

(0011) 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

¹株式会社アイ・エス・ソリューション

1. はじめに

原位置浄化法による有機塩素化合物（以下：塩素化 VOCs）の浄化の設計には、対象地における汚染プルームの位置や汚染機構、地質構造を詳細かつ正確に把握すること、浄化対象地盤に適切な浄化技術の選定を行うことが成功のカギとなる。

塩素化 VOCs は①難水溶性、②水より比重が大きい、③粘性が低い、という物質の性状から、地下深部における局所的な高濃度土壌・地下水汚染と、広域にわたる地下水汚染を引き起こしやすい。特に、粘性土分の少ない地層が続き、帯水層底面が深い場合には、地下浅層部には塩素化 VOCs がほとんど残留しないので、スクリーニング調査にて通常用いられる土壌ガス調査では、高濃度汚染を見逃してしまうケースがある。また、土壌汚染対策法に定められる 10m 区画毎の調査では、調査対象地を 10m 毎平面方向に区切り機械的にサンプリングを行い評価していくため、汚染プルームの位置や汚染機構を正確に把握することが困難である。

また、塩素化 VOCs の存在量や存在する位置の地質構造、地盤環境によって、浄化対象地盤に適切な浄化技術は異なる。したがって、浄化工事設計前の事前調査において、塩素化 VOCs の存在量、存在位置と地質構造、および地盤環境を正確に把握し、想定される適切な浄化技術を選定してトリータビリティ試験を行うことにより、サイトに合わせたより確実な浄化工事設計が可能となる。

本報告では、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手法として、①ダイレクトセンシング技術を用いた詳細な透水性、地質および塩素化 VOCs 分布状況の調査による汚染機構等の正確な把握、②調査結果より計画したトリータビリティ試験による適切な薬剤の選定、により、確実な原位置浄化工事の設計を行った事例を紹介する。

2. 対象地の概要

対象地は、洪積台地に位置し、地質状況は、表土から深度 16m 付近まで粘土混じりの砂をマトリクスの主体とした砂礫層が続き、深度 17m 付近から層厚 2m 程度のシルト層が存在する。地下水位は深度 7m 付近に確認され、対象地周辺の地形等から一定方向に定常的な流向を示すと推定された。既存調査結果によりトリクロロエチレン（以下：TCE）およびシス-1,2-ジクロロエチレン（以下：cis-1,2-DCE）による土壌・地下水汚染が判明していた。土壌汚染は、深度 13m から 20m 付近に位置しており、TCE 土壌溶出量は最大で 350mg/L が帯水層底面付近にて確認されていたため、地下水揚水処理による高濃度塩素化 VOCs の回収後、薬剤の注入工法による土壌・地下水汚染の除去が適切な浄化工法として想定された。また、地盤環境は、TCE に比較し cis-1,2-DCE がごくわずかし確認されていないことから、自然環境における生物分解の可能性は低く、バイオレメディエーションによる浄化は不向きであると判断された。

3. ダイレクトセンシングによる詳細調査

3.1 塩素化 VOCs の分布状況

ダイレクトセンシング技術のうち、膜界面サンプリング法（以下：MIP）は、ボーリングロッドの先端に取り付けた特殊プローブにて、地中に存在する揮発性有機化合物（以下：VOCs）を加熱し揮発させ、プローブに取り付けられた半透膜より揮発させた VOCs を取り込み、地上に設置した光イオン化検出器（以下：PID）等の検出器までキャリアガスにて運搬し全 VOCs 量を連続的に測定する。また、MIP にて用いるプローブには、地盤の電気伝導度（以下：EC）を測定する電極が取り付けられているため、全 VOCs 量の測定と同時に連続的に EC を測定する。地盤の EC は、粒度、固結度、孔隙率、含水率に主に支配され、土粒子の粒径が小さいほ

Case Study: Designing In-Situ Remediation of Contaminated Soil and Groundwater with Direct Sensing Technology

Emi Ogawa¹, Shusaku Kusaba¹ (¹In 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

ど値が高く、土粒子の粒径が大きいほど値が低い傾向が見られる。

膜界面サンプリング法のプローブの構造を図 3.1 に示す。このサンプリング法は、連続的に地中の VOCs を揮発させ全 VOCs 量を測定するため、検出される VOCs を種類ごとに定量することはできない。よって、ボーリング調査を併用して、対象地における VOCs の種類を事前に把握しておく必要がある。また、EC 測定法は、原理はマイクロ比抵抗検層と同じであるが、無水打撃にて電極を孔壁に圧着させて測定するため、通常の比抵抗検層のような泥壁の影響はない。

