

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（第2報）

齊藤雅樹^{*}・玉造公男^{*}・小倉秀^{**}・木本弘之^{**}・永水堅^{***}
^{*}地域資源担当・^{**}(独)海上災害防止センター・^{***}ぶんご有機肥料㈱

Research and Development for Utilization and Biodegradation Disposal of Sugi Bark Sorbent (2nd Report)

Masaki SAITO^{*}, Kimio TAMATSUKURI^{*}
Suguru OGURA^{**}, Hiroyuki KIMOTO^{**}, Katashi NAGAMIZU^{***}
^{*}Material Science and Technology Division
^{**}Maritime Disaster Prevention Center, ^{***}Bungo Yuki Hiryo, Inc.

要 旨

油水から油を除去する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産業廃棄物用鉄製容器内における微生物分解実験により、開始時の油分濃度47,000±4,900ppmは、データはバラつきが大きいものの約50日以降に5,000～20,000ppmを中心とする範囲に移行し、128日時点で5,000～8,000ppm程度となり、当初の1/2～1/4まで低下することが判明した。

1. はじめに

我が国に広く分布する「杉」の木は、木材価格の下落による林業の停滞や花粉症の蔓延など、これまで芳しくないイメージがあったが、ここへ来て原油価格の高騰や環境意識の高まりなど社会情勢の変化に伴い、バイオマス資源として再び注目を集めつつある。

その杉を製材する際に大量に発生する杉樹皮を原料とする油吸着材は、平成9年に発生したナホトカ号事故直後に開始した当センターでの基礎的研究をもとに、(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、平成12年度に実用化し、製造が開始された。現在、特許実施許諾先である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ている。

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、従来の石油原料製品並みの吸油性能、価格を実現したところにある。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の実現が目標となっている。

平成13年度までの日本財団調査研究事業、平成14～17

年度の(独)海上災害防止センター委託事業を行い、使用後の油吸着材および吸着した油を、微生物活動によって分解処理する技術の開発を行ってきた¹⁾²⁾。

これまで一連の事業で実施している調査研究において目指しているのは、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た使用後の油吸着材を、「閉鎖された空間」において微生物、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。当グループでは、パ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、昨年度までの研究成果でほぼ実用性が確認された杉樹皮製油吸着材の微生物分解処理技術について、より低コストで無駄のないシステムを開発するべく、従来と逆の輸送の仕組みについて検討した。すなわち、これまで目指してきたモデルは、事故における油などの回収物を処理場まで運ぶ方式である。しかし、海洋油濁事故での回収物における油の占める割合は、事故の実測値で14～21%程度³⁾、ナホトカ号事故では数%⁴⁾との報告があるように、イメージされるほどは高くないことが多い。

そこで、油など回収物を一旦陸揚げし、近辺に適切な場所を確保し、そこに微生物分解資材であるパーク堆肥の方を運搬し、分解処理を行う方式を検討することとした。この方式は、すでに昨年度に一部、100m³規模のパーク堆肥パイルを臨海地域に設け、その場所で油分解処理を試みており、通常油分解処理サイトと同様に分解処理が技術的には可能であることを確認している。今回は密閉可能でかつ持ち運びが可能な容器（産業廃棄物用鉄製容器、コンクリートミキサー車）を用いて、その内部でパーク堆肥による微生物分解処理を行い、油分を減少させる仕組みについて実験を行い、実用性を確認することとした。

2. 容器内における微生物分解処理実験

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。

パーク堆肥の水分率は実験により $62 \pm 3\%$ （相対誤差5%）とした。採取したパーク堆肥を105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。

パーク堆肥の高比重は実験により $0.37 \pm 0.01\text{g}/\text{cm}^3$ （相対誤差3%）とした。採取したパーク堆肥を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（例えば20 m³の場合10回）により求めたパーク堆肥パイル容積、パーク堆肥の高比重（相対誤差=3%）、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=10%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、パ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重油投入前のパ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、2,100ppm-dry、800ppm-wet（相

対誤差65%）と、比較的高めの数値を示している。

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、パーク堆肥からのC重油回収率77%（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、パーク堆肥自身の持つ溶媒溶出分（2,100±1,400ppm-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）

鉄製容器内のパーク堆肥原料の中に吸油後の油吸着材を埋め込み、パーク堆肥原料で被覆した後、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。用いた鉄製容器は、汎用のアームロール用鉄製容器であり、内寸は、長さ7.8m×幅2.35m×高さ1.6m、容量29.3m³のものである。この内部に吸油後の吸着マット（杉樹皮製油吸着材）と共に、容器の7分目（高さ1.1m）までパーク堆肥原料を充填した（パーク堆肥容量20.1m³、約7.5t）。概念図をFig. 1に示す。

