

## S2 - 7 油汚染サイトにおけるメタンガス調査事例

長谷川展男・渡部貴史  
地盤環境エンジニアリング(株)

### 1. はじめに

筆者らがガソリンスタンドや油槽所で油汚染調査を実施した際、土壌ガス中にベンゼン、トルエン、エチルベンゼンおよびキシレン(以下、BTEX)が検出されず、油臭がないにもかかわらず、油中の揮発成分の総量を示す揮発性有機化合物(以下、全VOC)の濃度が高く検出される例が見られた。数種類の炭化水素系の項目についてラボ分析を行ったところ、メタンガスであることが確認された。

有機物の微生物分解は、表1に示すような好氣的または嫌氣的環境下で微生物による分解反応が行われており、分解反応により最終的にメタンが生成される。油分でも嫌氣的な環境下で微生物分解が行われているのであれば、メタンガスが発生する可能性があることを示唆している。

メタンガスは無色・無臭の可燃性ガスで、人体には無害であるが、酸欠の危険性と、空気と混合した場合5~15%で爆発する危険のあるガスである。今後、油に関する調査や浄化工事を行っていく上で、汚染機構の把握や作業を行う際の安全面においても重要な項目と考えられる。

本研究では、メタンガスの発生が油の微生物分解によるものか否か把握することを目的として、廃棄物処分場跡地および軽油による油汚染サイトにおいて、土壌ガス中の全VOC・総石油系炭化水素(以下、TPH)・メタン・酸素・二酸化炭素濃度の現地測定およびラボ分析を行った結果について報告する。

表1 有機物の微生物分解による物質の増減

反応環境	電子受容体	代謝副産物	推定される物質の増減	
好氣的環境	酸素 O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
	硝酸 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	窒素 N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>
嫌氣的環境	マンガン Mn	CO <sub>2</sub>	Mn <sup>2+</sup>	CO <sub>2</sub>
	第2鉄 Fe <sup>3+</sup>	第1鉄 Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	CO <sub>2</sub>
	硫酸 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	硫化水素 H <sub>2</sub> S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>2</sub>
	二酸化炭素 CO <sub>2</sub>	メタン CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	

：増加  
1)を参照し作成

### 2. 調査方法

事例1(廃棄物処分場跡地)では、地下1mの土壌ガス中の全VOCを測定し、1,000vol.ppm(以下、ppm)を超過する地点の試料についてはテドラバッグに採取し、メタン・酸素・二酸化炭素濃度のラボ分析を行った。事例2(軽油汚染の給油所)では、コンクリート土間直下の土壌ガス中の全VOCを測定するとともに、ガス測定器「エコプローブ5」を用いてTPH・メタン・酸素・二酸化炭素濃度の測定を行った。また、全VOC以外の項目は、深度1~3mにスクリーンを設置した観測孔を利用して採取した土壌ガスについても測定した。

表1 測定器の特徴

測定器	測定項目	特徴
FID	全VOC	水素炎中で生成されたイオンの電流値を炭素換算で計測
エコプローブ5	TPH・メタン・炭酸ガス	赤外線分析(IR分析)により、それぞれの特有なスペクトルで同時計測 TPHはメタンを含む炭化水素を計測
	酸素	酸素計による単体計測



写真1 エコプローブ5

Case studies on methane production at the oil contaminated sites.

Nobuo Hasegawa and Takashi Watanabe (Geo-Environment Engineering Co., Ltd)

連絡先: 〒114-0023 東京都北区滝野川5-7-7 御代の台マンション204

地盤環境エンジニアリング(株) 長谷川展男

TEL: 03(5394)7230 FAX: 03(5394)0540 E-mail: [n.hasegawa@jkeng.co.jp](mailto:n.hasegawa@jkeng.co.jp)

### 3. 調査事例

#### 3.1 調査事例 1 ( 廃棄物処分場跡地 )

##### (1) 調査地の概要

調査地は、表層が全面アスファルトで被覆されている海岸付近の処分場跡地で、港の浚渫土と油を含むスラッジなどの廃棄物が埋め立てられた土地である。スラッジや廃棄物の詳細は不明である。

##### (2) 調査結果

本サイトでは、120 地点中 15 地点で全 VOC 濃度が 1,000ppm を超過した ( 表 2 )。臭気は、15 地点で強い油臭が感じられたが、1 地点 ( A2-6 ) では無臭であった。全 VOC が 1,000ppm を超過する地点が集中する範囲は 3 カ所あり、左から A・B・C 地区とする ( 図 1 )。

