地盤環境の保全技術に関する研究

三木　博史[*1]、萩原　良二[*2]、河野　広隆[*3]、明嵐　政司[*4]、西崎　到[*5]、守屋　進[*6]、
恒岡　伸幸[*7]、小橋　秀俊[*8]、古本　一司[*9]、森　啓年[*10]、脇坂　安彦[*11]、
佐々木　靖人[*12]、阿南　修司[*13]、柴田　光博[*14]、伊藤　政美[*15]

Research on techniques for conserving ground environment

Hiroshi Miki, Ryoji Hagiwara, Hirotaka Kawano, Seishi Meiarashi, Itaru NIshizaki,
Susumu Moriya, Nobuyuki Tsuneoka, Hidetoshi Kohashi, Kazushi Furumoto, Hirotoshi Mori,
Yasuhiko Wakizaka, Yasuhito Sasaki, Shuji Anan, Mitsuhiro Shibata and Masami Ito

要旨

建設事業で遭遇する土壌・地下水汚染についても調査法、評価法および対策法の確立が強く求められている。そこで、汚染物質の環境特性および地盤中での移動特性の解明、地盤、地下水の調査・モニタリング計画手法の開発、汚染物質の暫定的な安定化手法、封じ込め手法の開発を行った。

防水シート、ジオグリッド、ジオテキスタイル、発泡スチロールの地盤材料には、フタル酸エステル類、アルキルフェノール類、ビスフェノールAが含まれている。しかしながら、これらの環境ホルモンは、土壌に一度吸着されると容易には脱離しない。セメント改良土に関して、固化材では普通ポルトランドセメント、セメント系固化材が、土質では火山灰質粘性土を用いたセメント改良土からの六価クロム溶出頻度が高い傾向がある。セメント改良土から溶出する六価クロムは、周辺地盤においては拡散しにくい傾向がある。岩石からの重金属類や酸性水の溶出は、元素の種類、岩石の種類、溶媒の種類・pH、によって異なる。岩石からの酸性水の溶出は、岩石に含まれる硫酸態硫黄、黄鉄鉱態硫黄、カルシウムの量によって、酸性水の発生が予測できる。土壌からの鉛・ヒ素の溶出量を測定する際、固液比を小さく、振とうの回転数を大きくすることで、1分程度の非常に短時間でも土壌中の重金属類（鉛・ヒ素）を蒸留水へ溶出させることが可能であり、前処理時間を短縮できる。

地盤汚染の影響評価に必要となる入力条件の決定法について実証実験等を行った。固形物の汚染源からの溶出濃度は、外表面からの浸潤深さの実測データを蓄積しておき、46号試験による溶出量をもとに溶出総質量を算出し、周辺地盤の含水比で地下水に放出される濃度に換算できる。分散長の決定に際しては、移行規模の依存性があり、5～6m までの移行規模であれば、既存の移行規模との対応表の文献値が適用できる。浸透水の流速把握に不備があると、移行規模の誤認から、前線部の挙動予測では重大な誤差を生じる恐れがある。遅延係数の決定に際しては、濃度依存性に対する認識が極めて重要であり、バッチ吸着試験から溶出濃度に応じた遅延係数を求めて入力する方法の妥当性を確認した。移流分散解析の入力条件に関しては、溶出濃度が把握できなければ、遅延係数の誤差が拡大し、さらに移行規模の依存性を有する分散長の不確定性を生む構図を明らかにした。土壌中のダイオキシン類の簡易分析手法のうち、迅速前処理法として加圧高速溶媒抽出法および高速加熱流下法が適用できることが判明した。また、迅速分析法として難揮発性ハロゲン化有機物（SNVOX）の TOX 計による分析、および四重極 GC／MS で代替物質を測定してダイオキシン類の TEQ を推定する方法、イムノアッセイ法を適切に組み合わせることが有効であることがわかった。

土壌中のダイオキシン類の大部分は、懸濁態のダイオキシン類として土粒子とともに移動するため、土粒子の移動を抑制する覆土・敷土工法、遮水壁工法、固化工法は陸域の汚染土壌の対策工法としての適用性が高い。水域の汚染底質の対策工法としては袋詰脱水処理工法を用いた封じ込め工法の実験

を行い、99.9%以上のダイオキシン類を袋内に封じ込めるとともに脱水・減量化可能であることを確認した。

キーワード：地盤環境、土壌汚染、地下水汚染、地盤材料、環境ホルモン、溶出挙動、吸着、脱離、セメント改良土、六価クロム、鉛、ヒ素、掘削ズリ、重金属、酸性水、汚染リスク、溶出試験、影響予測、対策、モニタリング、ダイオキシン類、TOX 計、四重極 GC／MS、イムノアッセイ法、袋詰脱水処理工法

Synopsis

Establishment of investigation, evaluation and countermeasure methods for soil and ground water contamination are strongly required. Therefore, we carried out investigation of environmental characteristics and behaviors of contaminants in ground, development of investigation and monitoring methods for ground and ground water, and development of a tentative stabilizing method and a covering method for contaminated materials.

Ester phthalate, alkylphenol and bisphenol A are contained in geomaterials such as watertight sheets, geogrids, geotextiles and expanded polystyrene. However, these environmental hormones are not easily desorped from the soils after once they are absorbed in these soils. In cement-treated soils, frequency of hexavalent chromium leaching of ordinary portland cement and cement-stabilizer, and that of cement-treated soils usuing volcanic cohesive soils show high tendency. Hexavalent chromium leached from cement-treated soil has low potential of diffusion to surrounding soils. Leaching of heavy metals and acid water from rocks is different from a kind of elements, a type of rocks, a kind of solutions and pH of the solutions. Production of acid water leached from the rocks is estimated based on contents of sulfuric-form sulfur, pyrite-form sulfur and calcium. We can make leaching of lead and arsenic from soils in very short time when low solid and liquid ratio and high rotation of shaking of samples are selected

Experiments to determine the conditions for evaluation of soil contamination were carried out. Leaching concentration of contaminants from solid into ground water are estimated from accumulation of depth of infiltration from ground surface, calculation of total leaching based on the No.46 measurement, and water content of surrounding soils. Longitudinal dispersivity is depend on size of movement, so, determination of longitudinal dispersivity in 5 to 6 m movement is adopted the correlation table between the longitudinal dispersivity and the size of movement published in the existing literatures. There is some anxiety that serious error in estimation of front of contaminants is occurred when determination of velocity of seepage flow. Recognition of concentration dependence is very important when retardation factor is determined. We confirm suitability of the method to determine retardation factor based on leaching concentration obtained by the batch absorption test. In the conditions of advection/dispersion analysis, error of retardation factor is increased and uncertainty of longitudinal dispersivity is occurred when leaching concentration is not determined. A pressurized fluid extraction method and a high speed extraction method are adopted as pretreatments of simple methods of dioxin. Combination of analysis of SNVOX by total organic halogen analyzer, estimation of TEQ of dioxin by measurement of substitute material using a quadrupole GC/MS and a immunoassay method is effective as high speed analysis of dioxin.

A cover soil method, a placing soil method, a cut-off method and stabilization method are effective as countermeasure for ground area, because most of dioxin in soils is moved as suspension-form dioxin with soil particles. Whereas in countermeasure of water area, a eco-tube is effective to seal more than 99.9% dioxin into tube, to light and to dehydrate the contaminated soils.

Key Words: geoenvironment, soil contamination, groundwater contamination, geomaterial, environmental

hormones, leaching behavior, adsorption, desorption, cement treated soil, hexavalent chromium, lead, arsenic, muck, heavy metals, acid water, risk of contamination, leaching test, assessment, countermeasure, monitoring, dioxin, total organic halogen analyzer, quadrupole GC/MS, immunoassay, eco-tube

*1 元　材料地盤研究グループ長
*2 元　材料地盤研究グループ長（現　道路技術研究グループ長）
*3 前　材料地盤研究グループ長（現　京都大学大学院工学研究科　教授）
*4 前　材料地盤研究グループ　新材料チーム　上席研究員（現　材料地盤研究グループ　上席研究員（特命事項担当））
*5 材料地盤研究グループ　新材料チーム　上席研究員
*6 材料地盤研究グループ　新材料チーム　主任研究員（現　総括主任研究員）
*7 前　材料地盤研究グループ　土質チーム　上席研究員（現　インドネシア国公共事業省道路局 JICA 長期専門家）
*8 材料地盤研究グループ　土質チーム　上席研究員
*9 材料地盤研究グループ　土質チーム　主任研究員
*10 前　材料地盤研究グループ　土質チーム　研究員（現　国土交通省国土技術政策総合研究所　企画部　国際研究推進室 研究官）
*11 前　材料地盤研究グループ　地質チーム　上席研究員（現　材料地盤研究グループ長）
*12 材料地盤研究グループ　地質チーム　上席研究員
*13 前　材料地盤研究グループ　地質チーム　主任研究員（現　国土交通省近畿地方整備局　大戸川ダム工事事務所長）
*14 前　材料地盤研究グループ　地質チーム　研究員（現　国土交通省国土地理院　測図部　測図技術開発室　技術開発第三係長）
*15 前　材料地盤研究グループ　地質チーム　研究員（現　国土交通省関東地方整備局　関東技術事務所　調査試験課　水質試験係長）

地盤環境の保全技術に関する研究

目　次

1．はじめに・・・

８．ダイオキシン類の簡易分析法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３１
8.1 簡易分析法の必要性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３１
8.2 簡易分析法の検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３２
8.3 迅速前処理・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３２
8.4 迅速分析法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３２
8.5 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３５
９．汚染物質の暫定的な安定化手法、封じ込め手法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３７
9.1 地盤材料の安全性に関する考え方・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３７
9.2 建設分野におけるダイオキシン類汚染土壌の対策・・・・・・・・・・・・・・・・・３９
9.3 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４４
１０．おわりに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４５

1．はじめに

平成５年に環境基本法が制定されるなど、社会の環境に対する関心は高まっている。また、平成９年に改正された河川法では、河川環境の整備と保全が法律の目的となるなど、公共事業においても環境は重視されてきている。一方、我が国においてカドミウム汚染米で着目されるようになった土壌汚染は、農用地土壌汚染として注目されていた[1]が、近年では工場跡地の再開発などによって、重金属類による土壌・地下水汚染などが顕在化している。建設事業においてもこのような工場跡地などが事業用地となる場合がある。また、自然には金属が濃縮しているいわゆる鉱床が存在するように、有害な重金属類が濃縮している岩盤・岩石も存在し、これらが事業用地内に分布することも想定される。

このような状況のなかで、平成１４年には土壌汚染対策法が公布され、建設事業で遭遇する土壌・地下水汚染についても調査法、評価法および対策法の確立が強く求められている。そこで本研究では、汚染物質の環境特性および地盤中での移動特性を解明して地盤、地下水の調査・モニタリング計画手法を開発すること、安全で経済的な恒久対策を確立するまでの現実的な対策技術として、汚染物質の暫定的な安定化手法、封じ込め手法を開発することを研究の範囲とし、次のような研究を行った。

まず、①建設資材、土壌、特殊な岩盤・岩石中の汚染物質の環境特性および地盤中での移動特性に関して、建設資材中の環境ホルモンの特性および地盤中での移動特性の解明、セメント改良土からの六価クロムの溶出の解明、特殊な岩盤および岩石中の重金属類の特性および溶出機構の解明、土質材料の環境安全性評価技術の開発に関する研究を行った。次に、②地盤、地下水の調査・モニタリング計画手法に関して、建設事業における地盤汚染の挙動予測と影響評価、重金属類を含有する特殊な岩盤および岩石の調査法、ダイオキシン類の簡易分析法に関する研究を行った。最後に、③汚染物質の暫定的な安定化手法、封じ込め手法に関する研究を行った。

2．建設資材中の環境ホルモンの特性および地盤中での移動特性

2.1 地盤材料と環境ホルモン

1998 年 5 月に環境庁（現、環境省）は、「内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について・環境ホルモン戦略会議 SPEED'98 （Strategic Programs on Environmental Endocrine Disruptors'98）」[2]を取りまとめ、さらに2000年11月に新しい知見等を追加し、修正して、2000 年 11 月版（SPEED'98）[3]が策定された。このなかで、環境庁は、内分泌攪乱化学物質（Endocrine Disrupting Chemicals（EDCs）、以下、環境ホルモンという）に関する問題を「人や野生生物の内分泌作用を攪乱し、生殖機能阻害、悪性腫瘍等を引き起こす可能性のある内分泌撹乱化学物質による環境汚染は、科学的には未解明な点が多く残されているものの、それが生物生存の基本的条件にかかわるものであり、世代を超えた深刻な影響をもたらすおそれがあることから環境保全上の重要課題」と位置づけた。具体的取り組みとして、内分泌撹乱作用の有無、強弱、メカニズム等を解明するために、優先して調査研究を進めていく必要性の高い物質群として、化学物質 67 物質をリストアップし、その後、見直しを行い 2000 年 11 月には 65 物質に修正している。2001 年までに、環境省が環境ホルモンであることを認めたのは、ノニルフェノールおよび4-t-オクチルフェノールの２物質である。その他の物質は、内分泌撹乱の疑いのある物質とされている。

近年、環境意識の高まりとともに、建設事業における地盤改良などに使用する建設資材の環境安全性を確認することが求められている。そこで本研究は、建設資材のうち地盤材料の環境安全性を明らかにするために、その考え方を整理することを目的として実施した。はじめに、地盤改良などに使用される建設資材の整理を行うと共に、収集した地盤材料に含まれる可能性のある環境ホルモンを分析した。次いで、環境ホルモンを含む地盤材料からの溶出挙動（特に pH の影響）と、土壌による環境ホルモンの吸着・脱離特性に関する検討を行った。

なお、環境ホルモンによる内分泌撹乱作用の有無、強弱、メカニズム等を解明するために、優先して調査研究が進められているが、既述のように現在までに内分泌攪乱作用が認められたものは２種類しかなく、研究開始当初に比べると近年では環境ホルモンに関する関心は薄れてきている。しかしながら、環境ホルモンは生物生存に関わる問題であり、建設材料に含まれている内分泌作用を有する疑いのある物質の特性と挙動を明らかにする方法を確立しておくことが重要である。

2.2 地盤材料の調査

有機高分子系材料（プラスチック）を使用した地盤材料の代表例として、防水シート、ジオグリッド、ジオテキスタイル、発泡スチロールを対象として、製造・販売

者に対し、それらの成分および環境安全性について調査を行った。

その結果、いずれも環境ホルモン物質は主要な成分としては含んでいないものの、可塑剤などの添加剤として環境ホルモンを含んでいる可能性があることが判明した。環境ホルモンを含んでいる可能性のある地盤材料を以下に示す。

①フタル酸エステル類（フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル）：防水シート、ジオグリッド、ジオテキスタイル、発泡スチロール、

②アルキルフェノール類（n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、ペンチルフェノール、ヘキシルフェノール、ヘプチルフェノール、n-オクチルフェノール、t-オクチルフェノール、ノニルフェノール）：防水シート、ジオテキスタイル、ジオグリッド、

③ビスフェノールA：防水シート、ジオテキスタイル、ジオグリッド。

2.3 地盤材料に含まれる環境ホルモンの分析

2.3.1 環境ホルモンの分析法の検討

収集した防水シート6試料、ジオグリッド8試料、ジオテキスタイル5試料、発泡スチロール6試料が含有している可能性のある環境ホルモン物質には、フタル酸エステル類、アルキルフェノール類、ビスフェノールAがある。これらを分析するための前処理方法および分析方法を検討した。

環境ホルモンの調査法として、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質・底質・水生生物）」[4]（以降、マニュアルという）がある。これは水質・底質・水生生物を対象としたものであるため、地盤材料中から分析対象の環境ホルモン物質を確実に抽出し、分析することができるか確認する必要がある。このため、マニュアルに準拠する方法、食品包装用プラスチック等における添加剤の分析方法として衛生試験法（2000）[5]に定められている2-プロパノール・シクロヘキサン混液による抽出法、プラスチック等に含まれる添加剤分析に一般的に用いられているソックスレー抽出法の3通りの方法で、防水シート2試料、ジオグリッド1試料、ジオテキスタイル1試料、発泡スチロール1試料を用いて予備実験を行った。

その結果、地盤材料からの環境ホルモン抽出法として、これら3通りの方法の分析値に有意差は認められなかった。そこで環境庁が定めた環境ホルモンの調査法であるマニュアル[4]に準拠して分析することとした。ここで決定したフタル酸エステル類の分析条件を表−2.1に、アルキルフェノール類、ビスフェノールAの分析条件を表−2.2に示す。

表−2.1　フタル酸エステル類の分析条件等

区分		機器・条件等		
使用機種		HP5890GC/HP5972MSD		
使用カラム		HP社　HP-5MS（30m×0.25mm×0.25μm）		
オーブン温度		60℃(1.5min)−10℃/min-300℃(5min)		
注入口温度		250℃		
検出器温度		280℃		
測定モード		選択イオンモード(SIM)		
		定量用質量数	確認用質量数	サロゲート
フタル酸エステル類	ジエチル	149	177	153
	ジプロピル	149	209	−
	ジ-n-ブチル	149	223	153
	ジベンチル	149	237	153
	ジ-n-ヘキシル	149	251	−
	ブチルベンジル	149	206	153
	ジシクロヘキシル	149	167	153
	ジ-2-エチルヘキシル	149	167	153

表−2.2　アルキルフェノール類およびビスフェノールAの分析条件等

区分		機器・条件	
分析使用機種		HP6890GC/HP5973MSD	
分析使用カラム		HP-5MS(30m×0.25mmφ×0.25μmfilm)	
オーブン温度		60℃(1.5min)−10℃/min-300℃(5min)	
注入口/検出器温度		250℃/280℃	
測定モード		選択イオンモード(SIM)	
		定量用質量数	確認用質量数
測定物質	ブチルフェノール(ターシャル)	163	178
	ブチルフェノール(ノルマル)	135	178
	ペンチルフェノール	192	135
	ヘキシルフェノール	206	135
	ヘプチルフェノール	135	220
	オクチルフェノール(ターシャル)	163	135
	オクチルフェノール(ノルマル)	234	135
	ノニルフェノール	177	163
	ビスフェノールA	357	372
内標準	フェナンスレン-d10	188	−
	ビスフェノールA-d16	280	−

