

(0082) ダイレクトセンシング技術を用いた原位置浄化工事設計の事例

○小川えみ¹・草場周作¹・川上俊介²・結城真一²・佐藤正幸²・佐藤瑞穂²
¹株式会社アイ・エス・ソリューション・²アサヒ地水探査株式会社

1. はじめに

ダイレクトセンシング技術とは、ボーリングロッドの先端に特殊なプローブを取り付け地中へ貫入することで、試料を採取することなく、地下における汚染物質の分布、地盤の透水性等をリアルタイムで測定するボーリング調査技術である。このうち、膜界面サンプリング法（以下：MIP）で用いるプローブ（以下：MIPプローブ）には、地盤の電気伝導度（以下：EC）を測定するための電極、および、土壌・地下水に含まれる揮発性有機化合物（以下：VOCs）をガス化し取り込むブロックが取り付けられている。取り込まれた VOCs は、MIPプローブからボーリングロッド内、地上の検出器まで通したコード内を通り、検出器にて全 VOCs として連続的に測定される。MIP は、試料採取を行わずリアルタイムに全 VOCs および地盤 EC を連続的に測定できるため、通常のボーリング調査と比較し、調査の速度が速く、汚染の見逃しが少ない。図 1.1 に MIP システムの全体図を示す。

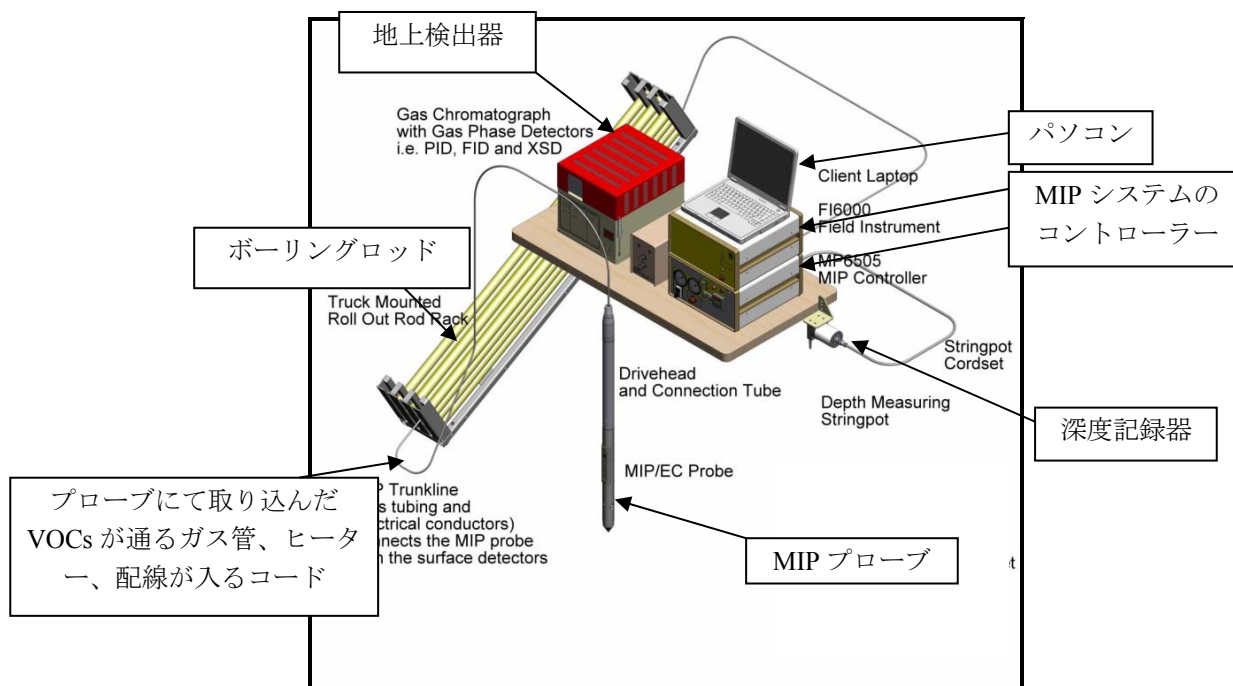


図 1.1 MIP システムの全体図

土壌汚染対策法にて第一種特定有害物質として指定される全 11 物質（以下：第一種特定有害物質）は、全て VOCs に分類される。これら第一種特定有害物質および油分の原位置浄化工事では、汚染源における局所的な高濃度汚染域とその周辺に広がる低濃度汚染域を 3 次元的に明確に区分することにより、効率的かつ効果的な施工が可能となる。また、10m メッシュでの土壌ガス調査による汚染平面範囲の特定が技術的に困難であると判断されるサイトにおいては追加のボーリング調査が必要となるが、本技術を用いることにより低コストで必