メタンガスの分布は、A 地区で 10% 以上と比較的高い値を示したが、他の 2 地区では、B 地区が 1 地点で 6% を示す他は 0.5% 以下、C 地区では 1 地点で 14% を示す他は 0.3% 以下を示し、全 VOC の分布と一致しない結果となった ( 図 2 )。A 地区の全 VOC はメタンガスを検知しており、B・C 地区では油中の揮発成分を検知しているものと考えられる。

酸素濃度の分布は、B 地区から A 地区にかけて 2.6~5.5%、C 地区の一部で 6.6% と低く、メタンガス濃度が高い範囲と一致する傾向を示した。一方、酸素濃度が高い範囲では、メタンガス濃度が低く、全 VOC 濃度が高い範囲と一致する傾向を示した ( 図 3 )。

二酸化炭素濃度は、A 地区から B 地区にかけて 0.48~1.6% で濃度が高く、メタンガス濃度が低い範囲と一致する傾向を示した。C 地区でも 1 地点で 0.29% と比較的濃度が高いが、全 VOC・メタンガス濃度が高く、酸素濃度が低い範囲と一致する傾向を示した ( 図 4 )。

##### (3) まとめ

油分がする地点のなかで、メタンが検出された地点とされない地点があった。メタンが検出された地点では、酸素濃度の低下と、酸素の消費にともなうと考えられる二酸化炭素の増加がみられた。一方、メタンが検出されない地点では、酸素濃度が高く、二酸化炭素の増加もみられなかった。

表 2 土壌ガス濃度測定結果一覧

地点	全 VOC ppm	メタン %	酸素 %	二酸化炭素 %	油臭
A2-1	920	0.26	12.6	0.02	あり
A2-6	2,000<	9.27	10.0	0.03	なし
B2-1	2,000<	0.66	12.4	0.35	あり
A3-3	2,000<	2.43	14.6	0.04	あり
B2-5	2,000<	0.0002	17.5	0.59	あり
B2-6	2,000<	0.47	16.0	0.48	あり
B2-7	2,000<	12.7	5.5	1.60	あり
B2-9	2,000<	6.19	2.6	0.18	あり
C2-5	1,950	0.19	20.6	0.04	あり
B3-1	2,000<	0.41	19.8	0.03	あり
C2-6	2,000<	14.0	6.6	0.29	あり
C2-8	2,000<	0.0002	20.6	0.03	あり
C2-9	2,000<	0.0055	20.3	0.03	あり
C3-2	2,000<	0.0051	20.7	0.06	あり
C3-3	2,000<	0.0006	20.7	0.05	あり
C3-5	1,860	0.016	20.7	0.05	あり

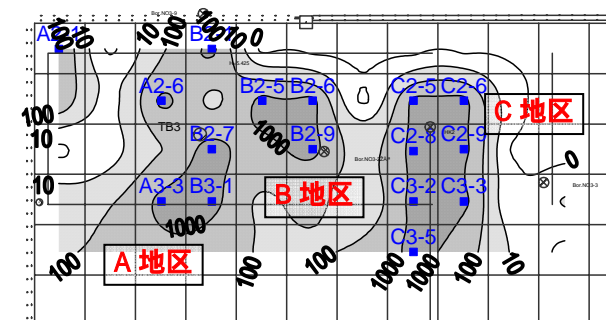


図 1 全 VOC 濃度分布図 ( 単位 : ppm )

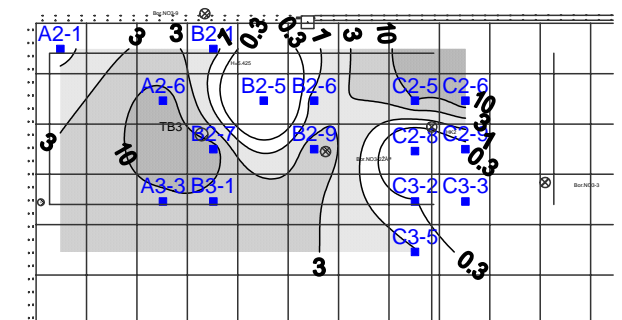


図 2 メタンガス濃度分布図 ( 単位 : % )