2.3.2 環境ホルモンの分析

マニュアル[4]に準拠して防水シート6試料、ジオグリ

表－2.3 地盤材料のフタル酸エステル類の分析結果（単位:μg/g）

品目	記号	フタル酸ジエチル	フタル酸ジプロピル	フタル酸ジ-n-ブチル	フタル酸ジペンチル	フタル酸ジヘキシル	フタル酸ブチルベンジル	フタル酸シクロヘキシル	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
防水シート	A	－	－	6.7	－	－	－	－	17
	B	－	－	1.6	－	－	0.1	－	24
	C	－	0.4	75	－	－	－	－	190000
	D	－	1.4	11000	－	0.3	－	－	500000
	E	0.2	－	2.6	－	－	0.1	－	55
	F	0.1	－	1.6	－	－	0.1	－	12
ジオグリッド	A	－	－	0.8	－	－	－	－	21
	B	－	－	15	－	－	0.4	－	23
	C	－	－	－	－	－	－	－	210
	D	－	－	2.1	－	－	0.2	－	7.5
	E	－	－	1.8	－	－	0.2	－	15
	F	－	－	4.4	－	－	－	－	11
	G	0.2	－	5	－	－	－	－	3.2
	H	－	－	2.6	－	－	－	－	8.9
ジオテキスタイル	A	－	－	0.9	－	－	－	－	150
	B	－	－	1.4	－	－	0.1	－	28
	C	－	－	1.1	－	－	－	－	370
	D	－	－	0.9	－	－	－	－	67
	E	0.3	0.4	63	－	－	0.7	－	89
発泡スチロール	A	－	－	18	－	0.7	－	－	19
	B	－	－	26	－	2.5	－	－	32
	C	－	－	13	－	0.2	－	－	13
	D	－	－	1.1	1.2	－	1.3	－	17
	E	－	－	1.7	－	－	－	－	2.6
	F	－	－	1.7	－	0.2	－	－	8.1

表－2.4 地盤材料のアルキルフェノール類の分析結果（単位:μg/g）

品目	記号	t-ブチルフェノール	n-ブチルフェノール	n-ペンチルフェノール	n-ヘキシルフェノール	n-ヘプチルフェノール	t-オクチルフェノール	n-オクチルフェノール	ノニルフェノール
防水シート	A	－	－	－	－	－	－	－	3
	B	－	－	－	－	－	－	－	－
	C	0.2	－	－	－	－	－	－	60
	D	1.7	－	－	－	－	－	－	840
	E	－	－	－	－	－	0.1	－	1
	F	－	－	－	－	－	－	－	－
ジオグリッド	A	－	－	－	－	－	－	－	－
	B	－	－	－	－	－	－	－	－
	C	－	－	－	－	－	－	－	2
	D	－	－	－	－	－	3.9	－	3
	E	－	－	－	－	－	0.8	－	－
	F	－	－	－	－	－	4	－	2
	G	－	－	－	－	－	2.6	－	－
	H	－	－	－	－	－	3.8	－	－
ジオテキスタイル	A	－	－	－	－	－	－	－	6
	B	－	－	－	－	－	－	－	2
	C	－	－	－	－	－	－	－	11
	D	－	－	－	－	－	－	－	11
	E	－	－	－	－	－	0.1	－	31
発泡スチロール	A	－	－	－	－	－	－	－	1
	B	－	－	－	－	－	－	－	－
	C	－	－	－	－	－	－	－	－
	D	－	－	－	－	－	－	－	－
	E	－	－	－	－	－	－	－	1
	F	－	－	－	－	－	－	－	2

ッド8試料、ジオテキスタイル5試料、発泡スチロール6試料について環境ホルモンの分析を行った。

フタル酸エステル類の分析結果を表－2.3に示す。地盤材料 25 試料すべてからフタル酸エステル類が検出された。フタル酸ジエチルは、防水シート6試料のうち2試料、ジオグリッド8試料のうち1試料、ジオテキスタイル5試料のうち1試料で検出されたが、発泡スチロール6 試料では検出されなかった。フタル酸ジプロピルは、防水シート6試料のうち2試料、ジオテキスタイル5試料のうち1試料で検出されたが、ジオグリッド8試料と発泡スチロール6試料では検出されなかった。フタル酸ジ-n-ブチルは、防水シート6試料全て、ジオグリッド8試料のうち7試料、ジオテキスタイル5試料と発泡スチロール6試料全てに検出された。特に、防水シートの1試料は高濃度であった。フタル酸ジペンチルは、発泡スチロールの1試料のみ検出されたが、その他の材料では検出されなかった。フタル酸ジヘキシルは、防水シート6試料のうち1試料、発泡スチロール6試料のうち4試料で検出されたが、ジオグリッド8試料、ジオテキスタイル5試料では検出されなかった。フタル酸ブチルベンジルは、防水シート6試料のうち3試料、ジオグリッド8試料のうち3試料、ジオテキスタイル5試料のうち2試料、発泡スチロール6試料のうち1試料で検出された。フタル酸シクロヘキシルは、地盤材料25試料から検出されなかった。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは、地盤材料25試料全てから検出された。特に、防水シートの2試料は高濃度であった

アルキルフェノール類の分析結果を表－2.4に示す。アルキルフェノール類は、防水シート6試料のうち4試料、ジオグリッド8試料のうち6試料、ジオテキスタイル5試料全て、発泡スチロール6試料のうち3試料に含まれていた。t-ブチルフェノールは、防水シート 6 試料のうち2試料から検出されたが、その他の地盤材料からは検出されなかった。n-ブチルフェノール、n-ペンチルフェノール、n-ヘキシルフェノール、n-ヘプチルフェノール、n-オクチルフェノールは、全ての地盤材料から検出されなかった。t-オクチルフェノールは、防水シート 6 試料のうち1試料、ジオグリッド8試料のうち5試料、ジオテキスタイル5試料のうち1試料で検出されたが、発泡スチロール6試料では検出されなかった。ノニルフェノールは、防水シート6試料のうち4試料、ジオグリッド8試料のうち3試料、ジオテキスタイル5試料全て、発泡スチロール6試料のうち3試料から検出された。特に、防水シート2試料とジオテキスタイル1試料は比較的高濃度のノニルフェノールが検出された。

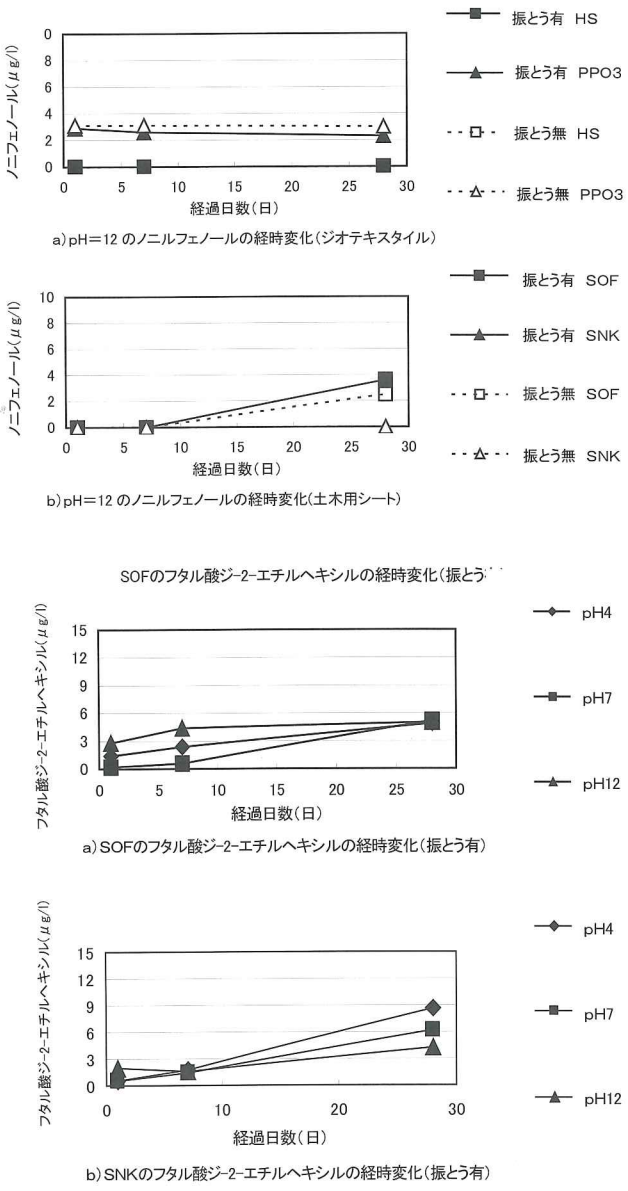
ビスフェノールAの分析結果を表－2.5に示す。防水シート6試料のうち3試料、ジオグリッド8試料のうち1試料、ジオテキスタイル5試料全て、発泡スチロール6試料のうち2試料で検出された。

2.4 地盤材料からの環境ホルモンの溶出挙動

環境ホルモンを含有していることが明らかとなったジオテキスタイル2種類（PP03、HS）と防水シート4種類

表－2.5　地盤材料のビスフェノールＡの分析結果

品名	記号	ビスフェノールＡ
防水シート	A	－
	B	－
	C	0.5
	D	3.9
	E	0.7
	F	－
ジオグリッド	A	－
	B	－
	C	0.8
	D	－
	E	－
	F	－
	G	－
	H	－
ジオテキスタイル	A	0.2
	B	1.0
	C	7.2
	D	3.7
	E	2.7
発砲スチロール	A	－
	B	－
	C	－
	D	－
	E	0.2
	F	0.3

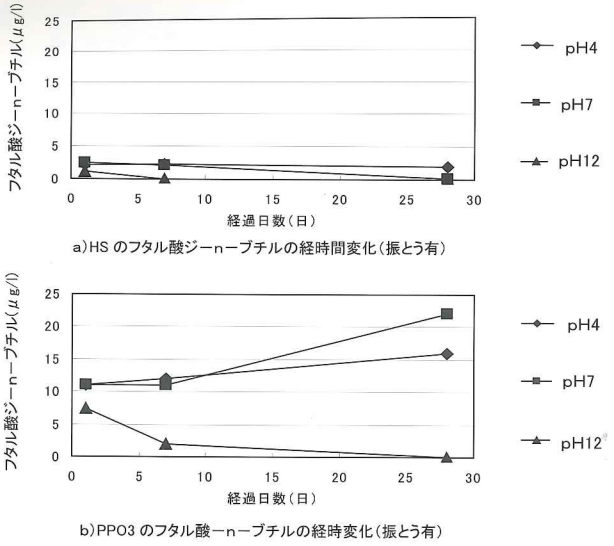


図－2.2　防水シートのフタル酸ジ－2－エチルヘキシルの溶出挙動

（SNK、SOF、CG40、CG80）について、pH の影響を中心に環境ホルモンの溶出挙動を検討した。溶出試験に用いた材料の環境ホルモンの分析結果を表－2.6 に示す。

溶出実験は、試料 2g を 5mm 角に切断して pH4（クエン酸・リン酸塩緩衝液）、pH7（リン酸塩緩衝液）、pH12（塩化カリウム・水酸化ナトリウム混合液）の 3 種類の溶液 500ml にジオテキスタイルおよび防水シートをそれぞれ浸漬させて行った。浸漬方法は静置とかくはん（かくはん数：70rpm）の 2 水準で行い、1 日後、7 日後、28 日後に溶出液中の環境ホルモン濃度（ビスフェノール A、ノニルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-2-ブチル、t-オクチルフェノール）および pH を測定した。なお、一部は 60 日後、90 日後の測定を行った。

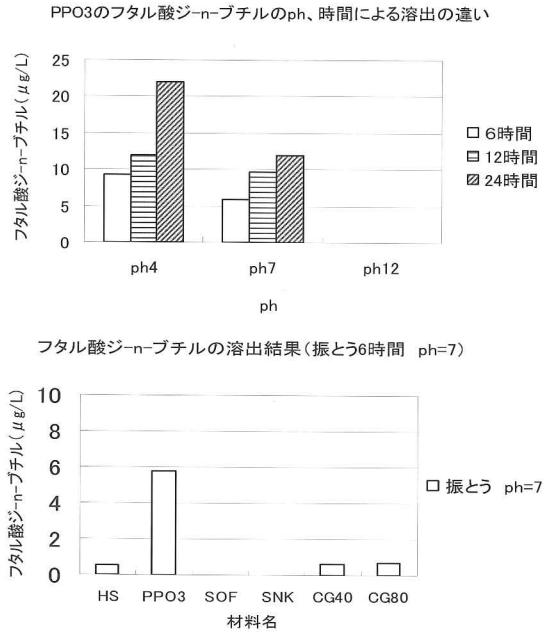
その結果、pH は 28 日間、いずれも初期に設定した pH を維持した。ノニルフェノールは、pH4 と 7 の場合、PP03、HS、SNK、SOF の 4 種類は 28 日間溶出しなかった。pH12 の場合、図－2.1 に示すようにジオテキスタイルの PPO3 と防水シートの SOF で溶出が確認された。PPO3 は、1 日目から検出され、その後の変化はほとんどなかった。両試料ともに、かくはん、静置ともに同程度検出された。ビスフェノール A は、pH4、7、12 いずれでも 28 日間で溶出しなかった。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの防水シート（SOF、SNK）のかくはんの結果を図－2.2 に示す。pH4、7、12 いずれでも、防水シートの SOF、SNK は時間の経過とともにかくはん、静置ともフタル酸ジ-2-エチルヘキシル溶出濃度が高くなった。4 種類の材料のうち、pH4、7、12 においてジオテキスタイルの HS、PPO3 からフタル酸ジ-n-ブチルの溶出が確認できた。ジオテキス



図－2.3　ジオテキスタイルのフタル酸ジ－n－ブチルの溶出挙動

タイルの HS、PPO3 からフタル酸ジ-n-ブチルの溶出挙動を図－2.3 に示す。pH4 と 7 の場合、ジオテキスタイルの HS でわずかに検出され、PPO3 は時間の経過とともに溶出濃度が高くなった。なお、防水シートからは、検出されなかった。pH12 の場合は、ジオテキスタイルの HS、PPO3 は時間の経過とともに濃度は減少した。防水シートからは、28 日後にわずかに検出された。

より環境ホルモンが溶出しやすいようにより厳しい振とう条件（振とう幅 4.2cm，振とう数 200rpm）でフタル酸ジ-n-ブチルの振とう溶出試験を行った結果を図－2.4



図－2.4　振とう溶出実験によるフタル酸ジ-n-ブチルの溶出量

に示す。pH を変えた振とうによるフタル酸ジ-n-ブチルの溶出試験の結果、PP03 で酸性溶液の方が時間とともに溶出量が増加した。PPO3 以外の地盤材料からの環境ホルモン物質の含有量に対する溶出率は、PPO3 のフタル酸ジ-n-ブチルを除くといずれも非常に低い値を示した。CG40 と CG80 は、静置ではノニルフェノール、ビスフェノール A、t-オクチルフェノールの溶出はなかった。フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチルは、ごくわずか溶出した。振とう 6 時間でも pH4、7、12 でノニルフェノール、ビスフェノール A、t-オクチルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの溶出はなかったが、フタル酸ジ-n-ブチルは pH7 で溶出した。また、HS、PP03、SOF、SNK からは、静置、振とうのいずれの場合も t-オクチルフェノールの溶出はなかった。

これら溶出実験の結果、溶出時の振とう（かくはんを含む）と静置に有意な差はみられなかった。溶出が確認されたのは、ノニルフェノールは PPO3、SOF（pH12）、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは SOF、SNK（pH4、7、12）、フタル酸ジ-ｎ-ブチルは HS、PPO3（pH4、7、12）である。ノニルフェノールはアルカリのみで（PPO3、SOF）溶出が確認された。ビスフェノール A は 4 材料ともに溶出はなかった。ジオテキスタイルはフタル酸ジ-n-ブチルが、土木用シートはフタル酸ジ-2-エチルヘキシルがすべての pH で溶出が確認された。また、t－オクチルフェノールは、いずれの地盤材料からもほとんど溶出はなかった。ジオテキスタイル HS と PP03 と防水シート CG40 と CG80 から振とうした場合フタル酸ジ-n-ブチルが溶出した。

2.5 環境ホルモンの土壌への吸着

地盤材料から溶出した環境ホルモンの土壌による吸着特性を明らかにするため、表－2.7 に示す 4 種類の土壌をカラムに充填して、表－2.6 の地盤材料に含まれていた最大濃度（ノニルフェノール 840μg/g、ビスフェノール A 7.2μg/g、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル 500,000μg/g、フタル酸ジ-n-ブチル 11,000μg/g、t-オクチルフェノール 4μg/g）を各対象試料の比重で換算した量を一定量の溶媒に溶かした環境ホルモン溶液を土壌に添加し、pH4、7、12 の溶液を通水した。通水量は 600ml とし 100ml ずつ分取して流出液に含まれる環境ホルモンと pH を測定した。実験は、室内（20℃）で行った。

いずれの土壌も pH4 と 7 では通水後の試料は褐色となったが、各土壌を通過後の pH に変化はほとんどなかった。しかし、pH12 ではいずれの土壌を通過した流出液も

表－2.6 溶出試験に使用した材料とそれらの環境ホルモン含有量

対象試料	試料名	環境ホルモン含有量（μg/g）				
		ノニルフェノール	ビスフェノールA	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	フタル酸ジ-n-ブチル	ターシャルオクチルフェノール
ジオテキスタイル	HS	31	2.7	89	63	<0.1
	PP03	11	7.2	370	1.1	<0.1
防水シート	SOF	840	3.9	500,000	11,000	<0.1
	SNK	60	.5	190,000	75	<0.1
	CG40	3	<0.1	7.5	2.1	3.9
	CG80	2	<0.1	<0.1	4.4	4.0

