

流出油回収処理材の微生物分解処理技術実用化に関する研究

齊藤雅樹*・玉造公男*・小倉秀**・木本弘之**・永水堅***

*材料科学部・**(独)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 Utilization and Biodegradation Disposal of SBS (Sugi Bark Sorbent)

Masaki SAITO*, Kimio TAMATSUKURT*

Suguru OGURA**, Hiroyuki KIMOTO**, Katashi NAGAMIZU***

*Material Science and Technology Division

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

要 旨

海上油濁資機材である油吸着材を、杉樹皮を原料として実現する着想は、当センターでの研究を基礎に平成10年度以降、日本財団などの支援により(独)海上災害防止センターと共同で実用化研究が行われ、その成果をもとに、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。使用後処分時における環境負荷の低減を目指し、微生物分解処理技術の研究開発に平成13年度に着手した。本研究ではC重油を吸着させた杉樹皮製油吸着材の微生物分解実験により、実験開始時の油分濃度 $39,000 \pm 4,300$ ppmは約150日に $6,000 \sim 8,000$ ppm程度となった。また、同様の実験を臨海サイトで行ったところ、実験開始時の油分濃度 $19,000 \pm 2,000$ ppmは約138日後に $6,700 \pm 4,600$ ppm程度となった。

1. はじめに

杉樹皮を原料とする油吸着材は、平成9年に発生した我が国最大の油濁であるナホトカ号事故直後に開始した当センターでの基礎的な研究を基に、(独)海上災害防止センターと共同で、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、特許出願などを経て平成12年度に実用化し、製造が開始された。現在、ぶんご有機肥料株式会社(大分県竹田市)をメーカーとして「杉の油取り(すぎのゆとり)」の品名で全国に普及しつつある。

杉樹皮製油吸着材の特徴は、全国第2位の生産量を誇る大分県の杉の樹皮部分を原料に用いる点であり、従来の石油原料製品並みの吸油性能、価格を実現した点にある。杉樹皮製油吸着材の生分解性である特徴を活かし、現状の焼却処分よりさらに環境負荷の小さい処分方法、すなわち微生物によって油と油吸着材とを分解処理する技術が開発の目標となっている。

これまで、平成13年度までの日本財団調査研究事業、平成14～16年度の(独)海上災害防止センター委託事業を行い、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に着手した。

これまで一連の事業で実施している調査研究における最終的な目標は、生分解性を持つ杉樹皮製油吸着材の微生物分解処理技術・システムの確立である。すなわち、

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。一連の調査研究においては、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を実用モデルとして捉え、昨年度まで実験を重ねてきたところである。

今年度は、本システムの実用化において必要となる産業廃棄物処理認可に向けたデータ取得を見据え、昨年度に実施した 100 m^3 の実用規模分解パイルでの微生物による油分解実験($8,600$ ppm-dry, $6,000$ ppm-wet)をもとに、同規模における比較的高濃度($39,000$ ppm-dry, $15,000$ ppm-wet)の油分解実験を行い、再現性の確認と微生物分解の条件について検討した。

2. 微生物分解処理技術の実用フィールド実験

2.1 誤差評価

2.1.1 各測定値の誤差評価

各測定値における誤差評価を行った。

バーク堆肥の水分率は実験により $61 \pm 3\%$ (相対誤差5%)とした。採取したバーク堆肥を 105°C の乾燥機に入れて絶対乾燥状態とし乾燥重量を測定して当初の水分量

を推算し、水分量／当初重量により算出した。

バーク堆肥の嵩比重は実験により $0.46 \pm 0.03 \text{g/cm}^3$ （相対誤差6%）とした。採取したバーク堆肥を2L容器に入れ重量を測定し、算出した。

ホイールローダのバケット容積は、バケット形状から、 $2 \pm 0.2 \text{ m}^3$ （相対誤差=10%）とした。数値はメーカーカタログによる。

C重油および吸着マット浸漬用の大型容器の計量は十分精度の高い機材を用いたため、誤差は無視できるものとした。また、サンプリングに起因する誤差については実験により相対誤差68%とした。

2.1.2 油分濃度の誤差評価

これまで述べた各誤差要因を総合する。独立な複数要因が重なるときは誤差を二乗和で算出している。

初期にC重油を投入したことにより付加された油分は、ホイールローダのバケット（相対誤差=10%）での作業回数（ 100 m^3 の場合50回）により求めたバーク堆肥パイル容積、バーク堆肥の嵩比重（相対誤差=6%）、投入C重油の重量（相対誤差=0）から求めているため、相対誤差=12%と考えられる。

