

土壤中における含油廃棄物の分解性

Degradability of oils contained in industrial
solid waste in soil

成毛 精一* 小沢 賢* 早川 亮太*

Seiichi Naruke, Masaru Ozawa and Ryota Hayakawa

1 まえがき

「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」によれば、おおむね5%以上の油分を含む廃棄物は、廃油との混合物としてとり扱われ、廃油と同じくあらかじめ焼却したのちでなければ埋立処分できないことになっている¹⁾が、このような廃棄物であっても、そのまま埋立処分を行ったとした場合、土壤中において油分が徐々に分解されて環境汚染をひき起すに至らないものであろうし、また反対に油分が5%未満のものであっても、非分解性であり、長期にわたり汚染源として残存する可能性があるものも考えられる。すなわち、土壤中における油の安定性が、これらの問題を評価する上に重要であるが、土壌内における油の分解を扱った研究報告例はすくない^{2,3)}。そこでいくつかの含油廃棄物および標準的な油の単体を土壌中に均等に混ぜ合せ、一定の温度と湿度のもとに数か月放置した場合、油の量およびそれらの化学的組成が時間的にどのように変化するかを明らかにするための実験的検討を行った。

2 実験方法

含油廃棄物としては表1に示す4試料、油としては表2の3試料を土壌（川崎市多摩丘陵の火山灰心土、一般細菌数約 8×10^6 個/乾土1g）中にそれぞれ油分に換算して所定の濃度段階（下記）となるように加えてよく混ぜ合わせ、均等としたのち、各30gずつを、大試験管（26mmφ×200mm）に分注し、上部をアルミホイルでかくふたをし、温度約30°C、湿度約100%に調整したふ卵器中に放置する。所定の期間（下記）ごとに各試験管をとり出し（同一のもの2本ずつ）、内容物全体についてn-ヘキサン抽出物質量を測定し、さらに抽出された油分

の組成をガスクロマトグラフおよび赤外分光分析を用いて検索した。分析のフローシートを図1に、ガスクロマトグラフの条件を表3（動植物油）および表4（鉱物油）、赤外分光分析の条件を表5に示す。

以上の結果にもとづき、放置期間中における油分の量ならびに組成の変化を求めた。

濃度段階：1, 5, 10（油試料のみ）%

期間：0, 10, 30, 50, 80, 115, 155日

なお試料コントロールとして、含油廃棄物および油試料をそれぞれ単独に、上記と同条件のもとに放置し、開始時および155日放置後において分析を実施した。

3 結果および考察

3-1 n-ヘキサン抽出物質量

各試料につきおのおの図2～8に示すような経時変化がみとめられた。また試料コントロールの変化を表6～7に示す。

3-2 ガスクロマトグラフおよび赤外分光分析

0日、10日後、30日後、50日後、80日後および115日後の計6時点について測定を行った。ここには0日、115日後および試料コントロールについてのみを、動植物油としては大豆油、鉱物油としてはB重油のチャートを図9～12に示す。なお原試料の放置前のチャートは土壌と混合直後のものとほとんど差異がないのでここでは省略した。

3-3 結果の概要

n-ヘキサン抽出物質量の経時変化は、動植物油試料については明白な減少の傾向がみとめられ、なかでも大豆油がとくに初期において急激な減少があり、10日間で添加量の約65%が消失してしまっているがその後の減少速度は遅かった（図6）。

鉱物油系試料では動植物油系とくらべ変化が緩慢で、とくにB重油については全期間を通じほとんど変化がみとめられていない（図8）。

* 日本環境衛生センター公害部水質産業廃棄物課
Water Pollution and Industrial Waste Laboratory,
Department of Environmental Pollution,
Japan Environmental Sanitation Center