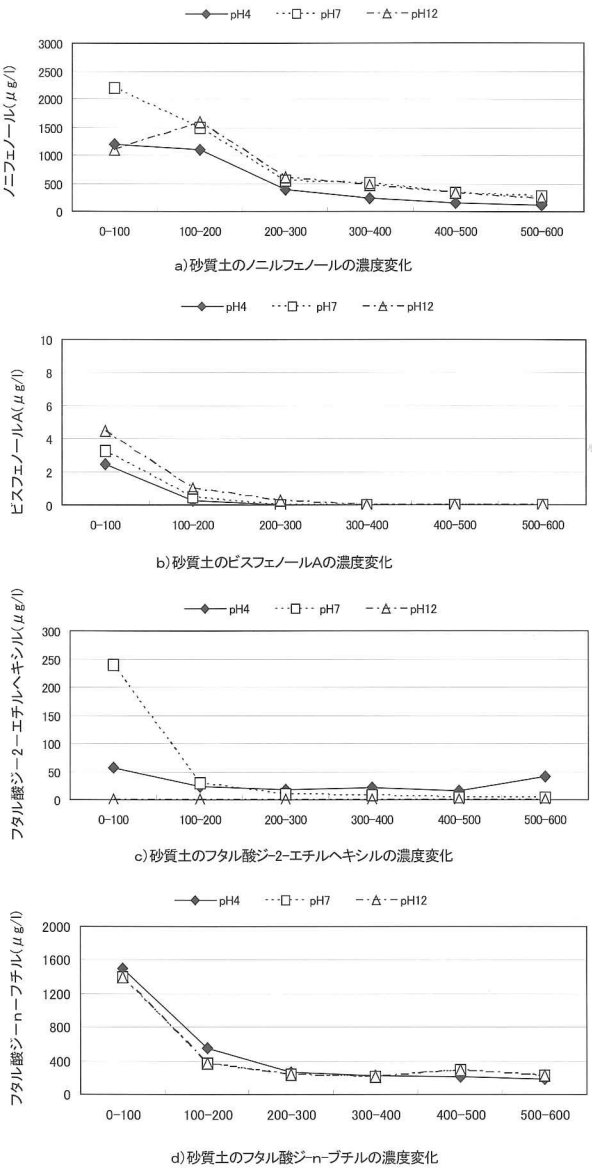
表－2.7 吸着実験に用いた土壌の基本特性

項目		単位	砂質土（桐生砂）	粘性土（荒木田土）	関東ローム	黒ボク土
pH		－	6.6	7.2	6.8	6.4
導電率		mS/m	2.4	7.6	5.5	3.9
強熱減量		%	3.9	6.0	17.8	16.5
全炭素		%	0.1	0.9	1.7	3.9
全窒素		%	<0.1	0.1	0.2	0.4
陽イオン交換容量（CEC）		me/100g	14.0	18.2	37.8	34.2
交換性陽イオン	CaO	mg/100g	45	422	214	383
	MgO	mg/100g	4	82	31	50
	K_2O	mg/100g	14	21	38	78
	Na_2O	mg/100g	17	13	5	17
密度		mg/m^3	2.81	2.73	2.75	2.60
粒度組成	砂分	%	93.6	10.6	86.5	49.8
	シルト分	%	0	41.0	5.2	30.4
	粘土分	%	6.4	48.4	8.3	19.8
分類		－	S-F 細粒分まじり砂	F-S 砂まじり細粒土	S-F 細粒分まじり砂	SF 細粒分質砂
土壌名称（国際法）		－	LS 壌質砂土	LiC 軽埴土	LS 壌質砂土	SL 砂壌土
透水係数		cm/sec	5.2×10^{-2}	5.7×10^{-5}	9.5×10^{-7}	7.8×10^{-6}

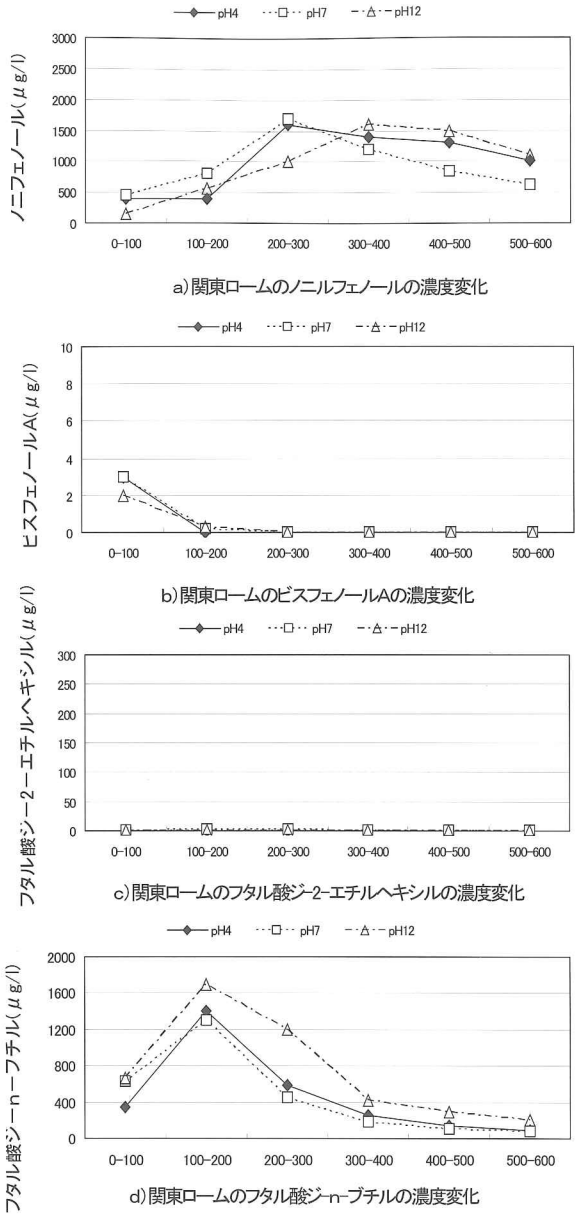
pH6程度になった。

2.5.1 砂質土

砂質土（桐生砂）の吸着特性に関して、100ml ごとに分取した時の環境ホルモンの濃度変化を図－2.5 に示す。平均通水速度は 0.039cm/s であった。ノニルフェノールは全ての pH において初期 200ml までにその多くが流出し、砂質土への吸着は少なかった。ビスフェノールＡは初期 100ml に大半が流出し、その後は低濃度となった。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルおよびフタル酸ジ-ｎ-ブチルは pH4、7 では初期 100ml に高濃度が検出されたが、pH12 は低濃度であった。流出した総量から、ノニルフェノール、フタル酸ジ-ｎ-ブチルは他に比べ流出量は多かった。添加総量に対する流出割合は、ノニルフェノール、ビスフェノールＡは32～70%程度であり、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチルはほぼ０であった。フタル酸類は環境ホルモンの添加総量に対する吸着性は高いといえる。pH 別に比較すると、ノニルフェノール、



図−2.5 砂質土(桐生砂)の環境ホルモンの吸着特性(濃度変化)



図−2.6 関東ロームの環境ホルモンの吸着特性(濃度変化)

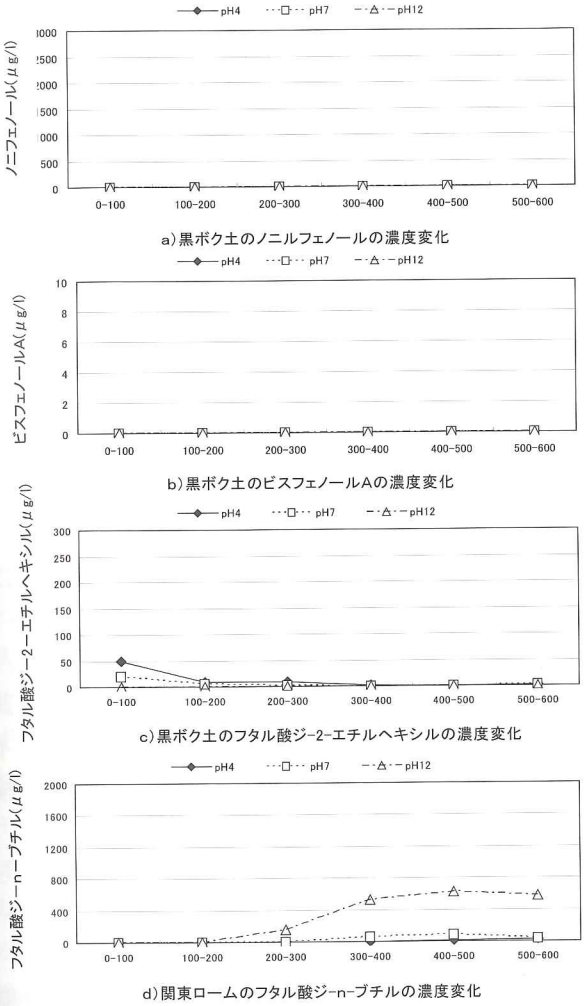
ビスフェノールAはpH4で流出量がpH7、12に比べ少なかった。フェノール類は酸性において吸着がよいためと考えられる。

2.5.2 粘性土

粘性土(荒木田土)では通水速度は極端に遅く、平均通水速度は0.0055cm/sであった。ノニルフェノールは何れのpH溶液においても流出はほとんど確認できなかった。ビスフェノールAはpH7では600ml通水後、添加総量に対して3%程度(0.02μg)流出したが、pH4、12ではほとんど流出しなかった。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルはpH12では600ml通水後、添加総量に対してわずかに(0.1μg)流出したが、pH4、7ではほとんど流出しなかった。フタル酸ジ-n-ブチルはpH 7では600ml通水後、添加総量に対して0.2%程度(15μg)流出したが、pH4、12ではほとんど流出しなかった。粘性土は、環境ホルモンの流出がpHに関係なく少なく、土壌に吸着していた。粘性土はシルト、粘土分が多く、通水速度が遅くなったため環境ホルモンの吸着が多くなったものと考えられる。

2.5.3 関東ローム

関東ロームの吸着特性に関して、100mlごとに分取した時の環境ホルモンの濃度変化を図−2.6に示す。平均通水速度は0.036cm/sであった。



図−2.7　黒ボク土の環境ホルモンの吸着特性（濃度変化）

ノニルフェノールは全てのpH溶液で時間とともに流出量が多くなり通水量600mlでほとんど流出したため、吸着量は0とした。ビスフェノールAは初期100mLに高濃度が検出され、その後は低濃度となった。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは僅かに流出した。流出した総量からみるとノニルフェノール、フタル酸ジ-n-ブチルは他に比べ流出量は多かった。添加総量に対する流出量をみると、ノニルフェノール、ビスフェノールAは、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチルよりも流出割合が高かった。フタル酸類は環境ホルモンの添加総量に対する吸着性が高い。pH別に比較すると、ノニルフェノール、ビスフェノールA、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルはpHよる差は少ないが、フタル酸ジ-n-ブチルはpH 12においては比較的流出が多かった。

2.5.4 黒ボク土

黒ボク土の吸着特性に関して、100 mLごとに分取した時の環境ホルモンの濃度変化を図−2.7に示す。平均通水速度は0.008cm/sであった。

ノニルフェノールは全てのpH溶液で流出はなかった。ビスフェノールAは全てのpH溶液で流出はなかった。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルはpH4、7では、初期に100mLで検出された。その後、低濃度で推移した。600ml通水後には、添加総量に対して、全てのpHでわずかな流出（0.16〜6.9μg）であった。フタル酸ジ-n-ブチルはpH12で時間とともに流出量が多くなった。

流出した総量からみるとフタル酸ジ-n-ブチルは他に比べ流出量が多かった。pH別に比較すると、ノニルフェノール、ビスフェノールAは流出がなく、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルはpH4、7が、フタル酸ジ-n-ブチルはpH12では比較的流出が多かった。

全体的には環境ホルモンの流出量は少なく、ほとんどが土壌に吸着したと考えられる。吸着実験の結果、砂質土はノニルフェノール、フタル酸ジ-n-ブチルが多く流出した。粘性土はビスフェノールA、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチルの流出がわずかに確認された。関東ロームはノニルフェノール、フタル酸ジ-n-ブチルが多く流出した。黒ボクはフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチルの流出がわずかに確認された。

土壌の環境ホルモンの吸着特性に関する実験精度は、繰り返し1のためばらつきは大きいが、土壌に対する吸着傾向を把握することができた。土壌による環境ホルモンの吸着実験の結果より求めた各土壌の環境ホルモンの全pHでの最大吸着率を表−2.8に示す。フェノール類は、t-オクチルフェノールが検出限界以下であったため除外すると荒木田土、黒ボク土にはほぼ全量が吸着するが、桐生土、関東ロームには半分程度しか吸着しなかった。フタル酸類は、いずれの土壌にもほぼ全量が吸着した。土壌によって、吸着しやすい環境ホルモンが異なっていることが明らかとなった。

2.6 土壌に吸着した環境ホルモンの脱離

地盤材料から溶出した環境ホルモンが土壌に吸着された後の脱離挙動について検討した。ノニルフェノール、ビスフェノールA、t-オクチルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチルそれぞれ10μgを4種類の土壌（桐生砂、荒木田土、関東ローム（黒ボク土壌下層）、黒ボク土（黒ボク土壌表層））に添加し、20℃の恒温室内で1日3回かくはんして静置し、上澄み液を測定して、環境ホルモンが溶出しなくなった5日後にすべて吸着したと判断した。24時間振とうして各環境ホルモンの分析を行い、土壌からの脱離量を測定した。

表－2.8 土壌の環境ホルモン吸着率

土壌	最大吸着率（%）				
	ノニルフェノール	ビスフェノール A	t－オクチルフェノール	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	フタル酸ジ-n-ブチル
桐生砂	33	61	71	100	96
荒木田土	100	97	－	100	96
関東ローム	0	68	55	100	96
黒ボク土	100	100	－	100	100

注）－は、検出限界以下であったことを示す。

実験の結果、桐生砂、荒木田土でビスフェノールAとt-オクチルフェノールがわずかに検出されたが、その他の土壌からはいずれの環境ホルモンも検出されなかった。すなわち、環境ホルモンは土壌からほとんど脱離しなかった。さらに、黒ぼく土については、pH4とpH12で24時間毎に120時間まで振とうを行う脱離実験を行ったが、pHの違いや時間の経過によらず、いずれの環境ホルモンもまったく検出されなかった。

脱離実験の結果、桐生土、荒木田土、関東ローム、黒ボク土はノニルフェノール、ビスフェノールA、t-オクチルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチルの5種類の環境ホルモンをひとたび吸着すると容易に脱離しないことが確認された。

2.7 まとめ

地盤改良などに使用される建設資材（防水シート、ジオグリッド、ジオテキスタイル、発泡スチロール）の整理を行ない、収集した地盤材料25試料に含まれる可能性のある環境ホルモンを分析するとともに、環境ホルモンを含む地盤材料からの溶出挙動（特にpHの影響）と、土壌による環境ホルモンの吸着・脱離特性に関する検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

1) 有機高分子系材料である地盤材料から、可塑剤などの添加剤を抽出／分析法として「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質・底質・水生生物）」平成10年10月、環境庁水質保全局水質管理課を準用できることが判明した。

2) フタル酸エステル類は、地盤材料25試料全てから検出された。

3) アルキルフェノール類は、防水シート6試料のうち4試料、ジオグリッド8試料のうち6試料、ジオテキスタイル5試料全て、発泡スチロール6試料のうち3試料に含まれていた。防水シート2試料とジオテキスタイル1試料は比較的高濃度のノニルフェノールが検出された。

4) ビスフェノールAは、防水シート6試料のうち3試料、ジオグリッド8試料のうち1試料、ジオテキスタイル5試料全て、発泡スチロール6試料のうち2試料で検出された。

5) ジオテキスタイル2試料および防水シート2試料からは、静置、振とうのいずれの場合もt-オクチルフェノールは検出されなかった。

6) 溶出実験により環境ホルモンの溶出が確認された地盤材料は、ノニルフェノールは、pH12でジオテキスタイル1試料と防水シート1試料、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは、pH4、7、12で防水シート2試料、フタル酸ジ-n-ブチルは、pH4、7、12でジオテキスタイル2試料であった。ビスフェノールAおよびt-オクチルフェノールは、いずれの地盤材料からもほとんど溶出はなかった。環境ホルモンの最大溶出量は24時間振とうでほぼ確認できることが明らかとなった。

7) 土壌吸着実験の結果、環境ホルモンの流出量は、通水速度の速い砂質土、関東ロームが粘性土、黒ボク土より多かった。流出総量は、砂質土、関東ロームではノニルフェノール、フタル酸ジ-n-ブチルが他に比べ多く流出した。対添加総量では、砂質土、関東ロームではノニルフェノール、ビスフェノールAが吸着しないで大半が流出した。砂質土と関東ロームは、フタル酸類の吸着率は大きいが、フェノール類の吸着率は小さい。特にノニルフェノールの吸着率が最も小さかった。関東ロームはノニルフェノールをほとんど吸着しなかった。荒木田土と黒ボク土は、5種類のすべての環境ホルモンに大きな吸着率を示した。ビスフェノールAは他の環境ホルモンに比

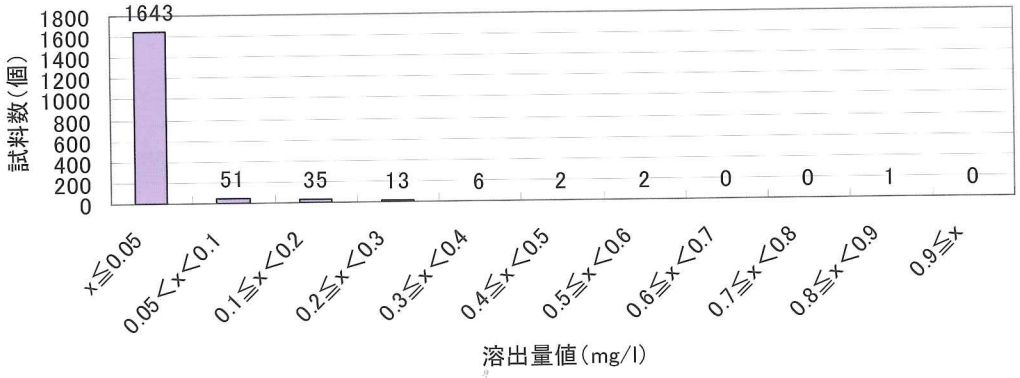


図-3.1　セメント改良土からの六価クロム溶出量(公定法)

べ添加量が極端に少なくなったため、流出総量は少なかったが、添加量を多くした場合、対添加総量の結果より、流出量も多くなる可能性は考えられる。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは、添加量が多かったにもかかわらず、いずれの土壌においても流出量は少ない傾向であった。28日間の溶出実験により、6 種類の地盤材料とも環境ホルモン（ノニルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチル）の溶出が確認できた。この結果より、土壌中に存在する土木用シート等は、環境ホルモンが溶出する可能性が考えられる。

8) 土壌からの脱離実験の結果、これらの土壌は供試した5種類の環境ホルモンを一度、吸着すると容易に脱離しない。

3. セメント改良土からの六価クロムの溶出と周辺地盤における挙動

3.1 セメント改良土と六価クロム

セメント改良土から溶出する六価クロムは、土が含有するものを除いて、セメントが含有しているものに由来する[6]。これらの六価クロムの多くは、土と固化材を混合する過程でセメント水和物に固定される[7]。しかし、固化材と混合される土の種類によっては、水和物の生成に必要なカルシウムイオンを土中の粘土鉱物や有機物が吸着することなどにより水和反応が阻害され[8]、セメント水和物に固定されない一部の六価クロムがセメント改良土から溶出すると考えられている。