対象地における既存調査では、土壤汚染対策法に基づいた土壤ガス調査およびボーリング調査であったため、平面で 10m 間隔、深度で 1m 間隔より詳細な TCE の分布状況は不明であった。また、対象地の地質状況から、浄化対象地盤に含まれる有機物が少ないこと、既存調査から、TCE 以外の VOCs の存在する可能性は低いこと、が分かっており、膜界面サンプリング法によるスクリーニング調査が有効であると考えられたため、既存調査にて土壤・地下水汚染が確認されていた地点およびその周辺にて膜界面サンプリング法を用いた調査を実施した。

膜界面サンプリング法によるボーリング調査は、表土から難透水層となるシルト層の位置する深度 17 から 18m 付近まで実施した。その結果、深度 12m 程度までは TCE がほぼ残留していないこと、深度により高濃度汚染土壤の存在する平面方向の位置が異なること、等が確認できた。

3.2 汚染土壤・地下水の存在する地盤の透水性

ダイレクトセンシング技術のうち、水理特性測定法（以下：HPT）は、ボーリングロッドの先端に取り付けた特殊プローブより地中へ一定流量の水を注水し、その圧力の変化を連続的に測定することにより、深度方向の透水性分布を評価する。また、HPT にて用いるプローブには、地盤の EC を測定する電極が取り付けられているため、直接的な透水性の評価と同時に EC による間接的な透水性の評価も可能である。HPT のプローブの構造を図 3.2 に示す。3.1 章に示す MIP と同時に HPT を実施することにより、平面方向および深度方向の詳細な VOCs の分布状況とともに透水性が評価できるので、汚染機構の評価や浄化工法の設計等に有効である。

対象地にて確認されていた汚染土壤は、深度 10m 以深であり、地質は砂礫で玉石混じりであったため、浄化工法は、揚水と薬剤の注入工法を組み合わせさせた TCE の抽出および原位置分解が想定されていた。また、既存調査では、地下浅部における TCE の土壤汚染や、TCE の浸透源と思われた地点では高濃度土壤汚染が確認されていなかった。したがって、浸透源より地中へ供給された TCE の地下深部への浸透および拡散メカニズム、および汚染溜りとなっている箇所を平面方向および深度方向における特定を行うことを目的として、MIP による調査に続き、HPT による調査を実施した。その結果、浸透源より地中へ供給された TCE は相対的に透水性の高い浅層部土壤を主に鉛直に浸透し、途中で局所的な汚染溜りを成さず、粘性土分が比較的多い深度で水平方向にも拡散し、深度 18m 付近のシルト層の上端に到達し汚染溜りとなっている状況が確認できた。

3.3 ダイレクトセンシングの測定値と実際のコア観察結果

ダイレクトセンシング技術を用いた調査では、サイト毎最初に、実際に採取した土壤試料とダイレクトセンシングの測定値の比較を行う。本サイトでは、D-2 地点にて土壤サンプリング、EC、HPT、MIP による測定を行い、ダイレクトセンシングの測定値に対する土壤コアの状況を確認した。