表 1 実験に用いた含油廃棄物試料の分析結果

試料名	外観	乾燥減量 (%)	熱しやく減量 (%)	n-ヘキサン抽出物質		
				(%)	主成分の組成	
植物油廃白土 (大豆油精製工場)	黒褐色土塊状	2.4	53.0	26.1	C ₁₆ palmitic acid	11.4%
					C ₁₈ stearic "	5.0
					C ₁₈ F ₁ oleic "	28.1
					C ₁₈ F ₂ linoleic "	48.9
					C ₁₈ F ₃ linolenic "	6.6
鉱物油廃白土	黒色粒状	28.3	10.4	11.9	C ₁₁ H ₂₄ undecane	45.0%
					C ₁₂ H ₂₆ dodecane	55.0
原油タンクスラッジ	黒色軟泥状	6.6	74.0	42.1	C ₁₀ ~C ₃₅ n-paraffine	
油水分離機汚でい	黒色不均質泥状	20.8	11.1	5.9	C ₁₁ ~C ₂₀ n-paraffine	

表 2 実験に用いた油試料の分析結果

試料	主成分の組成			
大豆油	C ₁₆	10.7% (10.9%)*		
	C ₁₈	3.9 (4.1)		
	C ₁₈ F ₁	23.9 (24.1)		
	C ₁₈ F ₂	54.4 (54.1)		
	C ₁₈ F ₃	7.1 (6.8)		
魚油	C ₁₄	5.0% (5.0%)**	C ₁₈ F ₁	22.7% (20.4%)**
	C ₁₄ F ₁	0.4 (0.1)	C ₁₆ F ₂	1.6 (2.3)
	C ₁₅	0.3 (0.5)	C ₂₀ F ₁ C ₁₈ F ₃	16.3 (14.7)
	C ₁₆	11.8 (11.0)	C ₁₈ F ₄	2.1 (2.9)
	C ₁₆ F ₁	10.3 (10.4)	C ₂₂ F ₁	11.7 (10.8)
	C ₁₇	0.5 (0.5)	C ₂₀ F ₅	10.1 (9.6)
	C ₁₈	1.5 (1.9)	C ₂₂ F ₆	5.7 (5.2)
	B 重油	C ₁₁ ~C ₃₀ n-paraffine		

* ()内は味の素(株)のデータ ** ()内は旭電化工業(株)のデータ

以下各試料ごとに動植物油系、鉱物油系とに分けてガスクロマトグラフ(以下 GC と略す。)あるいは赤外分光分析(以下 IR と略す。)の所見にもとづき経時変化についての考察を行ってみる。

3-4 考察

3-4-1 動植物油系

(1) 大豆油

試料は、メチルエステル化後 GC にかけた結果、C₁₆、C₁₈、C₁₈F₁、C₁₈F₂、C₁₈F₃ の脂肪酸が確認され、さらに IR による 3010cm⁻¹ 活性メチレン基 C-H 伸縮振動、2960~2850cm⁻¹ C-H 伸縮振動、1740cm⁻¹ C=O 伸縮振動、1470~1330cm⁻¹ C-H 変角振動、1300~1000cm⁻¹ C-O 伸縮振動、720cm⁻¹ -(CH₂)_n-骨格振動等の吸収から、上記脂肪酸によって構成されるエステル(トリグリ

セライド)であることがわかる。

土壌内分解については、n-ヘキサン抽出物質量をみると、最初の10日間でいちじるしい減少を示し、その後、緩慢に減少してゆくことが明らかとなった。GC による脂肪酸組成の経時変化は表8のとおりであるが、不飽和酸の減少が顕著で、C₁₈F₂、C₁₈F₃ はすでに10日後(GC チャート省略)で痕跡となった。また115日後では、確認された脂肪酸の90%以上は飽和酸が占めていることからみて、不飽和酸がその二重結合のために分解を受けやすいことがわかる。なお大豆油単独の場合には、表8に示すように開始前と155日後とは組成変化がみとめられていないことから、上記は土壌と混合したことによって生じた分解によるものであることがわかる。