Case Study: Using Direct Sensing Technology for Investigation of the Site Contaminated with Mixed Contaminants
Shunsuke Kawakami¹, Yuki¹, Sato¹, Mizuho Sato¹, Emi Ogawa², Shusaku Kusaba² (¹Asahi Geo-Survey Co. Ltd., ²In Situ Solutions, Co., Ltd.)

連絡先：〒101-0041 東京都千代田区神田須田町 2-5-2 須田町佐志田ビル 9F
(株) アイ・エス・ソリューション
TEL 03-5297-7288 FAX 03-5297-0242 E-mail e_ogawa@is-solution.com

要な情報を取得することができる。

しかし、第一種特定有害物質は油分との複合汚染として地下に存在するケースが多く、例えば、機械工場では切削油と TCE や 1,1,1-トリクロロエタン（以下：1,1,1-TCA）、クリーニング工場では石油系溶剤とテトラクロロエチレン（以下：PCE）による複合汚染が存在するケースが多くみられる。このように揮発性有機塩素化合物（以下：塩素化 VOCs）と揮発成分を含む油分が共存する場合、従来日本国内で MIP の検出器に用いられてきた光イオン化検出器（以下：PID）や水素炎イオン化検出器（以下：FID）では、塩素化 VOCs と油分の揮発成分の両方を全 VOCs として測定し、別々に検出できないため、MIP の適用が困難であった。

本研究では、MIP の検出器にて、塩素化 VOCs を選択的に検出するハロゲン選択型検出器（以下：XSD）を PID や FID と併用することで、複合汚染サイトにおける MIP 調査の精度を向上させる検討を行った。本稿では、XSD および PID を用いた室内試験による XSD の性能評価の結果、および、事例として、複合汚染サイトにおける XSD および PID を用いた MIP 調査の結果を報告する。

2. 室内試験による検出器の性能評価

2.1 PID および XSD の調査対象物質に対する反応性の整理

まず、第一種特定有害物質および油分に対する PID および XSD の予想される反応性を、各検出器の検出原理および汚染物質の物性にもとづいて整理した¹⁾（表 2.1）。

表 2.1 第一種特定有害物質および油分に対する検出器の予想される反応性

物質		検出器の予想される反応性	
		PID (10.0/10.6eV)	XSD
第一種特定有害物質	ジクロロメタン	×	○
	四塩化炭素	×	○
	1,2-ジクロロエタン	×	○
	1,1-ジクロロエチレン	○	○
	シス-1,2-ジクロロエチレン	○	○
	1,1,1-トリクロロエタン	×	○
	1,1,2-トリクロロエタン	×	○
	トリクロロエチレン	○	○
	テトラクロロエチレン	○	○
	ベンゼン	○	×
	1,3-ジクロロプロペン	○	○
油分	トルエン、キシレン、エチルベンゼン	○	×
	その他油分由来 VOCs	イオン化エネルギーが 10.6eV よりも小さい場合は○	×

【凡例】 ○・・・反応する、×・・・反応しない

2.2 室内試験による代表物質に対する PID および XSD の反応性の検証

2.2.1 室内試験の結果

次に、表 2.1 に示す物質の中でも、土壌・地下水汚染事例が比較的多く見られる、1,1,1-TCA、TCE、ベンゼンを代表物質として選定し、それらに対する PID および XSD の反応性を実際に確認することを目的として、室内試験を行った。室内試験は、各物質の原液の入ったガラスバイアル瓶の口を MIP プローブの VOCs 取り込み口へ 5 秒程度かざして VOCs を MIP システムへ導入し、PID および XSD の反応を確認する方法により実施した。

表 2.2 に試験時の MIP システムの設定条件を、図 2.1、2.2、2.3 に物質毎の XSD および PID の反応結果を、それぞれ示す。

室内試験に用いられた代表物質に対する PID および XSD の反応は、予想通りであった。なお、PCE 等の他の物質については、検証を実施しなかったが、これらは、全て今回室内試験に用いられた 3 物質のいずれかと類似した物性を持つため、PID および XSD の反応は、表 2.1 に示す通りとなると考えられる。