D-2 地点のコア観察結果、EC、HPT、MIP の対比図を図 3.3 に示す。

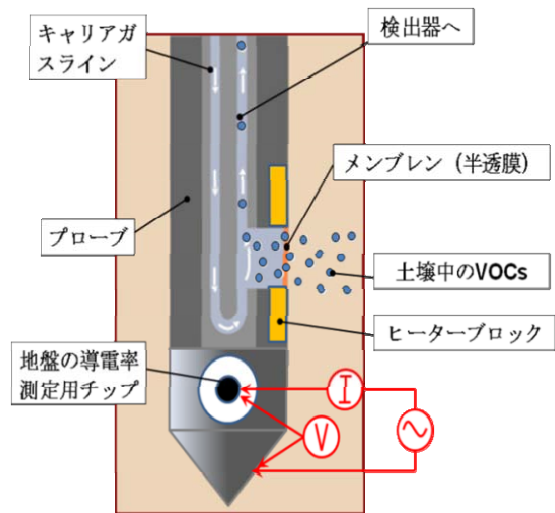


図 3.1 膜界面サンプリング法のプローブの構造

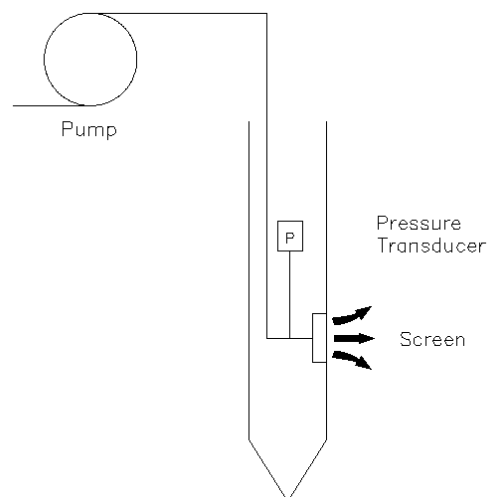


図 3.2 水理特性測定法のプローブの構造

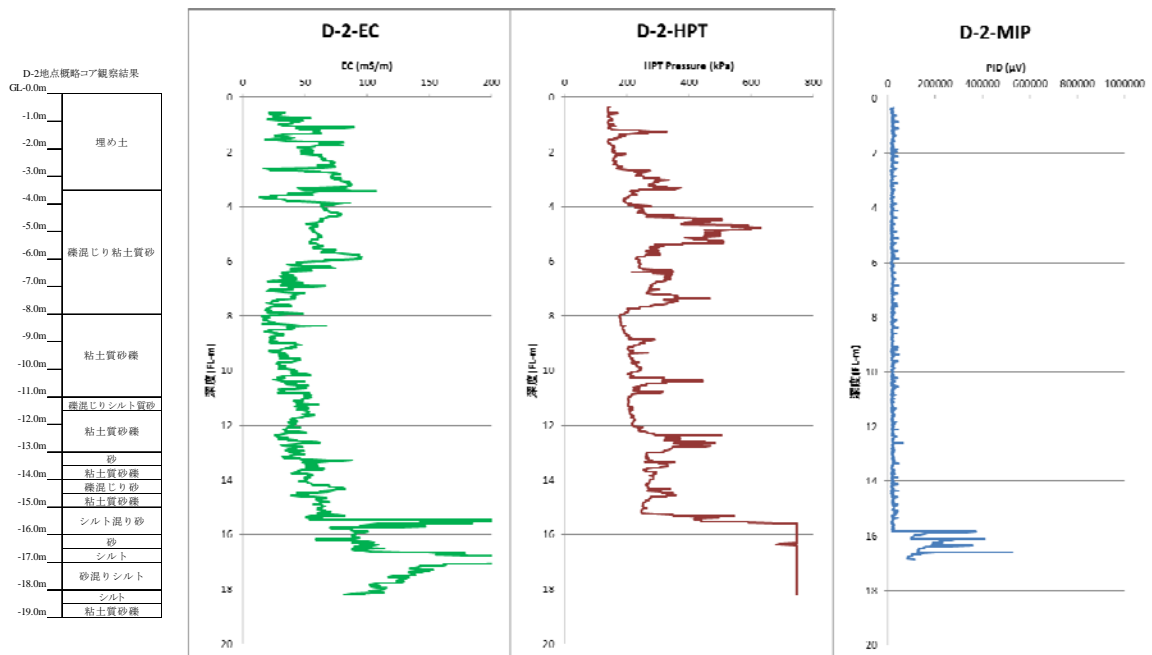


図 3.3 D-2 地点のコア観察結果、EC、HPT、MIP の対比図

3.4 推定された汚染機構

今回膜界面サンプリング法による調査を実施したうちいずれの地点においても深度 13m より浅い深度にて顕著な検出器強度の高まりは認められなかった。膜界面サンプリング法による調査結果から、深度毎に作成した全 VOCs 量を示す検出器強度のコンター図を図 3.4 に示す。