この問題については、平成11年12月に「セメント系固化処理土検討委員会」（委員長：嘉門京都大学大学院教授）が設置され、地盤改良材をはじめとするセメント全般について六価クロムに対する安全性が検証された。その結果、セメント改良土については適切な対応を取るよう、建設省（現国土交通省）から平成12年3月24日（平成13年4月20日見直し）に当面の措置を講ずる旨の通達「セメントおよびセメント系固化材の地盤改良への使用および改良土の再利用に関する当面の措置について」と同運用（以下、通達）が発出された。

本研究では、通達の適切かつ円滑な運用を図るとともに、技術的な有効性を確認するため、セメント改良土から溶出する六価クロムの溶出傾向と周辺地盤における挙動について検討を行った。

3.2 土質と固化材の種類の六価クロム溶出特性への影響

セメント改良土からの六価クロムの溶出特性を把握するため、国土交通省直轄工事、農林水産省直轄工事および日本道路公団工事において、平成12年4月～平成14年4月の約2年間にわたりセメント改良土施工前の配合設計時に行った環境庁告示第46号（平成3年8月23日）の付表の試験（以下、46 号試験と呼ぶ）の結果（1753試料）を収集し、分析した。

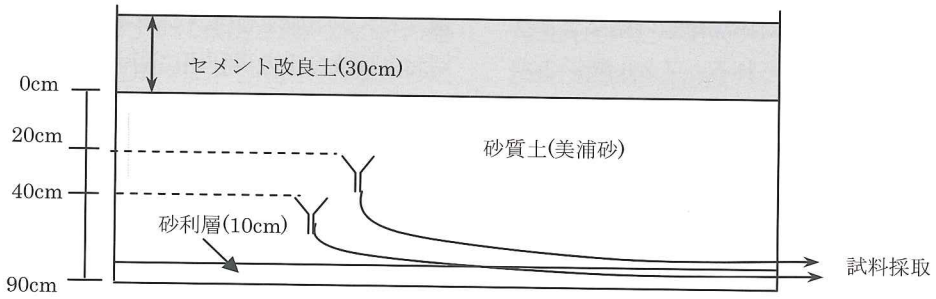
その結果、1753 試料のうち 110 試料（約 6.3%）の六価クロムの溶出量が土壌の汚染に係わる環境基準（以下、土壌環境基準と呼ぶ、六価クロムの土壌環境基準は検液1L につき 0.05mg 以下であること）を超えていた（図-3.1）。また、土と固化材の組合せによって土壌環境基準を超過する試料数に顕著な差がみられた（表-3.1）。

固化材による溶出傾向をみてみると、普通ポルトランドセメントを用いた場合、土壌環境基準を超える試料の割合が21%と最も高く、高炉セメントB種が3%と最も低い（表-3.2）。高炉セメントB種のように還元性物質を含む固化材では、六価クロムの溶出が抑制されていることがわかる。

土質による溶出傾向では、火山灰質土が土壌環境基準を超えて溶出する割合が高く、また溶出濃度も他の土質と比較して高くなっている（表-3.3）。これは、火山灰質

表－3.1 施工前の配合設計時に行われた六価クロム溶出試験における基準超過試料数

土質の分類		普通ポルトランド	セメント系固化材	高炉セメントB種	新型固化材
砕石等	岩	－	0 ／ 5	0 ／ 3	－
	砕石	0 ／ 4	2 ／ 10	0 ／ 41	0 ／ 6
	砕石＋砂質土	－	－	0 ／ 6	－
	砕石＋砂	0 ／ 2	－	0 ／ 17	0 ／ 1
	礫	0 ／ 7	0 ／ 11	0 ／ 19	0 ／ 5
礫質土～シルト	礫質土	0 ／ 23	3 ／ 25	0 ／ 45	2 ／ 18
	砂	6 ／ 22	0 ／ 87	2 ／ 85	0 ／ 26
	砂質土	4 ／ 20	5 ／ 147	4 ／ 111	2 ／ 28
	粘性土～砂質土	－	－	0 ／ 7	－
	シルト	3 ／ 23	5 ／ 71	2 ／ 129	0 ／ 39
粘性土等	粘性土	6 ／ 38	8 ／ 218	5 ／ 158	0 ／ 47
	有機質土	3 ／ 10	5 ／ 36	3 ／ 35	2 ／ 31
	高有機質土	－	0 ／ 25	1 ／ 2	－
火山灰質土等	シラス＋砕石	－	－	5 ／ 8	2 ／ 2
	火山灰質砂	－	3 ／ 3	0 ／ 2	0 ／ 1
	火山灰質砂質土	－	－	0 ／ 1	0 ／ 1
	火山灰質粘性土	12 ／ 14	10 ／ 26	0 ／ 25	5 ／ 27
	計	34 ／ 163	41 ／ 664	22 ／ 694	13 ／ 232



図－3.2 大型土槽実験の概要

表－3.2 固化材の違いによる六価クロムの溶出状況

固化材	平均12年4月から平成14年4月		
	試料数	土壌環境基準超過試料数	土壌環境基準を超えた試料の溶出濃度平均値
普通ポルトランド	163	34 (21%)	0.16mg/l
セメント系固化材	664	41 (6%)	0.19mg/l
高炉セメントB種	694	22 (3%)	0.08mg/l
新型固化材	232	13 (6%)	0.09mg/l
計	1753	110 (6%)	

表－3.3 土質の違いによる六価クロムの溶出状況

土質	平均12年4月から平成14年4月		
	試料数	土壌環境基準超過試料数	土壌環境基準を超えた試料の溶出濃度平均値
砕石等	137	2 (2%)	0.08mg/l
礫質土～シルト	906	38 (4%)	0.14mg/l
粘性土	600	33 (6%)	0.11mg/l
火山灰質土 [うち火山灰質粘性土]	110 [92]	37 (34%) [27(29%)]	0.18mg/l [0.21mg/l]
計	1753	110 (6%)	

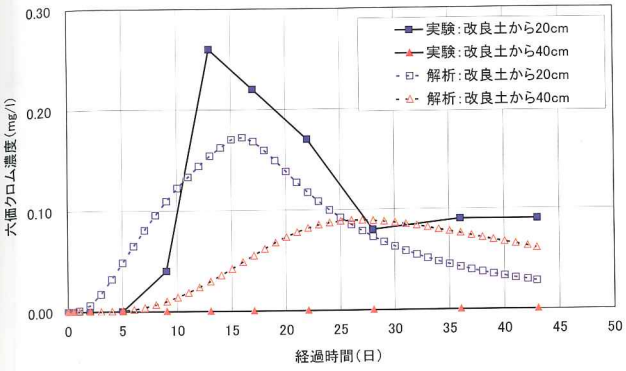
土のカルシウムイオン吸着能が高いためセメントの水和反応が阻害され、水和物に六価クロムが固定されないためと考えられる。

3.3 六価クロムの周辺地盤における挙動

大型土槽実験およびその解析を行い、セメント改良土（浅層改良）から溶出する六価クロムの周辺地盤への挙動についてシミュレーションを行った。

大型土槽実験では図-3.2 に示すように、砂質地盤上にセメント改良土（六価クロムの溶出試験値が 0.33mg/l）を設置し、一定の降雨（30mm/h）を 43 日間与えた。その結果、セメント改良土の 20cm 下方では最大で 0.26mg/l の六価クロムが検出されたが、40cm 下方においては検出されなかった（図－3.2）。これは砂質地盤に六価クロムの吸着および還元能力があるためだと考えられる。

また、実験を実施したケースについて移流拡散解析を行ったところ、図-3.3 のようにセメント改良土から離れるにしたがって、実験結果と解析結果の乖離が大きくなり、数値シミュレーションの方が実験結果よりも六価クロムが拡散しているという結果が得られた。主な乖離の原因として六価クロムは時間の経過とともに、比較的無害な三価クロムに還元もしくは周辺土壌により強く吸着し、再溶出しなくなるという現象が解析において考慮されていないことが考えられる。さらに、解析では考慮されていないが、濃度が低下すると地盤中を六価クロムが



図－3.3　大型土槽実験の結果と解析結果との比較

移動する速度が遅くなる傾向があり、実験でも同様の現象が生じていることも考えられる。

3.4　まとめ

セメント改良土から溶出する可能性がある六価クロムの特性と、土質材料の簡易分析技術の提案に寄与する前処理方法に関する検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

1)固化材では普通ポルトランドセメント、セメント系固化材が、土質では火山灰質粘性土を用いたセメント改良土からの六価クロム溶出頻度が高い傾向がある。

2)セメント改良土から溶出する六価クロムは、周辺地盤においては拡散しにくい傾向がある。これは主に土壌の六価クロムの吸着効果や還元効果によるものと考えられる。

3)これらの結果から、セメント改良土からの六価クロムの溶出抑制手法を示した通達の有効性を確認した。

4. 特殊な岩盤および岩石中の重金属類の特性および溶出機構

4.1 特殊な岩盤および岩石に由来する重金属類

岩石には、自然の状態で重金属類（本章における「重金属類」とは、亜鉛、カドミウム、クロム、水銀、セレン、銅、鉛、砒素およびそれらの化合物をいう）を高濃度で含有しているものがある。このような岩石は、掘削等の建設工事に伴い生じる環境の変化、とくに酸素や水との接触によって重金属類を溶出することがある。このような岩石の分布する地域で工事を行う場合、重金属類の溶出による周辺環境や生態への影響、人の健康などへの影響が懸念される。

現在、土壌汚染対策法の施行に伴い人為的な重金属汚染に対する調査や試験の方法については、基準や指針がまとめられているが、土壌汚染対策法においては、前述のような「自然由来」の汚染は対象外とされている。

現状では岩石試料に対しても土壌汚染対策法に関連した環境省（庁）告示の方法（環境省告示第 19 号（平成 15 年 3 月 6 日）の試験（以下、19 号試験と呼ぶ）や 46 号試験）を準用して試験・評価を行っているが、これらの方法をそのまま岩石に適用することには留意が必要である。たとえば 46 号試験では、2mm の目のふるいを通過したものを試料とするが、建設工事で発生する掘削ずりは明らかに 2mm より大きいものが大半である。一方、一部の岩石には風化により細粒化するものがある。本来の試料と試験用に調製した試料の粒度は異なり、比表面積も異なる。すなわち、46 号試験を準用する場合、試料によって溶出量を過大評価ないし過小評価する可能性があり、汚染リスクを適正に評価できない場合もあると考えられる。

また、岩石等にしばしば含まれる鉱物種である黄鉄鉱は、酸化により酸性水を発生させ、重金属類の溶出環境を変化させる。この酸化反応はゆっくり進むため、46 号試験では、溶出時間が短いために酸性水の発生による汚染の危険性を充分評価することができない場合があると考えられる。

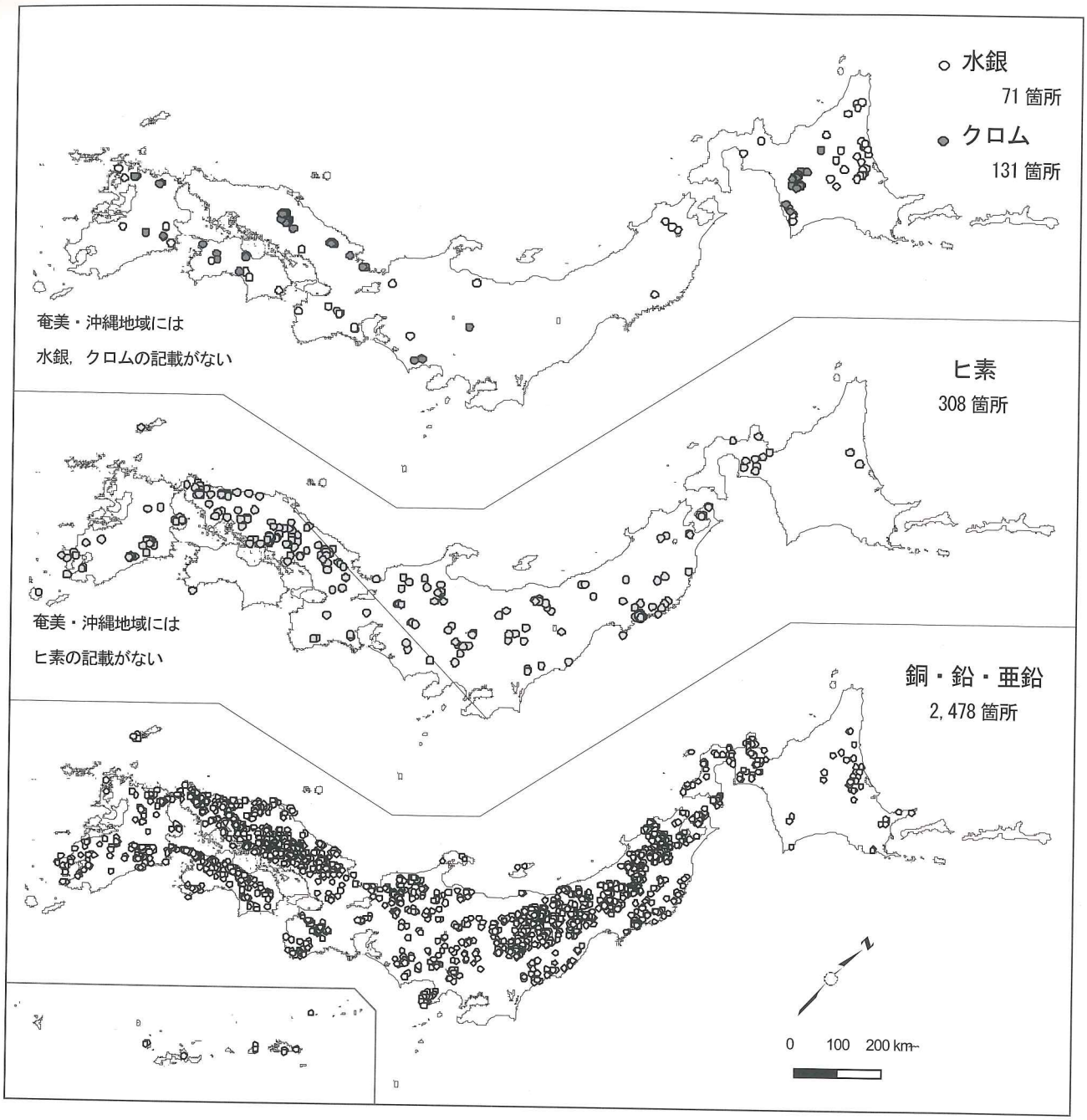
このように、現状では岩石に含まれる自然由来の環境汚染物質に対する調査、試験、対策の方法が確立されていないため、本研究では重金属類の溶出抑制対策を構築するために、自然由来の重金属類の分布およびその地質的な特徴を把握するとともに、掘削面として露出する岩盤や掘削ずりからの重金属類の溶出および酸性水の発生について各種溶出試験を主とした実験を行い、汚染源の地質的要因（岩種ごとの重金属類の存在形態・分布形態等）および溶出機構を明らかにした。

4.2 自然由来の重金属類の分布およびその地質的要因の検討

4.2.1 研究方法

自然界において重金属類が濃集している箇所の一部は、鉱山として利用されることがあるため、産出鉱物ごとに鉱山の分布を調査した。

まず、日本における銅、鉛、亜鉛、水銀、ヒ素並びにクロムを産出した鉱山等の位置と鉱床の成因、産出鉱物、重金属類の品位のデータについて文献[9)~29)]（文献には調査が行われたのみで鉱山として稼行されなかった箇所も含まれる）をもとにデータベース化した。このデータベースを GIS ソフトウェア上で、縮尺 1/100 万の日本地質図[30)]と重ね合わせて、それぞれの鉱山が位置する地質区分の読み取りを行った。そして作成したデータベース

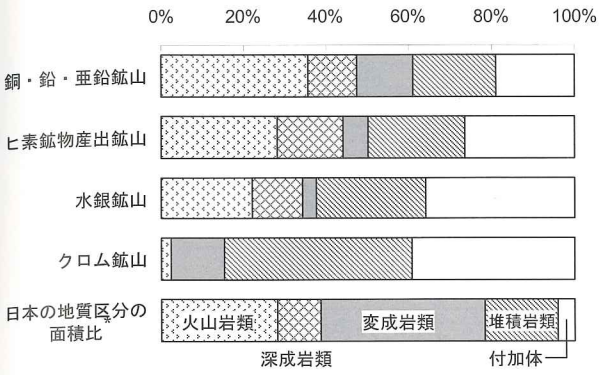


図－4.1 重金属を産出した記録のある鉱山の分布[31)]

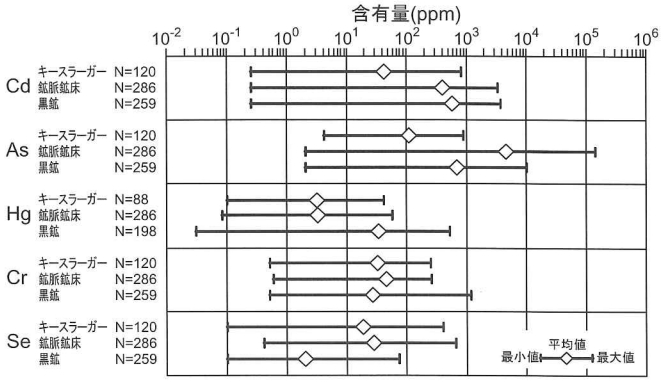
および分布図に基づき、主な重金属類等の種類ごとに鉱山等の分布、地質区分と鉱床の成因をとりまとめ、鉱床に起因する重金属汚染のリスクが高い岩石の種別とその地質的要因について検討した。

4.2.2 鉱山等の分布と重金属類の存在の特徴

重金属類を産出した鉱山等の分布を図－4.1 に示した。銅・鉛・亜鉛は、それぞれの鉱石が共生し一体として産出することが多く、また鉱山としても複数の金属を稼行対象としていることが多いため一括して図示した。また、ヒ素に関しては、ヒ素鉱山以外でもヒ素を含む鉱物を産出することが記録されていたものを含めた。なお、これらの鉱山等の分布は、既知あるいは探鉱によって発見された箇所が、重金属等の濃度の程度に対する経済的な価値によって開発されたものであるため、この分布図の空白箇所であっても未発見の濃集箇所や、経済的に鉱山として成り立たないが、汚染源としては問題となるおそれがある濃集箇所が存在している可能性がある。また、昭



図－4.2　各鉱山等の位置する地質区分の比率[32]。*は産業技術総合研究所地質調査総合センター[30]をもとに算出した値。



図－4.3　銅・鉛・亜鉛鉱石に含まれる他の重金属類[32]