また、実験期間における油分測定にはn-ヘキサン抽出重量法を用いるが、バーク堆肥そのものが含んでいるn-ヘキサン可溶物も同時に「油分」として検出されるため、C重油投入前のバーク堆肥についても「油分濃度」を測定しておく必要がある（これをバックグラウンドと呼ぶ）。今回の測定値は、 $3,500 \text{ppm-dry}$ 、 $1,200 \text{ppm-wet}$ （相対誤差21%）と、これまでより高い数値を示した。

以上より、実験開始段階すなわち初期の油分濃度は、投入C重油によるものとバックグラウンドを合計した値と考えることが出来るが、この相対誤差は二乗和平均により、11%と算出される。

各測定時点における推定油分濃度は、n-ヘキサン抽出重量法により得られた実測値から、バーク堆肥からのC重油回収率76%（相対誤差=4%）で除し、水分率（相対誤差5%）からdry換算することによって求めるため、相対誤差=6%と考えられる。また、サンプリングにおける誤差を算入すると、各測定時点における推定油分濃度は相対誤差=68%となる。また、バーク堆肥自身の持つ溶媒溶出分（ $3,500 \pm 800 \text{ppm-dry}$ ）も誤差を考慮し、グラフ上で帯表示とした。油分濃度の低い測定値では影響が大きいため、結果の評価において注意が必要である。

2.2 実験の方法（実験1）

バーク堆肥原料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。実験のフィールドは、ぶんご有機肥料㈱（大分県竹田市）内に設けた。

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。

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。

- ・大型容器（ドラム缶）を計量する
- ・大型容器（ドラム缶）に吸着マットを入れる
- ・大型容器（ドラム缶）に計量したC重油を注ぎ、吸着マットに吸着させる
- ・吸油後の吸着マットを大型容器（ドラム缶）から取り出し各パイル断面に規定枚数並べる（Fig. 1）
- ・大型容器（ドラム缶）の減量分を計量する
- ・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

用いた油はC重油700kgで、製品版の「杉の油取り」マット型（ $45 \text{cm} \times 45 \text{cm}$ ）合計800枚に吸着させて実験に供した。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 100 m^3 （相対誤差=10%）ほどを用いた。嵩比重が約0.46（相対誤差=6%）であることから約 $46 \pm 5 \text{t}$ （ $18 \pm 2 \text{t-dry}$ に相当）であると推定される。パイルの形状はやや膨らんだ円錐台状で、上面 $\phi 4 \text{m}$ 、底面 $\phi 8 \text{m}$ 、高さ3.5m程度となった。バーク堆肥原料は発酵開始から数ヶ月経過した微生物活動の活発なものと、昨年度までの油分分解実験に供した分解残留物を混合したものを実験に使用した（油分濃度 $3,500 \text{ppm}$ 、相対誤差21%）。パイル全体の実験開始時の油分濃度の平均値は約 $39,000 \pm 4,300 \text{ppm}$ と推定される。

なお、特に指定のない場合、油分濃度はdryで表記している。



Fig. 1 吸着マットを並べる様子（実験1）

バーク堆肥は製造工程において、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）を行っている。活発な微生物活動に資するため、本実験においても約2～4週間に1回の頻度で攪拌を行った。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。なお、バーク堆肥と埋め込まれた吸着マットは同様に扱って攪拌した。また、攪拌の際に油分測定のためのサンプリングも同時に行った。

測定項目は以下のとおりとした。

- ①油分濃度（n-ヘキサン抽出重量法）：
2週間に1回程度（攪拌時毎）、油分濃度がほぼ一定になる時期まで計測
- ②油種の調査（ガスクロマトグラフィー定性分析）：
8週間に1回程度
- ③目視観察など（油の臭気、手指への油分付着など）
- ④パイル内の温度（週1回程度）

油分、油種の測定ともn-ヘキサンによるソックスレー抽出を用いた。①および②の分析作業は隼住化分析センターに、④はぶんご有機肥料㈱が行った。①の油分濃度については先に述べた誤差評価に照らした数値で検討した。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。