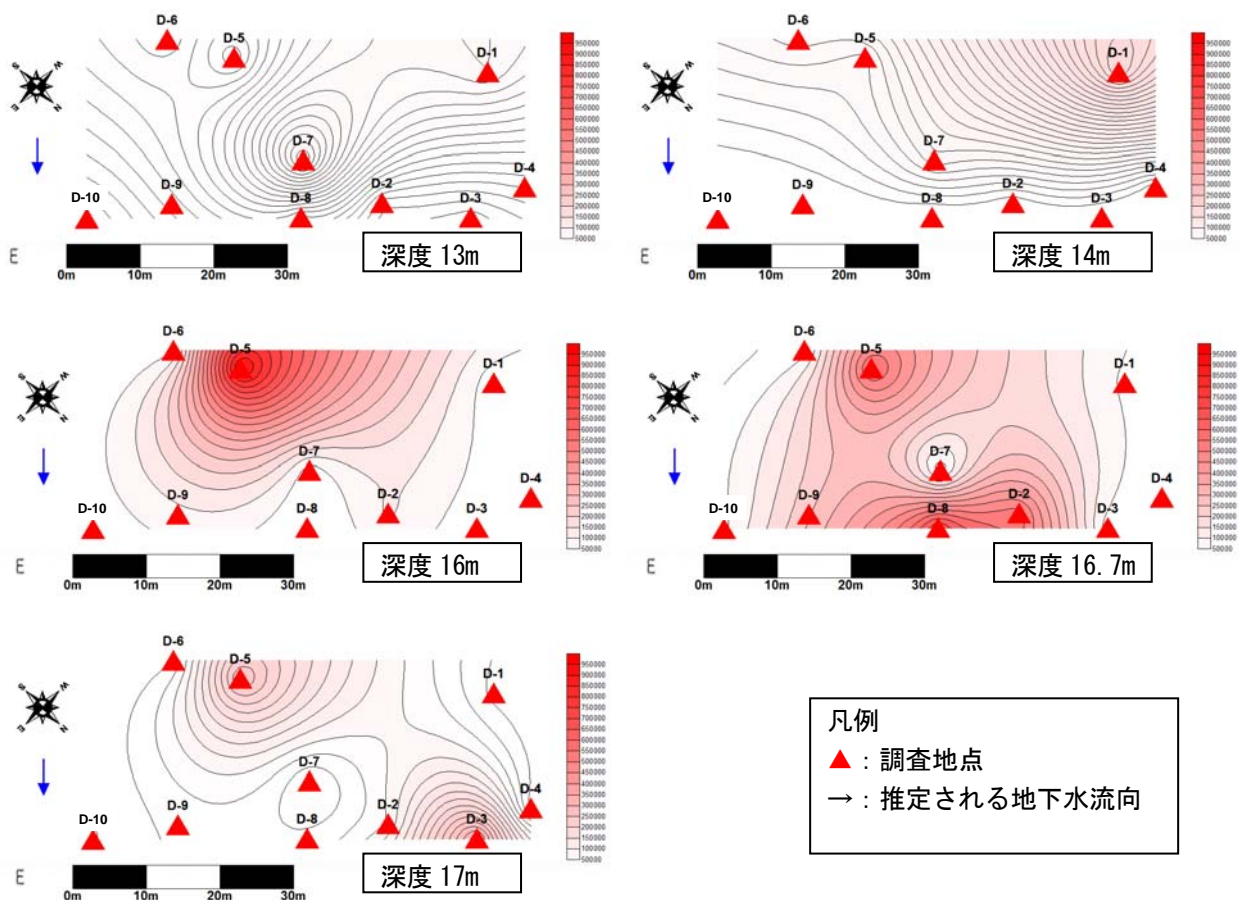


図 3.4 深度毎に作成した検出器強度のコンター図

深度 13m では、全 VOCs 量の相対的な高まりは D-5, D-7 地点に向かっている。D-5, D-7 地点は、想定された TCE の浸透源付近であるが、図 3.5 に示す D-7 地点の MIP の測定結果に示す通り、深度 13m 以浅には、大きな全 VOCs 量の高まりがない。当該地点の EC は、深度 3m から 6m、深度 13m から 15m 付近で比較的高くなっている。砂礫層のマトリクスに粘性土分が高くなっていると考えられる。深度 3m から 6m の位置では、全 VOCs 量の高まりはなかったが、深度 13m から 15m は、全 VOCs 量の高まりが見られた。上記より、当該地点は浸透源に近く、浸透してきた TCE が深度 13m から 15m の粘性土分の高い土壌で土壌粒子に吸着する等して残留したと考えられる。一方で、深度 14m にて、全 VOCs 量の相対的な高まりは D-1 地点に向かっている。当該地点では、MIP に加え HPT による調査を実施しているが、D-1-MIP の全 VOCs 量の高まりが見られる深度 14m 付近は、D-1-HPT に示す通り直下の深度に比べ透水性が高いこと、D-1-EC に示す通り D-7-EC に見られた深度 13m 付近の EC の高まりがなく粘性土分が高い層が存在しないことが分かる (図 3.6)。この結果より、D-1 地点は汚染溜りとなる深度が周辺より若干浅いため深度 14m のような分布になったと考えられる。

