製造工場における微生物活動ヤードをそのまま適用することがモデルとして考えられる。このモデルの可能性を検証するべく、昨年度実施の小規模フィールド実験(堆肥全量で約10m³、攪拌無し、知覚試験のみ)において得られた知見をもとに、今年度は実用レベルに至る中途段階のいわば「中規模フィールド(同36 m³、攪拌有り、油分濃度測定有り)」にて実験を行った。

2.2.1 実験の方法

(1) 概要

バーク堆肥(約1年発酵段階のもの)中に吸油後の油吸着材を埋め込み、円錐形パイル状に被覆した後、定期的に攪拌(切り返し)を行い、油分濃度の変化を調査した。

用いた油はC重油180kgで、製品版の「杉の油取り」マット(45cm x 45cm)に、1枚あたり1kgを吸着させたものを合計180枚用いた。バーク堆肥はホイールローダのバケットで容積を計量した約36 m³ほどを用いた。嵩比重が約0.5であることから約18tであると推定される。パイルの形状はやや膨らんだ円錐状で、上面φ2m、底面φ5m、高さ3.5m程度となった。当初の油分濃度は1%と推定される。

攪拌はパワーショベルなどの重機を用い、バーク堆肥パイルの上側からすくい取ったものを隣接するサイトに順次移動させる方法で行った。頻度は約2週間に1回であり、この際に油分測定のためのサンプリングも同時に行った。

(2) 吸着マット投入の方法

以下の手順に従って、吸着マットをバーク堆肥パイルに埋め込んだ。

- ①大型容器(ドラム缶)を計量する
- ②大型容器に吸着マットを入れる
- ③大型容器に計量したC重油を注ぎ、吸着マットに吸着させる(Fig. 2)
- ④吸油後の吸着マットを大型容器から取り出し各パイル断面に規定枚数並べる(Fig. 3)
- ⑤大型容器の減量分を計量する
- ⑥パイル断面に吸着マットを並べ終わるとバーク堆肥で規定の間隔(高さ)だけ被覆し、順次上のパイル断面に移り、同様の作業を行う(Fig. 4)
- ⑦結果的に規定枚数で規定油量がほぼ全て吸着されるように途中で微調整する。