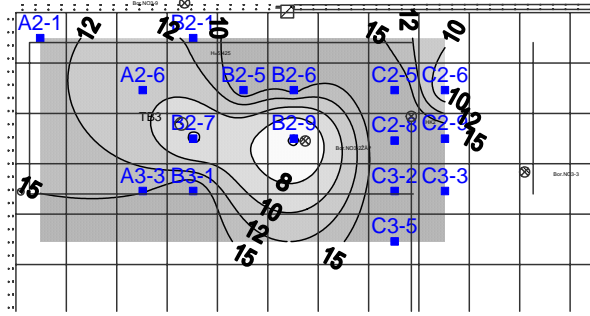


図3 酸素濃度分布図(単位:%)

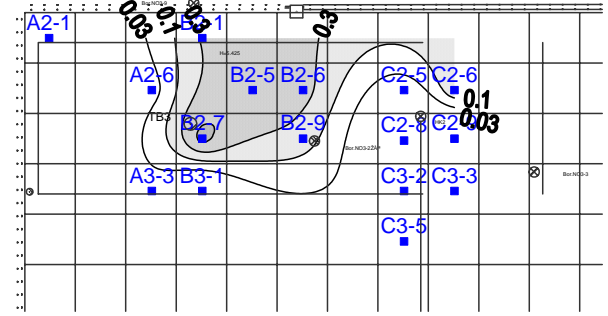


図4 二酸化炭素濃度分布図(単位:%)

### 3.2 調査事例2(ガソリンスタンド)

#### (1) 調査地の概要

調査地は軽油が漏洩し、土壌と地下水が汚染されたガソリンスタンドで、表層付近にメタンガスが存在することが判明した。

地層状況は、GL-3m 付近の粘性土層を境界に、上部に砂質土層、下部に礫質土が分布し、深度 6m 前後で基盤岩(花崗岩)が出現する。

軽油の漏洩地点は、表層土壌から油分が検出された、地下タンクおよび計量器周辺の 5 地点付近(図 5 中)と考えられる。ただし、B2 については表層付近と GL-3.0m 程度に分布する宙水面以下の土壌で油分が検出されている。GL-3.0m 付近の土壌中の TPH (C<sub>6</sub>~C<sub>36</sub>) は、軽油の漏洩地点を中心に分布する。B11 および B12 付近でも検出されているが、油水分離槽に由来するものと考えられる(図 6)。

地下水位は、下部の礫質土層で GL-4.0m 程度にあるが、上部の砂層で一部の範囲で GL-3m 程度に宙水が確認される。油層は、B1 の宙水面の上部と B4、B13 の地下水面上で確認される。

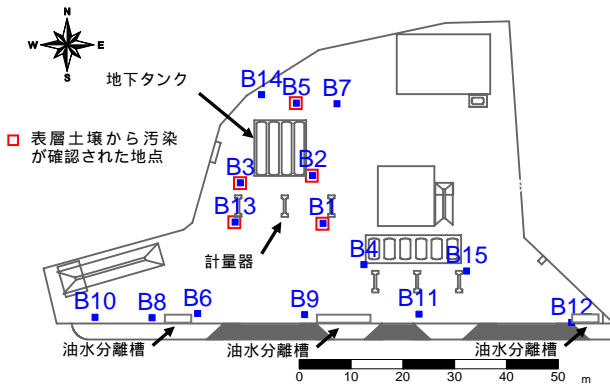


図5 施設配置図

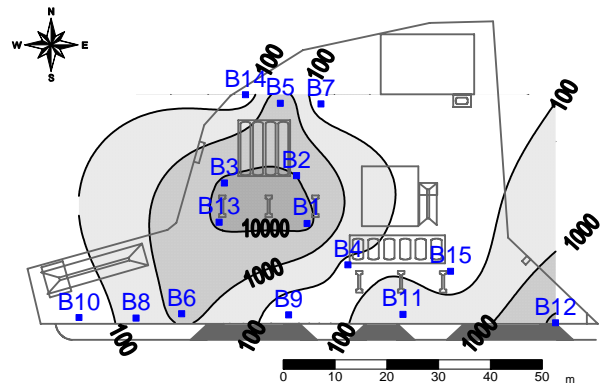


図6 GL-3.0m 付近の土壌中 TPH 分布図  
単位: mg/kg

#### (2) 調査結果

本サイトでは、表層付近の全 VOC 濃度が 15 地点中 7 地点で 2,000ppm (測定上限値) を超過した。全 VOC は、表層から土壌中に油分が検出されている 5 地点付近で高濃度のガスが分布する結果であった(図 7)。B3 において全 VOC が検出されていないのは、以前に行われた配管補修工事で大気に放散されたためと考えられる。