実験のフィールドは、(株)大総（大分市）の産業廃棄物処理場敷地内に設けた。攪拌にはクラムシェルなどの重機を用い、パーク堆肥の上側からすくい取ったものを容器内で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。

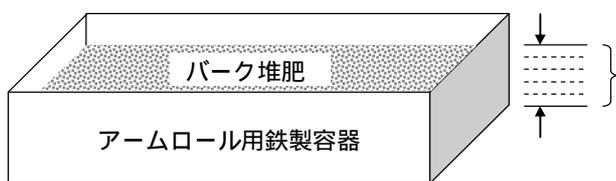
以下の手順に従って、吸着マットをパーク堆肥に埋め込んだ。

- ・大型容器（ドラム缶）を計量する
- ・大型容器に吸着マットを入れる
- ・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
- ・吸油後の吸着マットを大型容器から取り出し各パイロ断面に規定枚数並べる
- ・大型容器内のC重油の減量分を計量する
- ・パーク堆肥断面に吸着マットを並べ終わるとパーク堆肥で規定の間隔（高さ）だけ被覆し、順次上の断面に移り、同様の作業を行う

用いた油はC重油128kg（約142L、比重0.9）で、製品版の「杉の油取り」マット型（45cm x 45cm）合計200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20.1m³（相対誤差 = 10%）ほどを用いた。嵩比重が約0.37（相対誤差 = 3%）であることから約7.4 ± 0.7t（2.8 ± 0.3t-dryに相当）であると推定される。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2,100ppm-dry, 800ppm-wet, 相対誤差65%）。作業の様子をFig. 2 に示す。

バーク堆肥全体の実験開始時の油分濃度の平均値は約47,000 ± 4,900ppm-dry（18,000 ± 1,900 ppm-v 高さ1.1m）される。



それぞれの断面に、外輪縁を30cmあけ、中央部に重ならないように合計200枚のマットを置く。（バーク堆肥全体サイズ：長さ7.8m × 幅2.35m × 高さ1.1m、20.1 m³）

バーク堆肥を均等に5層に分け、間の4断面に吸着マット各50枚ずつを設置

Fig. 1 容器内への吸着マット設置の概念図



Fig. 2 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2週間に1回の頻度で攪拌を行った。クラムシェ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

容器内で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。バーク堆肥を均等に3セクションに分け、セクション毎に均等に3断面に分け、各断面から3箇所ずつサンプリングを行った。

測定項目は以下のとおりとした。

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）、128日後まで計測
- 目視観察など（油の臭気、手指への油分付着など）
- パイル内の温度（2週間に1回）

油分の測定はn-ヘキサンによるソックスレー抽出を用いた。の分析作業は㈱住化分析センターに、は近畿環境興産㈱が行った。の油分濃度については「1」で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、セクションごとに3箇所の測定点においてけるパイル表面から60~70cmの深さ地点にて行った。

2.3 実験の方法（実験2）

常時移動可能であり、かつ常時攪拌も可能である汎用装置であるコンクリートミキサー車に着目し、このタンク内を微生物分解処理の実験場所とし、吸着マットに吸着させた重油を投入したバーク堆肥をタンク内に投入して試験的に油分解の実験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、十分に攪拌した後、コンクリートミキサー車のタンク容器に投入する。その後、2週間に1回の定期的攪拌（切り返し）を行い、油分濃度の変化を調査した。実験装置であるコンクリートミキサー車の設置場所として、バーク堆肥工場敷地（大分県竹田市）の一部を借り受け使用することとした。

攪拌はコンクリートミキサー車のタンクを回転させることで行った。頻度は約2週間に1回である。また、2~4週間に1回程度、油分測定のためのサンプリングを行った。なお、吸着マットのバーク堆肥パイルへの埋め込みは別に地上で行い、その後、クラムシェルにてタンク内に投入した（Fig. 3）。

用いた油はC重油42.5kg（約47.2L、比重0.9）で、製品版の「杉の油取り」マット型（45cm × 45cm）合計50枚に吸着させて実験に供した。バーク堆肥は約5.0m³（相対誤差 = 10%）ほどを用いた。嵩比重が約0.37（相対誤差 = 3%）であることから約1.9 ± 0.2t（0.7 ± 0.07t-dryに相当）であると推定される（油分濃度2,100ppm-dry, 800ppm-wet, 相対誤差65%）。

バーク堆肥全体の実験開始時の油分濃度の平均値は約63,000 ± 6,400ppm-dry（24,000 ± 2,400ppm-wet）と推定される。



Fig. 3 タンクに投入する様子 (実験 2)

2.4 実験の結果 (実験 1)

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 $47,000 \pm 4,900$ ppm-dry 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, 一部で十分にパーク堆肥に被覆されていないものがあり, マット形状を留めているものも散見された.