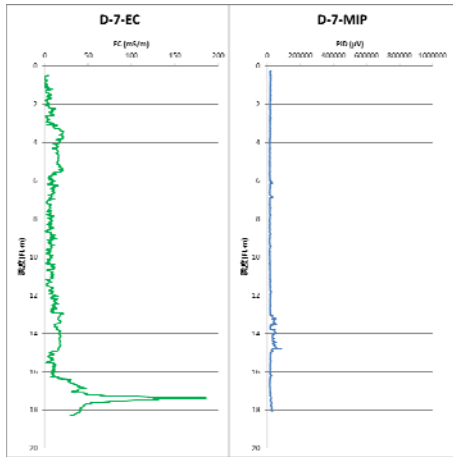


図 3.5 D-7 地点の EC、MIP 測定結果

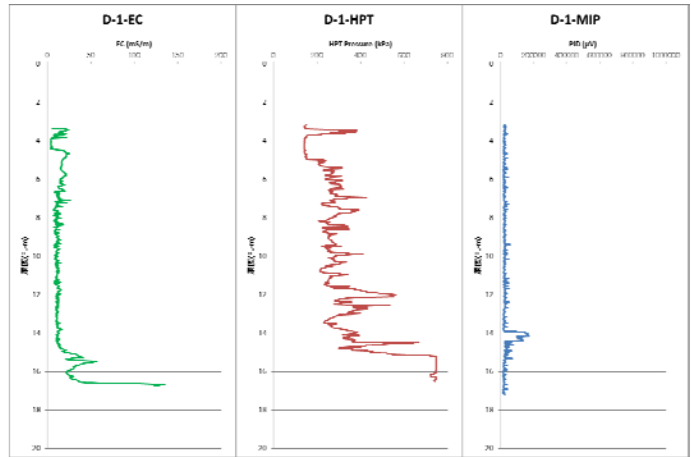


図 3.6 D-1 地点の EC、HPT、MIP 測定結果

深度 16m では、D-5 地点に向かい全 VOCs 量の相対的な高まりが確認された。また、当該地点の深度 16m の検出器強度は、他地点および他深度の検出器強度に比較し最も高いことから、最も大きな汚染溜りが存在する可能性が高い (図 3.7)。深度 16.7m では、D-5、D-7 地点の地下水下流側に位置する D-2、D-8 地点にて全 VOCs 量の高まりが見られることから、D-5、D-7 地点付近より鉛直方向および水平方向に拡散してきた TCE が D-2、D-8 地点の帯水層底面となるシルト層上端に浸透していることが示唆される (図 3.8)。

