

石油汚染土壌からの石油成分の簡易抽出方法とその分析

西松建設(株) 技術研究所 正会員 ○山崎将義 正会員 石渡寛之 非会員 萩谷宏三
戸田建設(株) 土木技術開発室 正会員 小國拓也 正会員 中村隆浩 正会員 佐藤文俊

1. はじめに

石油汚染土壌の浄化技術を開発する上で、土壌に含まれる油分の分析評価は極めて重要である。しかし我が国では現在、公定法がない。土壌に含まれる油分を抽出し定量する方法としては、ソックスレー抽出・ノルマルヘキサン抽出物質法(重量法)が多用されているが、この方法では専用の抽出器を用いる上に、抽出に4時間以上を要するという難点がある。そこで、筆者らは技術開発を進めるにあたり、時間と労力と経費をできるだけかけずに土壌に含まれる油分を抽出し分析評価する方法(以下、簡易抽出・定量法と記す)を検討した。

2. 非分散型赤外分析法による油分全量定量方法の検討

油分全量定量は、比較的安価で購入でき、かつ操作が簡便な分析機器として、非分散型赤外分析法に基づく油分濃度計(堀場製作所製 OCMA-350)を使用することとした。ここで、油分濃度計に用いる溶媒、クロロトリフルオロエチレンジマー(以下、solvent Cと記す)は油の溶解性が低いため、定量限界が200mg/L程度である。そのため、試料の油分濃度がこれを超える場合は希釈が必要となり、定量操作の迅速性に支障をきたす問題があった。この定量限界を改善するため非分散型赤外分析法に対し測定障害が少なく油の溶解性が高い溶媒を検討し、クロロホルム(100 μ L-chloroform in 10mL-solvent C)の適用を試みた。

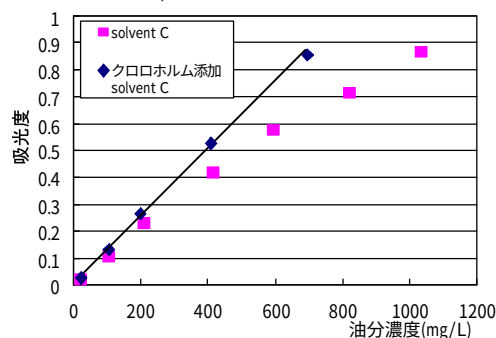


図-1 検量線の比較

(1)実験方法

油分濃度測定用溶媒として、solvent C と、100 μ L-chloroform in 10mL- solvent C (以下クロロホルム添加 solvent Cと記す)を用い、既知量の原油(95°C、72時間のウェザリング処理をしたもの)を各溶媒に溶解してそれぞれ検量線を作製し、比較した。

(2)実験結果

図-1に示したように、solvent Cの検量線は、油分濃度200mg/Lを超えると直線性が失われたのに対し、クロロホルム添加 solvent Cの検量線は700mg/L付近まで直線性が維持された。これは、溶媒に対する油の溶解性がクロロホルムの添加によって高まったためと考えられる。このように油分濃度測定用溶媒としてクロロホルム添加 solvent Cを用いることによって定量限界濃度を高めることができた。

3. 石油汚染土壌からの油分簡易抽出方法の検討

3-1. クロロホルム抽出による油分抽出効率の確認実験

solvent Cに比べて原油の溶解性が良いクロロホルムを抽出溶媒として用いることにより、土壌に含まれる油分を効率的に抽出できることが期待された。そこで、石油模擬汚染土壌を用いて油分抽出効率を確認した。

(1)実験方法

土壌試料として、砂質土壌(粗砂分51.2%、細砂分46.1%、シルト分および粘土分2.7%、自然含水比18.6%)と豊浦砂を用い、共に含水比を30%に調整後、原油を含有濃度5%となるように混合して石油模擬汚染土壌を作製した。この石油模擬汚染土壌から以下の手順によって油分を抽出、定量し、その回収率を調べた。

①石油模擬汚染土壌にクロロホルムを1:1(w/v)で混合し、分液ロート内で1分間振とう攪拌、1分間静置

②分液ロートのコックを僅かに開き、クロロホルム層を三角フラスコに滴下、ここまでの操作を再度繰り返す

キーワード：石油汚染土壌、油分定量分析、溶媒抽出、非分散型赤外分析法

連絡先：西松建設(株)技術研究所 神奈川県大和市下鶴間 2570-4 TEL046-275-0089 FAX046-275-0094

③土壌に①と同量のクロロホルムを添加、1分間超音波処理し、抽出液を②の三角フラスコに合わせる

④抽出液をガラス繊維ろ紙でろ過後、ろ液をエバポレーターで濃縮しクロロホルムでメスアップ、測定試料として調製

(2)実験結果

表-1に示したように、クロロホルム抽出による油分回収率は豊浦砂では88.5%と比較的高い抽出効率が確認された。一方、砂質土壌では57.3%と低く、抽出阻害が認められた。