また IR の結果からも土壌中に混合した大豆油は、

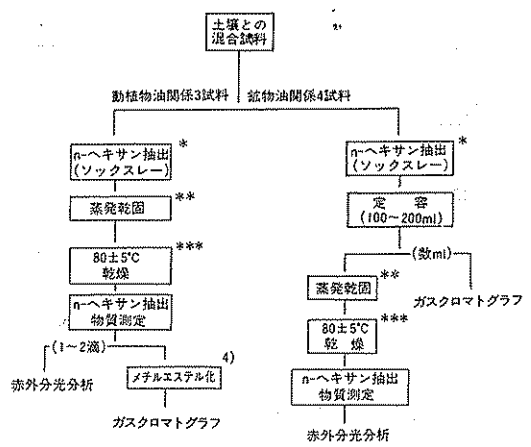


図1 分析フローシート

- * 6~7時間
- ** n-ヘキサンが少量残るまで蒸発させ、さらに空気を送入して残った n-ヘキサンを揮散させる。
- *** 乾燥器中で30分間乾燥後デシケータ中で30分間放冷。

表3 動植物油 (メチルエステル化) のガスクロマトグラフの条件

型	HITACHI 163型
検出器	FID
カラム	3mmφ×2m ガラスカラム
液相担体	20% DEGS Uniport KA
カラム温度	200°C
検出器温度	250°C
導入口温度	250°C
キャリアーガス流量	N ₂ 400ml/分
水素ガス流量	0.95kg/cm ²
空気流量	2.0kg/cm ²
チャートスピード	10mm/分

10日目でいちじるしい変化がみとめられ (IR. チャート省略), 3700~3000cm⁻¹, 2700~2400cm⁻¹ に幅広い OH 伸縮振動, 1740cm⁻¹ と 1710cm⁻¹ に二つの C=O 伸縮振動の吸収が現われているところから, エステルの加水分解と, それによる脂肪酸の遊離が推定できる。

さらに時間経過にともない, 1710cm⁻¹ C=O の吸収が強くなり, C-O 吸収帯のパターン変化, 940cm⁻¹ 脂肪酸二会合体の OH 変角振動の吸収等からエステル分解の進行にともなう遊離脂肪酸の増加がうかがえる。また GC チャート上に, 分解生成物と思われるピークが多数出現していることから, エステルの加水分解からさらに, 脂肪酸の酸化分解まで進行しているものと思われる。

表4 鉱物油 (脂肪族炭化水素) のガスクロマトグラフの条件

型	SHIMADZU GC-6AM 型
検出器	FID
カラム	3mmφ×2m ガラスカラム
液相担体	2% OV-17
カラム温度	Chromosorb W, AW, DMCS 50~250°C (8°C/分) * 100°C
検出器温度	320°C
導入口温度	320°C * 150°C
キャリアーガス流量	N ₂ 50ml/分
水素ガス流量	0.5kg/cm ²
空気流量	1.0kg/cm ²
チャートスピード	5mm/分 * 10mm/分

