

界面活性剤を用いる油汚染土壌の 原位置洗浄処理の検討

秦 浩司^{*1}・北條紗也^{*1}

油汚染土壌に対し界面活性剤を用いる原位置洗浄処理を想定した室内カラム通水試験を実施し、浄化効果の高い材料や処理方法を検討した。非イオン系界面活性剤のポリオキシエチレンアルキルエーテルを主成分とし、親水性-疎水性指数（HLB 値）を 8～13 に調製した 9 材料を用いて比較した結果、HLB 値が高い親水性材料の方が浄化効果が高かった。また、同量の界面活性剤と水を用いて油汚染土壌を洗浄処理する場合、界面活性剤を使用水に均一に溶解した洗浄水を土壌に通水する処理方法よりも、一旦土壌間隙水を高濃度の界面活性剤に満たして 24～48 時間養生後、水でリンス洗浄する処理方法が浄化効果が高かった。

キーワード： 土壌汚染，油，原位置，浄化，界面活性剤

1. はじめに

土壌汚染対策法（平成 14 年法律第 53 号）では、軽油や重油、潤滑油などの鉱油類による土壌の汚染に対しては基準を定めていないが、油を含む土壌に起因して、油膜や油臭による生活環境保全上の支障を生じさせている状態は社会的に「油汚染土壌」として扱われている。環境省が油による土壌汚染の問題に対応する際の考え方や、油汚染が生じている現場で調査や対策を行う際に参考となる事項を取りまとめた「油汚染対策ガイドライン」¹⁾を 2006 年に公開したことも契機となり、油汚染の各事案で油膜・油臭や油分濃度に自主基準を設け、調査および浄化対策が行われているのが実態である。

汚染土壌の浄化方法としては、大きく「掘削後処理」と「原位置浄化」に分けられるが、稼働中の事業所など地上に構造物や稼働設備がある場合や都市部の狭隘地では「掘削後処理」の実施が困難であり、「原位置浄化」の適用が望まれるケースが多い。油汚染土壌の原位置浄化工法としては、上述の「油汚染対策ガイドライン」に、土壌ガス吸引、原位置バイオレメディエーション、化学的酸化分解が示されている。しかし、これらの工法は、揮発性や分解性が低い油には適用性が低いことが知られている²⁾。

そこで、その他の原位置浄化対策として、洗浄剤等の薬剤を地盤中に井戸投入等により添加し、洗浄剤によって剥離された油を洗浄剤ごと汲み上げて土壌から油を除去する、原位置土壌洗浄工法が検討・実施される事例が増えてきている³⁾⁻⁶⁾。

本稿では、軽油、A 重油、エンジンオイルを用い、原位置土壌洗浄工法を想定して、比較的環境負荷が小さい

とされる非イオン系の界面活性剤を用いる洗浄処理の室内試験を実施し、これらの油種に対し浄化効果の高い材料や処理方法を検討した結果を報告する。

2. 方法

2.1 試験方法

(1) 使用材料

原位置洗浄処理を模して、油汚染土壌を調製してカラムに充填し、通水試験を実施した。土壌は市販の川砂を風乾して 2mm ふるい下物に調製したものをを用いた。油は、軽油、A 重油、および鉱物油系エンジンオイル（GTX 10W-30, Castrol）を用いた。

洗浄に用いる界面活性剤は、非イオン系界面活性剤のポリオキシエチレンアルキルエーテル（AE）を主成分とし、親水性-疎水性指数（HLB 値）^{*1}を 8～13 に調製した界面活性剤 9 材料（花王株式会社が調製し提供）を用いた（表-1）。9 材料は、AE の構造の違いで 2 種に分け、以降、界面活性剤 X-(HLB 値)、Y-(HLB 値)と表記する。なお、これら材料の溶液は、10%濃度液で調製されたもので、比重≒1であった。

表-1 試験に使用した界面活性剤

使用界面活性剤	主成分	備考
X-8, 10, 12, 13	ポリオキシエチレンアルキルエーテル (AE)	X と Y では AE の構造が異なる。
Y-8, 10, 11, 12, 13		

*1 HLB 値 (Hydrophilic-Lipophilic Balance) : 界面活性剤の水と油への親和性の程度を表す値。0 から 20 までの値をとり、0 に近いほど親油性(疎水性)が高く、20 に近いほど親水性が高くなる。