和 30 年代以降に開発された鉱山のデータについては収集が十分ではないことにも留意する必要がある。

図－4.2 には、図－4.1 の各元素を産する鉱山等が位置する地質区分の比率を示した。各元素を産する鉱山等の地理的分布、地質区分との比較、成因、産出区分をまとめると以下のようになる。

(1) 銅・鉛・亜鉛（カドミウム等）

関東平野などの沖積平野や北海道中央部を除くと、国内のほぼ全域に分布している。地質区分との対応をみると、東北日本の中央から日本海側を中心とする地域では、グリーンタフの火山岩類の分布域に重なっており、この地域の鉱山等は黒鉱鉱床がほとんどを占める。四国山地付近の分布は、三波川変成岩の分布域と重なり、この地域の鉱山等は変成岩中の含銅硫化鉄鉱床（キースラーガー）を主としている。これ以外にも東北、中部、北陸、中国山地などに散在しているが、これらは火山岩類、深成岩類の小岩体に起因する鉱脈鉱床やスカルン鉱床である。図－4.2 において、堆積岩類、付加体の比率が相対的に高いのは、このような鉱脈鉱床とスカルン鉱床が含まれているためである。

銅・鉛・亜鉛鉱山で産出する鉱物[9)~29)]を集計したところ、上位を占めるのは、黄銅鉱（$CuFeS_2$）、黄鉄鉱（FeS_2）、石英（SiO_2）、閃亜鉛鉱（ZnS）、方鉛鉱（PbS）、方解石（$CaCO_3$）、磁硫鉄鉱（FeS）、斑銅鉱（Cu_5FeS_4）、重晶石（$BaSO_4$）、自然金（Au）である。このうち、方解石はスカルン鉱床のような接触交代鉱床に、重晶石は黒鉱鉱床に多くみられるが、その他の比率は大きくは変わらない。銅・鉛・亜鉛を含む鉱物はいずれも硫化物である。

図－4.1 に示した鉱山等の鉱石の平均的な品位は、銅 1.5%前後、鉛 1%強、亜鉛 5%程度であったとされている[33)~36)]が、カドミウム、ヒ素、水銀、クロム、セレンについても、図－4.3 に示すように高濃度で含まれていることがわかる。とくに、黒鉱鉱床と鉱脈鉱床におけるカドミウムとヒ素の平均値と黒鉱鉱床における水銀の平均値は、土壌汚染対策法の指定区域の指定に係る含有量の基準値（カドミウム・ヒ素；150mg/kg、水銀；15mg/kg）を超えている。このように、銅・鉛・亜鉛が高濃度で含まれる岩石の場合、カドミウム、ヒ素、水銀なども高濃度で含まれている可能性が高い。

(2) ヒ素

ヒ素鉱物産出鉱山は、四国を除くほぼ全国に散在している。地質区分でみると火山岩や花崗岩の分布域に点在しており、銅・鉛・亜鉛鉱山の分布のうち、キースラーガー鉱床を除いた分布にほぼ一致する。ヒ素鉱山の鉱床のタイプも同様である。以上の特徴を反映し、図－4.2 において堆積岩類、付加体の比率が相対的に高く、変成岩類の比率が銅・亜鉛鉱山の場合に比べて低い。

これらの鉱山等で産出すると記載された鉱物[9)~29)]では、ヒ素鉱物として硫ヒ鉄鉱（FeAsS）が最も多く、ついで硫ヒ銅鉱（Cu_3AsS_4）、ルソン銅鉱（Cu_3AsS_4）が多い。黒鉱鉱床では組み合わせは同じであるが、硫ヒ銅鉱とルソン銅鉱が硫ヒ鉄鉱より頻度が高い。ヒ素鉱物以外で上位を占めるものの組み合わせは、銅・鉛・亜鉛鉱山とほぼ同様だが、四面銅鉱が比較的多くみられる点が異なっている。

ヒ素を対象とした鉱山等では、2～3%程度の品位のものを産出しており、20%程度のものが産出していた（純粋の硫ヒ鉄鉱でヒ素含有率は 46%）箇所もある[33)~36)]。ヒ素を対象としない鉱山等についても、(1) で述べたように鉱脈鉱床や黒鉱鉱床の鉱山等では、高い濃度で出現する可能性がある。

(3) 水銀

北海道の北東部、西南日本の付加体分布域に点在して

おり、いずれも火山岩の付近に分布している。図－4.2において、堆積岩類と付加体の比率が高いのは、これらに貫入した火山岩類に伴う鉱山等が多いためである。水銀鉱山は、9 割以上が鉱脈型かあるいは鉱染型（岩石が網状に鉱化されたもの）の鉱床であり、砂礫中に胚胎する堆積鉱床がごくわずかに存在する。

これらの鉱山等で産出すると記載された水銀を含む鉱物[9)~29)]は、ほとんどの場合、辰砂（HgS）であるが、自然水銀（Hg）がともに産出する場合がある。このほか、金、銀や銅、鉛の鉱物がともに産出することがあり、鶏冠石（AsS）を伴うことがある。水銀鉱山の品位は 0.3%程度となっている[33)~36)]が、既述のように他の鉱山等でも高濃度で含有される。

(4) クロム

クロム鉱山は北海道南部と中国山地中央部、四国山地から九州山地にかけて地域に帯状に点在しているが、これらはいずれも蛇紋岩やカンラン岩などの超塩基性岩体の分布域であり、クロム鉱山もこれらの岩体中にある。図－4.2 において、堆積岩類と付加体の比率が高いのは、超塩基性岩の岩体がこれらの分布域に存在することが多いためである。クロム鉱床は、そのほとんどが超塩基性岩体中に濃集しているクロム鉄鉱（$FeCr_2O_4$）に起源があり、これらが砂礫化したものが堆積鉱床となっていると考えられるものもある[9)~29)]。

クロム鉱山では純粋なクロム鉄鉱を採取しているため品位は概ね 40%程度である[33)~36)]。

4.2.3 自然由来の重金属類の含有量

図－4.3 で示した鉱石中の重金属等の含有量と土壌環境基準とを比較してみると、鉱石の方が 2～3 桁大きい。自然由来の重金属類については、土壌汚染対策法において対象外であるが、鉱山付近で工事を行う場合には、掘削ずりや掘削面からの重金属類の溶出について慎重に検討する必要があると考えられる。このような観点から、図－4.1 を重金属汚染リスクマップの一種と位置づけることができる。この図を建設工事の計画段階で参照することで、自然由来の重金属等に遭遇するリスクの予察的把握が可能である。

4.3 重金属類の溶出試験

4.3.1 溶出試験等に供した試料

溶出試験等には国内 13 箇所から採取した岩石 18 試料を用いた。表－4.1 に試料の概要を、表－4.2 に偏光および反射顕微鏡観察によって得られた各試料の鉱物組成を、表－4.3 の湿式分析の方法による化学組成を表－4.4 に示す。以下に試料ごとの特性を示す。

表－4.1 岩石試料一覧

略号	岩種	採取地
SK1	花崗岩中の鉱脈	山梨県
SK2	花崗岩中の鉱脈	山梨県
CH1	キースラーガー	愛媛県
CH2	キースラーガー	愛媛県
TR	黒鉱	岩手県
MG	スカルン	福島県
YB	泥岩	北海道
GF1	泥岩	岐阜県
GF2	泥質ホルンフェルス	岐阜県
GF3	泥岩（風化部）	岐阜県
YB2	泥岩	北海道
MT	火山礫凝灰岩	北海道
SS	安山岩	北海道
HK	火山礫凝灰岩	北海道
YN	安山岩	東北地方
SP	砂岩	北海道
DM	火山礫凝灰岩	東北地方
NK	泥岩	北海道

SK1、SK2: 花崗岩体中の鉱脈の採掘ずり。黄鉄鉱等の硫化鉱物を含むため、S、Fe、As、Pb の含有量が高く、S の大部分は酸化による分解が進みやすい黄鉄鉱態である。

CH1、CH2: 三波川帯のキースラーガー型鉱床の採掘ずり。黄鉄鉱等の硫化物を含むため、S、Fe、As、Cu が多い。とくに CH2 は方解石を大量に含むため、Ca の含有量が多い。

TR: 黒鉱鉱石。この試料は方鉛鉱、閃亜鉛鉱等の硫化物を含むため、Pb、Zn の含有量が多い。また硫酸態 S と大量の黄鉄鉱態 S の他に、黄鉄鉱態 S に比べ酸化されにくい酸揮発態 S を含んでいる。この酸揮発態 S は閃亜鉛鉱（ZnS）と考えられる。

MG: スカルン鉱石。硫砒鉄鉱等の硫化物を含むため、As、Fe、S、Zn の含有量が多い。

GF1、GF2、GF3 および YB1、YB2: 微細な黄鉄鉱を含む黒色泥岩。一般的な泥岩に比べ 5～10 倍にあたる 0.5～1%の S を含んでいる。とくに GF3 では、その半分が硫酸態であり、風化作用によって既に黄鉄鉱の一部が酸化され、硫酸を生成していると推定される。

MT、HK、SS: 火山礫凝灰岩（MT、HK）および角閃石安山岩（SS）。MT と SS は S の含有量が通常の火山砕屑岩と火山岩の値（数 10～数 100ppm）に比べ 100 倍以上高くなっている。両者とも熱水変質より生成した黄鉄鉱に起因する黄鉄鉱態 S を多く含んでいる。MT には硫酸態 S が多く含まれており、変質起源の石膏あるいは風化による硫酸塩の存在が推定される。また SS は Ca の含有量が高くなっている。HK は S の含有量が低く、Ca の含有量が高くなっており、MT、SS とは変質のタイプもしく

表－4.2　溶出試験に用いた試料の鉱物組成

	鉱物名	SK1	SK2	CH1	CH2	GF1	GF2	GF3	YB1	YB2	MT	HK	SS	NK	SP	YN	DM	TR	MG
透明鉱物	石英	◎	◎	◎		○	◎	◎	○	○	・	・	・	○	◎			△	△
	斜長石	△	△	○	○	○	△		○	○		・	・	△	△	◎	◎	＋	△
	白雲母	○	－	＋															
	黒雲母								＋										
	角閃石					＋													
	斜方輝石															△			
	単斜輝石						△						・			△			
	緑簾石						－		－										－
	緑泥石	＋			－	－			＋	＋				＋			△		－
	方解石	＋	＋	△	◎	＋	＋											△	
	蛍石																		＋
	スメクタイト											・	・			△	△		
	Fe－スメクタイト		－																
	イライト							△		△				＋	○				
	ジルコン	－																	
	スコロド石																		－
	炭酸塩鉱物													△	△	△	○		
	沸石											・							
	岩片								－										
不透明鉱物	黄鉄鉱	＋	△	○	○	＋	－	◎	＋	－	・		・	＋	＋		－	△	
	白鉄鉱																＋		
	硫ヒ鉄鉱		△																◎
	磁硫鉄鉱						○												－
	閃亜鉛鉱	－			○		－											◎	＋
	方鉛鉱	＋	＋		－													－	＋
	黄銅鉱	＋		－	＋		＋											＋	＋
	斑銅鉱			－	－														
	輝銅鉱グループ				－														
	四面銅鉱		＋		－														
	針鉄鉱	－		－	－	－			－										

凡例　◎:たいへん多い　○:多い　△:普通　＋:少ない　－:たいへん少ない　（・:含有する）

表－4.3　試料の化学組成を求める湿式分析の方法

項目	方法
Ti、Al、Mn、Mg、Ca、Na、K、P、T-Fe	ICP 発光分析法
Si、H2O+、H2O-、T-C、T-S、T-O	重量法
CO2	燃焼－赤外線吸収法
T-C、T-S	高周波融解－燃焼－赤外線吸収法
T-O	不活性ガス融解－赤外線吸収法
Fe(Ⅱ)	酸化還元－容量滴定法
Fe(Ⅲ)	計算による（Fe(Ⅲ)=T-Fe－Fe(Ⅱ)）
Cd、Pb、Cu、Zn、As、Cr	ICP 質量分析法
Hg	原子吸光光度法
単体 S	紫外吸収
硫酸型 S	イオンクロマト法
酸揮発型 S	メチレンブルー吸光光度法
黄鉄鉱型 S	メチレンブルー吸光光度法、ICP 発光分析法

は程度が異なっていると考えられる。

YN:　輝石安山岩。黄鉄鉱態 S をやや多量に含むが鏡下では硫化鉱物を確認できなかった。その原因は不明であるが岩石の不均質性に起因する可能性がある。

DM:　火山礫凝灰岩。黄鉄鉱と同じ成分で不安定な結晶である白鉄鉱（FeS_2）を含むほか、水銀をやや多く含む。

NK、SP:　泥岩（NK）および砂岩（SP）。いずれも脈状の炭酸塩鉱物や微細な黄鉄鉱粒子（フランボイダル黄鉄鉱）が認められるが NK に多く、SP に少ない。CO_2 や黄鉄鉱態 S の含有量の違いはそれを示している。

これらの原岩をハンマーで粗粉砕し、岩種毎にジョークラッシャーおよびステンレス製の鉄鉢で後述する試験に適する粒径となるよう粉砕した。

また各試料について、原岩の密度・吸水率試験、粉砕後の各粒度の粒度分布試験、比表面積測定を実施した。また、重金属類の含有量判定への機器分析の適用性検討のため、表－4.5 に示す条件で蛍光 X 線分析を行った。

4.3.2 溶出試験

岩石からの重金属類の溶出特性を把握するため表－4.6 に示す項目について試験を行った。各々の試験内容の概略は次の通りである。

表－4.4 溶出試験に用いた試料の化学組成[37)]

試料名	単位	SK1	SK2	CH1	CH2	GF1	GF2	GF3	YB1	YB2	MT	HK	SS	NK	SP	YN	DM	TR	MG
Si	%	31.92	32.15	25.74	15.63	32.75	31.72	34.05	29.66	29.2	25.63	34.92	27.63	28.9	31.9	23.5	24.4	8.84	7.99
Ti	%	0.18	0.003	0.21	0.13	0.36	0.2	0.3	0.43	0.31	0.68	0.12	0.36	0.43	0.26	0.41	0.42	0.004	0.049
Al	%	6.18	0.33	3.93	1.7	7.78	6.71	5.44	7.47	8.5	7.92	5.52	7.57	8.21	7.08	8.72	8.33	0.21	0.93
T-Fe	%	4.85	7.94	20.72	19.20	3.74	2.55	3.07	4.07	3.51	3.59	1.37	3.81	4.63	2.35	6.29	5.7	13.21	23.62
Mn	%	0.064	0.002	0.008	0.15	0.041	0.043	0.029	0.061	0.022	0.011	0.039	0.17	0.064	0.047	0.19	0.14	0.2	0.077
Mg	%	0.63	0.021	0.20	1.04	1.23	0.65	1.06	1.36	0.90	1.10	0.22	1.00	1.72	0.71	2.53	2.29	1.14	1.05
Ca	%	1.50	0.28	0.32	6.56	0.67	2.63	0.16	1.97	0.94	1.20	1.04	5.49	1.44	0.91	6.4	5.45	1.12	1.42
Na	%	0.42	0.007	0.35	0.082	1.19	1.71	0.29	2.00	1.17	0.26	2.68	1.77	1.88	3.07	1.59	1.48	0.047	0.011
K	%	1.99	0.061	1.66	0.28	2.24	1.91	2.2	1.83	2.65	0.61	2.31	1.51	2.01	2.04	0.27	0.32	0.13	0.19
P	%	0.024	0.0009	0.015	0.035	0.068	0.037	0.093	0.068	0.029	0.032	0.015	0.055	0.058	0.027	0.038	0.04	0.007	0.026
CO_2	%	0.90	0.081	<0.05	6.6	<0.05	<0.05	5.17	<0.05	2.91	0.49	0.17	3.83	3.19	1.06	2.93	3.45	<0.05	<0.05
H_2O+	%	5.05	11.99	16.75	12.82	4.07	0.58	6.33	2.11	5.29	17.94	1.34	4.84	4.45	1.93	4.48	4.59	8.62	35.96
H_2O-	%	1.22	0.13	0.26	0.40	0.72	0.35	1.34	1.00	3.01	10.01	0.92	2.38	0.69	0.41	2.91	3.83	0.26	0.26
T-C	%	0.36	0.043	0.079	2.03	1.24	0.15	1.39	0.43	0.77	0.12	0.047	1.02	0.87	0.29	0.8	0.94	0.45	0.031
T-S	%	2.02	5.71	35.8	20.3	0.51	1.22	1.16	0.52	0.720	4.07	0.022	2.56	0.58	0.059	2.17	1.69	31.2	14.5
T-O	%	40.8	36.4	6.42	25.3	41.9	43.1	48.5	42.1	41.3	53.3	48.0	41.5	41.1	36.9	34.9	46.6	8.43	8.98
Cd	ppm	34	19	44	320	<2	3.2	<0.5	2.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.066	0.031	0.12	0.12	1,000	58
Pb	ppm	7,600	6,700	59	540	32	20	19	<20	26	116	17	13	20	16	5.6	5.3	57,000	20,000
Cr	ppm	13	<10	<10	20	58	32	41	50	32	20	<10	18	73	83	22	15	<10	<10
As	ppm	36,000	110,000	99	28	32	21	19	25	14	48	2.9	13	7.4	8.6	5.5	12	580	280,000
Hg	ppm	0.51	0.30	7.1	48.0	0.022	2.0	0.076	0.092	0.041	9.5	0.015	0.14	0.11	0.045	0.27	1.4	1.3	0.026
Cu	ppm	1,000	1,600	3,300	9,700	48	110	38	31	22	32	5.5	17	52	9.3	31	33	9,000	110
Zn	ppm	1,400	670	11,000	65,000	100	550	48	120	83	44	44	78	100	48	79	89	280,000	18,000
単体S	%	0.003	0.057	0.069	<0.002	0.008	<0.002	0.039	0.006	0.008	0.146	0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	0.023
硫酸態S	%	0.28	0.076	0.033	0.608	0.012	0.017	0.511	0.031	0.005	0.859	0.004	0.064	0.028	0.006	0.251	0.203	1.647	0.249
酸揮発態S	%	0.027	0.066	0.408	1.81	0.004	0.653	0.006	0.006	0.003	0.005	<0.001	0.003	0.01	0	0.008	0.005	11.641	0.891
黄鉄鉱態S	%	1.736	3.459	21.519	11.263	0.187	0.215	0.486	0.392	0.619	1.663	0.003	1.967	0.423	0.046	1.782	0.112	18.366	12.376

表－4.5 蛍光X線分析の条件[31)]

