

地中CO₂による油汚染土壌の簡易モニタリング技術の開発

岡村 和夫 田崎 雅晴 黒岩 洋一
(技術研究所) (技術研究所) (技術研究所)

Study on the Predictions of Oil Pollution Using Subsurface CO₂ Gas

by Kazuo Okamura, Masaharu Tasaki and Yoichi Kuroiwa

Abstract

The first important step for remediation of oil contaminated site is identification of the contamination spot. However, survey of the contaminated site by fuel oil is not still established. We suppose range of the contamination in actual condition by analyzing oil of the soil which we collect using boring. Boring exploration has the merit that real density of contamination and oil type can specify. However, boring exploration and analyze cost are expensive. And, boring is examination of pinpoint. Therefore, as for the measured value, there is the case which does not show real contamination aspect by heterogeneity of contaminated soil.

We measure hydrocarbon component concentration in soil gas with portable measuring instrument and can suppose contamination range. However, I tend not to be able to estimate the contamination range which is realistic by this method. On the basis of such present conditions, we examined findings in a real pollution site. And we could know a pollution range of the site whole by analyzing the carbon dioxide density in subsurface gas.

概 要

製油所、油槽所における地層内には燃料配管や電気配線等が交差し、安易にボーリングマシンによる3次元調査を行うことは防災上難しく、安全、迅速、効果的に汚染状況を把握できないのが現状である。そのため、ボーリングマシン等を使用した土壌の採取による調査法は難しく、ボーリングをせずに地中の汚染状況を把握する方法が望まれている。地上から汚染状況を把握する方法として表層調査法が存在する。この表層調査法の対象物質のうちベンゼン以外はトリクロロエチレンなどの有機塩素系化合物を主体とする単一化合物を対象とした分析・調査法である。しかしながら燃料油等の石油系化合物は多成分から構成されており、これらの石油系化合物の表層調査法は確立していないのが現状である。我々は油槽所・製油所跡地に対し、敷地内の汚染状況を把握するために、土壌汚染ガスモニターを使用した簡易表層調査に関する開発を行った。

§ 1. はじめに

土壌汚染対策法施行に伴い、製油所、油槽所でも土壌汚染未然防止、汚染拡散防止の観点から、迅速で安全な土壌汚染把握技術が求められている。しかしながら、地中には燃料配管や電気配線等が交差し、防災上、安全、迅速、効果的に汚染状況把握できない状況である。地中に存在する燃料配管や電源ケーブル等の埋設物を傷つけることなく、土壌中の油分を検出できる土壌汚染把握システムを確立することを目標に、短時間で油分の存在を確認する技術の開発を目指した。そのために、ポータブルモニターを使用し、分析のための資料を持ち帰らずに、現場で、その日のうちに汚染コンターを描くことができる技術について検討を行った。

§ 2. 方法

地表面から汚染状況を把握する方法として従来から表層調査法が存在する。この表層調査法の対象物質はベンゼン以外ではトリクロロエチレンなどの有機塩素系化合物を主体とする単一化合物を対象にした分析・調査を行う方法であり、燃料油のような多成分から構成されている石油系化合物のための表層調査法は確立していないのが現状である。表層調査法には検知管法、フィンガープリント法、モビラボ法等種々の手法が存在する。検知管法は、その有効範囲は直径1～2m程度であるとされており、その他のガスクロマトグラフを使用した表層調査法では、現地で捕集した捕集材を持ち帰り、分析室で分析が行われる。VOCのように単一物質の分析には1試料5