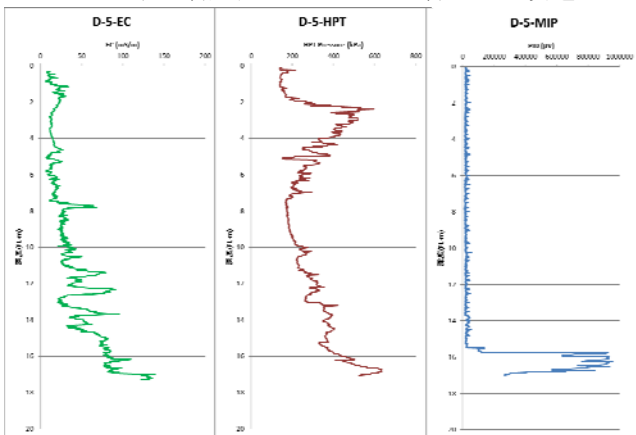


図 3.7 D-5 地点の EC、HPT、MIP 測定結果

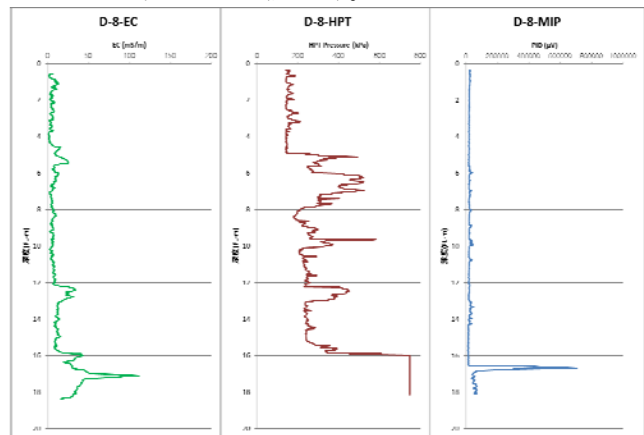


図 3.8 D-8 地点の EC、HPT、MIP 測定結果

塩素化 VOCs は、地中にて重力および表面張力により鉛直方向および水平方向に土壌の間隙を、脱着を繰り返しながら浸透する。砂礫層等の土壌の間隙が大きく土粒子の表面面積が小さい場所では、鉛直方向への浸透が大きいが、粘性土層等の土壌の間隙が小さく土粒子の表面面積が大きい場所まで到達すると、鉛直方向よりも水平方向への浸透が大きくなるため、連続した粘性土層が周囲よりも深部に位置する地点では、粘性土層の上端に汚染溜りができやすくなる。このため、浸透源付近と想定される D-7 地点における地下深部の汚染溜りは確認されず、帯水層底面となる粘性土層の位置が周囲に比べ低い D-5 地点、地下水下流側に位置する D-8、D-2 地点にて地下深部の汚染溜りが確認されたと考えられる。

4. トリータビリティー試験

4.1 原位置浄化技術の選定

ボーリング調査の結果では TCE の分解生成物である cis-1,2-DCE や 1,1-ジクロロエチレン（以下：1,1-DCE）が TCE に比較しごく少量でしか存在していないこと、ボーリング柱状図等から対象地の地盤環境は元々好気的な雰囲気と推定されたこと、等から、塩素化 VOCs の原位置分解に頻繁に用いられる、脱塩素による塩素化 VOCs の微生物分解は適用困難と考えられた。また、浄化対象地盤の地質は砂礫であったが、①マトリクスは粘土混じりの砂であり、塩素化 VOCs は粘性土分の大きい箇所特に存在していると考えられたこと、②粘性土層の上端に TCE が浸透していることが事前調査にて確認されたこと、から、地中において持続性が高く比較的浸透しやすい過硫酸ナトリウムを用いた化学分解が有効と判断された。過硫酸ナトリウムの活性化法には、浄化対象地盤には過硫酸の活性化剤となる遷移金属が十分に含まれていることが予想されたため、キレート剤の添加による、キレート-金属触媒活性化法が最も有効であると期待された。

4.2 トリータビリティー試験の仕様と結果

4.1 章に示す、キレート剤および過硫酸ナトリウムの添加による原位置化学分解による土壌・地下水汚染の除去が浄化対象地盤に適用可能であることを検証するため、浄化対象地盤の土壌および地下水を用いた室内試験を実施した。室内試験では、キレート剤の添加による活性化法以外の一般的に知られる活性化法についても試験を行い、それぞれの比較を行った。室内試験の仕様を表 4.1 に、TCE の濃度推移を図 4.1 に、それぞれ示す。

表 4.1 室内試験の仕様

| 試験系 | 活性化法 | 主酸化剤 ^(※1) | | 活性化剤 ^(※1) | | | |
|-----|-----------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------|
| | | 過硫酸ナトリウム (土壌に対してwt%) | PS剤 ^(※2) (土壌に対し過硫酸でwt%) | 水酸化ナトリウム (g/L) | 鉄(II)触媒 (過硫酸に対するモル比) | キレート剤 (過硫酸に対するモル比) | 過炭酸ナトリウム (過硫酸に対するモル比) |
| I | アルカリ性pH | 2.0 | 0.0 | 18 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| II | キレート-金属触媒(鉄(II)触媒を添加) | 2.0 | 0.0 | 0.0 | 0.02 | 0.004 | 0.0 |
| III | キレート-金属触媒(地盤の金属を利用) | 2.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.004 | 0.0 |
| IV | 過酸化水素 | 2.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 4.7 |
| V | アルカリ性pH + 不均一触媒作用 | 0.0 | 2.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 対照 | — | 0.0 ^(※3) | 0.0 ^(※3) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