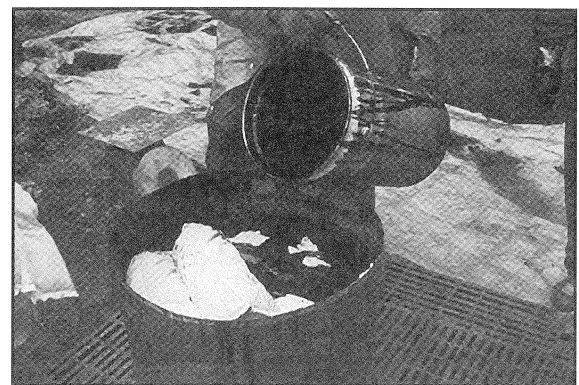


Fig. 2 C重油を吸着マットに吸わせる様子

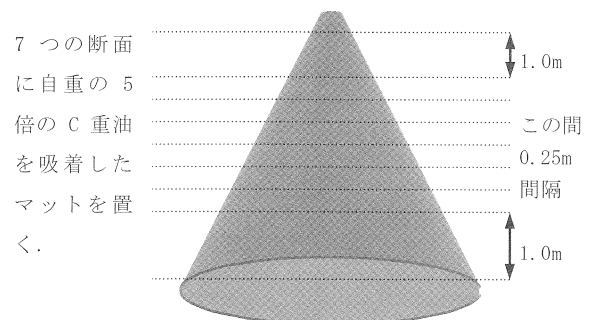


Fig. 3 バーク堆肥断面への吸着マット設置の概念図

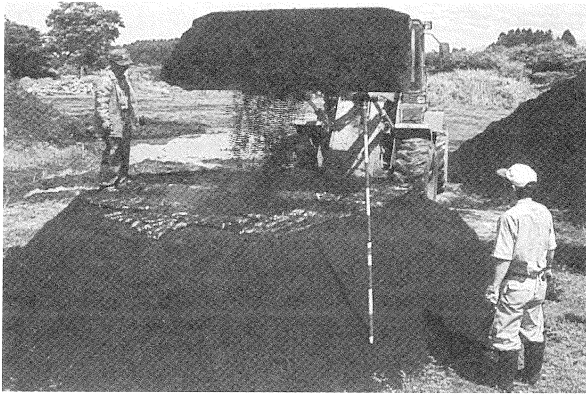


Fig. 4 パイル断面に並べた吸着マツトを被覆する様子

(3) 攪拌およびサンプリング

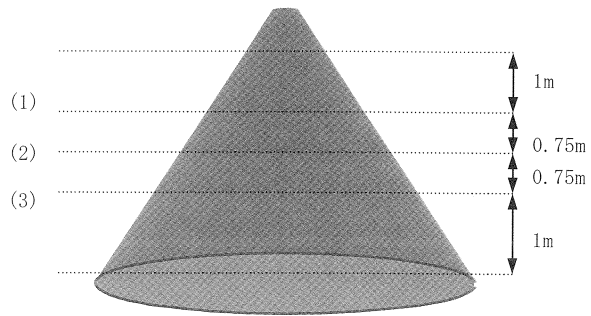
バーク堆肥は通常、好気発酵に要する酸素供給のために定期的に攪拌（切り返し）を行う必要がある。攪拌はパワーショベルなどの重機を用い、バーク堆肥パイルの上側からすくい取ったものを隣接するサイトに順次移動させる方法で行った（Fig. 5）。頻度は約2週間に1回であり、この際に油分測定のためのサンプリングも同時に行った（Fig. 6, 7）。



Fig. 5 パイルの攪拌の様子



Fig. 6 バーク堆肥パイルからのサンプリングの様子



(1)～(3)の各断面につき、①～⑨の各点でサンプリングを行う。

上から重機でバーク堆肥を取り除き、(1), (2), (3)の順でサンプリングを行う。サンプリングは一箇所 5g 程度とする。①～⑨は採取後によく混合し、各 50g ずつ取りだし、(1)～(3)の 3 検体とする。

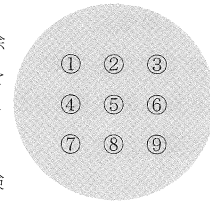


Fig. 7 バーク堆肥パイルからのサンプリング概念図

(4) 測定項目

測定項目は以下のとおりとした。

①油分濃度

(ア)攪拌時に必ず計測（2週間に1回程度）

(イ)曲線がほぼフラットになる期間（4～6ヶ月程度）

にわたり計測

②目視観察（油の臭気、手指への油分付着など）

③温度（週1回程度）

なお、油分の測定は 2.1 で述べたように n-ヘキサン抽出重量法によった。測定作業は㈱住化分析センターに委託した。測定値からバーク堆肥そのものが含む溶媒可溶分（0.03）を減じ、バーク堆肥からの C 重油回収率（0.75）で除することにより、サンプルに含まれる油分濃度を推定した。

また、本方式のサンプリング作業に起因すると思われる測定値が低く出る現象を補正するため、バーク堆肥からの C 重油回収率（0.75）のかわりに 2.1 で述べたサンプリング補正係数（0.48）で除したものを併せて算出することとした。

温度の測定は、4 箇所の測定点におけるパイル表面から 70cm の深さ地点にて行った。

2.2.2 実験の結果

(1) 油分濃度および目視観察など

油分濃度の変化を Fig. 8, 9 に表す。

実験開始時（0 DAY）における油分濃度の理論値は、1%である。この時点では、吸着マツトは原形を保っており、油は其中に含まれているので、パイル内の油分濃度は均一になりようがない。従って、測定も不可能である。