*1 先端・環境研究部

(2) カラム通水洗浄試験

試験状況を図-1に示す。試験は以下の手順で行った。
 ①乾燥土に対し油分濃度が約5000mg/kgになるように各種油を添加・混合して調製した模擬油汚染土壌60gを、内径2.4cm、高さ10cmのポリプロピレン製注射器に体積36mLになるように充填してカラムをスタンドに立てる。上部は中央に管を差し込んだシリコンゴムで栓をする。
 ②注射器を用いて界面活性剤を含む溶液12mLをカラム下部より注入して湿潤(飽和)状態にする。なお、界面活性剤の添加率は、カラム内の湿潤土壌重量72g(乾燥土壌60g + 注入液12g)に対する重量%として、注入溶液中に溶解させることにより設定した。
 ③②の操作後に所定時間養生し、カラム下部から24~48mL(間隙体積の2~4倍量)の蒸留水を通水(以降「リンス洗浄」)した。カラム通過後の排液は、カラム上部の管にシリコンチューブを接続して回収した。なお、蒸留水を12mL注入し、通水処理を行わない試料をブランク試料、蒸留水注入後、通水処理を実施した試料を対照試料とした。

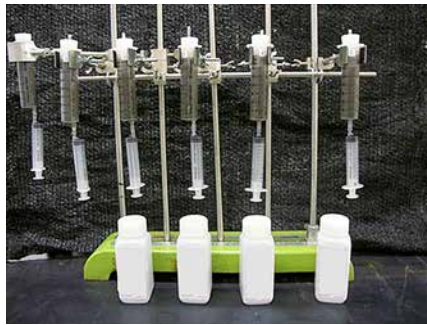


図-1 試験実施状況

(3) 試料分析・結果評価

(2)の処理後に回収した土壌試料に対し、「油汚染対策ガイドライン」¹⁾に示された「GC-FID法によるTPH^{*2}試験法」、および「油臭及び油膜の測定方法」に準じ、油分濃度と油臭・油膜の測定を実施した。カラム洗浄処理後の土壌中油分濃度の低下率は、以下の式(1)で計算した。

$$\text{油分濃度低下率(\%)} = (\text{TPH}_0 - \text{TPH}_t) / \text{TPH}_0 \times 100 \quad \text{式(1)}$$

(TPH_t: 洗浄処理後の油分濃度 TPH₀: ブランク試料の油分濃度)

*2 TPH: Total Petroleum Hydrocarbon 全石油系炭化水素

また、油臭・油膜の程度は、それぞれ表-2, 3を用いて評価した。

表-2 油臭の判定基準¹⁾

段階	内容
0	無臭
1	何の臭いかわからないが、やっと感知できる臭い(検知閾値濃度)
2	何の臭いかわかる弱い臭い(認知閾値濃度)
3	らくに感知できる臭い
4	強い臭い
5	強烈な臭い

表-3 油膜の判定基準(任意設定^{*3})

段階	内容
0	全くない
1	よく見ると小さな油膜が数片だけある
2	土を投入した直後はある程度の油膜が広がるが時間の経過とともに消える、または油膜数片だけ残る
3	土を投入した直後はある程度の油膜が広がり、時間が経過しても消えない
4	油が浮いている。時間が経過しても消えない
5	土壌表面に油膜がある

*3 「油汚染対策ガイドライン」¹⁾には「油膜有」「油膜無」の判定基準しか示されていないが、油臭に合わせ任意で段階設定した。

2.2 試験条件

まず、表-1に示した9種類の界面活性剤を用いて2.1(2)に示したカラム通水洗浄試験を実施し、各種界面活性剤の浄化効果(油分濃度低下率)を比較した。すなわち、軽油を用いて油分濃度約5000mg/kgの模擬汚染土壌を調製し、界面活性剤の添加率を0.8wt%とし、注入24時間後に間隙体積の2倍量の蒸留水を通水してリンス洗浄した。その結果を参考に、主に比較的浄化効果の高かった3種の材料を用い、軽油、A重油、エンジンオイルの模擬汚染土壌を用いて、界面活性剤添加率を0.2~1.6wt%、通水量を間隙体積の2~4倍量に設定して浄化率データを収集した。