エコプローブ 5 による TPH の測定値は、メタンを含む石油系炭化水素の値を計測している。TPH はメタンとほぼ類似した検出状況となっているが、メタンよりも数%程度高い値を示す(表 2)。このことから、漏洩した油分から揮発したガスの大半がメタンと考えられ、油分とメタンの発生に何らかの関連性があることをうかがわせる。

表層付近のメタンガスの分布は全 VOC の分布と一致し、最も高い地点では測定上限値(50%)を超過した(図 8(a))。GL-3m のメタンガスの分布は表層とほぼ一致するが、地下タンク付近の高濃度部分が西側に

広がり、南側の境界付近では狭くなる傾向であった(図 9(a))。GL-3m でメタンガスが検出されるのは、表層のみならず地下に浸透した油に由来するものと考えられる。また、メタンガスが地下タンク付近の分布が西側に広がっているのは、B3 で行った配管工事の影響が、深度 3.0m までは及んでいないためと考えられる。また、B2 ではメタンガス濃度が低くなっているが、土壤中の油分が表層付近と GL-3.0m 以深で検出され、GL-1.0m ~ -2.0m 区間では検出されないことによるものと考えられる。

表層付近の酸素濃度は、メタンガス濃度が高いところで 1.1 ~ 4.4% と低い。メタンガス濃度が低いと酸素濃度が高い傾向にあり、油分の分解により酸素が消費されたことをうかがわせる(図 8(b))。GL-3m の酸素濃度は、メタンガス濃度が高い地点でも高い場合や、メタンガスが低くても低い場合があるばらついた結果となった(図 9(b))。

表層付近の二酸化炭素は、メタンガス濃度が高く、酸素濃度が低いところで 1.9 ~ 4.2% と高い傾向にあった(図 8(c))。GL-3m の二酸化炭素濃度は、4.1 ~ 8.3% と表層付近に比べて全体に濃度が高い結果であった。GL-3.0m の二酸化炭素濃度の分布(図 9(c))も酸素濃度と同様に、メタンガス濃度が高い地点でも二酸化炭素濃度が高い場合や、メタンガスが低くても二酸化炭素濃度が低い場合があるばらついた結果となった。しかし、二酸化炭素濃度が高い範囲では酸素濃度が低く、二酸化炭素濃度が低い場合には酸素濃度が高い傾向にあった。このことは、酸素が消費された結果二酸化炭素が増加したことをうかがわせる。

表層付近の二酸化炭素は、メタンガス濃度が高く、酸素濃度が低いところで 1.9 ~ 4.2% と高い傾向にあった(図 8(c))。GL-3m の二酸化炭素濃度は、4.1 ~ 8.3% と表層付近に比べて全体に濃度が高い結果であった。GL-3.0m の二酸化炭素濃度の分布(図 9(c))も酸素濃度と同様に、メタンガス濃度が高い地点でも二酸化炭素濃度が高い場合や、メタンガスが低くても二酸化炭素濃度が低い場合があるばらついた結果となった。しかし、二酸化炭素濃度が高い範囲では酸素濃度が低く、二酸化炭素濃度が低い場合には酸素濃度が高い傾向にあった。このことは、酸素が消費された結果二酸化炭素が増加したことをうかがわせる。

### (3)まとめ

表層付近の油分の漏洩範囲と全 VOC、TPH およびメタンガスの分布はほぼ一致し、油分とメタンガスの発生に何らかの関連性があることをうかがわせた。また、メタンガスの高い範囲では、酸素の減少と二酸化炭素の増加傾向がみられた。

GL-3.0m のメタンガスの分布は表層付近のそれとほぼ一致した。また、土壤中の油分の分布を反映する分布傾向であった。一方、メタンガスの分布と酸素および二酸化炭素の増減には地点によるばらつきが見られた。酸素と二酸化炭素には、酸素の消費による二酸化炭素の増加傾向がみられた。GL-3.0m の二酸化炭素濃度は、表層にくらべて高い傾向を示した。