分ほどで分析が完了するのに対し、石油化合物を分析するためには1試料あたり最低1時間の分析時間が必要である。これらの課題に対し、短時間で油分を分析する方法として、芳香族炭化水素については光学的イオン化濃度値(PID)を、直鎖炭化水素を主体とした油分総量をIR検出器で測定する油性炭化水素濃度(TP: Total Petroleum)値でガス分析を行うこととした。使用した機材は上記PID値、TP値とともに二酸化炭素、メタン、酸素も同時に定量できるエコプルーブ5を使用した。土壌中のガスの採取には、約5~30mメッシュで調査ポイントを決め、1m長のビットを取り付けたハンマードリルにて直径10mm、深度50~100cmの条件で開孔し、その孔にアルミ製の挿入管を入れ、孔を土壌で埋め戻して30分後にエコプルーブ5でガスを吸引しながら分析を行った。それぞれのガス濃度は汚染コンター図としてその日のうちに表示させた。

§ 3. 調査結果

土質性状がシルト質であるA重油に汚染された油槽所跡地で、表層調査を試みた。約5m間隔でポイントを決め、直径10mm、深度50cmの条件で開孔し、その孔から土壌ガスの測定を行った。図-1に油分分析結果と土壌ガス分析結果を示す。その結果、油分濃度と二酸化炭素濃度のコンターがほぼ一致し、酸素濃度コンターが反転した図となっていることが読み取れた¹⁾。

次に、C重油で汚染された場所での調査結果を図-2に

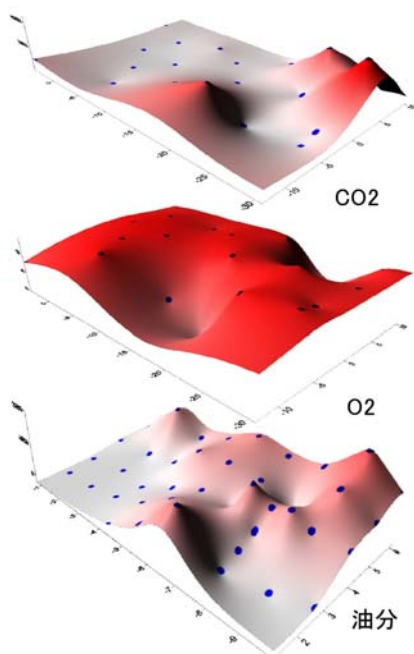


図-1 土壌中の油分と酸素、二酸化炭素との関係

示す。深度0.2mにおける油分濃度は土壌ガス調査におけるTP値に近似していた。しかしながらTP値は表層調査を実施した深度での油分ガス濃度を示すものであり、より深い深度での油分濃度を示すものではなかった。これに対し、深度0.5m以深で油分濃度の高い地区では二酸化炭素濃度も高い傾向を示していた。土壌中の二酸化炭素は、有機物が微生物の分解を受けることにより生成され、一般に有機物濃度が高い土壌ほど高濃度の二酸化炭素が検出される。C重油汚染現場での測定では、40,000ppmの高濃度二酸化炭素が検出された箇所も存在した。この二酸化炭素濃度コンターは、各深度の油分濃度と良く一致していた。すなわち、炭酸ガス濃度により得られたコンターは、表層での油分濃度を推定するのではなく、より深度の深い油汚染の存在を表している可能性がある²⁾と推測された。

§ 4. 土壌中CO₂の増加原因の検討

油が存在する場所で土壌中の二酸化炭素濃度が高くなる原因として、好気性微生物が油を分解することによるものと推定した。その検証として、ビーカーレベルで確認実験を行った。油分が微生物により分解されることを証明する試験として、密閉瓶に黒土を入れ、A重油を1000 mg/kgになるように添加後、定期的に油分濃度、酸素の消費、炭酸ガスの発生を確認した。A重油を添加した系のヘッドスペースガスGC-MS分析結果を図-3に示す。試験の経過とともに各ピークは減少し、スタート後11日には各ピークは痕跡程度になった。A重油の濃度減少とと