次に、浄化効果を高める方法として、特に界面活性剤注入後の養生、すなわち「浸け置き洗い」の効果の検討を行った。A重油の模擬汚染土壌(油分濃度約5000mg/kg)を充填したカラムに、添加率1.0wt%量(0.72g)の界面活性剤X-12を含む12mLの水溶液を注入し、その後、間隙体積の4倍量である48mLの蒸留水でリンス洗浄する方法において、界面活性剤溶液の注入後からリンス洗浄までの養生時間を0, 6, 24, 48時間後にした条件での浄化効果を比較した。なお、上記と同量(0.72g)の界面活性剤を、同量の使用水量(12+48=60mL)に溶解した希薄液をカラムに通水する条件での洗浄処理も実施した。

表-4 界面活性剤を用いるカラム洗浄試験による油分濃度低下率まとめ

使用油	界面活性剤 添加率 (wt%)	0		0.2		0.4		0.8		1.0		1.2		1.6
	リンス洗浄 水量 (倍)	2	3	2	2	3	2	3	3	4	2	3	4	2
軽油	対照試験	17%	24%											
	X-08							11%						
	X-11			23%	8%			6%						2%
	X-12			34%	55%	60%	61%	74%	85%		70%	95%		79%
	X-13				57%	55%	63%	58%	72%		37%	86%		
	Y-08								39%					
	Y-10								-15%					
	Y-11								43%					
	Y-12				60%	60%	79%	80%	86%		70%	92%		
A重油	X-12								78%	91%		88%		
	X-13											72%		
	Y-12								81%	85%		89%		
エンジン オイル	X-12							29%		51%		78%	88%	
	X-13							17%		66%		48%	77%	
	Y-12							29%				61%	73%	

3. 結果及び考察

3.1 界面活性剤種の比較

各種界面活性剤の比較試験（軽油使用，界面活性剤添加率 0.8wt%，リンス洗浄水量 2 倍）および，その他条件での油分濃度低下率の結果のまとめを表-4 に示す。これらの結果より，2 種の界面活性剤 X，Y の HLB 値と油分濃度低下率の関係を見ると（図-2），HLB 値が高い，すなわち親水性の高い界面活性剤の方が濃度低下率が大きい傾向が認められ，特に HLB = 12 の場合に最も低下率が大きくなった。ここで，界面活性剤は油性成分を含むため，土壌に残存すると油分として検出される。このため，今回用いた界面活性剤種では，HLB 値の低い，すなわち疎水性の高い界面活性剤は，通水によるリンス洗浄処理では十分に洗い落とすことが難しく，土壌中に残存して油分として検出されるため，洗浄処理後の油分濃度低下率が小さくなる傾向が認められた。HLB 値が比較的低い界面活性剤では，蒸留水のみを通水した対照試験（17%）よりも濃度低下率が小さくなることもあり，特に Y-10 では，残存する界面活性剤により TPH 値が上昇した（油分濃度低下率がマイナスとなった）。

一方，HLB 値が高い界面活性剤は，リンス洗浄で土壌から洗い流されやすいものの，土壌中の鉱油成分に対する乳化・分散の効果が低くなることが予想される。これらの二律背反的理由により，一定の HLB 値範囲で効果が極大になるものと考えられる。