3-2. 抽出効率の向上に関する検討

一般に土壌に含まれる水分が油分抽出効率に影響を及ぼすことが知られている。このことから、3-1でみられた抽出阻害の一因として、砂質土壌に含まれるシルト分および粘土分による土壌の保湿性が考えられた。このような土壌に対して、親水性の溶媒による抽出を併用することで抽出効率の向上が期待された。そこで、親水性がありかつ非分散型赤外分析法に対し測定阻害が少ない溶媒としてアセトニトリルを抽出に適用することを試みた。

(1)実験方法

含水比を0%、30%、80%にそれぞれ調製した砂質土壌で作製した石油模擬汚染土壌を供試し、3-1に示したクロロホルム抽出の操作手順の前段階にアセトニトリル抽出(土壌に対して1:1(w/v)混合)を加えた場合の油分抽出効率を調べた。

(2)実験結果

表-2に示したように、3-1で抽出阻害が確認された含水比30%のケースは、アセトニトリル抽出の併用によって79.8%の油分回収率を示し、油分抽出の効率化(22.5%向上)が認められた。また、図-2に示したように、含水比30%のケースは含水比0%(乾土)のケースと同様の回収率であり、また含水比80%のケースでも含水比0%のケースに比べて相対比89%と大差のない回収率を示した。このことから、アセトニトリル抽出とクロロホルム抽出の組合せによる簡易抽出方法は、土壌水分の影響を受けにくいことが示唆された。

4. ソックスレー抽出・ノルマルヘキサン抽出物質法との比較

実際に石油で汚染された砂質土壌(含水比約10%)を用いて、簡易抽出・定量法とソックスレー抽出・ノルマルヘキサン抽出物質法による油分の全量定量結果を比較した。その結果、表-3に示したように、簡易抽出・定量法の定量結果はソックスレー抽出・ノルマルヘキサン抽出物質法に比べて相対比94%と、近い値を示した。

5. おわりに

以上の検討結果をまとめると簡易抽出・定量法について以下のことが明らかになった。

- ・測定用溶媒にクロロホルム添加 solvent C を用いることにより非分散型赤外分析法の定量限界を改善できた。
- ・クロロホルム抽出によって90%に近い回収率で豊浦砂から油分を抽出できたが、シルト分および粘土分を含有し保湿性のある砂質土壌では回収率は約57%と低く、抽出阻害が認められた。
- ・この砂質土壌に対して、アセトニトリル抽出とクロロホルム抽出を組合せることによって、油分抽出効率を向上(約23%)させることができた。
- ・簡易抽出・定量法は、比較的安価な分析機器と汎用的な試験器具を使用し、簡便な操作で短時間にソックスレー抽出・ノルマルヘキサン抽出物質法と近い定量値を示した。

表-1 クロロホルム抽出による油分回収率

供試土壌 (原油5%含有, 含水比30%)	回収率(%) (n=5, 平均値)	標準 偏差	変動 係数 (%)	回収率 相対比(%)
砂質土壌	57.3	4.7	8.2	65
豊浦砂	88.5	3.2	3.6	100

表-2 アセトニトリル抽出の併用による油分回収率の向上

供試土壌 (原油5%含有, 含水比30%)	抽出溶媒	回収率(%) (n=5, 平均値)	標準 偏差	変動 係数 (%)	回収率 相対比(%)
砂質土壌	アセトニトリル、 クロロホルム	79.8	3.5	4.4	139
	クロロホルム	57.3	4.7	8.2	100

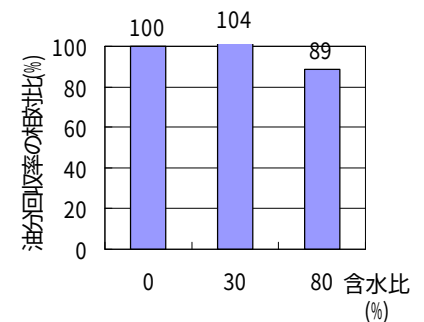


図-2 土壌水分による油分抽出への影響

表-3 ソックスレー抽出・ノルマルヘキサン抽出物質法との比較

分析方法	供試土壌量(g)	油分量(mg/kg)	相対比(%)	抽出時間
簡易抽出・定量法	30	42,333	94	0.5時間
ソックスレー抽出・ノルマルヘキサン抽出物質法	10	45,000	100	4時間