※1 反応剤溶液は2回に分けて添加し1回目に添加した過硫酸が全て分解した後2回目の添加を行う

※2 活性化剤と過硫酸ナトリウムが結晶に組み込まれた化学酸化剤

※3 反応剤溶液と同じ量(mL)の地下水を添加する

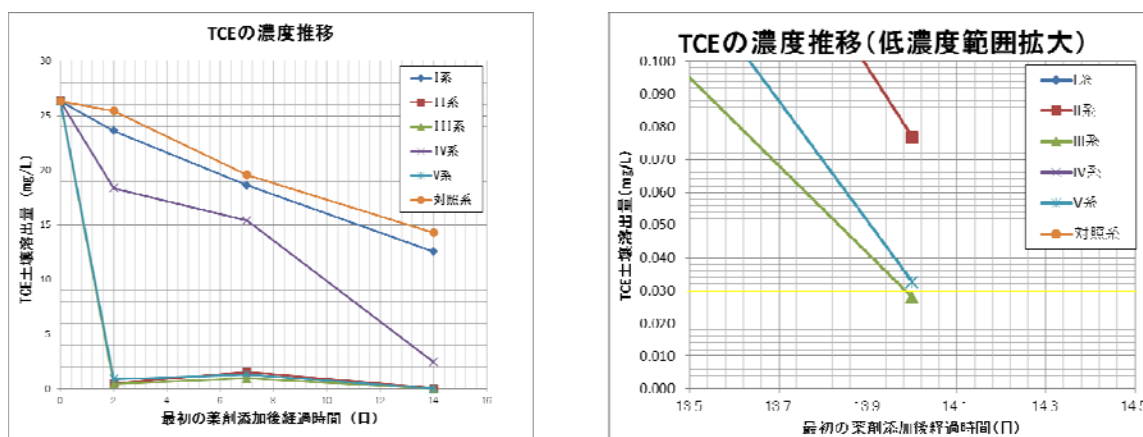


図 4.1 TCE の濃度推移

4.3 トリータビリティー試験結果の考察

①金属触媒の有効性

II系、III系、V系にて、最も大きな TCE の減衰が確認された。中でも、III系の TCE 分解が最もすすみ、土壌溶出量基準の 0.03mg/L 未満が確認された。III系にて最も大きな TCE 分解が確認された原因は、キレート剤のみを添加したことと考えられる。II系は、III系と等量のキレート剤に加え、鉄(II)触媒を添加したため、過硫酸は、添加された鉄(II)と反応し III系に比較し TCE と接触するより速く消費されたと推察される。V系は、PS剤を用いているが、PS剤の過硫酸活性化法にはアルカリ性 pH 活性化法、不均一触媒作用の 2 段階がある。ア

ルカリ性 pH 活性化法は、I 系にて確認されている通り、有意な TCE の分解は認められなかった。不均一触媒作用は、pH9 以下から有効となるが、鉱物に含まれる金属、有機化合物 (TCE 等)、過硫酸を PS 剤に含まれる活性化剤表面にて反応させるものである。II 系、III 系の結果より、V 系の TCE 分解は不均一触媒作用による反応が主な分解メカニズムと推察される。

②スカベンジャーの可能性

I 系の塩素化 VOCs 分解は、対照系とほとんど違いがなかった。また、IV 系は、対照系と比較すると 80% 程度の塩素化 VOCs 分解があったが、過炭酸ナトリウムの反応の発泡による曝気効果による可能性がある。

I 系には、pH をアルカリ性に調整するため、過硫酸とのモル比で 3 倍以上の水酸化ナトリウムを用いている。通常、アルカリ性 pH 活性化法に要する水酸化イオン量は、過硫酸とのモル比で 2 倍とされている。また、pH に関しては、pH 11.8 以上に調整することが最適とされている¹⁾が、I 系は pH12 (添加直後) から 9 (反応後) に調整して試験を行ったので、pH 条件に問題はなかったと考えられる。また、過硫酸の分解は I 系にて最も速い結果となったため、水酸化ナトリウムが不足していた可能性は低い。過硫酸は活性化されたが、生成されたラジカルは土壤に含まれるスカベンジャー (微量ミネラル等) により捕捉され有機物の分解反応に使われなかったと推察される²⁾。

IV 系には、活性化剤となる過酸化水素を徐々に放出する過炭酸ナトリウムを用いた。反応溶液は pH12 (添加直後) から 9 (反応後) に保ち、過酸化水素による活性化が可能な条件であった。しかし、過炭酸ナトリウムに含まれる炭酸イオンは、過硫酸の活性化により発生するラジカルスカベンジャーとなりうる²⁾。過硫酸は活性化されたが、炭酸イオンや土壤に含まれる微量ミネラル等によりラジカルが捕捉され、有機物の分解反応が効率的にすすまなかったと考えられる²⁾。