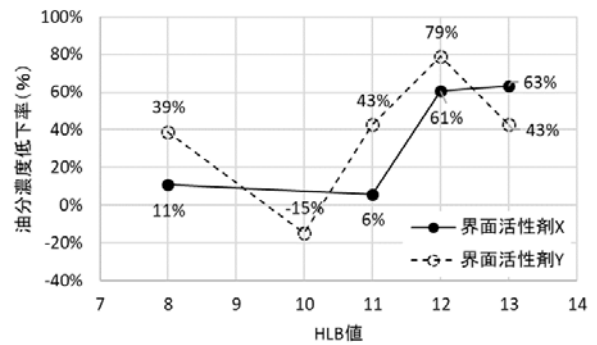


図-2 界面活性剤の HLB 値と油分濃度低下率の関係

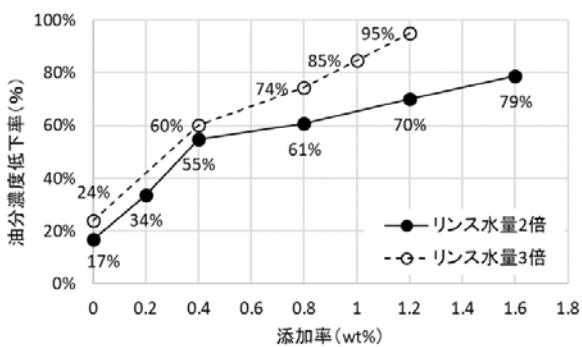
次に，比較試験条件時の油分濃度（TPH）と，油臭・油膜の対比結果を表-5 に示す。処理前の土壌では，油臭 4（強い臭い），油膜 3（土を投入した直後はある程度の油膜が広がり，時間が経過しても消えない）であったが，界面活性剤による処理後には，油臭・油膜とも一定の低下が見られた。油臭については，洗浄処理後の TPH 値との関係は明確ではなかったが，油膜はほとんどの界面活性剤処理後には 0 になった。界面活性剤は，一般に海域での油流出事故時の処理剤として利用されていることもあり，特に油膜の低下効果が高いことが認められた。

表－5 各種界面活性剤を用いた洗浄処理後のTPH，油臭・油膜

	TPH (mg/kg)	油分濃度 低下率 (%)	油臭	油膜
処理前	5280	-	4	3
X-08	4710	11%	2	2
X-11	4970	6%	1	1
X-12	2080	61%	1	0
X-13	1950	63%	1	0
Y-08	3230	39%	3	0
Y-10	6060	-15%	1	0
Y-11	3030	43%	2	0
Y-12	1120	79%	2	0
Y-13	3030	43%	3	0

3.2 界面活性剤添加率とリンス洗浄水量の影響

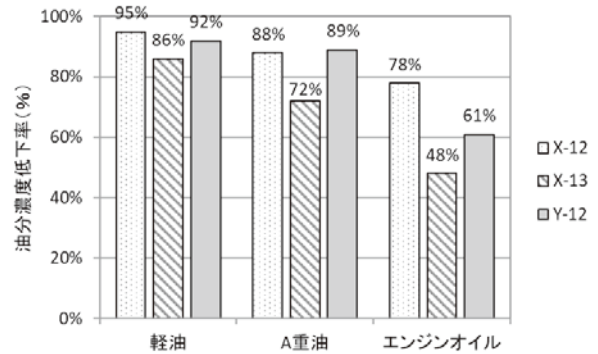
界面活性剤 X-12 を用いた場合の界面活性剤添加率およびリンス洗浄水量（間隙体積に対する倍数）と、油分濃度低下率の関係を見ると（図－3），界面活性剤の添加率が高いほど、油分濃度低下率が大きくなった。また、リンス洗浄水量が多い方が油分濃度低下率が大きくなり、その効果は、界面活性剤添加率が高いときほど高くなる傾向が認められた。リンス洗浄による効果は、戸成ほか（2009）³⁾にも示されている一方、処理コスト増の懸念も挙げられている。しかし、使用界面活性剤の添加率を増やさずに浄化効果を高める効果があることから、案件毎に界面活性剤添加率とリンス洗浄水量の最適化を図る必要があると考えられる。



図－3 界面活性剤 X-12 の添加率およびリンス洗浄水量の組み合わせと油分濃度低下率の関係

3.3 油種による浄化効果の違い

界面活性剤 X-12, X-13, Y-12 を用い、添加率 1.2%，リンス洗浄水量 3 倍の同条件で軽油，A 重油，エンジンオイルの模擬汚染土壌のカラム通水洗浄を行った際の油分濃度低下率を図－4 に示す。

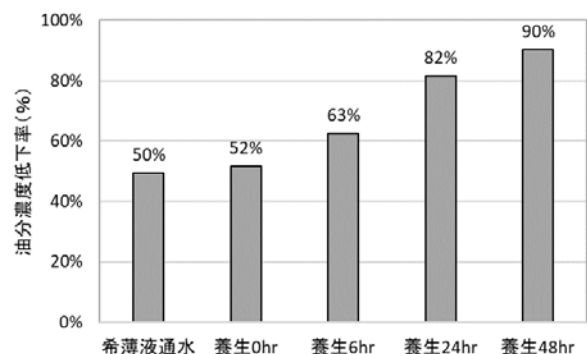


図－4 界面活性剤 3 材料の油種毎の浄化効果（添加率 1.2wt%，リンス洗浄水量 3 倍）

いずれの界面活性剤も、油分濃度低下率の大きさは、軽油 > A 重油 > エンジンオイルの順になった。過去の研究例では、軽油⁷⁾、重油⁸⁾、エンジンオイル⁹⁾とも、油分濃度低下率が 90% に達することが報告されているが、研究例毎に土質や使用界面活性剤種、使用濃度が異なっている。一方、軽油の浄化においても、濃度低下率が 50～80% 以下^{10), 11)}となる結果も報告されている。本研究では同条件の土質や使用界面活性剤種、添加率や洗浄方法等によるデータ取得を通じ、より重質の油の方が浄化が難しくなることを確認した。