1回目のサンプリングは最初の攪拌が行われた開始後2週間時点に行った。既に吸着マットの原形は留めておらず、これまでの実験同様、マット内に含まれるパラライトの存在により、原位置が判明する状況であった。攪拌時における油の臭気は、本来のC重油の臭気から若干変質した感じを受けるものの、いまだ明確に油の臭気であると判別可能な程度に感じられた。手指への油の付着は感じられなかったが、ところどころにC重油を核とすると思われる直径1~2cm程度のボールの存在が観察された。

油の臭気については2ヶ月後程度まで、明確な臭気を伴っていたものの、徐々に有機物的な臭気に変質し、それと知らぬ人間には油の臭気かどうか判別がつかない状態に変化した。

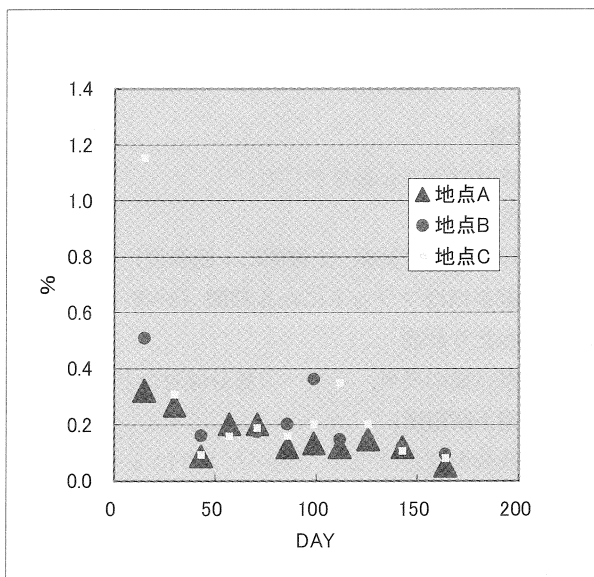


Fig. 8 油分濃度の変化

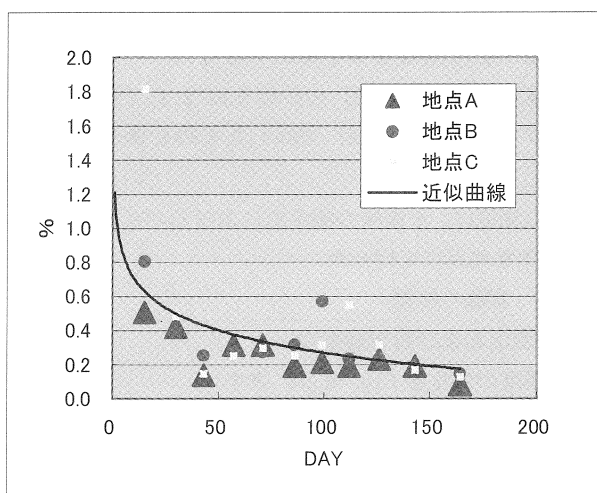


Fig. 9 油分濃度の変化 (サンプリング補正済)

C重油を核としたボールと思われるものは、徐々に目立たなくなり、4ヶ月時点ではほぼ観察されなくなった。

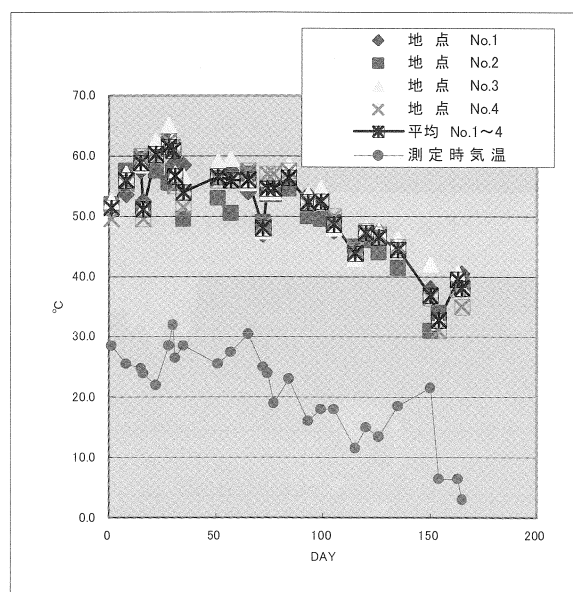
なお、興味深いことに、この本実験用パイルに隣接する誤差評価実験用の小型パイルにカブトムシが産卵をした模様で、秋~冬にかけて幼虫が数十匹ほど生育している様子が観察された (Fig. 10)