上記①および②より、浄化対象地盤に最も適した過硫酸の活性化法は、キレート-金属触媒であることが確認された。なお、金属触媒には地盤に元々含まれる鉱物中の金属を用いる工法が最適と判断された。

5. 事前調査およびトリータビリティ試験結果より選定した浄化技術

事前調査の結果から、D-5、D-8、D-2 周辺の帯水層底面付近の TCE の高濃度汚染が存在することが明らかとなった。また、D-7、D-1 周辺にも、帯水層内の TCE が比較的高濃度で存在していることが確認できた。このような高濃度汚染が存在する場所における原位置浄化は、薬剤の繰り返し供給が必要となり工期が長期化することから、費用が大きくなることが予想される。したがって、事前調査にて把握した高濃度汚染範囲にて地下水揚水を行い、地下水とともに TCE を抽出し地上にて処理することにより、地中の TCE を薬剤の注入工法が有効な量まで低減させた後、薬剤の注入工法に移行することとした。薬剤の注入工法は、キレート剤および過硫酸ナトリウムを用いた活性化過硫酸法とし、事前調査にて把握した汚染プルームの位置に対し薬液を注入し、TCE および cis-1,2-DCE の原位置化学分解を行うこととした。

6. まとめ

汚染土壌・地下水の原位置浄化工事の設計では、汚染プルームや浄化対象地盤の地質構造等を正確かつ詳細に把握することおよび浄化対象地盤に最適な浄化技術および薬剤の選定が必要である。本報告では、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手法として、①ダイレクトセンシング技術を用いた詳細な透水性、地質および塩素化 VOCs 分布状況の調査による汚染機構等の正確な把握、②調査結果より計画したトリータビリティ試験による適切な薬剤の選定、により、確実な原位置浄化工事の設計を行った事例を紹介した。

本事例では、事前調査にてダイレクトセンシング技術を用いたことにより、既存調査結果からは得られなかった、浄化対象地盤の詳細な地質状況や塩素化 VOCs の分布位置等が把握できた。また、調査結果より最適と期待された過硫酸ナトリウムを用いた原位置浄化技術は、トリータビリティ試験にて各活性化法を比較することにより、浄化対象地盤に最も適した薬剤構成を検証し、原位置浄化工事を設計した。

塩素化 VOCs による汚染サイトにおける、ダイレクトセンシング技術による事前調査、および調査結果に応じた浄化工法選定と、浄化対象地盤の土壌・地下水を用いたトリータビリティ試験による有効性の検証を行うことによる原位置浄化工事の設計は、原位置浄化工事の確実性を高め、サイトに合わせた最適な設計を可能とすることが期待される。

7. 参考文献等

- 1) Furman OS, Teel AL, Watts RJ(2010): Mechanism of Base Activation of Persulfate, Environmental Science & Technology, Vol. 44, No. 16, pp.6423—6428.
- 2) Petri BG, Watts RJ, Tsitonaki A, Crimi M, Thomson NR, Teel AL(2011): Fundamentals of ISCO Using Persulfate, In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, pp.147—191.

研究集会での Q&A

1 MIP や HPT が適用できない土質はありますか？

→ ジオプローブで掘削が難しいような硬い地盤や大きな玉石の多い砂礫層等は適用できません。また、プローブを損傷させてしまう可能性がある風化した片麻岩等の鋭利な形で粉碎する土質では、適応できない可能性もあります。ただし、上記のような地盤であっても先行掘りする等によって対応できる可能性もあるためサイトごとに要検討です。

2 ダイレクトセンシング技術を用いた調査はどのくらいの間隔で調査しますか？

→ 一概に調査の間隔は決めていません。サイトによって汚染の状況は異なるので、浄化に必要な情報を得るために必要なだけ調査を実施します。調査地点は、現地でリアルタイムに測定結果が得られるため、現場で判断していきます。なお、調査を計画する際は、既存調査結果等から調査地点数を予測し工期を決め、その工期内で調査を実施しています。

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 5 本程度実施することができます。

4 発表のサイトではなぜ計画段階でバイオレメディエーションを外したのですか？

→ 調査の結果で分解生成物のごくわずかであり、分解する微生物がないまたは分解しづらい環境であったと考えられることやその地域の土質等から、嫌気環境へ移行させることが困難であると考えたため、バイオレメディエーションによる対策工法は検討対象から外しました。