3.4 養生期間設定の効果

界面活性剤注入後の養生による「浸け置き洗い」の効果検討の結果を図－5 に示す。



図－5 界面活性剤注入からリンス洗浄までの養生時間と油分濃度低下率の関係

界面活性剤注入直後に蒸留水でリンス洗浄した条件での油分濃度低下率（52%）は、同量の界面活性剤を注入およびリンス洗浄で使用する蒸留水量に溶解させた希薄液をカラムに通水する条件（グラフ中「希薄液通水」）での油分濃度低下率（50%）とほぼ同等であった。一方、界面活性剤注入後に養生時間を設けた条件では、48 時間までの範囲で時間が長いほど油分濃度低下率が大きく

なる傾向が認められたことから、「浸け置き洗い」により、浄化効果を高めることができる可能性が示された。

界面活性剤を用いる油汚染土壌の原位置洗浄処理工法としては、汚染範囲の上流側に注入井戸、下流側に揚水井戸を設け、界面活性剤による油の流動性向上効果を利用して、上流側から界面活性剤を溶解した溶液を注入し、下流側から界面活性剤と油の混合した液を回収する方法が一般的である^{12), 13)} (図-6)。一方、本研究で得られた結果を考慮すると、界面活性剤の土壌への添加率が高いほど、また、界面活性剤添加後に養生期間を設ける方が浄化効果が高くなることが示されたため、これを再現する工法としては、油汚染土壌に界面活性剤を含む洗浄水を注入する注入工程と、洗浄水を上記油汚染土壌に混合反応させるために十分な時間養生する養生工程と、養生工程後に油汚染土壌から剥離された油を洗浄水ごと揚水回収する回収工程を有することが望ましい(図-7)。回収工程は、界面活性剤溶液注入後の地下水を揚水することで、本報告のカラム試験の「リンス洗浄」を意味する。この方法では、注入工程後に養生工程を経ることで、いわゆる「浸け置き洗い」の効果が発揮され、従来工法よりも油汚染土壌の洗浄効果を向上させることができると考えられる。回収工程では、揚水中の油分濃度や界面活性剤成分の有無を確認することで、洗浄効果の継続や終了の判断ができると考えられる。

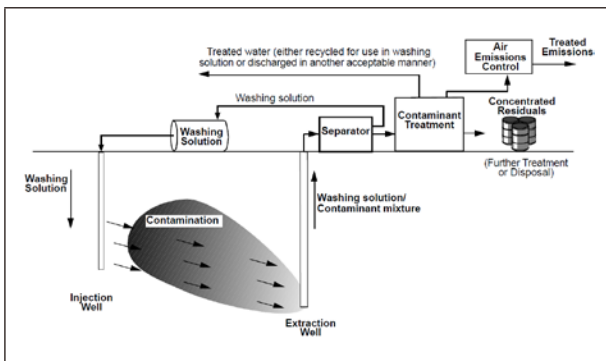


図-6 界面活性剤を用いる一般的な油汚染土壌の原位置洗浄工法の模式図 (USEPA¹²⁾ より引用)

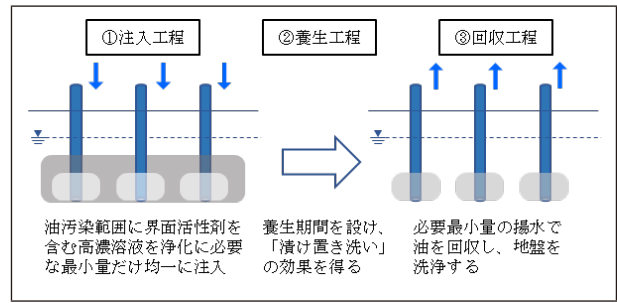


図-7 本研究の結果を考慮した、①注入工程②養生工程③回収工程を有する油汚染土壌の原位置洗浄工法 (注入-揚水法)

ただし、地下水流速が大きく、「浸け置き洗い」の時間を確保できない懸念がある場合は、対象範囲を鋼矢板で囲う等の対策が必要になることも考えられることから、実際の浄化工事では、案件毎の現場条件等を考慮し、浄化効果と共に、浄化期間や浄化コスト等の条件が有利になる工法を検討の上、選定することが望ましい。