2.3 実験の方法（実験2）

海岸近くの遊休地を借り受けて実験場所とし、分解に資するバーク堆肥を臨海部まで運び、吸着マットに吸わせたC重油を投入して油分解を試みることにした。

バーク堆肥原料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。実験のフィールドとして、大分港遊休地（大分市）の一部を借り受け使用した。なお、吸着マットのバーク堆肥パイルへの埋め込み、攪拌、サンプリングなどの手順や測定項目については実験1と同様であるため、詳細は省略する。

用いた油はC重油300kgで、製品版の「杉の油取り」マット型（45cm x 45cm）合計300枚に吸着させて実験に供した。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100 m³（相対誤差=10%）ほどを用いた。嵩比重が約0.46（相対誤差=6%）であることから約46±5t（18±2t-dryに相当）であると推定される。パイルの形状はやや膨らんだ円錐台状で、上面φ4m、底面φ8m、高さ3.5m程度となった。バーク堆肥原料は発酵開始から数ヶ月経過した微生物活動の活発なものと、昨年度までの油分分解実験に供した分解残留物を混合したものを実験に使用した（油分濃度3,500ppm、相対誤差21%）。パイル全体の実験開始時の油分濃度の平均値は約19,000±

2,000ppmと推定される。

なお、実験開始後は周辺へのバーク堆肥が飛散しないようネットを掛け、浸出水などが流出しないようブルーシートを敷き、地面より高さ10cm程度の囲いで包囲した（Fig. 2）。



Fig. 2 実験開始後のパイルの様子（実験2）

2.4 実験の結果（実験1）

2.4.1 油分濃度

実験開始時（0日、油投入直後）における計算上の油分濃度は、約39,000±4,300ppmである。この時点では、油は原形を保つ吸着マットの中に含まれており、パイル内の油分濃度が均一にならないため測定をしていない。

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ほとんど留めておらず、マット内に含まれるパーライトの存在により、原位置が判明する状況であった。が、今回の実験はマット枚数が800枚と多量のため、一部で十分にバーク堆肥に被覆されていないものがあり、それについてはこの時点でマット形状を留めているものも散見された。

この後、約2～4週間ごとに行う攪拌時にサンプルを採取し、それぞれの油分濃度を測定した。油分濃度の変化をFig. 3（同68%）に示す。1回目の測定では初期の計算値より高い油分濃度値が測定されているが、油分の減少傾向をエラーバーの範囲内で読み取ることができ、サンプリング要因によるバラつきと解釈することが可能である。一方、150日以降については概ね値のバラつきが小さくなっている。原因として、微生物分解が進んで油塊が小さくなることや攪拌回数が増えてパイル内の油分濃度がより均一になることなどが考えられる。

開始直後の各地点における油分濃度の最良推定値はバラつきが大きいものの、徐々に減少し、50日付近で10,000～20,000ppmを中心とする範囲に移行する。その後は主に同範囲を推移しながら漸減し、150日付近で6,000～8,000ppm程度となることがわかる。

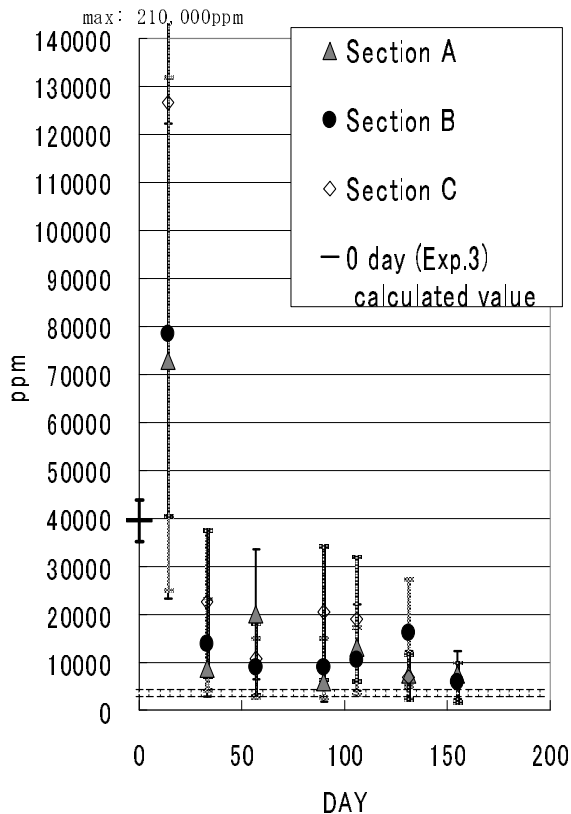


Fig. 3 油分濃度の変化 (実験1, 相対誤差68%)

2.4.2 油種の調査

投入したC重油が微生物分解によりどのように変化するかを, ガスクロマトグラフィー(GC)による定性分析により調査した.