この後, 2 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. 4 (相対誤差 = 6% で表記), Fig. 5 (同 68%) に示す.

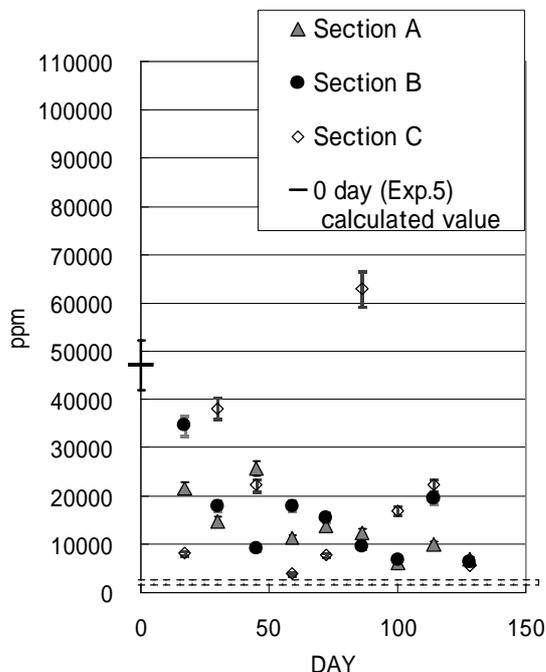


Fig. 4 油分濃度の変化 (実験 1, 相対誤差 6%)

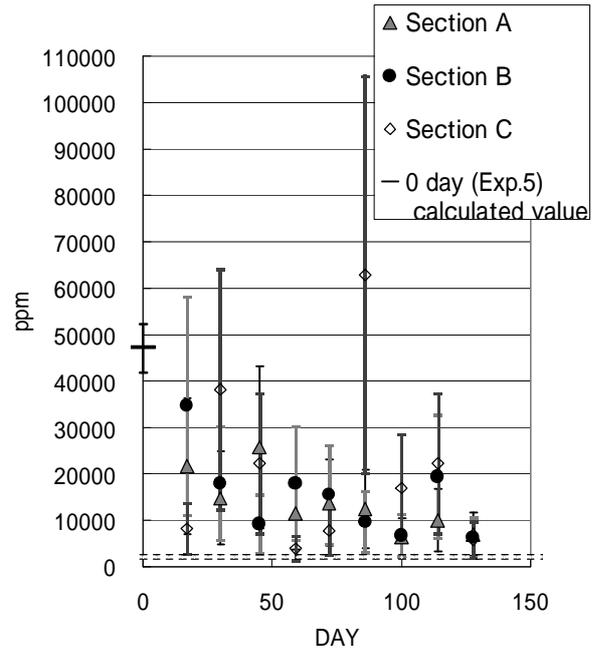


Fig. 5 油分濃度の変化 (実験 1, 相対誤差 68%)

相対誤差 6% で表記した Fig. 4 ではバラつきが大きく各地点の値のエラーバーが重ならない部分がある. 測定値から真の値を推測する上では, サンプリング要因を加味して相対誤差 68% で表記した Fig. 5 を採用した方が妥当と思われる. 概して測定値のバラつきが大きいが, Fig. 5 では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, 最終の 128 日時点では測定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ーク堆肥内の油分濃度がより均一になることなどが考えられる. しかし, これ以外の値はバラつきが大きく, 128 日時点の測定値 (5,000 ~ 8,000 ppm 程度) のみをもってこれ以降の傾向を判断することは難しい.

計算上の開始時の油分濃度は約 $47,000 \pm 4,900$ ppm-dry であり, その後, この値を下回る測定値がほとんどである. また, 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 5,000 ~ 20,000 ppm を中心とする範囲に移行する. 一方, 86 日時点で特異的に高い値が検出されており, また, 100 日時点付近でも 20,000 ppm 前後の値がいくつか確認されている. このため, 減少傾向は認められるが, 特異的に高濃度の油分を有するパーク堆肥の塊状部位が点在している可能性も考えられる.