* 鉱物油廃白土の分析条件

表5 赤外分光分析の条件

型	HITACHI 215型
測定方法	液膜法
窓板	NaCl~KBr
GAIN	2
Scan Speed	4000~650cm ⁻¹ /5分

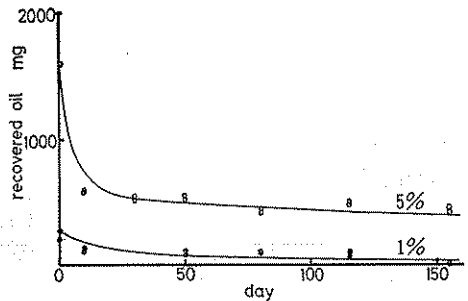


図2 植物油廃白土を混入した土壌試料の n-ヘキサン抽出物質量の経時変化

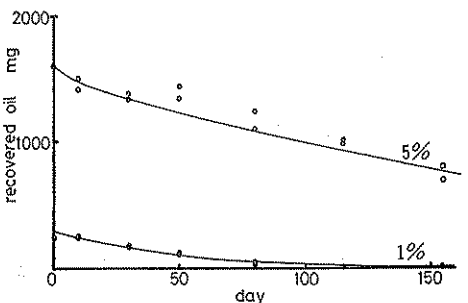


図3 鉱物油廃白土を混入した土壌試料の n-ヘキサン抽出物質量の経時変化

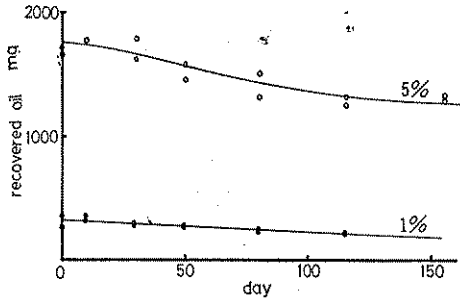


図4 原油タンクスラッジを混入した土壌試料の n-ヘキサン抽出物質量の経時変化

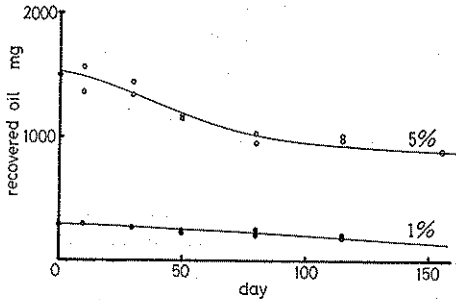


図5 油水分離機汚でいを混入した土壌試料の n-ヘキサン抽出物質量の経時変化

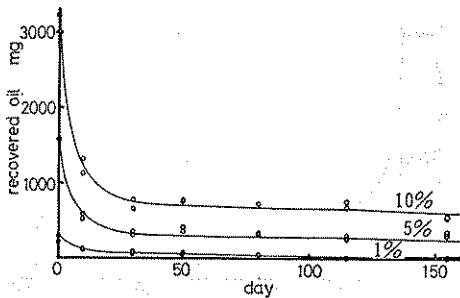


図6 大豆油を混入した土壌試料の n-ヘキサン抽出物質量の経時変化

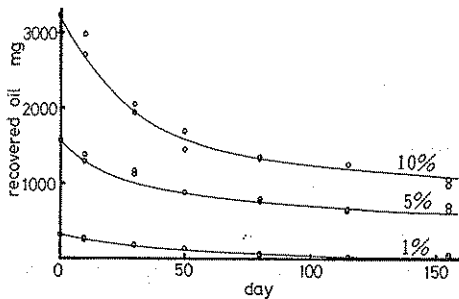


図7 魚油を混入した土壌試料の n-ヘキサン抽出物質量の経時変化

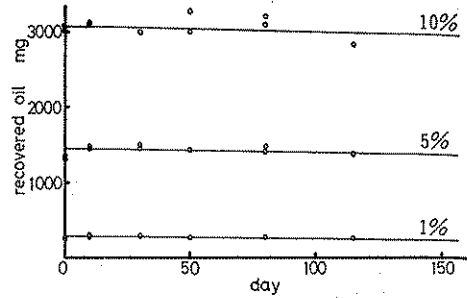


図8 B重油を混入した土壌試料の n-ヘキサン抽出物質量の経時変化

表6 試料コントロール(含油廃棄物)の経時変化

試料名	ヘキサン抽出物質量(%)	
	放置前	155日後
植物油廃白土	26.1	17.1
鉱物油廃白土	11.9	8.5
原油タンクスラッジ	42.1	41.7
油水分離機汚でい	5.9	4.9

表7 試料コントロール(油試料)の経時変化

試料名	ヘキサン抽出物質量(g)	
	放置前	155日後
大豆油	1.5	1.5
魚油	1.5	1.5
B重油	1.5	1.5

(2) 植物油廃白土

試料は大豆油の精製過程より排出されたものであるため、GCで確認したかぎりでは試料の n-ヘキサン抽出物質の成分、組成が大豆油と同一であった。また IRからも、エステル構造をなしていることがみとめられるが、3500cm⁻¹ 付近に O-H 伸縮振動と思われる吸収があり、すでに若干の加水分解があったことがわかる。

n-ヘキサン抽出物質量と脂肪酸組成の経時変化においても上と同様の傾向を示しているが、土壌内への仕込量は油分量としては同一でありながら、大豆油と比べると、n-ヘキサン抽出物質量の減少はすくない。これは酸性白土による低 pH、白土に対する油分の強い吸着等により酸分解が大豆油単独の場合よりもすくないことによるものと思われる。なお、GCによる脂肪酸組成の経時変化を表9に示す。