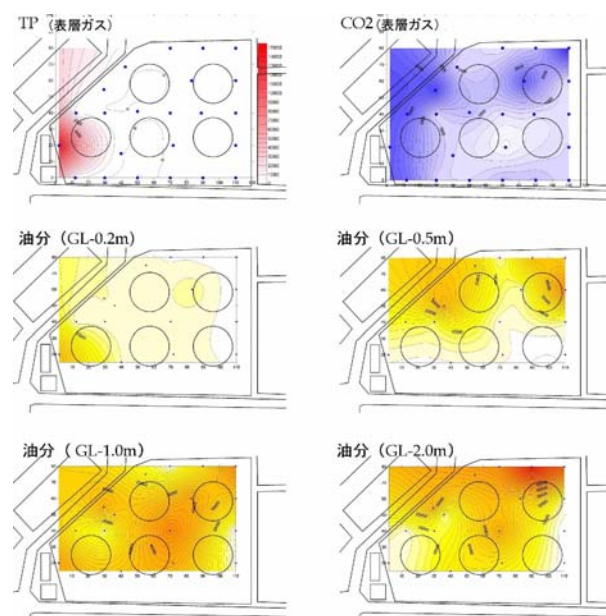


図-2 C重油汚染地における表層調査結果

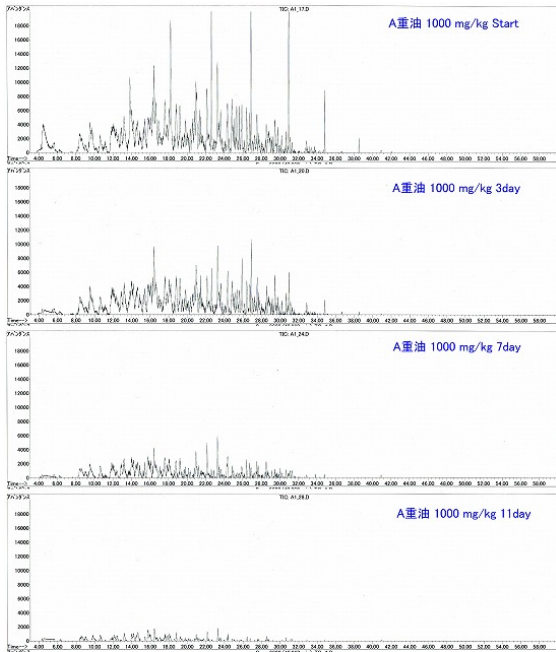


図-3 A重油の生物分解試験結果

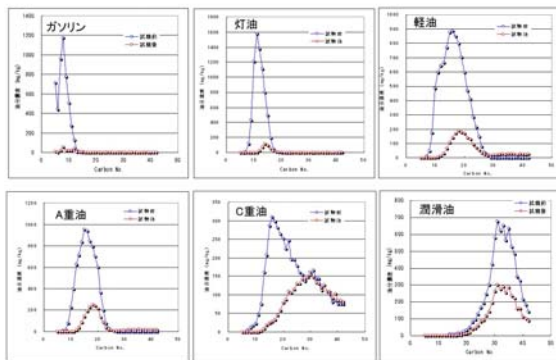


図-4 各油種の生物処理前後の炭素組成変化



図-5 土槽試験装置概観写真

もに、酸素消費量は増加し、また二酸化炭素発生量も増加した。

また、図-4に各油種に対する生物分解前後の炭素組成分析結果を示す。灯油、軽油およびA重油ともに生物処理後に残留している石油系化合物の炭素組成が20前後の物質の残留が認められた。一方、C重油は炭素数15以降の重質油成分が多く、生物処理後の炭素数は炭素数15程度の物質は認められなかったが、炭素数30以上の化合物は残留しており、炭素数30以上の化合物は分解できずに残留したものと考えられた。これらのことから、燃料油が地中に存在する時は、土壤中に存在する酸素により、好氣的に微生物により分解され、二酸化炭素が高濃度に存在しているものと考えられる。