分析条件	測定方法	管球	分析方法	試料	分析機器
条件 1	波長分散方式	Rh	FP 法	圧縮成型	S 社製
条件 2	エネルギー分散方式	Rh	FP 法	圧縮成型	J 社製
条件 3	エネルギー分散方式	Rh	FP 法	圧縮成型	J 社製
条件 4	エネルギー分散方式	Mo	内標準法	粉末	O 社製

表－4.6 溶出試験等の条件[31)]

試験内容	試験名称	溶出条件	試料の最大粒径
含有量	全岩分析	湿式酸分解およびｱﾙｶﾘ溶融による完全溶液化	－
	19 号試験*	固液比 3:100, 2 時間振とう 1mol/l HCl 溶液	2mm
溶出量	46 号溶出試験	固液比 1:10, 6 時間振とう	2, 0.3, 0.075mm
	硫酸溶出試験	固液比 1:10, 6 時間振とう pH2 H_2SO_4 溶液	2, 0.3, 0.075mm
	水酸化ｶﾙｼｳﾑ溶出試験	固液比 1:10, 6 時間振とう 飽和 $Ca(OH)_2$ 溶液	2, 0.3, 0.075mm
	炭酸ｶﾙｼｳﾑ溶出試験	固液比 1:10, 6 時間振とう 飽和 $CaCO_3$ 溶液	2, 0.3, 0.075mm
	塩酸溶出試験	固液比 1:10, 6 時間振とう 1mol/l HCl 溶液	2mm
長期溶出量	ﾀﾝｸ溶出試験	固液比 1:10, 室内で静置	40mm
	連続撹拌試験	固液比 1:10, 撹拌子による連続撹拌、70 日間	0.075mm
	曝露試験	野外で試料を通過した雨水を 28 日間貯留	40～10mm
pH	pH(H_2O_2)試験	固液比 1:10, 30% H_2O_2 溶液	2, 0.3, 0.075mm

*:19 号試験の結果は含有量(mg/kg)に換算

①含有量試験

土壌汚染対策法での含有量評価に用いられる 19 号試験によって含有量試験を行い、全岩化学分析結果と対比した。

②溶出量試験

土壌汚染対策法での溶出量評価に用いられる水を溶媒とする 46 号試験による溶出試験、および強酸性またはアルカリ性に調整した溶媒を用いて 46 号試験に準拠した溶出試験を行い、溶出特性を対比した。

③長期溶出試験

より実現象に近い状況を再現する試験方法として、粒径の大きな試料を用いた溶出試験を長期にわたって実施するタンク溶出試験と屋外曝露試験を考案した。タンク溶出試験は、最大粒径 40mm の試料を蒸留水中に静置し、一定期間経過ごとに溶出水を採水して分析を行う方法、連続攪拌試験は、最大粒径 0.075mm の試料に蒸留水を加え、攪拌子による連続攪拌を 70 日間行った後の溶出水を分析する方法、屋外曝露試験は、粒径を 40～10mm に調整した試料をワグネルポットに詰めて屋外にて曝露し、ポットに詰めた試料を通過した雨水を採水瓶に貯留し、28 日ごとに分析を行う方法である。図－4.4 に屋外曝露試験装置の構成図を示す。

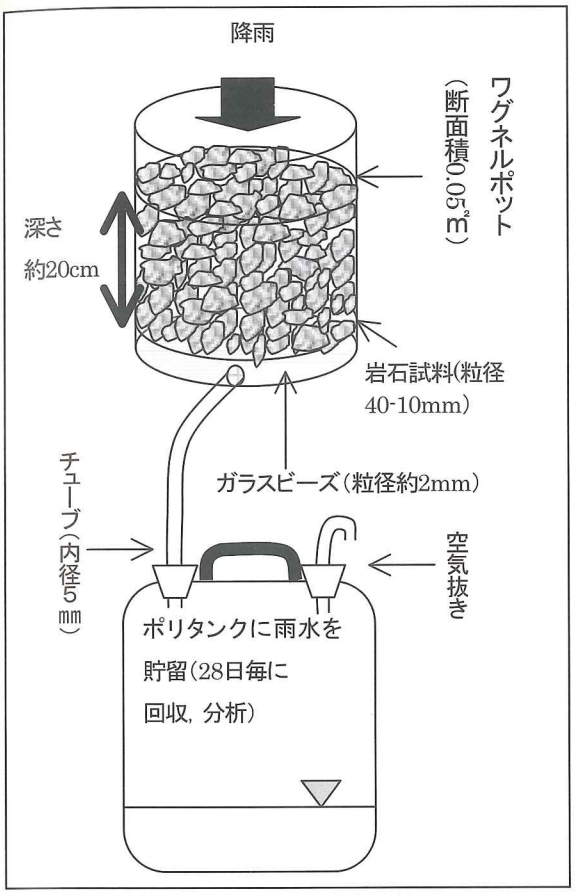
④過酸化水素水を用いる pH 試験

土質試験の方法と解説（第一回改訂版）[38)] に準拠した試験方法で、酸性硫酸塩土の判定に用いられる試験方法の一つである。

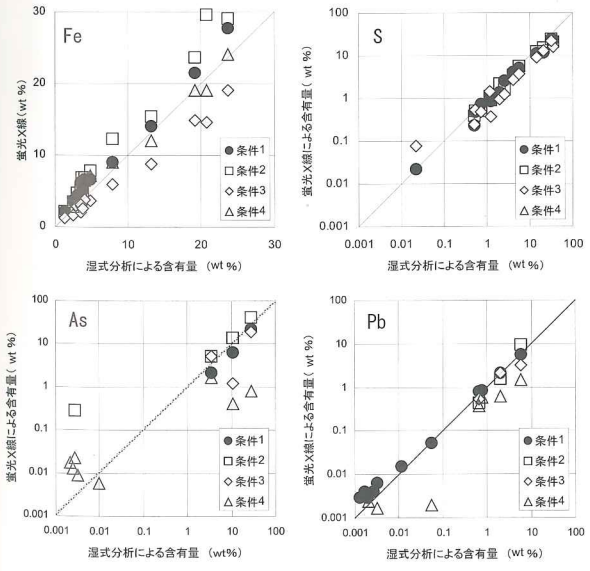
なお、溶出試験等において得られた溶出液の分析方法は日本工業規格 JIS K 0102 に則って行った。

4.4 蛍光 X 線分析の適用性

図－4.5 に湿式分析と蛍光 X 線分析とによって得られた岩石中の Fe、S、Pb、As の含有量を示した。なお今回の試料では蛍光 X 線分析によって Cd の含有量を測定することはできなかった。

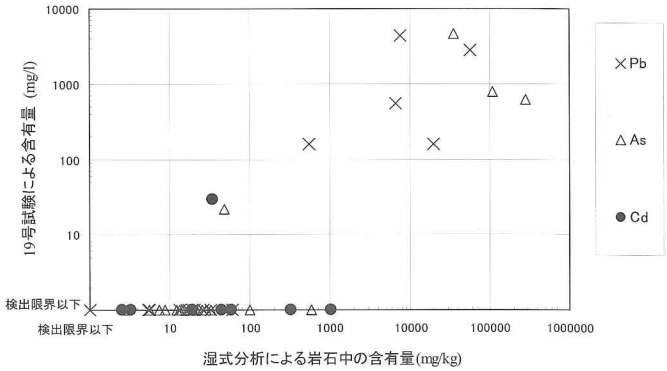


図－4.4　屋外曝露試験装置



図－4.5　蛍光X線分析と湿式分析による岩石試料の元素含有量の比較[31)]

Pb と As は湿式分析値 0.01%を下回る部分で蛍光 X 線分析との相関が悪いが、0.1%を上回る部分での相関は高い。一方、S は蛍光X線分析値が系統的に低くなっているものの、両者の相関は高い。



図－4.6　湿式分析による岩石試料の元素含有量と 19 号試験による含有量との比較

次に、蛍光 X 線分析の特性 X 線の検出方法による違いをみると、EDS（エネルギー分散）方式と WDS（波長分散）方式の間には分析結果に大きな違いはなく（図－4.5）、他の条件の違いについても精度の上では大きな違いはなかった。これらのことから、岩石の含有量の判定において、通常の岩石の化学分析に用いられる蛍光 X 線分析の条件をそのまま使用しても実用上問題がないと思われる。

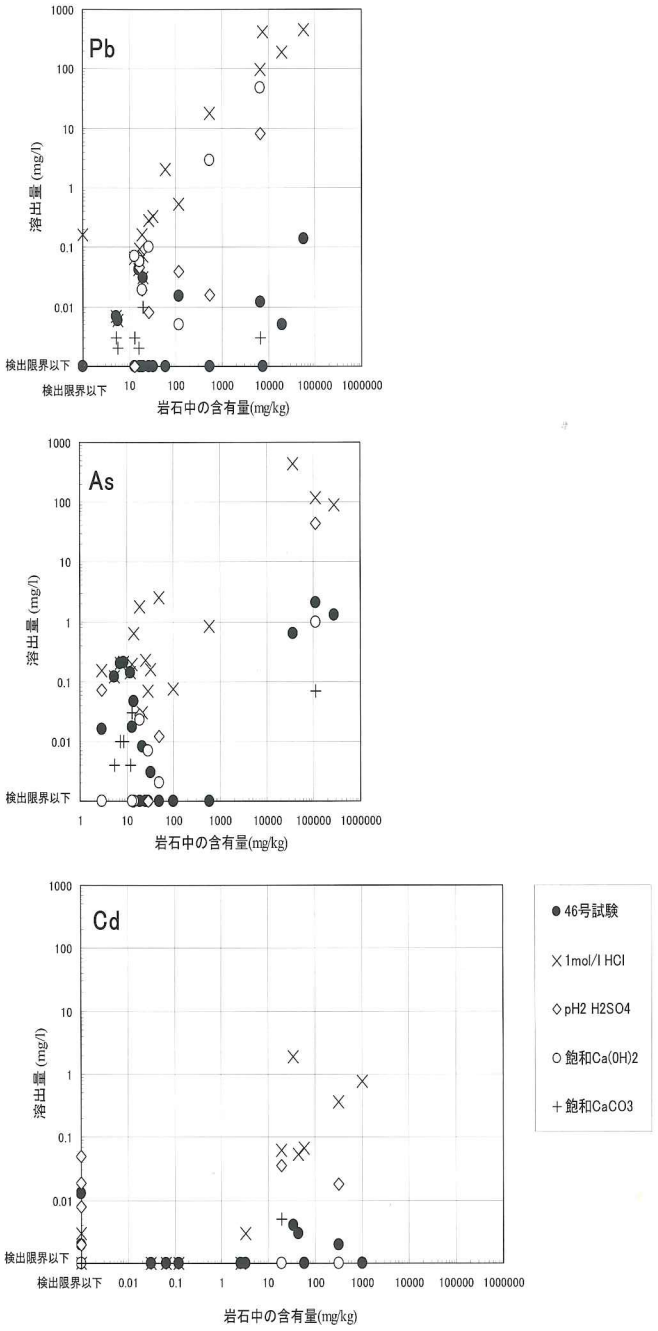
図－4.6 に示すように 19 号試験で求められる含有量は、全岩化学分析値を超えることはなく、たとえば Pb では 1～2 桁低い値を示している。このことから、蛍光 X 線分析値が含有量の最大可能性の推定に利用できると考えられる。このため、サイトごとに 19 号試験と蛍光 X 線分析の相関を把握すれば、含有量の簡易判定として利用可能である。

4.5 岩石からの重金属類の溶出

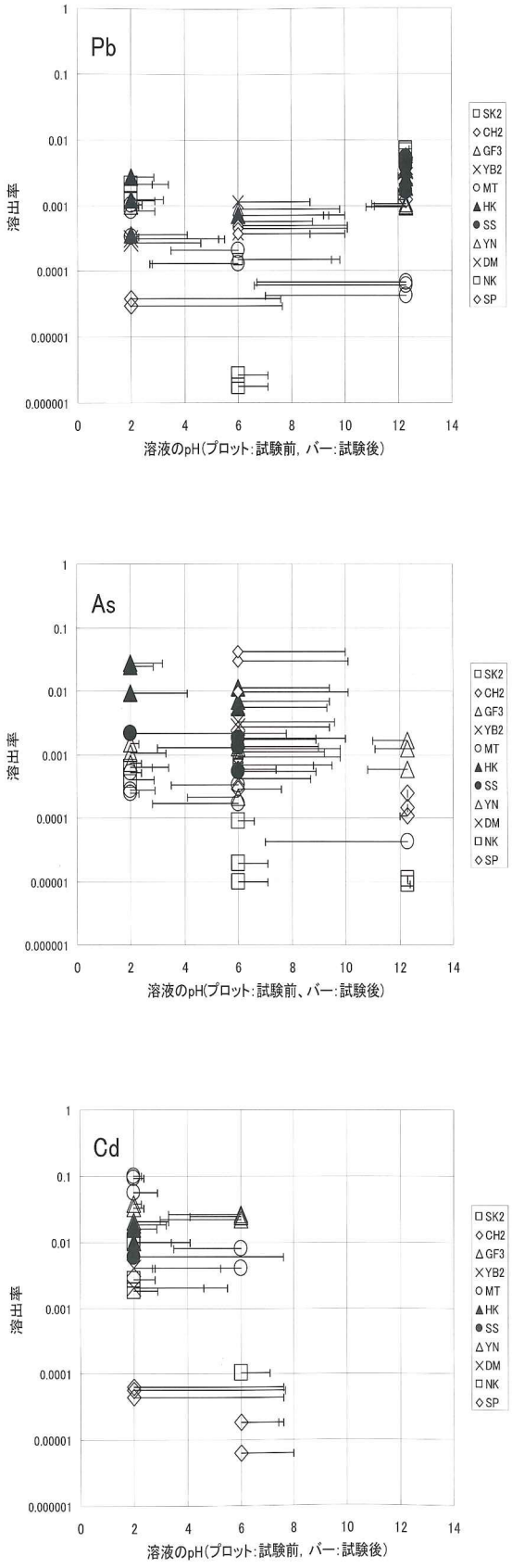
4.5.1 溶液の影響

図－4.7 に溶液の違いによる溶出量の違いを示した。46 号試験（pH5.～6 の希塩酸溶出）についてみると Pb、As については含有量との相関があるが、含有量が多くても溶出しないものがある。Cd については含有量が検出限界以下の試料で溶出したものも存在する。酸性溶液のうち塩酸には Pb、As、Cd とも含有量に比例して溶出がみられる一方、硫酸では溶出量がまちまちである。水酸化カルシウム溶液では、元素によって溶出量が異なっているが、酸と同程度の溶出量を示す場合もある。炭酸カルシウム溶液では、相関がみられず、溶出量は 46 号試験と同じかそれ以下である。

図－4.8 には、溶出試験前後の溶液の pH と溶出率（溶出量を含有量で除した値）を試料別に示した。両性元素である Pb は酸、アルカリ領域とも溶出率が大きく、中性付近の溶出率が最低である。As は酸性領域で最も溶出



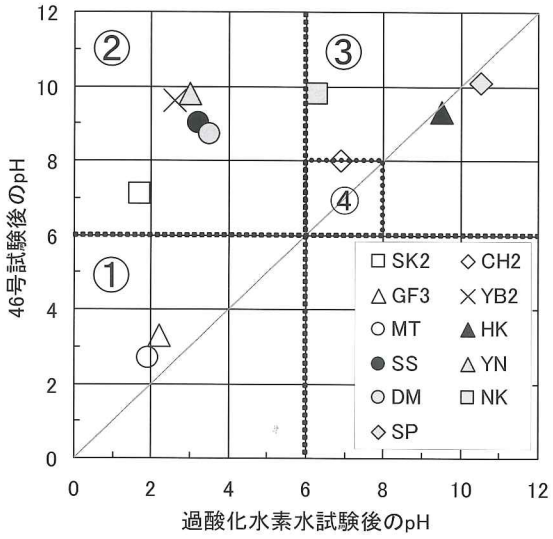
図−4.7 溶液の違いによる岩石中の元素の溶出量と含有量との関係（佐々木ほか[31]を修正）



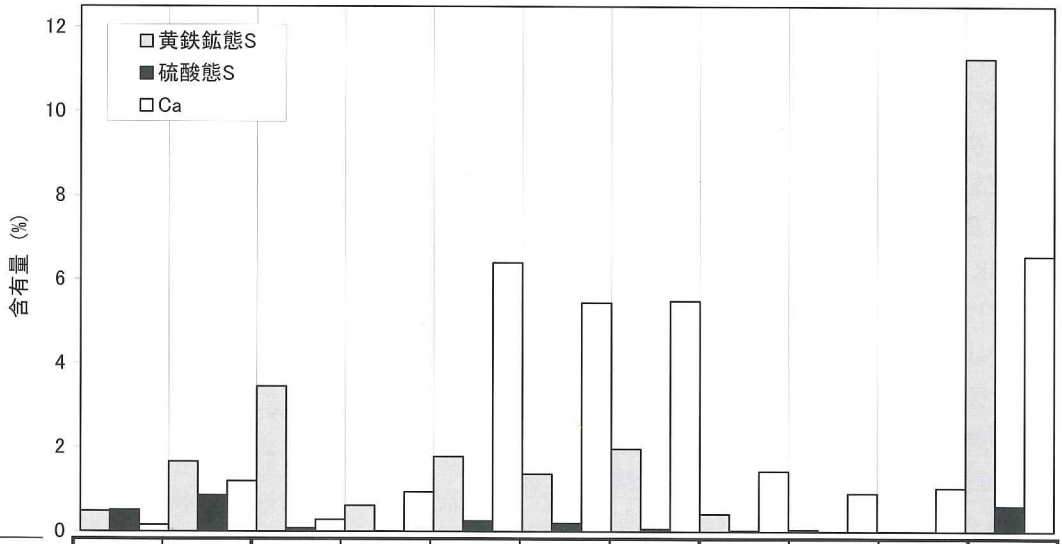
図−4.8 各種溶出試験の溶液pHの変化と溶出率との関係（佐々木ほか[31]を修正）。溶出量が検出限界以下の試料は表示していない。

率が大きく、アルカリ性領域では試料によって溶出率がまちまちである。アルカリ領域で溶出率の小さいSK2は硫ヒ鉄鉱を多く含むことから、Asの存在状態の違いを表していると考えられる。Cdは酸性領域で溶出率が大きく、Pb、Asに比べ10〜100倍の溶出率となっている。このことは、Cdについては含有量が少なくても溶出に注意が必要であることを示している。