(3) 魚油

試料の脂肪酸組成は表2に示すとおり、C₁₄~C₂₂ の

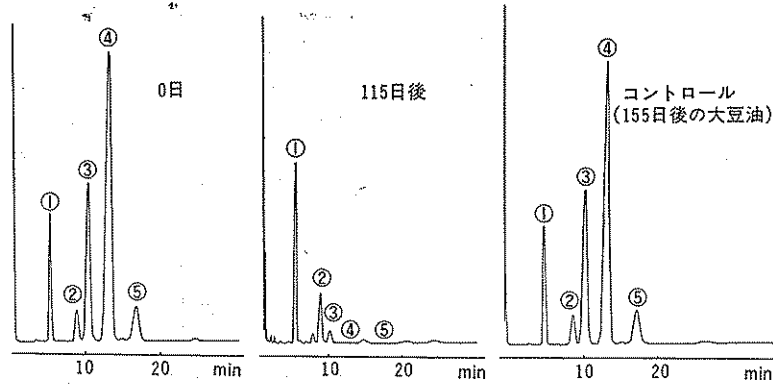


図 9 大豆油を混入した土壌試料のガスクロマトグラムの経時変化
 ① Palmitic acid, ② Stearic acid, ③ Oleic acid, ④ Linoleic acid, ⑤ Linolenic acid

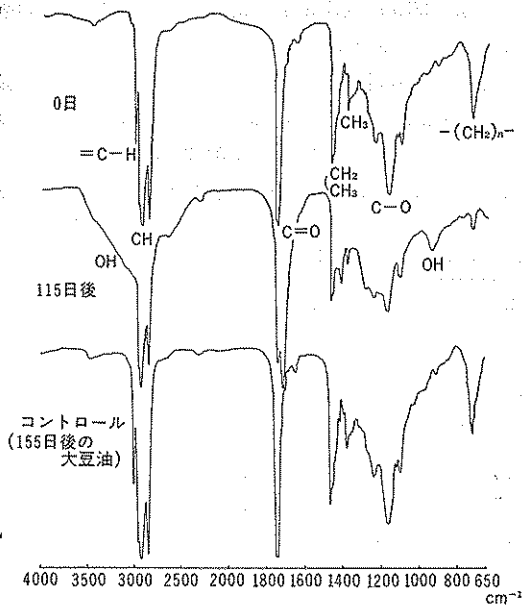


図 10 大豆油を混入した土壌試料の赤外吸収スペクトルの経時変化

飽和および不飽和脂肪酸より成り、とくに $C_{18}F_4$, $C_{20}F_5$, $C_{22}F_6$ の高度不飽和脂肪酸を含むことが特色である。

土壌内試験における n-ヘキサン抽出物質量は、経時的に顕著な減少を示しているが、さきの植物油試料にみられたような初期における急激な減少はみとめられない。IR からは植物油試料と同様にエステルの加水分解と脂肪酸の遊離が10日目の試料においてみとめられ (IR チャート省略)、その後さらに脂肪酸が増加していく傾向もよく類似している。GC による脂肪酸組成の変化 (表10) についても植物油試料と同様な傾向を示しているが、二重結合を多く含む高度不飽和酸が10日目に痕跡