§ 5. 土槽試験によるCO₂発生に関する検討

土壌中のガスの挙動に関しては国内でほとんど検討されたことは無いことから、土槽試験装置を作成し、ガスの挙動試験を行った。土槽試験装置の概観写真を図-5に示す。土槽試験装置は、容積100リットル、縦1m、横1m、奥行き10cmのステンレス製容器である。正面には10cm間隔でガスを採取できるノズルを設けている。ノズル数は合計81個であり、それぞれのノズルにガストッパー付きのガス採取機を取り付けた。土壌中に油が混入した時に、土壌中に棲息する微生物によって分解され、酸素を消費し、二酸化炭素を発生するかどうかの検討を行った。土槽試験装置に市販の黒土を100リットル入れ、土槽試験装置の中心下部から灯油を添加した。灯油添加前に土槽内の空気濃度を均一にするために、底部から空気を注入後、確認のためにGC-TCDにて酸素および二酸化炭素濃度に異常が無いことを確認した。一定期間

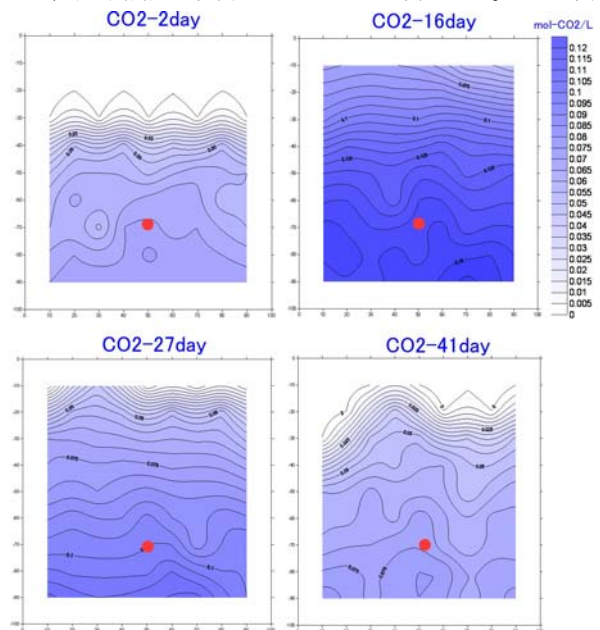


図-6 灯油を使用した土槽試験結果

ごとに各ガス採取用ノズルから土壌ガスを採取し、GC-TCD(島津製作所製GC-7A)にて二酸化炭素濃度を測定した。図-6に土槽に灯油を添加した試験の結果を示す。

土槽内に灯油 1mL を注入した条件で試験を行った。灯油の量は注入場所土壌 1 kg が灯油で 1000mg/kg で汚染されている状況を模擬したものであり、汚染の度合いは軽微で、土壌中の微生物により容易に分解される条件である。試験の結果は試験開始 16 日後に土槽内の二酸化炭素濃度が最大になった。二酸化炭素濃度が高いのは土壌底部であり、土槽上部の二酸化炭素濃度は低いことから、灯油の分解により発生した二酸化炭素は、炭酸ガス分圧の差から、少しずつ土槽上部に移動しているものと考えられた。その後、土槽内の二酸化炭素濃度は上部から低くなり、土槽底部の二酸化炭素濃度も低濃度になっていった。これらの結果から、16 日までは灯油の分解により土槽中に二酸化炭素が供給され、底部に蓄積するが、16 日以降、灯油の分解が終了すると、二酸化炭素の供給がなくなるために、土槽中の二酸化炭素濃度が低下したのと考えられた³⁾。

§ 6. 汚染現場での実証

(1) 油分と二酸化炭素との関係

某製油所跡地で行った表層調査結果を図-7に示す。上部から 0.5m、1.0 m、1.5m および地下水位深度を示している。油濃度の高い地点は深度 1.5 m および地下水位深度であり、左下部に高濃度汚染地点が存在する他、中心部下から汚染が上部に進行しているように見える。各深度における二酸化炭素濃度の分布も油分濃度と同様の傾向を示している。0.5m 深度での二酸化炭素濃度コンターは地表面に近いので、外気の影響を受けているためか、二酸化炭素濃度は低下する傾向にある。したがって、深度 1m という設定で調査を行うことが、外気の影響を