上記より、PID および XSD を用いた MIP 調査は、塩素化 VOCs と油分による複合汚染サイトにて、地下に

おける塩素化 VOCs の分布の測定に適用可能であることが確認できた。

表 2.2 試験時の MIP システムの設定条件

MIP のパーツ名	設定項目	設定条件
MIP プローブ	ヒーターの温度	121°C
トランクライン	キャリアガス	純窒素 (39kPa、44mL/min)
	ガス管の温度	100°C
	トランクラインの長さ	45m

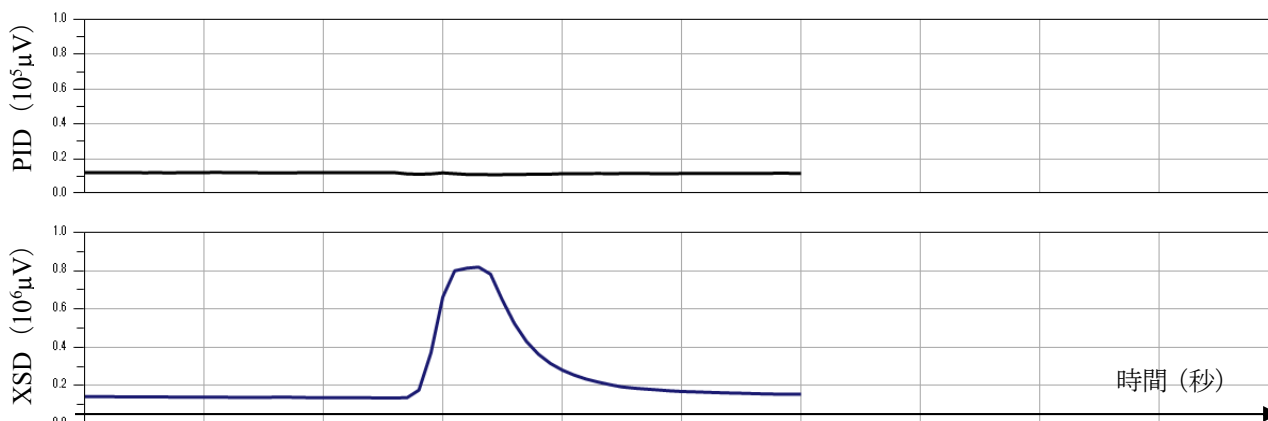


図 2.1 1,1,1-TCA に対する PID および XSD の反応結果

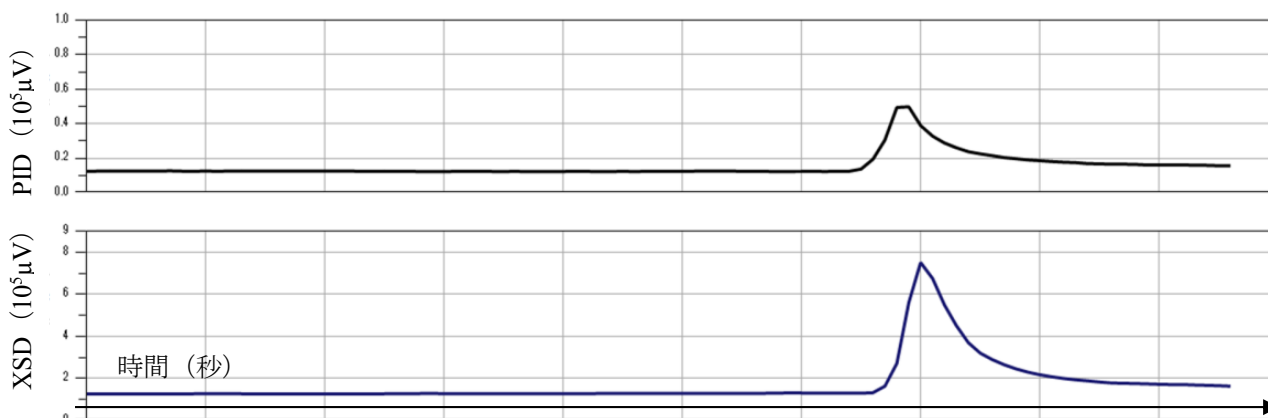


図 2.2 TCE に対する PID および XSD の反応結果

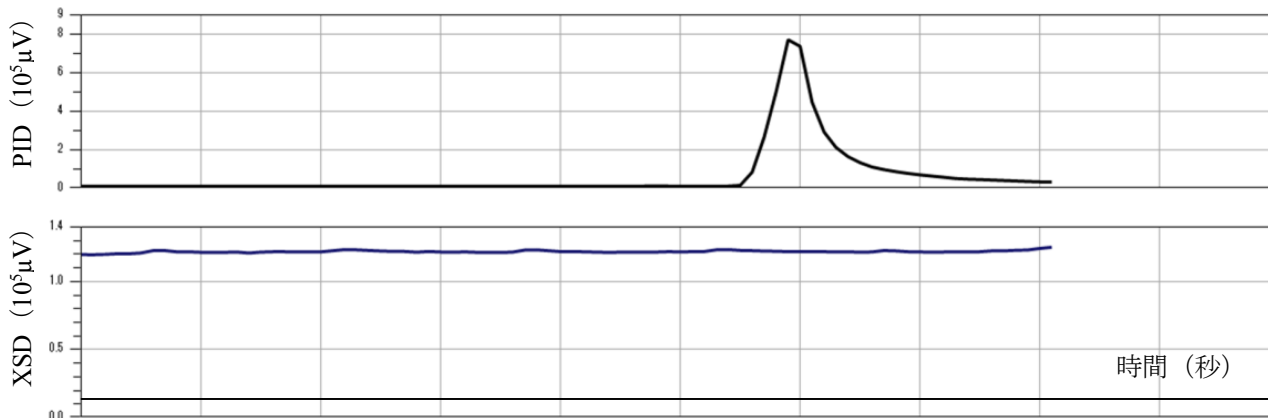


図 2.3 ベンゼンに対する PID および XSD の反応結果

3. 実汚染サイトにおける調査

3.1 対象地概要