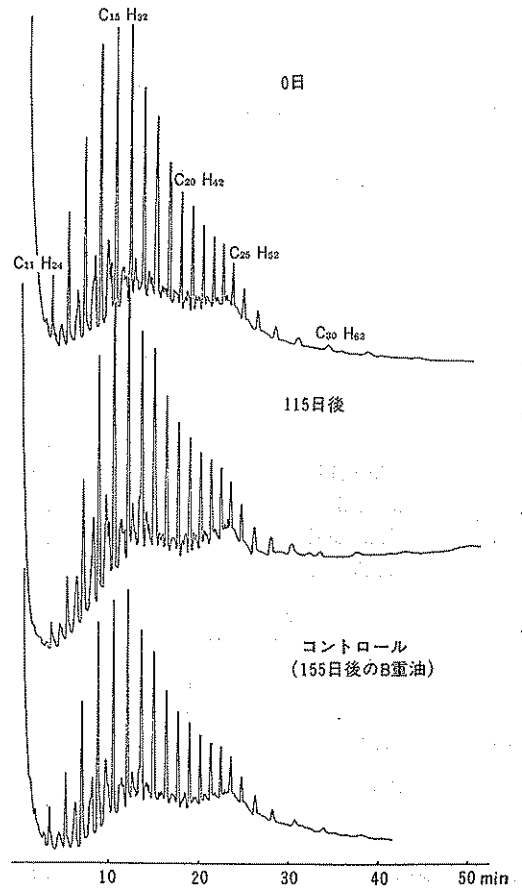


図 11 B重油を混入した土壌試料のガスクロマトグラムの経時変化

となっていることは特筆すべきことである (IR チャート省略)。一般に不飽和脂肪酸はその二重結合部位が切断され、二塩基酸やヒドロキシ酸が生成し、これ

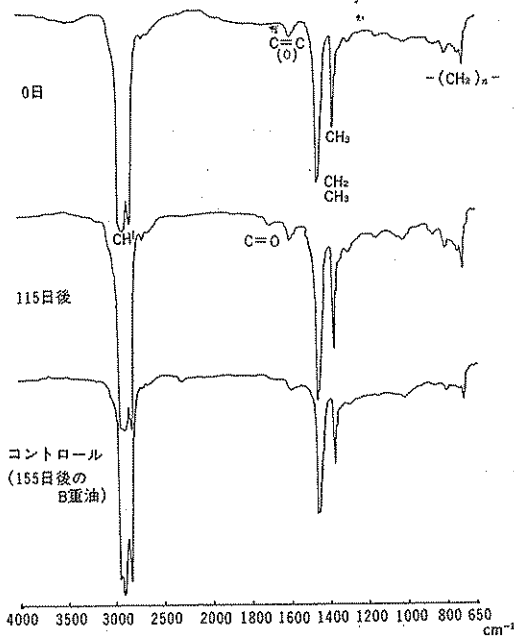


図 12 B重油を混入した土壌試料の赤外吸収スペクトルの経時変化

がさらにケトン、アルデヒド、酢酸等に分解されていくと考えられているが、この反応は高度不飽和酸であるほど速いと思われる。魚油廃白土が空气中で発火する現象があることから、この酸化反応が空气中でも容易に起こると思われ、魚油のみならず、植物油試料においても空気酸化による n -ヘキサン抽出物質の減少がかなりのウェイトを占めることが考えられる。

3-4-2 鉱物油系

(1) 鉱物油廃白土

まず試料中の鉱物油の組成は、GCの結果によれば、 C_{11} , C_{12} の直鎖飽和炭化水素 (n -パラフィン) がその主体をなすことがわかるが、このことはIRにおいても $2960\sim 2850\text{cm}^{-1}$ C-H伸縮振動, 1460cm^{-1} - CH_3 非対称変角振動および $-\text{CH}_2-$ 変角振動, 1380cm^{-1} - CH_3 対称変角振動, 720cm^{-1} - $(\text{CH}_2)_n$ ($n \geq 4$)直鎖骨格振動等の吸収によって明らかである。

土壌内試験の結果、 n -ヘキサン抽出物質量は期間中顕著な減少を示しているが、放置後の試料については、ガスクロマトグラム上で、その組成変化は見出されない。ただしIRでは 1720cm^{-1} 付近にカルボニル基による

表 8 GCによる大豆油の脂肪酸組成の経時変化

fatty acid	記号	組成 (%)				
		単独		試料+土壌		
		開始前	155日後	開始前	10日後	115日後
palmitic acid	C_{16}	10.7	10.1	9.9	45.0	64.3
stearic acid	C_{18}	3.9	3.9	4.1	20.9	28.0
oleic acid	$C_{18}F_1$	23.9	24.3	24.9	34.1	7.7
linoleic acid	$C_{18}F_2$	54.4	54.4	53.9	tr	tr
linolenic acid	$C_{18}F_3$	7.1	7.3	7.2	tr	tr
計		100	100	100	100	100