Fig. 4 に今回実験に使用したC重油のクロマトグラムを示す. 規則性のあるシャープなピークは直鎖の炭化水素とみられる.

以下, バーク堆肥パイルの残留油分の定性分析結果を示す. Fig. 5 に131日経過時点における残留油分のクロマトグラムをそれぞれ示す. また, 油を投入する前のバーク堆肥そのもののクロマトグラムをFig. 6 に示す.

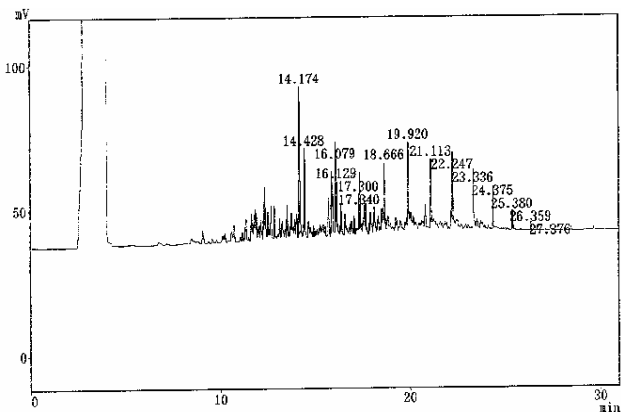


Fig. 4 投入C重油のクロマトグラム

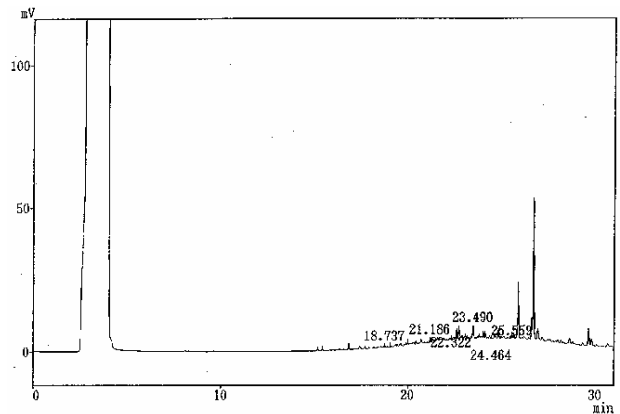


Fig. 5 131日経過時点のクロマトグラム (バーク堆肥パイルの油分)

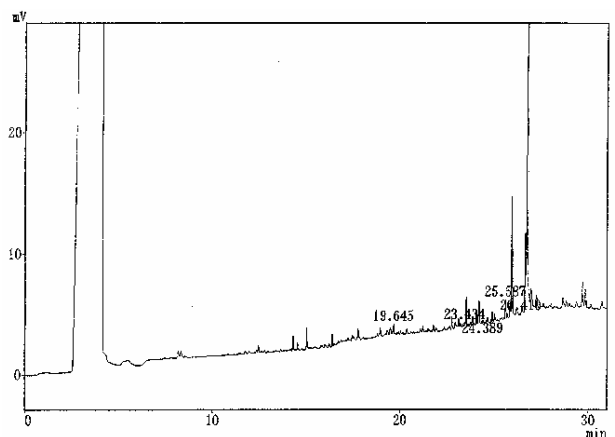


Fig. 6 油投入前バーク堆肥パイル抽出分のクロマトグラム

Fig. 5 の油分解が進行している過程のクロマトグラムを見ると, 投入したC重油そのもの (Fig. 4) のピーク分布と比して, 低分子側の成分を中心にピーク強度は減少していることが確認される.

Fig. 5 の131日経過時点におけるクロマトグラムを見ると, 高分子側にピークがあり, 特異成分の残留が確認できる. これは使用した堆肥自体からも検出されており, 堆肥中にC重油投入前から含まれていたものの可能性もある. 或いはC重油に含まれる難分解性の物質などが可能性として考えられる. なお, 同様の現象は昨年度の同様の実験でも観察されているほか, 他のバイオレメディエーションによる油分解研究にも報告があり, 本実験のみに見られる特殊な現象とは考えられない.