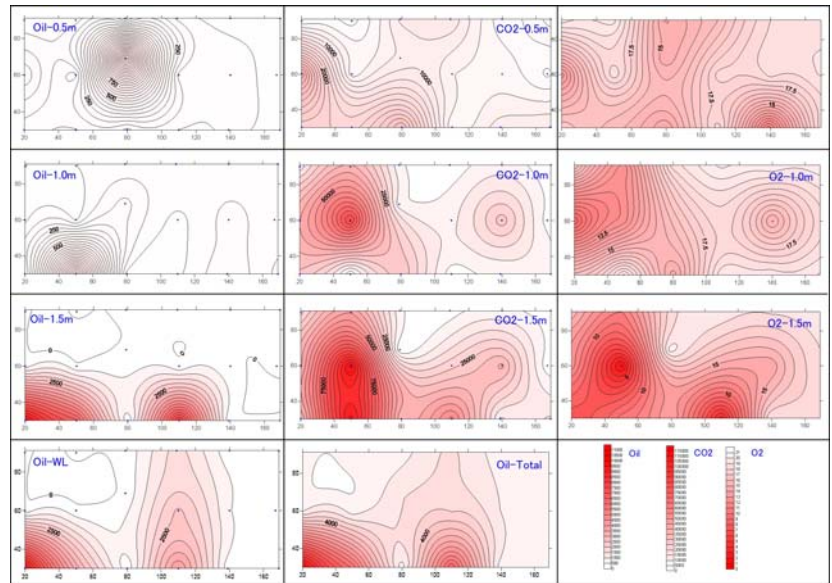


図-7 油分濃度と表層調査結果比較

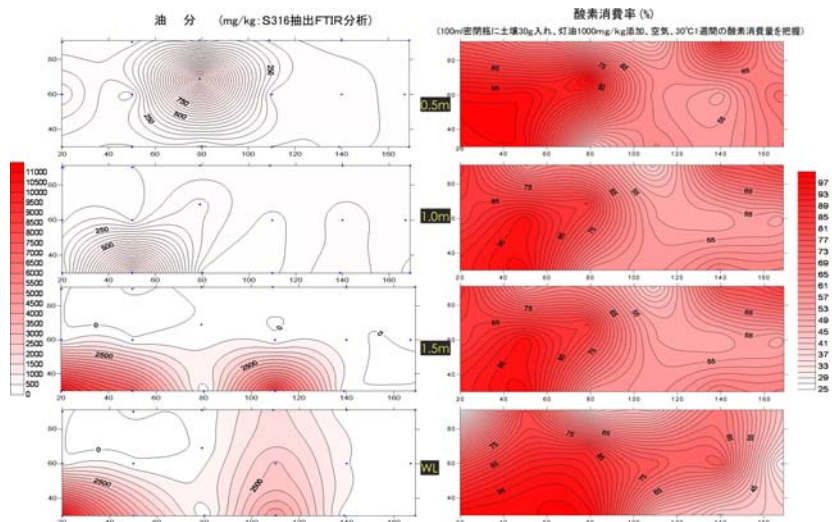


図-8 酸素消費率測定結果

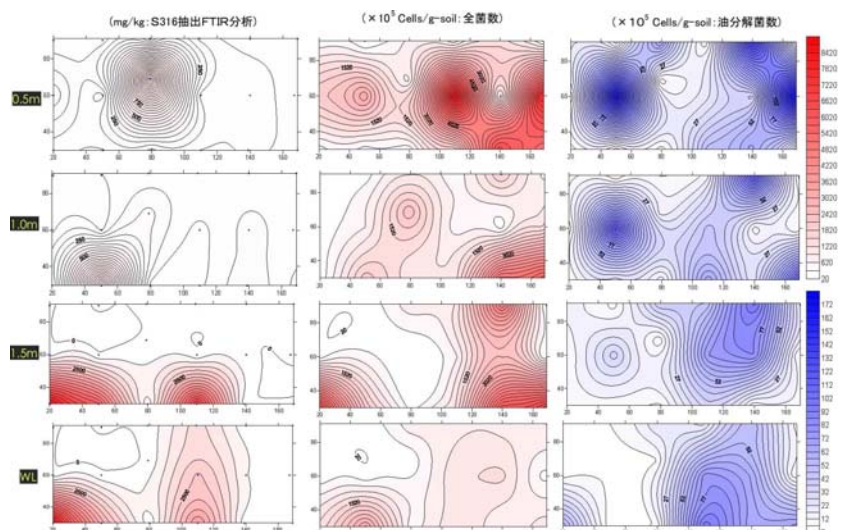


図-9 全菌数と油分解菌数の分布

受けることはないと考えられる。酸素濃度についても油分濃度の高い地点で、低濃度になる傾向にある。しかし、二酸化炭素は大気中で300ppm程度の濃度であるのに対し、酸素は大気中に21%存在し、土壌の開孔の影響や開孔深度が浅い場合には二酸化炭素濃度測定の方が精度よく状況確認できるといえる。

(2) 微生物活性測定結果

好気性微生物の活性がどの程度あるのかを判断するために、実験室にて各ポイントの土壌に灯油 1000mg/kg 添加し、酸素消費率を測定した。その結果を図-8に示す。密閉瓶中には空気を封入しており、酸素濃度の減少率を酸素消費率とした。酸素消費率の高い地区は油分濃度も高く、好気性微生物の活性が高いことを示す。ここでは全般的に酸素消費率が高く、全エリアで油を分解する微生物の多いことが示唆された。

(3) 菌数測定結果