表 9 GCによる植物油廃白土の脂肪酸組成の経時変化

fatty acid	記号	組成 (%)				
		単独		試料+土壌		
		開始前	155日後	開始前	30日後	115日後
palmitic acid	C_{16}	11.4	66.0	12.9	58.6	65.8
stearic acid	C_{18}	5.0	27.5	5.6	26.8	26.7
oleic acid	$C_{18}F_1$	28.1	6.5	30.2	14.6	7.5
linoleic acid	$C_{18}F_2$	48.9	tr	46.1	tr	tr
linolenic acid	$C_{18}F_3$	6.6	tr	5.2	tr	tr
計		100	100	100	100	100

表 10 GC による魚油の脂肪酸組成の経時変化

fatty acid	記 号	組 成 (%)				
		単 独		試 料+土 壤		
		開 始 前	155日後	開 始 前	10日後	115日後
myristic acid	C ₁₄	5.0	6.0	4.8	11.4	22.5
myristoleic acid	C ₁₄ F ₁	0.4	0.3	0.3	0.3	tr
pentadecylic acid	C ₁₅	0.3	0.5	0.4	0.9	1.6
palmitic acid	C ₁₆	11.8	14.2	11.0	26.1	43.9
palmitoleic acid	C ₁₆ F ₁	10.3	11.8	10.1	10.6	8.1
margaric acid	C ₁₇	0.5	0.4	0.5	0.6	tr
stearic acid	C ₁₈	1.5	2.3	1.5	4.3	6.5
oleic acid	C ₁₈ F ₁	22.7	23.4	21.0	18.0	7.3
linoleic acid	C ₁₈ F ₂	1.6	1.2	1.8	1.1	tr
eicosenoic acid	C ₂₀ F ₁ +C ₁₈ F ₃	16.3	21.5	16.0	14.4	5.9
linolenic acid						
octadecatetraenoic acid	C ₁₈ F ₄	2.1	0.7	2.2	tr	tr
erucic acid	C ₂₂ F ₁	11.7	17.7	12.6	12.3	4.2
eicosapentaenoic acid	C ₂₀ F ₅	10.1	tr	10.8	tr	tr
docosahexaenoic acid	C ₂₂ F ₆	5.7	tr	7.0	tr	tr
計		100	100	100	100	100

吸収が若干ではあるが存在しており、また試験管内に発生したカビ等の状態からみても酸化分解の進行はみとめられる。

(2) 原油タンクスラッジ

試料中の鉱物油の組成については GC により C₁₀~C₃₅ の n-パラフィンが確認されており、さらに試料を提供された出光興産の資料⁵⁾によれば、C₅₀ 前後までの n-パラフィンを含有することがみとめられている。また IR では、前記鉱物油廃白土と同様に n-パラフィンの吸収があるほか、1600cm⁻¹ C=C 伸縮振動、900~700 cm⁻¹ =C-H 面外変角振動の吸収から芳香族の存在もみとめられ、また720cm⁻¹ および730cm⁻¹ の鋭い2本の吸収より、かなりの量のワックス分も含むことがわかる。

培養試験の結果、n-ヘキサン抽出物質量は、試料を1%添加したのも、5%添加したのも今回の実験条件においてほぼ同じ率で減少している。GCの結果からは、C₃₀ 以下の炭化水素の減少がいちじるしく、実験の初期では C₁₅ 以下の炭化水素の減少が目立ち、日数が経つにつれてさらに、C₂₀~C₃₀ の減少が顕著になっていく傾向がある。なお、C₃₅ 以上のものは115日経過した試料においても減少がみられず、最終的には C₁₀~C₃₀ の消失が顕著にみられるという結果を得た。IR においては、大きなパターン変化はみられないが、1700cm⁻¹ 付近