油の臭気については, 14 日後には, 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。約100日後は臭気の変化しており、もとの投入物が重油であることを知らない人間には油の臭気どうか判別がつかない状態に変化していた。この時点で手指への油の付着は感じられず、周囲の水溜りに油膜は観察されなかった。

次に、パーク堆肥パイル内の温度変化を Fig. 6 に示す。実験当初からパーク堆肥の活性な状態とされる60~70前後ではなく、40~45前後となった。その後、徐々に温度が低下する傾向が見られ、開始後86日経過時点からはほぼ20以下を推移し、112日時点以降は10前後となった。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。

なお、今回(実験1)の温度変化の傾向は、昨年度までに実施した100m³規模の実験と比して概ね30程度低めであることが大きく異なっている点である。理由としては明確ではないが、実験規模が1/5程度であり、ある程度の堆積が必要とされるパーク堆肥の微生物活動が期待されるほどに活発に行われていないことが考えられる。その原因としては、規模の小ささによる温度や水分の安定性欠如や、パーク堆肥形状(直方体=6面体)の5面までが遮蔽されていることによる酸素供給不足、また、今回の実験の初期の油分濃度がこれまでで最も高いことも関係している可能性がある。

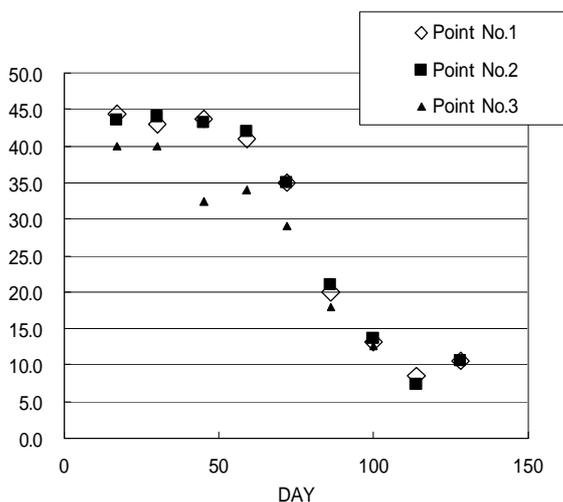


Fig. 6 パーク堆肥パイル内の温度変化(実験1)

2.5 実験の結果(実験2)

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63,000±6,400ppm-dryである。その後、約2~4週間ごと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. 7(相対誤差=6%で表記)、Fig. 8(同68%)に示す。

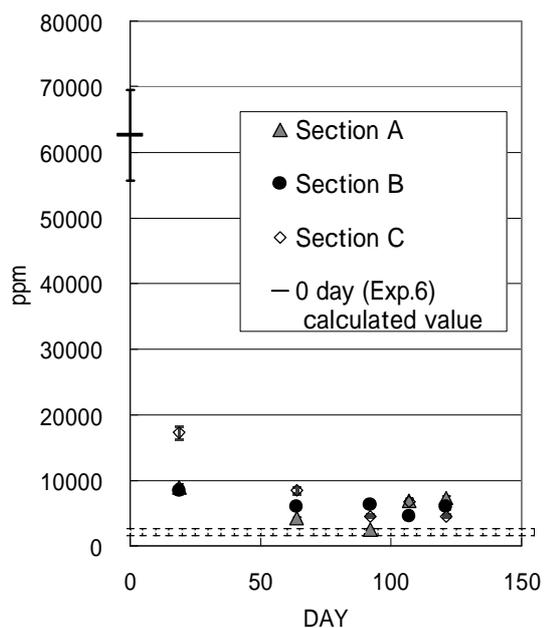


Fig. 7 油分濃度の変化(実験2, 相対誤差6%)

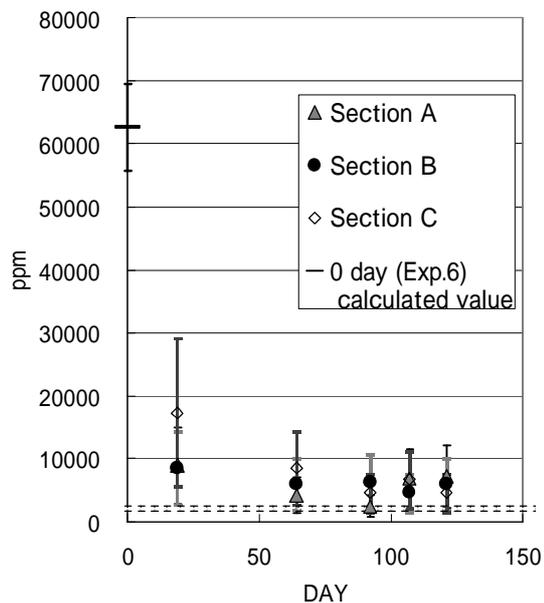


Fig. 8 油分濃度の変化(実験1, 相対誤差68%)