対象地は操業中の機械部品製造工場であり、PCE、TCE、シス-1,2-ジクロロエチレン（以下：cis-1,2-DCE）、1,1-ジクロロエチレン（以下：1,1-DCE）、1,1,1-TCA、およびベンゼンを含む油分による土壌・地下水汚染が存在し、揚水による浄化対策が継続中である。

地質構造は図 3.1 の代表的な柱状図に示すように、表層部は埋土、深度 2.5m 程度まではローム、深度 2.5m～4.0m 程度は粘性土層、その下位が砂層となる。地下水位は深度 5.0m 程度であり、砂層が不圧帯水層をなし、当該柱状図には未記載であるが深度 9.0m 程度以深の粘性土層が帯水層基底となる。

汚染の分布は、塩素化 VOCs と油分の両方とも砂層まで到達し、砂層で水平に拡散している状況である。

図 3.1 の EC(mS/m) は、本試験において測定した地盤の電気伝導度であり、電気検層と同じ原理により、粘性土層で相対的に高い値を示す。図 3.1 の調査地点においても、深度 2.5m～4.0m 程度の粘性土層、深度 9.0m 程度の砂層と粘性土層の境界面を検出している。初期段階で数本のオールコアボーリングを実施して、EC との相関を取ることで、ノンコアでの MIP の調査においても地質構造を把握することが可能となる。