にカルボニル基による吸収が出現しているところから、なんらかの酸化分解が生じていることがうかがえる。

(3) 油水分離機汚でい

試料の油分組成は、GC より C₁₁~C₂₀ の n-パラフィンが確認できるが潤滑油に由来すると思われる大きなコブがチャート上に観察される。したがってイソパラフィン、ナフテン類などもかなり含まれていると推定される。また IR においては上記 n-パラフィンの吸収のほかに1720cm⁻¹ 付近にカルボニル基による強い吸収があり、脂肪酸を含むことが推定される。さらに1600cm⁻¹、900~700cm⁻¹ に芳香族によると思われる吸収もみとめられる。

n-ヘキサン抽出物質量は、経時的に減少しており、試験管にはカビの発生がいちじるしい。また5%のものは、50日目取り出し分から膨張、湿潤しており、外観的にみてもかなり分解が進んでいるように思われる。GC による結果は原油タンクスラッジ同様に、n-パラフィンの顕著な減少を示しているが、潤滑油によると思われる大きなコブは依然として残存し、減少のきざしはみられない。IR に関しては、115日目の試料においても吸収スペクトルの変化が現れなかった。

(4) B重油

試料の化学的組成は、GC より C₁₁~C₃₀ の n-パラフィンが確認でき、また IR により、1600cm⁻¹、900~

700cm⁻¹の吸収から芳香族炭化水素を含むことがわかる。

n-ヘキサン抽出物質量は全期間通じてほとんど変化なく、GCによるパターン変化についても炭素数の少ないものが若干の減少を示しているだけで、培養初期と後期との間にも大きな差異はみられていない。しかし、カビ等の繁殖やIRによる1700cm⁻¹付近のC=O伸縮振動の吸収がみられることより、多少の酸化が行われていることが推定できる。

4 ま と め

本研究は油を含む廃棄物を埋立処分した場合、油分が土壤中でどの程度分解するかを解明することを目的とした。土壤内での分解性をみるために、試験管内の土壤に、計7種類の含油廃棄物および油試料(動物植物油3種ならびに鉱物油4種)をおおの混合して、おおむね温度30°C、湿度100%の状態に放置し、一定期間ごとに取り出し、油分(n-ヘキサン抽出物質)の変化のパターンを求めた。その結果動物植物油では初期から顕著な減少がみられるのに対し、鉱物油でははるかに緩慢で、たとえば土壤に対し5%添加した大豆油が10日間で65%減少しているのに対し、鉱物油廃白土が10%、B重油が0%という結果が得られた。ただし鉱物油といえども、n-ヘキサン抽出物質量でみた場合には変化がなくても、ガスクロマトグラフあるいは赤外分光分析で物質組成を調べると、細かい点での変化は生じていることがわかった。なお今後は分解生成物の環境汚染とのかかわり合い等についても検討していく予定である。

本実験は昭和52年度環境庁委託「含油廃棄物処分基準設定調査」の一環として行われたもので、御指導いただいた検討会各位、ならびに種々御協力いただいた環境庁水質保全局企画課担当官に対し厚く御礼申し上げる。

引用文献

- 1) 環境庁水質保全局企画課長・厚生省環境衛生局水道環境部参事官(産業廃棄物担当): 油分を含むでい状物の取扱いについて(通知)(昭51. 11. 18).
- 2) Raymond R. L., J. O. Hudson and V. W. Jamison: Oil degradation in soil, *Appl. and Env. Microbiology* 31(4): 522~535, 1976.
- 3) Shelton T. B. and J. V. Hunter: Aerobic decomposition of oil pollutants in sediments, *WPCF*, 46(9): 2172~2182, 1974.
- 4) 日本油化学協会編: 標準油脂試験法2.4.20.2-77 脂肪酸メチルエステルの調製方法(その2)(三フッ化ホウ素-メタノール法)案, 1977.
- 5) 出光興産(株): 原油タンクスラッジのガスクロマトグラムレポート, 1977.

Summary

Four oil based industrial wastes and three oils were added to soil respectively and incubated at 30°C during 5 months, and the change of the amount of residual oils was examined. Mineral oils were pretty stable and vegetable or animal oils were reduced rapidly at an early stage. Chemical composition of these residual oils was investigated by gas chromatography and infrared absorption spectroscopy.

環
もの
り
従
た。
カラ
フイ
あげ
際
に
試料
入が
低下
り、
告例
に思
成分
作の
果を
して

2-
図
管に
で固
しを
によ