Fig. 10 バーク堆肥小型パイルで育つカブトムシの幼虫

(2) 温度変化

バーク堆肥パイル内の温度変化を Fig. 11 に示す。実験当初は、バーク堆肥の活性な状態とされる60℃前後を保っていたが、徐々に温度が低下する傾向が見られた。開始後100日経過時点からはほぼ50℃以下を推移し、140日経過時点以降は40℃を下回る状態が現れた。



温度が低下する原因は、微生物活動の低下、外気温の低下などが考えられる。

また、切り返し直後は温度が一旦低下し、その後上昇

する傾向があるが、好気発酵が酸素供給により活発化することを示していると考えられる。

(3)まとめ

油分濃度は減少傾向にあるが、このデータの解釈はさまざまに行うことが出来る。例えば、開始後40日時点と160日時点でさほど変化がない、という結果が出ており、この間の推移は漸減傾向とも、変化なしとも、或いは山形になっていると解釈できないこともない。従って、この結果のみから判断することは困難であるが、昨年度までの傾向とあわせ見ると、開始後数十日程度で本来の油分濃度の1/5以下にまで低下している、と考えるのが妥当であろう。厳しい見方をしたとしても、当初濃度の1/2～1/3程度にまで低下していると考えて良いと思われる。この点については数人の専門家にも意見を請うたが、概ね同様の意見であった。

一方で、数十日経過時点から先は目に見えた変化が現れていない、というのも今回ほぼ明らかになった傾向である。これについては、大きく二つの解釈が可能である。

- (A) 微生物活動が低下したために油分分解が進展しなくなった（パイル内温度の低下がそれを裏付けている）
- (B) C重油のうち、バーク堆肥に生息する微生物では分解困難な成分が残留した

この点については、今後、新たな実験を行い、結論を導く予定である。

土壤汚染対策法が平成15年2月に施行され、数年のうちに現在規定のない油分についても、土壤汚染基準が定められると予測されている。その数字は1000ppm(0.1%)になるという説があるが、この濃度は「油分が残っていない土壤(肥料)」という社会的なコンセンサスが得られる目安になると考えられる。この基準に照らし合わせて今回の実験結果を見るに、油分濃度をもう一段階低下させたいという思いに駆られるのが正直なところである。この方法としては、例えば、攪拌頻度や開始時濃度設定の見直し、技術の複合化などが考えられる。現在の手法とあわせて、今後これらのアイデアを順次試みていく予定である。

3. おわりに

本研究により得られた知見は以下のとおりである。

- ・C重油は、微生物分解処理開始後数十日程度で本来の油分濃度の1/5以下程度にまで低下していると考えられる。
- ・開始後数十日目以降は、漸減傾向にあるものの油分濃度に大きな変化はない。
- ・C重油は、微生物分解処理開始後2ヶ月程度で攪拌時の油の臭気は明確さを失い、徐々に有機物臭へと

変質する。

- ・微生物分解処理開始直後は、バーク堆肥の活性な状態とされる60℃前後を保っていたが、徐々に温度が低下し、開始後140日頃まで40～50℃前後を推移するようになる。

いくつか課題があげられるものの、実現すると生分解性の油吸着材の特徴を活かした更なる環境負荷低減技術となるため、今後も本技術の早期の実用化を目指したい。

謝 辞

本研究に多大なる支援を頂いた日本財団に心より御礼申し上げます。また、貴重な助言を頂いた東京大学・山口一教授、九州大学・近藤隆一郎教授、広島大学・長沼毅助教授、資材を提供頂いた九州石油㈱に御礼申し上げます。