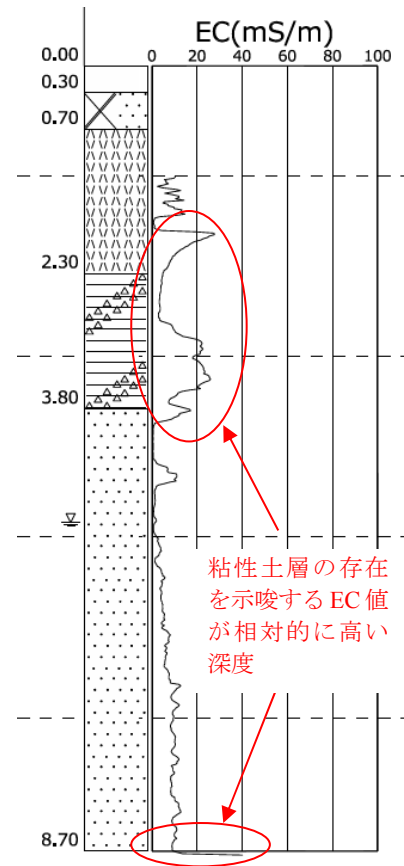


図 3.1 代表的な柱状図

3.2 PID および XSD を用いた MIP 調査

本調査では、MIP による測定を実施した後、同地点にて、土壌および地下水を採取し、MIP 測定結果と採取した試料の測定結果を比較した。試料の測定は、PID にて反応が見られた深度の土壌および地下水では油分由来の VOCs の測定項目（表 3.1 参照）、XSD にて反応が見られた深度の土壌試料および地下水の塩素化 VOCs の測定項目（表 3.1 参照）について、室内分析を実施した。なお、MIP は、その測定原理から、土壌溶出量よりも土壌含有量に対して相関性が高いことが予想されたが、土壌汚染対策法で指定される第一種特定有害物質の測定方法は土壌溶出量測定であったため、土壌溶出量を採用した。

採取試料の測定仕様を表 3.1 に、地点①の採取試料分析結果一覧を表 3.2 に、地点①における MIP 測定結果および採取試料分析結果（抜粋）を図 3.2 に、それぞれ示す。

表 3.1 採取試料の測定仕様

測定対象	油分由来の VOCs の測定項目	塩素化 VOCs の測定項目
土壌	ベンゼン土壌溶出量 トルエン土壌溶出量 エチルベンゼン土壌溶出量 キシレン土壌溶出量 全石油系炭化水素土壌含有量	PCE 土壌溶出量 TCE 土壌溶出量 Cis-1,2-DCE 土壌溶出量 1,1-DCE 土壌溶出量 1,1,1-TCA 土壌溶出量
地下水	ベンゼン地下水濃度 トルエン地下水濃度 エチルベンゼン地下水濃度 キシレン地下水濃度	PCE 地下水濃度 TCE 地下水濃度 Cis-1,2-DCE 地下水濃度 1,1-DCE 地下水濃度 1,1,1-TCA 地下水濃度