図-9に各ポイントの全菌数および油分解菌数の分布を示す。好気性微生物の活性は全般に高いことが判明し、油を分解する微生物が多いことが示唆されたため、全菌数および油分解菌数の分布を調査した。その結果全菌数で $10^6 \sim 10^8$ cells/g、油分解菌数で $10^5 \sim 10^7$ cells/g-soil 存在していた。深度の浅い場所に菌数が多く、深度の深い場所には菌数が少ない結果であったが、今回の微生物数の計測は好気性微生物を対象としており、地表面に近い深度の浅い部分では、外気からの酸素の供給が活発であるために、地表面での菌数が多かったものと推定される。

§ 7. 調査結果の解析

土壌中に油分が存在する時の状態に関する概念を図-10に示す。油分は揮発性の物質であり、油分そのものが揮発しガス化する。また、周辺に酸素が存在する時は好気性微生物により分解され、油分は二酸化炭素と水に分解される。したがって、好気性分解が行われているエリアは酸素濃度が低く、二酸化炭素濃度は高くなる。一方、油分による汚染が著しい場合は、周辺の酸素が消費しつくされてしまい、嫌気性状態となるために、油分はメタンに変化する。したがって、より精度よくモニタリングを行うためには、土壌中に存在する油分総量と土壌ガス中に存在する総炭素量（各深度 TP(全油分)と二酸化炭素およびメタンを合計し、土中ガスの総炭素量（土壌ガス中に存在する物質を炭素濃度に換算した量）をモニタリングすることがベストと考えられた。