2.4.3 パイル内の温度

バーク堆肥パイル内の温度変化をFig. 7 に示す. 実験当初はバーク堆肥の活性な状態とされる60~70℃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60℃以下を推移し、150日経過時点でほぼ40℃程度となった。この傾向は昨年度までの実験と比してほぼ同じであるものの、100日経過時点までの温度が10℃程度高めに推移しているのが今回の実験に特徴的に観察される点である。理由は明確ではないが初期の油分濃度が高いこと、水分率が高いことなどが異なっており、これらが関係している可能性がある。

また、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、この現象は通常のパーク堆肥製造過程でも同様であり、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。

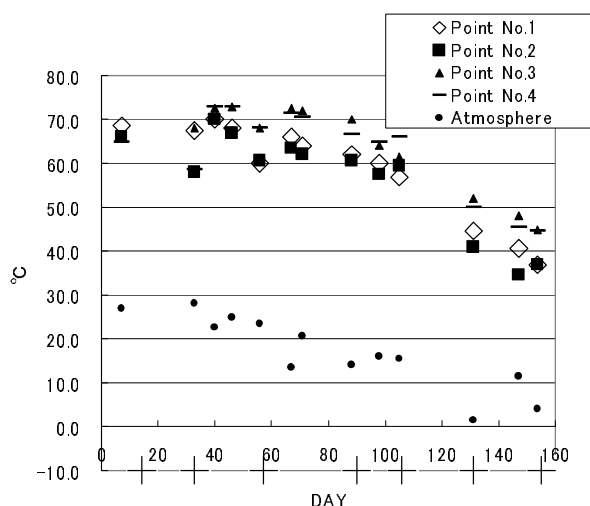


Fig. 6 パーク堆肥パイル内の温度変化 (+印は切り返し時点を示す)

2.5 実験の結果 (実験2)

2.5.1 油分濃度

実験開始時 (0日、油投入直後)における計算上の油分濃度は、約19,000±2,000ppmである。この時点では、油は原形を保つ吸着マットの中に含まれており、パイル内の油分濃度が均一にならないため測定をしていない。この後、約2週間ごとに行う攪拌時にサンプルを採取し、油分濃度を測定した。油分濃度の変化を Fig. 7 (同68%) に示す。

実験1と同様に、1回目の測定では初期の計算値より高い油分濃度値が測定されているが、油分の減少傾向をエラーバーの範囲内で読み取ることができ、サンプリング要因によるバラつきと解釈することが可能である。100日付近まではバラつきが大きく傾向を読み取りにくい、それ以降は5,000~10,000ppmを中心とする範囲に移行し、

その後は比較的安定したデータが得られている。最終的には138日付近で6,700±4,600ppmとなっている。

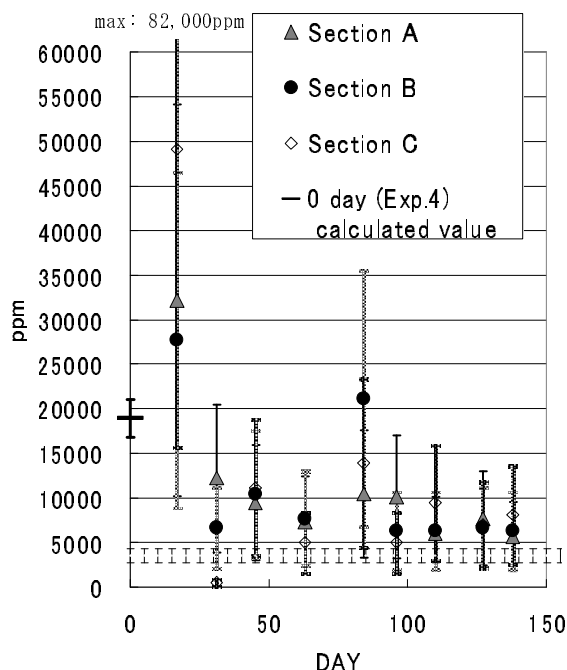


Fig. 7 油分濃度の変化 (実験2, 相対誤差68%)