4. おわりに

本報告では、油汚染土壌に対し界面活性剤を用いる原位置洗浄処理を想定した室内カラム通水試験を実施し、浄化効果の高い材料や処理方法を検討した。今回得られた知見を基に、今後実案件への展開を図る所存である。

謝辞

本研究の実施にあたり、花王株式会社の下田政朗氏、矢部憲一郎氏、島田聡之氏には界面活性剤の調製と提供、および、試験内容に関するご助言をいただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 中央環境審議会土壌農薬部会土壌汚染技術基準等専門委員会：油汚染対策ガイドライン，2006
- 2) 大澤武彦，中間哲史，杉田和俊：含油土壌のフenton浄化における石油系炭化水素類の分解難易性，第12回地下水土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，S6-13，2006
- 3) 岡田正明，仲沢武志，華獄一郎，磯村涉，野口俊太郎，近藤敏仁，界面活性剤を用いた油汚染地盤の原位置洗浄法の研究，フジタ技術研究報告，第43号，pp. 41～46，2007
- 4) 戸成博，藤代広史，川口秋男，渡辺徹，界面活性剤を用いた含油土壌の原位置噴射洗浄実験，第17回

- 地下水土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, S1-13, 2011
- 5) 小林裕一, 佐藤秀之, 角田真之, 油汚染サイトの原位置土壤洗浄における最適な薬剤と工法の選択, 第18 地下水土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, S4-29, 2012
- 6) Befkadu, A.A., Q. Chen: Surfactant-enhanced soil washing for petroleum hydrocarbons from contaminated soils: A review, *Pedosphere*, vol. 28, No. 3, pp. 383 ~ 410, 2018
- 7) Khalladi, R., O. Benhabiles, F. Bentahar, N. Moulai -Mostefa: Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil, *J Hazard Mater*, Vol. 164, pp. 1179 ~ 1184, 2009
- 8) Tsai, T.T., C. M. Kao, R. Y. Surampalli, S. H. Liang: Treatment of fuel-oil contaminated soils by biodegradable surfactant washing followed by fenton-like oxidation, *J Environ Eng*, Vol. 135, 1015 ~ 1024, 2009
- 9) Chapr~ao M. J., I. N. S. Ferreira, P. F. Correa, R. D. Rufino, J. M. Luna, E. J. Silva, L. A. Sarubbo, Application of bacterial and yeast biosurfactants for enhanced removal and biodegradation of motor oil from contaminated sand, *Electron J Biotechnol*, vol. 18, pp. 471 ~ 479, 2015
- 10) Hern~andez-Espri~u A., E. S~anchez-Le~on, P. Martinez- Santos, L. G. Torres, Remediation of a diesel- contaminated soil from a pipeline accidental spill: enhanced biodegradation and soil washing processes using natural gums and surfactants, *J Soil Sediment*, vol. 13, pp. 152 ~ 165, 2013
- 11) Salehian, E., A. Khodadadi, B. Hosseini, Remediation of diesel contaminated soils using surfactants: Coulumn study, *Am J Environ Sci*, vol. 8, 352 ~ 359, 2012
- 12) United States Environmental Protection Agency (USEPA): A Citizen's Guide to in situ Soil Flushing. Office of Solid Waste and Emergency Response (5102G), USEPA, Washington, D.C., 1996
- 13) 汚染物質の除去方法および汚染物質除去システム. 特開 2010-454

Study of in-situ washing remediation of oil-polluted soil using a surfactant

Hiroshi HATA, Saya HOJO

A column water flow test was conducted in the laboratory assuming in-situ washing remediation using a surfactant on oil-contaminated soil. Then, the surfactants and the methods with the more superior effect of the washing processing were examined. Nine types of non-ion surfactants, prepared the hydrophilicity-hydrophobic index (HLB value) for 8-13, based on two types of polyoxyethylene alkyl ether, were used. As a result, the hydrophilic material with a high HLB value showed a high remediation effect. The remediation effect was also high in the treatment method of filling with a high concentration of surfactant by ground injection, allowing to stand for 24 to 48 hours, and then rinsing with water. The treatment method, in which the surfactant is uniformly dissolved in the water used and passed through the soil, was less effective than the ground injection method, when washing oil-contaminated soil with the same amount of surfactant and water.