土壌中に存在する油分総量と土壌ガス中に存在する総

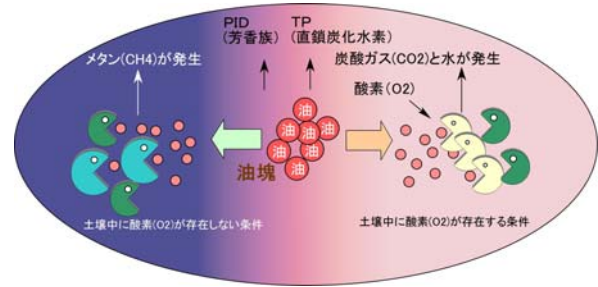


図-10 油分を含む土壌の状態概念図

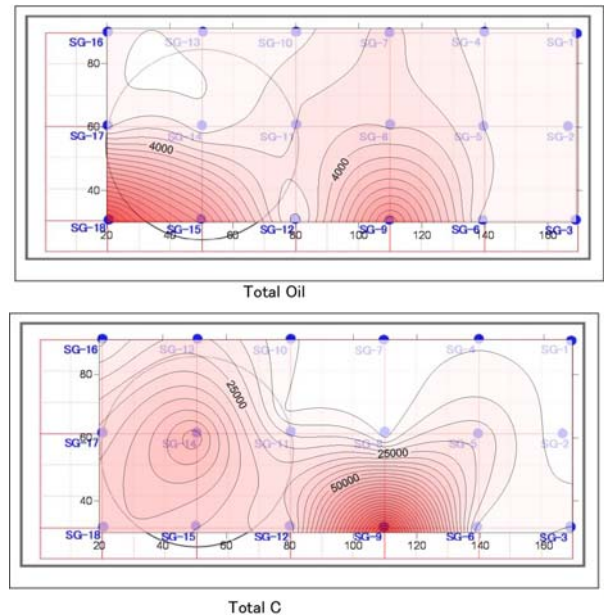


図-11 製油所跡地における油分と総炭素量との関係

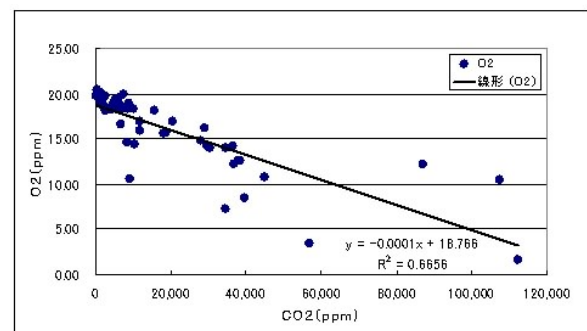


図-12 O₂ と CO₂ の関係

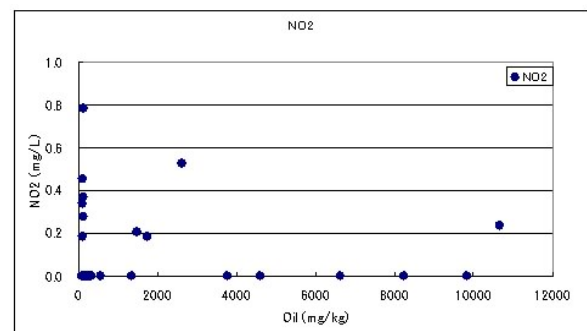


図-13 油分と NO₂ の関係

炭素量との比較を図-11 に示す。その結果、地中に存在する油分と土壤ガス中の総炭素量はよく一致していた。土壤中の油分は、生物により分解され、その際に酸素を消費し、二酸化炭素が発生する。図-12 に土壤ガス中の酸素濃度と二酸化炭素濃度の関係を示す。酸素濃度の高い場合は二酸化炭素濃度は低く、酸素濃度が低い場合は二酸化炭素濃度は高い傾向が強く示されている。

土壤中に含有するが、土壤ガスのように移動性のない物質である亜硝酸イオン、硝酸イオンと油分濃度との関係を図-13 および図-14 に示す。硝酸イオンの挙動は油分濃度が高いとほとんど消失しており、油分濃度が低いポイントでは硝酸イオン濃度の存在が認められ、その関係は非常に顕著である。油分が存在する場所では酸素が消費され、油分を分解するための酸素を硝酸イオンから補給する硝酸還元反応により、硝酸イオン濃度が減少したものと考えられる。また、油分濃度と亜硝酸イオン濃度との関係を見ると、硝酸イオンのように顕著には現れていないが、油分濃度が高いと低濃度であり、油分濃度が低いポイントでは亜硝酸イオン濃度が認められている。亜硝酸イオンの存在は、低酸素領域のごく限られたフリンジ部分で硝酸還元反応が完結せず、その中間体である亜硝酸イオンが残留したものと考えられた。