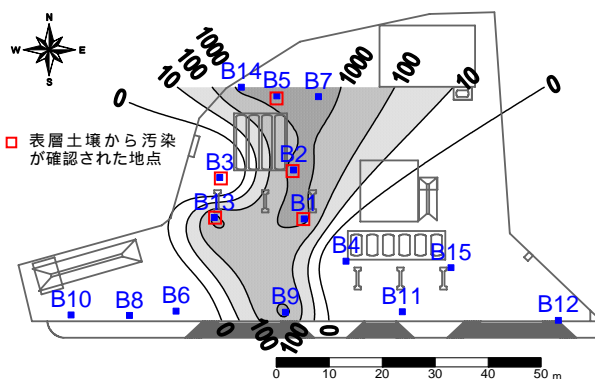
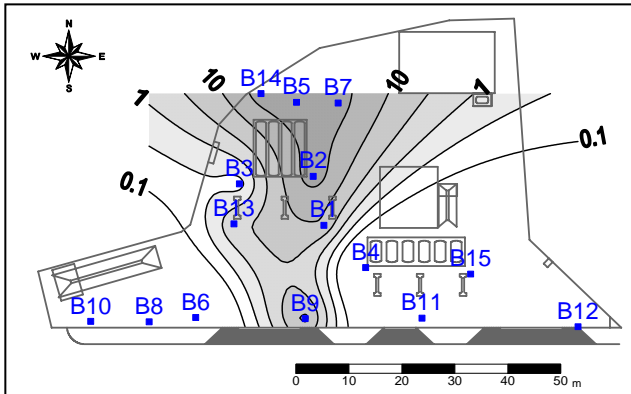


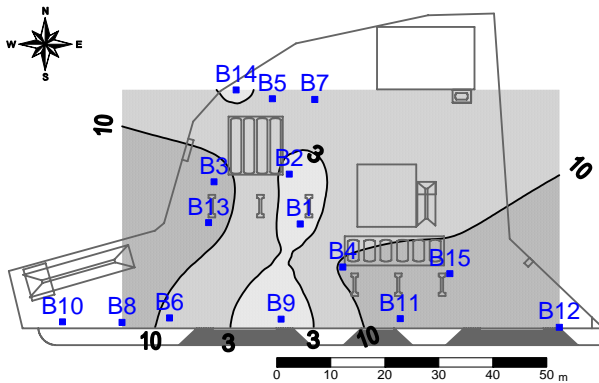
図 7 表層付近の全 VOC 分布図 (単位 : ppm)

表 3 土壌ガス濃度測定結果一覧表

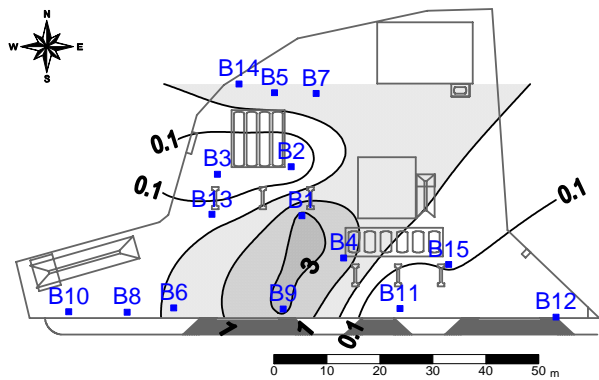
No.	表層					深度 3m			
	全 VOC <sup>2</sup> vol ppm	メタン %	酸素 %	二酸化炭素 %	TPH %	メタン %	酸素 %	二酸化炭素 %	TPH %
B1	2000<	8.0	2.0	4.2	9.7	19.8	13	4.1	22.0
B2	2000<	50<	2.3	0.021	50<	0.5	15	0.0	0.5
B3	0	0.21	18	0.028	0.23	24.2	10	2.5	26.6
B4	0	0	12	1.9	0	0	3.8	8.3	0
B5	2000<	50<	4.4	0.68	50<	50<	1.2	6.1	50<
B6	0	0	8.2	0.40	0	0	11	0.5	0
B7	2000<	42	3.7	0.84	44	50<	2.0	5.2	50<
B8	0	0	16	0.15	0.006	0	14	0.9	0
B9	2000<	14	1.1	3.6	15	2.5	4.3	5.6	2.7
B11	0	0	18	0.007	0	0	14	1.0	0
B12	0	0	18	0.019	0	0	18	0.1	0
B13	2000<	2.7	16	0.19	3.0	11.9	10	2.4	13
B14	2000<	50<	2.1	0.92	50<	50<	1.4	5.0	50<
B15	0	0	11	0.13	0	0	6.0	5.6	0