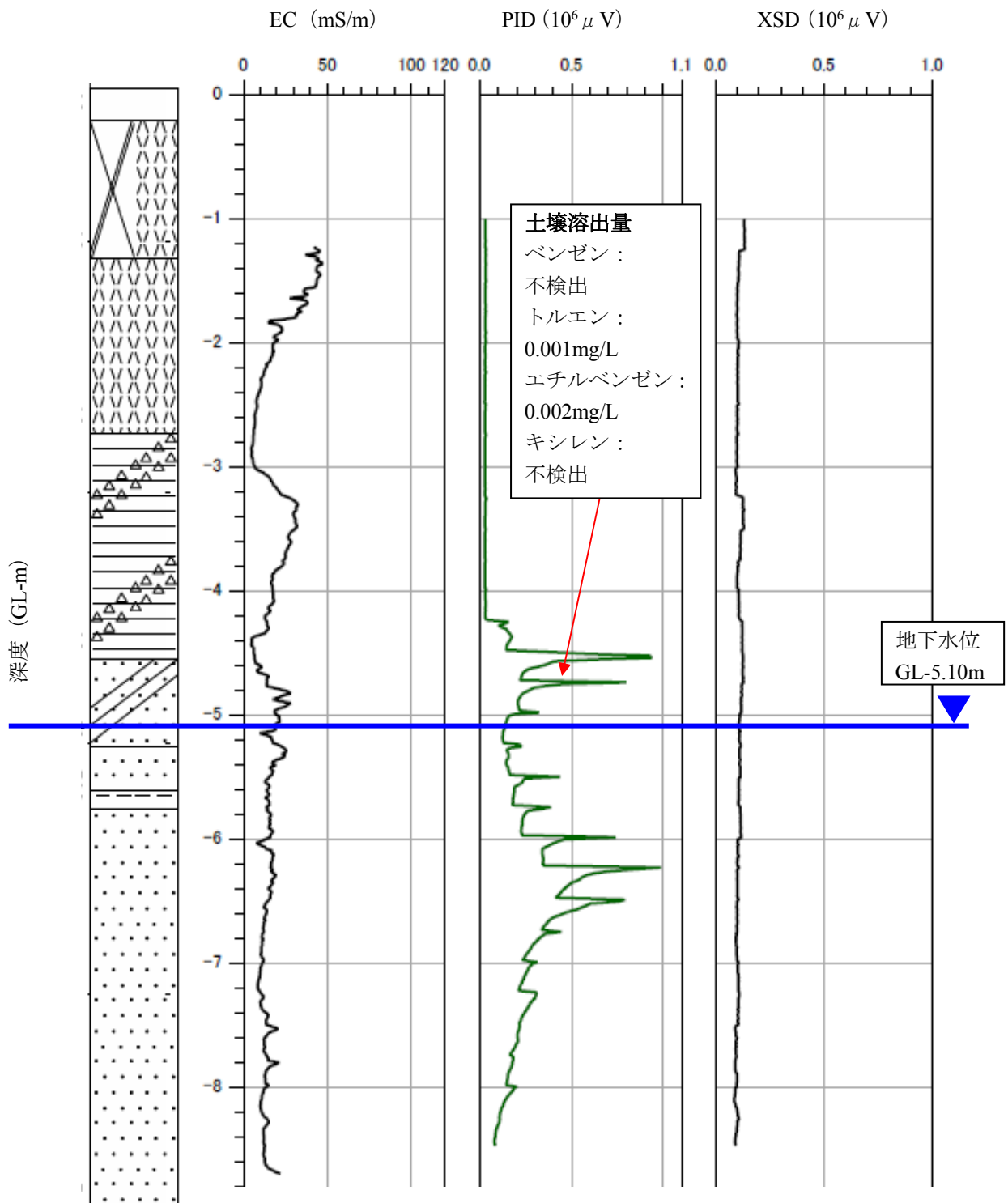


図 3.2 地点①における MIP 測定結果
 および採取試料分析結果 (抜粋)

地下水濃度	
PCE	不検出
TCE	不検出
Cis-1,2-DCE	0.024mg/L
1,1-DCE	不検出
1,1,1-TCA	不検出
ベンゼン	0.014mg/L
トルエン	0.13mg/L
エチルベンゼン	0.055mg/L
キシレン	0.068mg/L

表 3.2 地点①の採取試料分析結果一覧

測定対象	採取深度 (GL-m)	採取試料測定結果												
		塩素化 VOCs (単位: mg/L)					VOCs (単位: mg/L)				全石油系炭化水素 (単位: mg/kg)			
		PCE	TCE	cis-1,2-DCE	1,1-DCE	1,1,1-TCA	ベンゼン	トルエン	エチルベンゼン	キシレン	ガソリン成分 (C ₆ -C ₁₂)	灯油・軽油成分 (C ₁₂ -C ₂₈)	残油成分 (C ₂₈ -C ₄₄)	全石油系炭化水素 (C ₆ -C ₄₄)
土壌	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	—	—	—	—	—	—	—	
	0.15	—	—	—	—	—	N.D.	0.004	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003	N.D.	N.D.	—	—	—	
	1.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003	N.D.	N.D.	—	—	—	
	2.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	—	—	—	
	3.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	—	—	—	
	4.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	—	—	—	
	4.8	—	—	—	—	—	N.D.	0.001	0.002	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	5.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.001	—	—	—	
	6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	—	—	—	
	7.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	—	—	—	
8.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	—	—	—		
8.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	—	—	—		
地下水	N.D.	N.D.	0.024	N.D.	N.D.	0.014	0.13	0.055	0.068					
基準値	0.01	0.03	0.04	0.02	1	0.01								
検出限界	0.0005	0.002	0.004	0.002	0.0005	0.001	0.001	0.001	0.001	50	50	50	50	

【凡例】 N.D.・・・検出限界未満、—・・・測定未実施

PID の測定結果では、GL-4.8m および 5.0m にて大きな反応が確認され、分析においても 0.001mg/l~0.002mg/l と低濃度ではあるがトルエン、エチルベンゼン、キシレンが検出された (表 3.2)。それに対し、XSD の測定結果では、GL-3.2m 付近から GL-8.0m にかけてわずかに反応している程度であり、非塩素化 VOCs に対する測定結果の差は期待どおりのものとなった。

塩素化 VOCs については、XSD でわずかな反応しかなく、分析においても土壌で検出限界未満であったため、性能を評価できなかった。XSD のわずかな反応は、土壌に含まれる塩素化 VOCs に起因とするものと思われるが、土壌溶出量測定において検出限界未満となる程度の微量であることから、評価のためには異なる分析方法で試験する必要がある。