以上のように溶出状況は、溶液の種類、酸の種類、溶液のpH、元素の種類によって異なっており、溶媒と岩石の反応および溶液中の反応を考慮しないと溶出量の予測



図－4.9　18 号試験後および過酸化水素水試験後の溶液 pH の比較（佐々木ほか[31] を修正）



試料名	GF3	MT	SK2	YB2	YN	DM	SS	NK	SP	HK	CH2
分類	① 両試験後とも pHが低い		② 過酸化水素水試験後のpHが低く、 18号試験のpHが高い					③ 両試験後ともpHが高い			④ 両試験後 とも中性
試料の特徴	硫酸態Sが多く、 Sに対して相対的に Caが少ない。		黄鉄鉱態Sが多く、Caが相対的に多いものが多い。 ただしSK2はCaが少ない。					硫酸態S、黄鉄鉱態Sが ともに少なく(合計0.5%以下)、 Caが相対的に多い。			いずれの 成分も 多い。

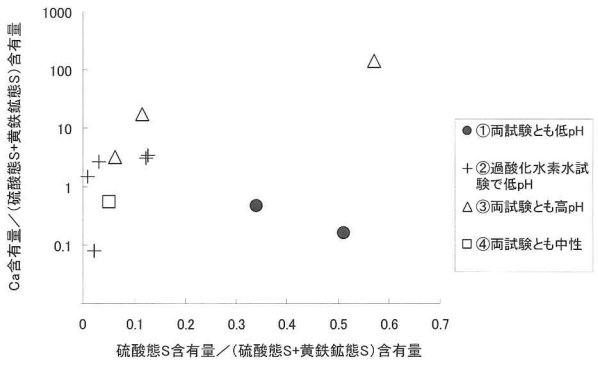
図－4.10　試料中の形態別硫黄、カルシウムの含有量、溶出試験後の溶液 pH および試料の鉱物化学的特徴（佐々木ほか[31] を修正）

ができないことを示している。

4.5.2 岩石からの酸性水発生可能性

図－4.9 に 46 号試験後および過酸化水素試験後の溶液の pH の比較を示した。試験開始時の溶液の pH はいずれもおおむねpH6 であり、試験前後の pH の変化によって、試料を①両試験後とも pH が低いもの、②過酸化水素水試験後の pH が低く、46 号試験後の pH が高いもの、③両試験後とも pH が高いもの、④両試験ともほぼ中性、の 4 タイプに分類した。また図－4.10 に形態別硫黄、カルシウムの含有量、および試料の鉱物化学的特徴をまとめた。

①のタイプは短時間の水溶出試験において溶液を酸性化させたことから、掘削後早期に酸性水が発生する可能



図－4.11 黄鉄鉱態硫黄、硫酸態硫黄、カルシウムの含有量比と試料タイプ

性が高いものと言える。また酸性硫酸塩土の判定[38]においては過酸化水素水試験後の溶液の pH が 3.5 を下回るものを酸性硫酸塩土とみなすが、タイプ②はほぼこの基準値付近の値を示し、長期的な酸性水発生の可能性があるものと考えられる。そして③および④のタイプは上記基準によれば酸性水の発生可能性が低いものとされる。

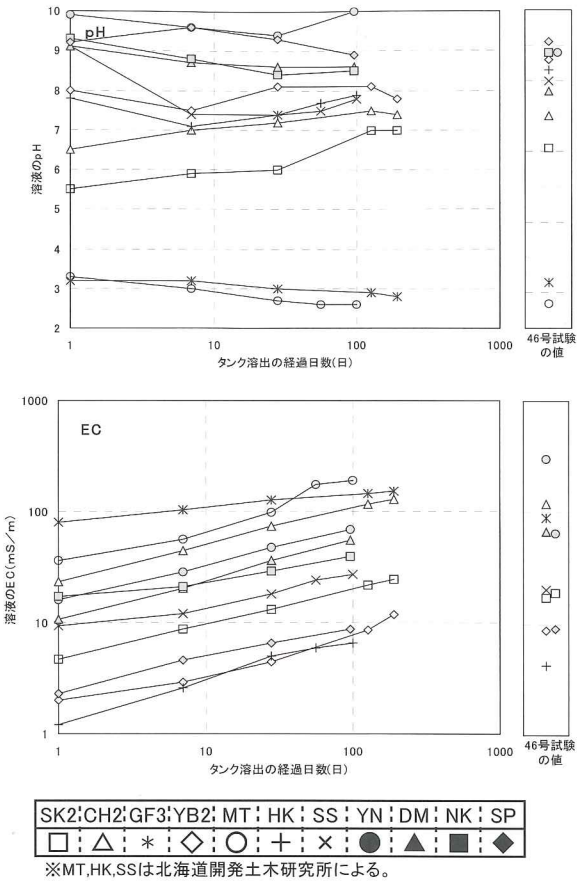
図－4.10 から、次のことが分かる。①のタイプは硫酸態 S の量が多く、Ca の含有量は S に比べて相対的に少ない。②のタイプは黄鉄鉱態 S や Ca を多く含むものが多い。ただし、試料 SK2 については Ca の含有量が少ない。そして③のタイプは硫酸態 S、黄鉄鉱態 S をほとんど含まない（合計 0.5%以下）。④のタイプは 1 試料のみの結果ではあるが、いずれの成分も多いことが特徴である。

図－4.11 は、横軸に硫酸態 S および黄鉄鉱態 S の含有量の和に対する硫酸態 S の含有量の比、縦軸に硫酸態 S および黄鉄鉱態 S の含有量の和に対する Ca の含有量の比をとり、試料タイプ別にプロットした。この図から、Ca の比率がおおむね 3 以上のものがタイプ③に、Ca がおおむね 3 以下の試料のうち、硫酸態 S の比率が 0.2 程度以上のものがタイプ①に、それ以下のものがタイプ②分類されていることが分かる。④のタイプは 1 試料のみの結果ではあるが、②のグループに近い組成を持つ。

Ca は鉱物中では炭酸塩ないし珪酸塩の形で含まれていることが多い。とくに炭酸塩鉱物は速やかに反応して酸を中和するものと考えられる。タイプ③は硫酸態 S や黄鉄鉱態 S が少ない上に Ca の含有率が高いために、酸性水発生可能性が少ないものと考えられる。

一方、タイプ①および②は、タイプ③に比べて Ca の含有率が低く、酸を中和する能力が、さほど大きくないものと考えられる。

タイプ①とタイプ②の違いのメカニズムについて、硫酸態 S を相対的に多く含む試料が 46 号試験で強い酸性



図－4.12 タンク溶出による pH および EC の経時変化

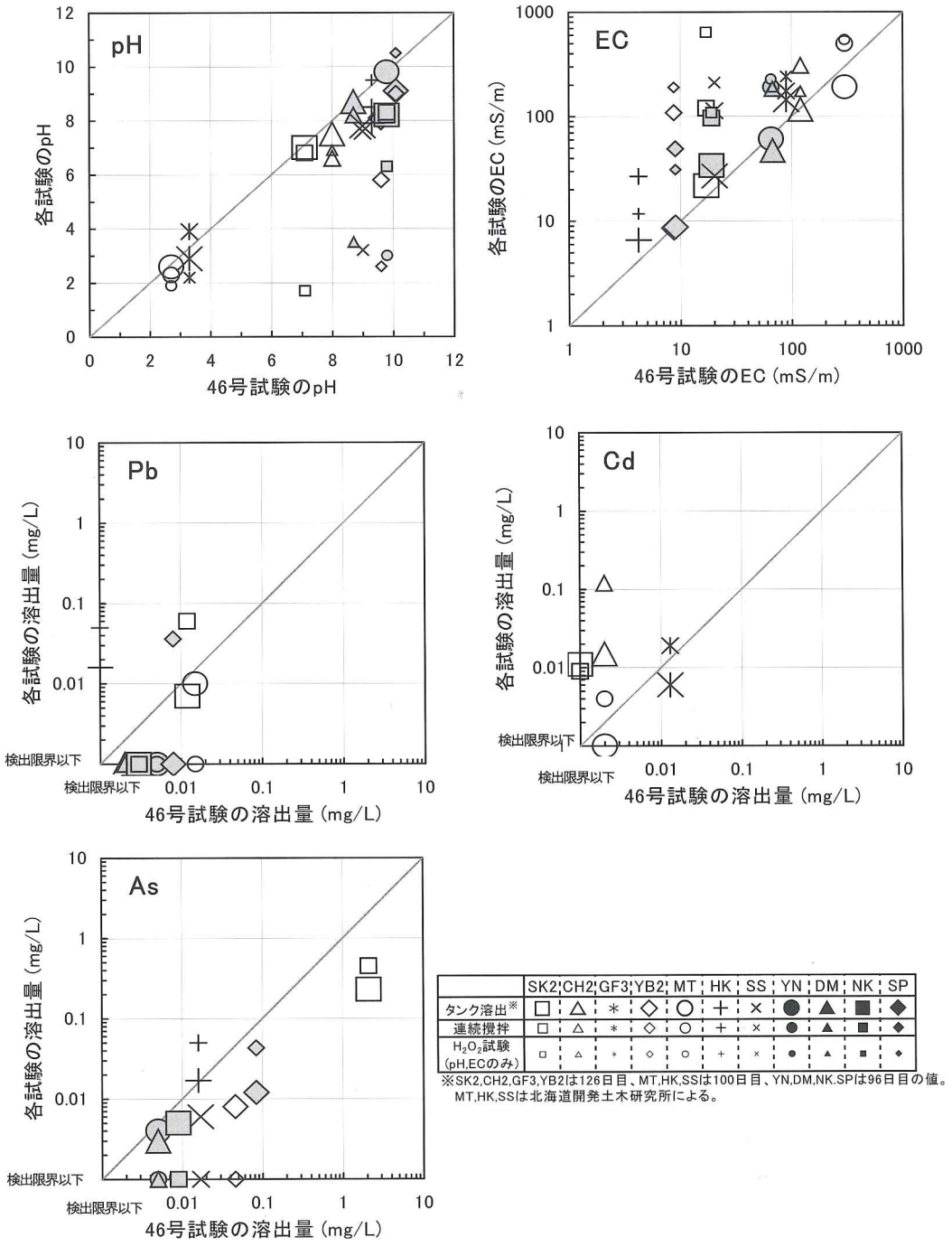
を呈した原因物質は現在のところ不明であり今後検討の必要がある。また、タイプ④については 1 試料のみの結果であり、結論を下すことができない。

上記のように、図－4.9 の 46 号試験および過酸化水素水試験後の溶液 pH との関係により分けられた 4 つのタイプを、一部不明な点があるものの鉱物化学的な特徴によってある程度合理的に説明できる。したがって、岩石に含まれる硫酸態硫黄、黄鉄鉱態硫黄、カルシウムの量によって、酸性水の発生可能性をおおむね予測できる。今後、メカニズムの解明を進めるとともに、試料数を増やして検証を深める必要がある。

4.5.3 長期溶出

図－4.12 にタンク溶出試験による pH および EC の経時変化を示した。硫酸態 S が多く溶出初期から低 pH となる MT と GF3 は徐々に pH が低下し、それ以外の試料は pH7 程度に収斂してゆく傾向がみられ、黄鉄鉱態 S の酸化による pH の低下現象は認められない。EC についてはいずれの試料も時間経過と対応して増加している。

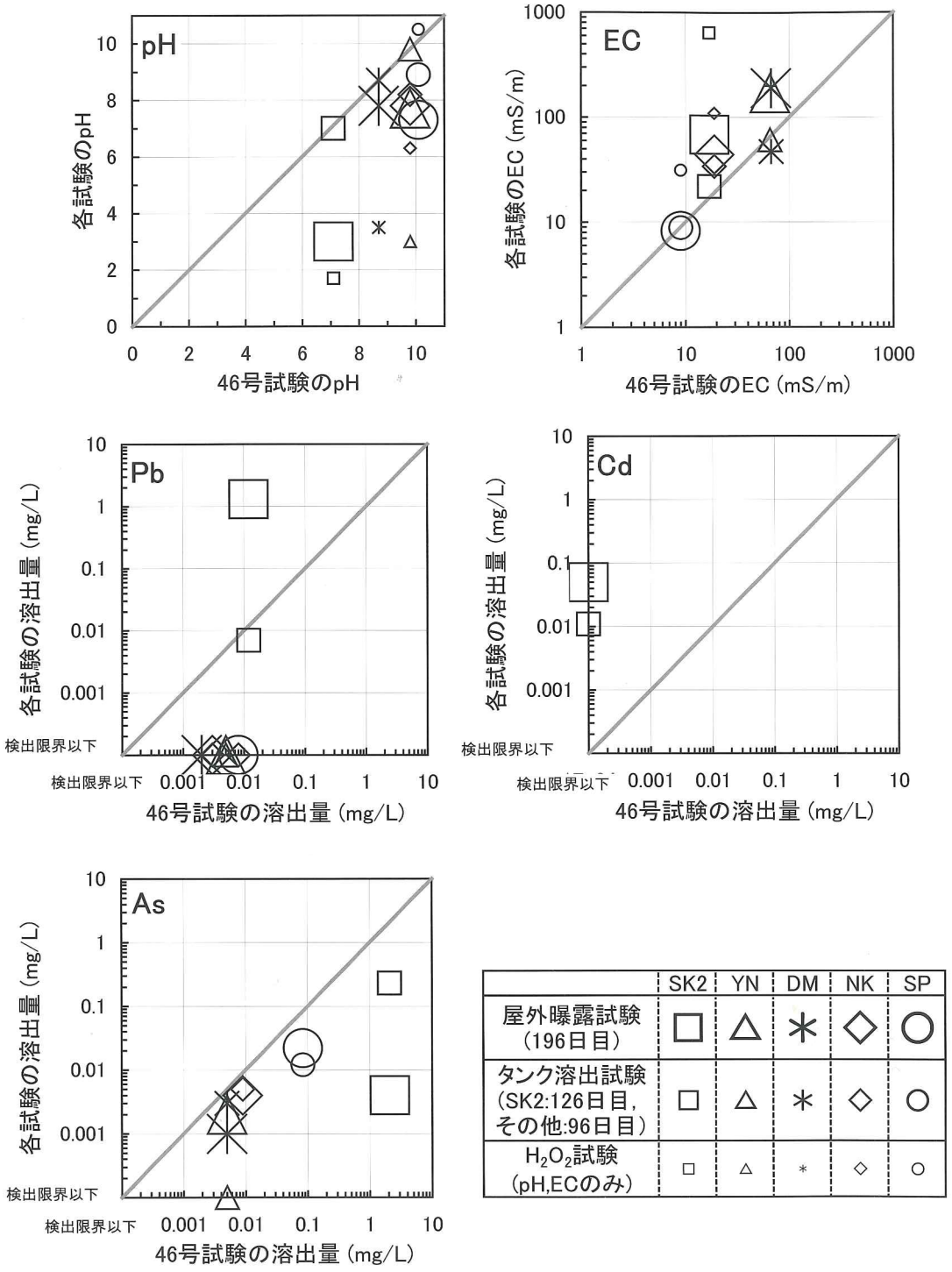
図－4.13 に各種長期溶出試験（タンク溶出は 128 日後、連続撹拌は 1,680 時間）と 46 号試験による溶出量の関係



図—4.13　46 号試験と各長期溶出試験の試験値の比較（佐々木ほか[31] を修正）。両軸とも検出限界以下のデータは表示していない。

を示した。タンク溶出は As および pH に関して 46 号試験と同程度の値となっており、46 号試験は掘削ズリの 100 日程度までの溶出現象を捉えていると考えられる。連続撹拌では EC および重金属の溶出量がタンク溶出の数倍～10 倍程度の値であり、タンク溶出の数年以上の溶出量に相当すると考えられる。その一方で、YB2 で pH の低下現象がわずかながら確認されるものの、過酸化水素水試験に相当するレベルの酸化現象はみられなかった。

図－4.14 に、pH 、Pb、As および Cd について各種の長期溶出試験（タンク溶出試験においては 100 日目前後、屋外曝露試験においては 196 日目の値）と 46 号試験による分析値の比較を示す。なお、pH については参考に過酸化水素水試験後の値を表記した。タンク溶出試験と 46 号試験の結果の pH はよく類似している。また、過酸化水素水試験で酸性を示した試料（SK2、YN、DM）がある。このうち SK2 については屋外曝露試験でも低い酸性



図−4.14 46 号試験と屋外曝露試験の試験値の比較（佐々木ほか[31]を修正）。両軸とも検出限界以下のデータは表示していない。

を示した。Pb の各種試験結果は、46 号試験において溶出がみられたにもかかわらず、SK2 を除いて溶出がみられなかった。As の長期溶出試験結果は、46 号試験結果より低い値を示すものの 46 号試験で多く溶出するものほど長期溶出試験でも多く溶出した。Cd については 46 号試験で溶出が認められなかった。長期溶出試験においても SK2 を除いて溶出がみられなかった。

以上のことから、溶液の出入りや空気の流通に制限があるバッチ試験の状態での長期溶出では、今回の経過時間で黄鉄鉱態 S の酸化現象を捉えることはできないことが分かった。また、過酸化水素水試験の酸化の程度は実現象に比べてかなり高強度である可能性が高く、掘削ズ

リからの酸性水および重金属溶出を再現するには、酸化条件がより実現象に近い試験である曝露試験を継続して実施する必要がある。

4.6 まとめ

岩石には自然状態で高濃度の重金属類を含んでいるものがあるが、汚染源としての実態は未解明であった。そこで岩石の重金属類の含有量と溶出特性に関する試験を行った結果、以下のことが明らかとなった。

1) 日本全国の、鉱山等に関連する自然由来の重金属汚染リスク箇所をデータベース化するとともに、GIS を用いて汚染リスクマップを作成した。本データベースならびにマップは、事業者が事業実施予定地域において自然由来の重金属汚染リスクの有無をあらかじめ把握する際に参考になる。

2) 土壌汚染対策法の含有量基準の簡易判定において、蛍光X線分析が適用可能であることを明らかにした。

3) 重金属類の溶出特性は、元素の種類および溶液の種類・pH、によって異なることを、多くの試料を用いて実証的に明らかにした。

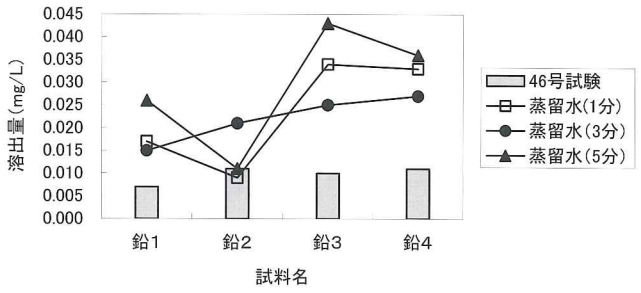
4) 岩石に含まれる硫酸態硫黄、黄鉄鉱態硫黄、カルシウムの量によって、酸性水の発生がおおむね予測できることを明らかにした。