(a) メタンガス濃度分布図 (単位: %)

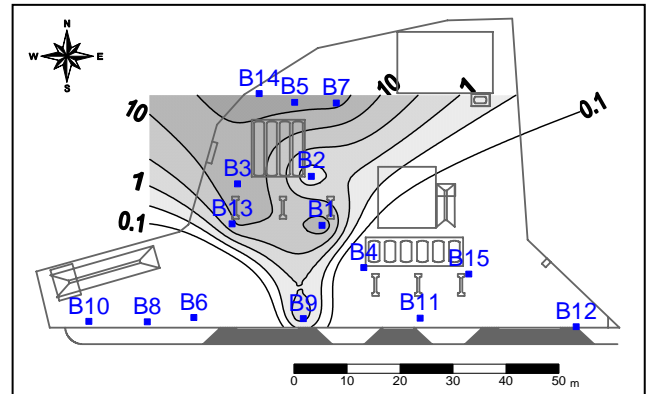


(b) 酸素濃度分布図 (単位: %)

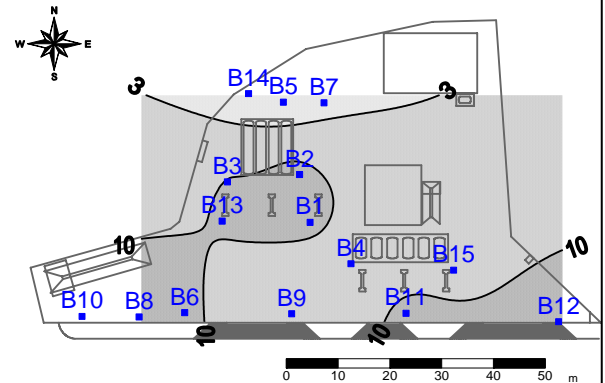


(c) 二酸化炭素ガス分布図 (単位: %)

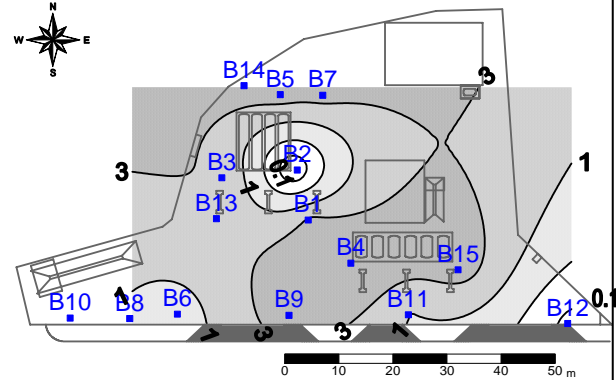
図 8 表層付近の土壌ガス濃度分布図



(a) メタンガス濃度分布図 (単位: %)



(b) GL-3m 付近の酸素分布図 (単位: %)



(c) 二酸化炭素ガス濃度分布図 (単位: %)

図 9 GL-3m 付近の土壌ガス濃度分布図

#### 4. 考察及び今後の課題

2つのサイトにおけるメタンガス調査の結果、油分が分布する場所では、酸素・二酸化炭素・メタンのガス分布状況にある程度の関連性がみられる一方、油分が分布する場所でも酸素が高い場合や、低い場合があるなどの例外もみられた。

大気は窒素 78%、酸素 21%、二酸化炭素 0.034%およびその他のガスから構成される。測定した土壌ガス中の濃度の残りが窒素として、相対的な成分構成を表し図 5 に示した。横軸の一番左には空気、順に調査事例 1 の測定結果、調査事例 2 の表層付近の測定結果、一番左に GL-3m の調査結果を配置した。各測定結果のなかでは、左側ほど酸素濃度が高く右側ほど低くなるように配置した。また、試料番号に調査事例 1 では油臭を感じた地点、調査事例 2 では軽油の漏洩地点に を記した。

この図から、酸素の減少と二酸化炭素濃度の増加にばらつきがあるものの、酸素濃度が低い地点では二酸化炭素やメタンが発生する傾向がある。調査事例1では、一部例外はあるものの油臭があるところで酸素濃度の低下と二酸化炭素とメタンの発生が認められた。また、調査事例2でも、軽油の漏洩地点で二酸化炭素またはメタンガスの発生が認められた。