なお、今回の実験1 (100 m³パイル, 初期39,000±4,300ppm) および実験2 (100 m³パイル, 初期19,000±2,000ppm)における平均油分濃度の推移を、昨年度の実験 (36 m³パイル&初期14,300±1,600ppm, 100 m³パイル&初期8,600±900ppm)と比較してみると、最も低濃度の実験ではバラつきが少なく安定して油分濃度が減少しており、次に低濃度の実験がパイル規模の小ささにも関わらず、安定して油分濃度が減少している。一方、今回の実験1は130日経過時点付近までかなりのバラつきが見られる。これは、この時点でまだ6,000~16,000ppmという高濃度の油分が検出されており、分解に時間を要しているためにバラつきが収束する時期が遅い、或いは、油の量が多く油塊が壊れるのに時間を要し、サンプリング誤差を大きくする要因となっている、などの理由が考えられる。実験2については、実験1よりも低濃度であるにも関わらず、特に100日経過時点までバラつきが大きく出ている。理由は明確ではないが、攪拌機材 (ホイールローダ) が他の実験に比して小型であることから十分に攪拌が出来ていない、周辺環境の相違などが原因として考えられるが、パーク堆肥工場以外での実用規模の分解実験は、この実験2が初めてであり、今後も慎重に検討を加える必要がある。

それぞれの実験における初期値との比較においては、

実験1では0日での計算上の値 $39,000 \pm 4,300$ ppm (14日平均測定値 $92,000 \pm 63,000$ ppm, 相対誤差68%の場合) が155日時点で $5,800 \pm 3,900$ ppm (相対誤差68%の場合) に、実験2では0日での計算上の値 $19,000 \pm 2,000$ ppm (17日平均測定値 $36,000 \pm 15,000$ ppm, 相対誤差68%の場合) は138日時点で $6,700 \pm 4,600$ ppm (相対誤差68%の場合) に、それぞれ減少している。バックグラウンド(パーク堆肥そのものからの溶出分)が $3,500 \pm 800$ ppmであることを考慮すると、初期に投入されたC重油の油分は実験1,2とも最良推定値で数千ppm程度の値に至ったと推定される。

なお、参考までに開始時の計算値と終了時の油分濃度の差を分解日数で単純に除して、油の分解速度を試算してみると、昨年度までの実験では $44 \sim 78$ ppm/日であるのに対し、実験1で 214 ppm/日、実験2で 89 ppm/日となった。

4. まとめ

本研究により得られた知見は以下のとおりである。

- ・C重油を吸着させた杉樹皮製油吸着材の微生物分解実験により、実験開始時の油分濃度 $39,000 \pm 4,300$ ppm は、徐々に減少し、50日付近で $10,000 \sim 20,000$ ppm を中心とする範囲に移行し、その後は主に同範囲を推移しながら漸減し、150日付近で $6,000 \sim 8,000$ ppm 程度となった。
- ・同様の実験を臨海サイトで行ったところ、バラつきが大きく信頼性がまだ十分ではないものの、実験開始時の油分濃度 $19,000 \pm 2,000$ ppm は、138日付近で $6,700 \pm 4,600$ ppm となった。
- ・これらの実験において、バックグラウンドが $3,500 \pm 800$ ppm であることを考慮すると、初期に投入されたC重油の油分は双方とも最良推定値で数千ppm程度の値に至ったと推定される。これは、前者(実験1)では初期油分濃度の $1/5 \sim 1/10$ に、後者(実験2)では $1/3$ 程度にそれぞれ減少していると考えられる。
- ・油分の定性分析により、分解過程の油分は投入したC重油そのもののピーク分布と比して、低分子側の成分を中心にピーク強度が減少していることが確認された。
- ・今回の実験により、 $39,000$ ppm という高い油分濃度でも本技術が有効であり、昨年度までの実験よりも速い分解速度を実現していることが判明した。

昨年度までの実験と、油分濃度の減少傾向は共通する結果が得られ、この微生物分解処理技術の再現性が確認された。産業廃棄物処理認可など、今後の実用化に不可欠な社会的合意形成の条件の一つがクリアされたと考え

られる。

これらを踏まえ、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の実現に向け、本技術の実用化を目指したい。

謝辞

本研究に支援を頂いた日本財団に御礼申し上げます。また、貴重な助言を頂いた同財団・山田吉彦氏、東京大学・山口一教授に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 斉藤雅樹他：杉樹皮製油吸着材の微生物分解処理技術に関する研究，平成16年度大分県産業科学技術センター研究報告，2005
- 2) 斉藤雅樹他：杉樹皮製油吸着材の微生物分解処理技術に関する研究，平成15年度大分県産業科学技術センター研究報告，2004
- 3) S. J. Macnaughton, etc. : Microbial Population Changes during Bioremediation of an Experimental Oil Spill, Applied and Environmental Microbiology, Aug. 1999