また、PID では地下水位 (GL-5.10m) 以深においても大きなピークが認められているが、土壌の分析結果はいずれの項目も不検出であり、混合物である油分の中の分析対象外の物質を検出していると考えられる。ただし、地下水濃度において、ベンゼンが 0.014mg/L、トルエンが 0.13mg/L、エチルベンゼンが 0.055mg/L、キシレンが 0.068mg/L、cis-1,2-DCE が 0.024mg/L と土壌溶出量より高い値で検出されており、土壌汚染が低濃度な地点において地下水汚染が MIP 調査に及ぼす影響についても、XSD の性能評価とともに検証が必要である。

4. 今後の展望

今回実施した実汚染サイトにおける MIP 調査では、塩素化 VOCs の濃度が非常に低く、XSD における明確な反応が見られなかったため、実際に塩素化 VOCs と油分が共存した場合に、XSD がどのような測定結果を示すか確認できなかった。また、MIP は土壌・地下水中に存在する VOCs を揮発させて取り込むため、土壌溶出量よりも土壌含有量による測定の方が、相関性が高いことが予想される。今後は、塩素化 VOCs がより高濃度で存在するサイトにて同様の調査を実施し、土壌の分析において含有量測定も併用することで、複合汚染サイトにおける MIP 調査の情報を蓄積していきたい。

5. 参考文献等

- Christy, Thomas M., PE. "A Permeable Membrane Sensor For The Detection of Volatile Compounds in Soil." *Membrane Interface Probe (MIP) Paper by Thomas M Christy, P.E.* Geoprobe Systems, 30 Dec. 2013. Web. 3 Mar. 2016. <<http://geoprobe.com/literature/membrane-interface-probe-mip-paper-by-thomas-m-christy-pe>>.
- Pipp, Dan. "Tech Note: MIP-XSD Detection of Cis-1,2-DCE." *MIP-XSD Detection of Cis-1,2-DCE.* Geoprobe Systems, 11 Oct. 2010. Web. 3 Mar. 2016. <<http://geoprobe.com/literature/mip-xsd-detection-of-cis-12-dce>>.

研究集会での Q&A

1. 1mあたりの測定時間はどれくらいですか？
→ 測定条件の設定および土質によりますが、通常は4分間で1mを測定します。
2. 測定結果はどのぐらいの時間で見られますか？
→ 測定位置にプローブが接してからだいたい1分程度で測定値が確認できます。
3. 1日にできる調査数量はどのくらいですか？
→ 土質にもよりますが、プローブの打ち込みが困難ではなく、更地の条件であれば、10mを4～5本程度実施することができます。
4. 深度は何mくらいまで調査可能ですか？
→ MIPに用いるトランクリンの種類によります。今回発表した事例で使った、トランクリン内のガスが地下から地上まであたためられるタイプは、23mまで調査を実施したことがあります。もう1つのガスをあたためないタイプは、実施したことはありませんが、30mくらいまでは可能と考えています。
5. MIPの測定値と土壤に含まれる塩素化VOCsの量の相関性は？
→ 基本的には、MIP測定値は塩素化VOCsの量に比例します。ただし、揮発性の油分と塩素化VOCsが共存する場合には、PIDは油分量に影響されます。XSDは、塩素化VOCsの他にフッ素等のハロゲンのついた有機化合物にも反応するため、ハロゲン系の有機化合物が共存しなければ概ね比例すると考えています。ただし、MIPの測定値は、測定時の様々な条件（存在する物質の種類、土質、プローブの温度等）に影響されるため、通常室内分析で行うキャリブレーションのような検量線をひくことはできません。調査対象地盤においてMIP調査を実施し、その近傍地点にて土壤試料を採取・室内分析し、結果を比較することで、土質、汚染物質の濃度、MIP測定値のだいたいの関係性を把握するようにしています。
6. 既知濃度の土壤試料を準備してプローブにかがせ検量線を作成してはどうですか？
→ やってみることは可能であるが、実サイトでは、室内にて調製する土壤試料とは異なり、様々な状態で汚染物質や他物質が地下に存在するため、MIPの測定値は変わってしまうことが予想されます。MIPは元々スクリーニング調査に利用することを目的としてつくられており、MIPの測定値のみから直接土壤の汚染物質濃度を把握する使い方は難しいと思います。
7. どうしてDELCDでなくXSDを選んだのですか？
→ MIPの電源供給は、発電機を用います。DELCDはXSDに比較して、感度が高いため、電圧のノイズに大きく反応してしまい、現場では扱いにくいので、XSDを選びました。