有機物の酸化分解と同様の現象がみられることから、油分とメタンガスの発生には微生物が関わっている可能性が高いと考えられた。

一方、調査事例1では油臭はあるが酸素濃度の低下が見られない地点が認められた。また、酸素濃度が低い地点ほど土壌ガス中の組成が崩れ、メタンガス濃度が高いところでは、窒素の割合が著しく低下するなどの現象みられた。

この原因としては、

微生物が活性化していないため、酸化分解が行われていない（調査事例1）。

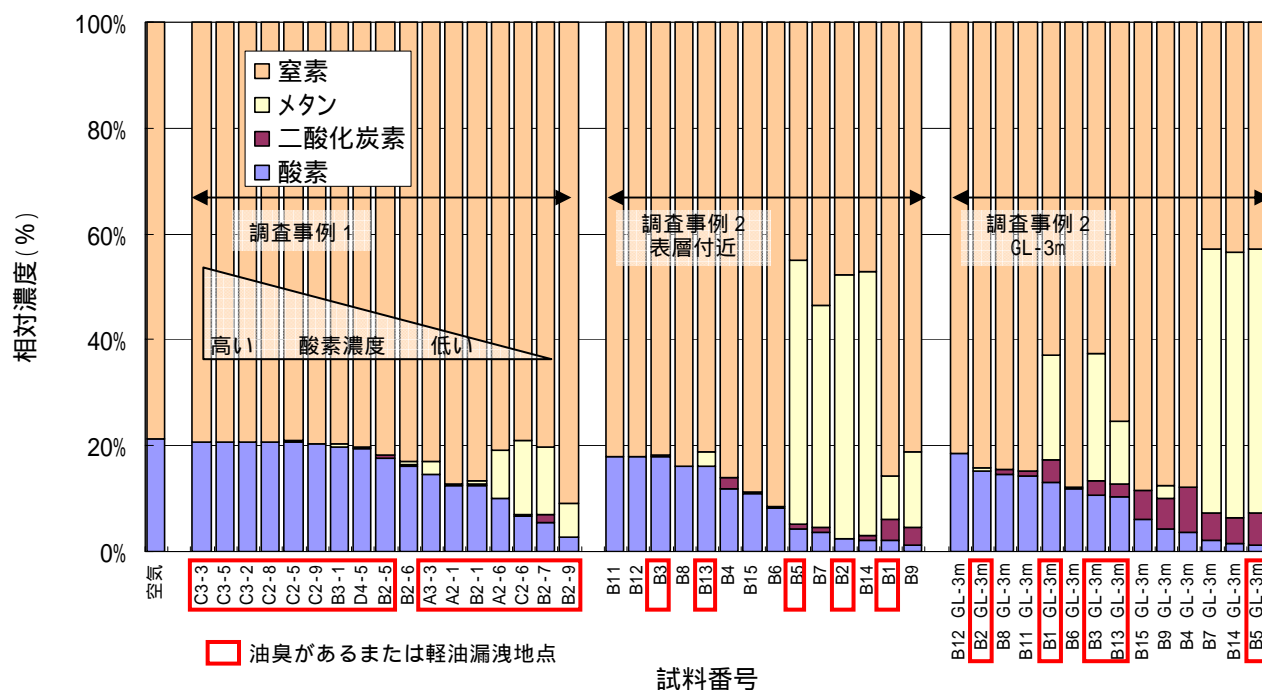
微生物が分解できない油分（1,3-5-トリメチルベンゼン<sup>2)</sup>）が全VOCとして検出されていた（調査事例1）。

土壌ガスの成分に、二酸化炭素やメタン以外のガス（窒素や硫化水素）が含まれている（調査事例1,2）。

メタンガスの濃縮により、窒素ガスの濃度が低下している（調査事例2）。

などが考えられるが、詳細については現時点では不明である。

今後は、上記の疑問点を考慮しつつさらにデータを蓄積し、油汚染とメタンガスの発生の関係を追及していきたい。



#### 参考文献

- 1) 石川辰夫、駒形和男、杉山純多、田中健治、堀寛、水島昭二、柳田友道 編、図解 微生物学ハンドブック、丸善(株)、p269～、H2.9.30 発行
- 2) 環境省環境保健部環境リスク評価室、化学物質の環境リスク評価 第2巻、p48-1～p48-5、H15.3