次に某給油所における表層調査結果を図-15 に示す。油分濃度は最大 1400 mg/kg である。油分濃度の高いエリアは二酸化炭素濃度も非常に高く、最大 9% の二酸化炭素が存在した。直鎖炭化水素 (TP) の存在も多く、最大 7.5% であったが、そのほとんどはメタンであることが判明した。このことから油で高濃度に汚染されたエリアでは好氣的に油分が分解され、嫌気化し、メタンも発生したものと考えられた。PID は最大 100 ppm であり、二酸化炭素やメタンに比べると比較的濃度は低かった。しかしながら、燃料油中にはベンゼン等の芳香族炭化水素が含有しており、これらの芳香族炭化水素の存在を確認するためには PID 値は重要である。また、地中での二酸化炭素分布とメタン分布は必ずしも同一ではない。このことから土壤中の総炭素量も求めた結果、二酸化炭素、メタンおよび油分の各コンターがよく一致していた。

§ 7. まとめ

- ・深度 3 m で油汚染存在する場所では表層 (G L-0.5~1 m) ガス調査の結果、酸素が少なく、二酸化炭素が高濃度で存在することを見出し、表層での二酸化炭素分析は、地下に存在する油分をモニタリング可能と推定された。
- ・その反応は土壤中での油分の分解には微生物が関与しており、油分の分解に伴い、酸素を消費し、二酸化炭素を発生することを確認した。
- ・各地点での土壤中に存在する油分総量と土壤ガス中の総炭素量 (油分+二酸化炭素+メタンの炭素量の総和) の関係がよく一致した。

なお、本報告は経済産業省の補助金により、(財)石油産業活性化センターが実施している技術開発事業の一環として行われた。

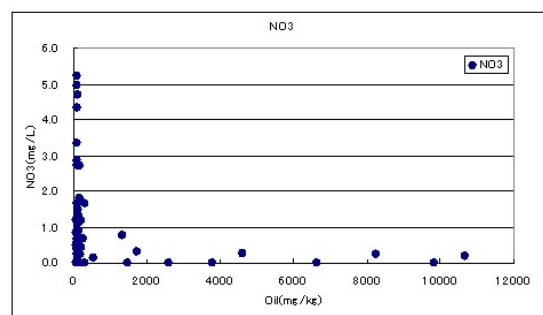


図-14 油分と NO₃ の関係

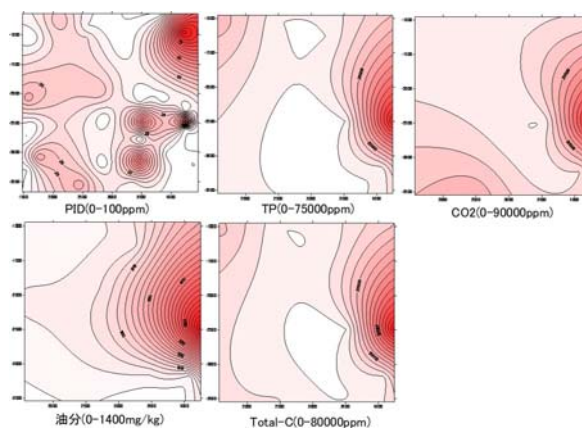


図-15 某給油所における土壤ガス、油分、総炭素量との関係

<参考文献>

- 1) 田崎雅晴、岡村和夫：“油分汚染サイトの調査方法に関する検討”、第10回地下水・土壤汚染とその防止策に関する研究集会、p766-769、2004
- 2) 岡村和夫：“バイオレメディエーションによる油汚染土壤の修復”、環境資源対策 vol. 41 No. 4、p40-46、2005
- 3) 黒岩洋一、岡村和夫、田崎雅晴：“土槽を使用した油分解と土壤ガスの挙動に関する検討”、第11回地下水・土壤汚染とその防止策に関する研究集会、p87、2005