実験1と同様に、相対誤差6%で表記したFig. 7ではバラつきにより各地点の値のエラーバーが重ならない部分があり、サンプリング要因を加味して相対誤差68%で表記したFig. 8を採用した方が妥当と思われる。Fig. 8では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。

この実験結果は、昨年度も含め、これまでの実験に比べて大きな特徴がある。それはグラフ上で見る限り、非常に安定した、変動の少ないデータであるということである。50日以降は10,000ppm以下の値となっている。しかし、初回の測定値である19日時点においても3つの測定値のうち、2つまでは10,000ppm以下の値であるため、とにかくこのデータが「油分の減少傾向」であるのかどうかは判断がつかねる。実験開始時点の63,000 ± 6,400ppmは計算上の値であり、実測値どうしの比較ではそれほど大きな変動がないとも言える。

この原因として、まず攪拌方式が考えられる。これまでの実験のクラムシェルやパワーショベルでのパイル攪拌に比して、本実験ではコンクリートミキサー車のタンクを回転させる攪拌方式であり、パーク堆肥内が一様になりやすいことは容易に想像がつく。加えて、全方位が壁に囲まれた状態であるため、それらの壁に粘調なC重油が付着したために、初回測定値から低い油分濃度が検出されたのではないかという疑念がある。つまり、分解されて油分が減少したのではなく、付着したことが原因である可能性である。それを裏付けるものとして、温度変化のデータがある。50日以降のタンク内温度は8~13であり、パーク堆肥の通常の発酵適温とされる範囲から大きく逸脱している。このため、本実験における低い油分値の解釈は微生物分解そのものよりも主に他の要因によるものではないか、と考えられる。

しかし、特筆すべきは安定して油分が測定されていることであり、これがコンクリートミキサー車特有の優れた攪拌機能に依るものであるとすれば、今後のパーク堆肥による油分解方式の改良に示唆を与える現象として注目すべきであると考えられる。

3. 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。

- ・産業廃棄物に使用される鉄製容器での実験においては、杉樹皮製油吸着材に吸着させたC重油は、20.1m³パーク堆肥における微生物分解処理により、開始時の油分濃度47,000 ± 4,900ppmは約50日以降に5,000~20,000ppmを中心とする範囲に移行し、128日時点で5,000~8,000ppm程度となり、当初の1/2~1/4まで低下することが判明したが、データはバラつきが大きい。そのため、明確に油分が減少すると断言するには今後の実験を待つ必要があると考えられる。また、攪拌方式について課題があると考えられる。
- ・試験的要素が強い内容として実施した汎用コンクリートミキサー車における実験においては、杉樹皮製油吸

着材に吸着させたC重油は、5m³パーク堆肥における微生物分解処理により、開始時の油分濃度63,000 ± 6,400ppmは50日以降は10,000ppm以下の値となった。しかし、初回の測定値である19日時点においても10,000ppm以下の値であり、油分が減少傾向にあるのかどうかは現状では判断がつかねる。一方、安定して油分が測定されている特徴が見られ、優れた攪拌機能に依るものであり、パーク堆肥による油分解方式の改良に示唆を与える現象として注目される。

すでに微生物分解処理技術は、製造、使用、処分時における熱処理が原則として不要な環境負荷の低い油回収・処理システムとして実用性がある程度確認されている。社会に広く受け入れられるために、今回、実現の可能性を検討した「パーク堆肥のデリパリー方式」については、実施規模やパイリング方式などさらに検討が必要な課題があげられるものの、成否を決める範囲が一部明らかになったと言える。

引き続き、「杉樹皮」という生分解性材料から成る環境負荷の低い油吸着材および微生物分解処理技術のさらなる研究開発を進め、社会還元を目指すこととしたい。

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：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、平成17年度大分県産業科学技術センター研究報告、2006
- 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16年度大分県産業科学技術センター研究報告、2005
- 3) (独)海上災害防止センター：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報告書、第4章、2005
- 4) 内藤林 他：ナホトカ号の事故に関する調査研究報告書（ナホトカ号の事故に関する調査研究会編）、1998