5)バッチ試験では黄鉄鉱態硫黄の酸化現象が捉えられないこと、粒度によっても溶出特性が異なることなどを明らかにした。このため、実際の現場の実現象に近い長期溶出試験として、曝露試験等の試験方法を新たに開発した。

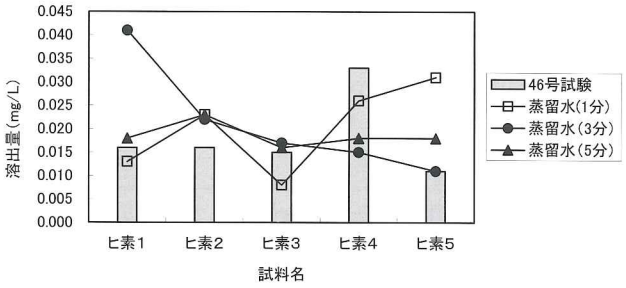
5. 土質材料の環境安全性評価技術の開発

5.1 簡易な前処理法の開発の必要性

鉱脈が存在する山間部のトンネルズリや海岸沿いの扇状地などにおいては、自然由来の重金属類が土壌中に存在する場合がある。このような自然由来の重金属類は、一般的に低濃度で広範囲に分布することから、通常であれば汚染土壌として対策が求められることはない。ただし、自然由来の重金属類が含まれる土壌を建設発生土として、重金属類が土壌中に含まれていない地域に持ち出すと、その地域で土壌・地下水汚染を引き起こす可能性があることから、注意が必要である。そのため、建設発生土の搬出時と受入時に、46 号試験を実施して環境安全性に関する確認することが望ましいが、建設発生土は年間 2 億 4,500 万 m^3（平成 14 年度）と大量に発生することや、46 号試験の実施には一週間程度が必要なことから、環境安全性の評価の実施は困難であるのが現状である。



図－5.1　46 号試験と簡易前処理法による鉛溶出量の比較



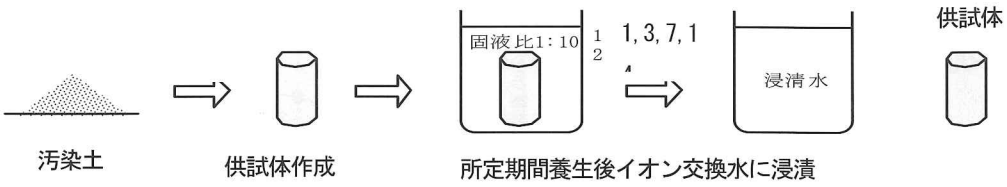
図－5.2　46 号試験と簡易前処理法によるヒ素溶出量の比較

本研究では、建設発生土の環境安全性を確保するため、建設現場において利用可能な簡易な分析技術の提案を目的として、自然由来の重金属類として比較的多く存在する鉛・ヒ素を対象に、公定法において最も時間が必要な土壌から重金属を溶出させる前処理の時間を短縮させる手法について検討を行った。

5.2 簡易な前処理方法の検討

前処理の時間短縮のため、土壌からの重金属類（鉛・ヒ素）の溶出手法の検討を行った。実験では、振とう時間を 1、3、5 分と 46 号試験の 6 時間から大幅に短縮するため、自然的原因により特定有害物質が環境基準を超えている土壌（鉛 4 試料、ヒ素 5 試料）と蒸留水を固液比 1:4（46 号試験では 1:10）の割合でシリンジに入れ、3,000rpm の回転数で振とう（46 号試験では 200rpm）する。振とう後、シリンジに 0.45μm のろ過フィルターを取り付け、溶液をろ過し、46 号試験に定められた手法により鉛とヒ素の測定を実施した。

簡易な前処理方法と 46 号試験に定められた前処理方法を用いた場合の測定結果を比較した（図－5.1 および 5.2）。その結果、数分という短時間の振とう操作にも関わらず、土壌中の重金属を溶出させることができ、簡易的に土壌環境基準超過の可能性の有無を判定することができた。なお、一部の試料については 46 号試験の値を下



図－6.1　タンクリーチング試験の概要

回る結果となったが、今後、溶出量を大きくするため使用するフィルター径等の検討などが必要である。

また、振とう時間の違いによる溶出傾向をみてみると、1、3、5 分という短時間の振とう操作では、溶出量の系統的な傾向はみられなかった。

5.3 まとめ

建設発生土の環境安全性を確保するため、建設現場において利用可能な簡易な重金属の分析技術の提案を目的として、鉛・ヒ素を対象に前処理の時間を短縮させる手法について検討を行った。その結果、固液比を小さく、振とうの回転数を大きくすることで、例えば 1 分程度の非常に短時間でも土壌中の重金属類（鉛・ヒ素）を蒸留水へ溶出させることが可能であることがわかった。

6. 建設事業における地盤汚染の挙動予測と影響評価

6.1 建設工事で遭遇する地盤汚染の特徴および予測評価手法の現状と課題

土壌汚染防止措置については、除去や浄化等を至上とする考え方から、原位置封じ込めなど適用可能な対策技術を認める方向、モニタリングによる管理と一体的に運用する方向へと転換が図られている。公共工事で地盤汚染に遭遇した場合においても、土壌汚染対策法に示された環境安全性の水準を維持し、社会的な理解を得て対応策を進める必要があることから、本研究では、その問題認識、基本コンセプトについての検討の一環として、地盤汚染の影響評価に必要となる入力条件の決定法について検討した。

まず、公共事業等における地盤汚染の形態について事例等を基に整理するとともに、影響予測評価手法について、技術の現状等を調査し、課題を整理した。

公共事業等における地盤汚染の形態には、「建設用地内における不法投棄等」、「最終処理場の跡地」、「底質や鉱脈における自然汚染」、「廃棄物のリサイクル」の４つがあるが、それらの特徴は以下のとおりである。

①対象量が膨大で平面的に広い。

②健康被害が拡大する恐れよりも、対応策が理解されないことによって生じる混乱や、社会問題としての影響が大きい。

③浄化技術で対応できる分量や能力は限られ、処分地確保も難しい。

④「土壌」に当たるかどうか判断が難しいものが、汚染源となっている場合が多い（焼却灰混じり土、異物混入土、改良地盤、リサイクル材料、掘削ずり等）。

⑤固形化ないし固形物を含む汚染源から、周辺地盤への溶出安全性を判定する方法がない。

次に水溶性汚染拡大の予測手法の一つである移流分散数値解析技術の現状と課題を、利用する側の観点からまとめると以下の通りである。

①移流分散解析については基礎理論が既に確立し、数値解析プログラムも普及段階に達している。今後は溶出濃度、分散長、遅延係数などの入力条件の設定法が課題である。

②定性的検討、一次元理論解、多次元数値解析など、予測手法の役割分化を明確にする必要がある。

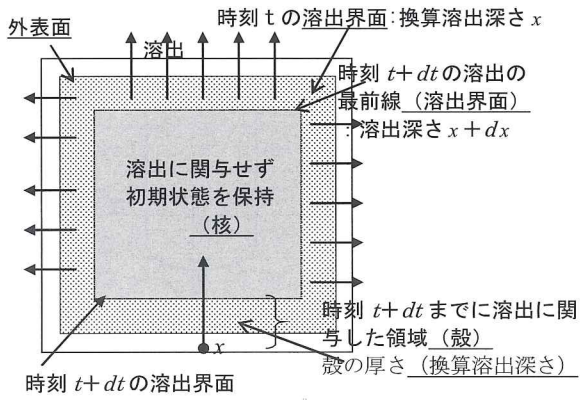
③有害物質に応じた解析手法の選定や、解析メッシュや時間刻みなどの解析条件の設定でも、物質移行の予備知識は不可欠となる。

6.2 地盤汚染の影響評価に必要となる入力条件の決定法

地盤汚染の影響評価に必要となる入力条件（溶出特性、分散特性、吸着特性）について、実験等を基に検討を行った。

6.2.1 溶出特性

汚染源からの溶出特性（溶出濃度、溶出時間、溶出総量）は、移流分散解析を用いて計算を開始するための前提条件となるものである。こうした重要性に鑑み、地下水面下に水没した難透水性の汚染領域や固形体の浸漬溶出に関して、タンクリーチング試験（浸漬溶出特性を把握する方法として、成型試料を固液比 1:10 の浸漬水に水没させ、浸漬水濃度を測定する試験。図-6.1）による実証検討を行った。



図－6.2　「換算溶出深さ」の概念

表－6.1　タンクリーチング試験における換算溶出深さの算定結果

	ケース１			ケース２		
	供試体の寸法形状　φ5×10cm			供試体の寸法形状　40×40×40cm		
	水没前の 46 号溶出量：C_0　3.50mg/ℓ			水没前の 46 号溶出量：C_0　4.29mg/ℓ		
経過時間	浸漬水濃度 C(mg/ℓ)	総溶出量 (mg)	換算溶出深さ x (cm)	浸漬水濃度 C(mg/ℓ)	総溶出量 (mg)	換算溶出深さ x (cm)
1 日後	0.09	0.34	0.03	0.033	40.9	0.06
3 日後	0.12	0.46	0.03	0.044	54.6	0.08
7 日後	0.25	0.95	0.07	0.041	50.8	0.08
14 日後	0.31	1.18	0.09	0.046	57.0	0.09
28 日後	0.42	1.60	0.13	0.064	79.4	0.12
91 日後	0.86	3.27	0.27	0.086	107.3	0.13
182 日後	－	－	－	0.39	483.4	0.61

	ケース３		
	供試体の寸法形状　15×15×15cm		
	水没前の 46 号溶出量：C_0　1.33mg/ℓ		
経過時間	浸漬水濃度 C(mg/ℓ)	総溶出量 (mg)	換算溶出深さ x (cm)
1 日後	0.036	2.2	0.07
3 日後	－	－	－
7 日後	0.049	3.0	0.09
14 日後			
28 日後	0.057	3.5	0.11
91 日後	0.14	8.6	0.27
182 日後	0.21	12.9	0.42
365 日後	0.58	35.6	1.31
547 日後	1.02	62.7	2.89

＜備考＞

- 総溶出量：浸漬水濃度×浸漬水体積
- 浸漬水の体積

  ケース１：3.880cm^3,

  ケース２：1,248,000cm^3,

  ケース３：61,400cm^3
- ケース２は 182 日後に切り出し，ケース３は 547 日後に切り出しを行い，六価クロム溶出及び含有量の深度分布を測定

タンクリーチング試験では、測定される浸漬水濃度に、体積や表面積などの水との接触条件の影響があり、同じ固液比の下でも濃度値が変わることが確認された。

図－6.2 に示す「換算溶出深さ」という概念を導入することにより、スケールや形状によらず溶出領域が、徐々に内部に進行する過程を再現できた。換算溶出深さは、汚染土壌のセメント固化処理体が水没した場合、91 日で表面から約 0.3cm、365 日で約 1.3cm、547 日で約 2.9cm となり、溶出が関与する大まかな内部の範囲、ケースごとの大小を評価できることが確認された。（表-6.1）

固形体表面に発生源濃度を与える手法として、
①タンクリーチング試験より浸漬水濃度歴を取得、
②各時間帯の換算溶出深さを算出、
③換算溶出深さの増分に相当する溶出質量を算出、
④溶出質量を周辺地盤の固液比（含水比相当）で濃度換算する、
などの手順を提案した。

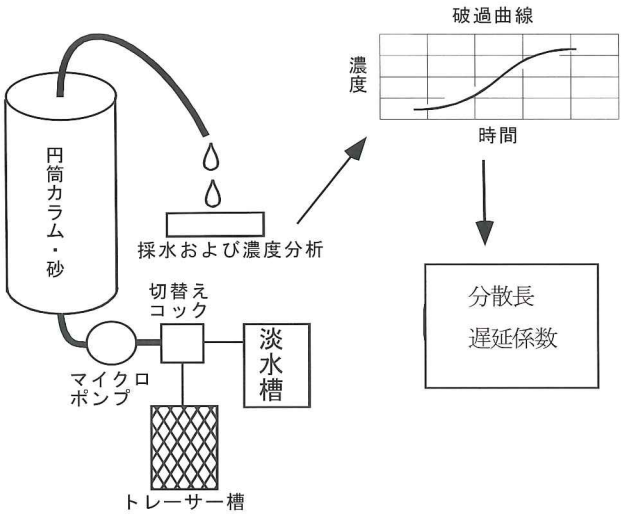
今後は、即応性の観点から、いろいろな固形体で換算溶出深さの標準値を蓄積し、実地では 46 号試験による溶出量を代入するだけで済ます必要がある。さらに、タンクリーチング試験の実施に当たって、供試体を一次元的な形状にすることによって換算溶出深さの算定を簡素化する、形状保持が難しい固体への対応を図る等の配慮が必要である。

6.2.2 分散特性

地盤汚染の影響予測に用いる分散長（縦分散長、縦横分散比）に関して、小型カラム試験、大型カラム試験、大型土槽実験を実施した。

長さ 30cm の小型カラム試験（図-6.3）で測定された縦分散長値 αL は、溶液の種類、試験方法（投与過程と洗浄過程）、濃度、実流速（0.5～50m/d 程度）によらず、概ね 0.3～1cm（平均 0.61cm）となった（表－6.2）。また、塩水を用いた 1.65m 規模の大型カラム実験でも、縦分散長 αL=3～6 cm および縦横分散比 $\alpha T/\alpha L$=1/10 を得た。これらは Neuman や Beims の文献値[39),40)] とも概ね一致した。

7m 規模の大型土槽実験で 1, 1, 1-トリクロロエタンの流速方向および流水断面方向の挙動を測定し、軸対称二次元移流分散解析プログラムで同定した。その結果、縦分散長 αL=5cm と縦横分散比 $\alpha T/\alpha L$=1/25 の組み合わせの適合性が良好であった。ただし、解析では 5～6m 下流側横断面の比濃度 2%線が実際よりも太く再現され、縦分散長値は Beims および Neuman の縦分散長値[39),40)] の 1/2～1/5 レベル、縦横分散比も既往の研究データ（1/10）よりも小さな値を示した。



図－6.3 小型カラム試験の概要

大型になるほど、文献値[39),40)] が実測に基づく縦分散長より大きくなる傾向を示す原因として、文献値[39),40)] のもとになった野外での実測例において、地盤条件や流速の把握精度が様々であることが一因と推定される。実流速の把握は流速流向計を地盤中に設置し直接計測するか、動水勾配、透水係数、間隙率をもとに推定するかのいずれかである。直接計測の場合には流向流速計の設置密度が十分でないと、領域全体の代表流速としてふさわしくない値が採用されるおそれがある。

実流速を透水係数などから推定する場合に、室内透水試験から水平透水係数（流速断面の透水係数）を正確に把握することが難しい。一般に水平透水係数は鉛直透水係数の 2～10 倍大きいと言われており、鉛直透水係数から求めた実流速は実際よりも小さくなる傾向がある。この実流速を移流分散解析に入力して、実際の現象との適合を図ろうとすると、より大きな分散長を設定して、実流速の過小評価分をカバーしなければならなくなる。今回の大型土槽実験では、模擬地盤を人力施工後に 1 週間ほど通水しており、また、地盤内の水平透水係数を、実験中終始管理された流量メータと上下流側水位とから求めているため、上記のような不確定性をもった既往文献値を使用した場合に、移流分散現象を実際よりも安全側（大きめの到達範囲）に評価できたのではないかと考えられる。

6.2.3 吸着特性

地盤汚染の影響予測に用いる遅延係数の取得法としてバッチ吸着試験法（図－6.4）を提案し、その可能性や留意点について、カラム実験や大型土槽実験で検証した。

表－6.2　小型カラム試験のケース，試験条件，試験結果

	物質及び濃度		ケース No.	実流速 V_r (m/d)	拡散-分散係数 D_L (cm²/s)	縦分散長 α_L (cm)	遅延係数 R_d
投与過程	1,1,1-トリクロロエタン 58mg/ℓ		No. 1	0. 794	3.80×10^{-4}	0. 41	1. 00
			No. 2	5. 96	6.07×10^{-3}	0. 88	
			No. 3	16. 2	5.45×10^{-3}	0. 29	
	塩水	500mg/ℓ	No. 4	0. 695	2.25×10^{-4}	0. 28	
			No. 5	14. 9	6.48×10^{-3}	0. 38	
			No. 6	56. 6	4.17×10^{-2}	0. 64	
		200mg/ℓ	No. 7	32. 6	1.81×10^{-2}	0. 48	
			No. 8	2. 4	7.07×10^{-4}	0. 26	
			No. 9	9. 9	7.90×10^{-3}	0. 69	
		1,000mg/ℓ	No. 10	28. 0	9.72×10^{-3}	0. 30	
			No. 11	1. 7	2.77×10^{-4}	0. 14	
			No. 12	10. 4	3.51×10^{-3}	0. 29	
	六価クロム 100mg/ℓ		No. 13	31. 8	4.37×10^{-2}	1. 19	3. 00
			No. 14	2. 1	1.92×10^{-3}	0. 78	4. 08
			No. 15	11. 9	1.12×10^{-2}	0. 82	5. 52
	ヒ素 100mg/ℓ		No. 16	22. 3	2.62×10^{-2}	1. 01	10. 3
洗浄過程	1,1,1-トリクロロエタン 300mg/ℓ		No. 17	3. 19	2.26×10^{-3}	0. 61	1. 00
			No. 18	2. 19	1.53×10^{-3}	0. 61	
			No. 19	2. 16	1.98×10^{-3}	0. 79	
			No. 20	2. 05	1.47×10^{-3}	0. 62	
			No. 21	1. 46	9.34×10^{-4}	0. 52	
	塩水 100mg/ℓ		No. 22	2. 19	2.62×10^{-3}	1. 04	
			No. 23	2. 05	2.55×10^{-3}	1. 07	
平　均 (No. 1～No. 23)			—	—	—	0. 61	—

＜同定方法＞　実測されたダルシー流速を有効間隙率で割って得た実流速 V_r，流出比濃度 C，時刻 t を式－6.1 に代入、最小自乗法を用いて拡散－分散係数 D_L，遅延係数 R_d を同定，縦分散長 α_L を D_L/V_r にて計算。

$$\frac{C}{C_0}=\frac{1}{2}erfc\left[\frac{R_d x-V_r t}{2(DR_d t)^{\frac{1}{2}}}\right]+\frac{1}{2}\exp(V_r x/D)erfc\left[\frac{R_d x+V_r t}{2(DR_d t)^{\frac{1}{2}}}\right] \quad (6.1a)$$

$$\frac{C}{C_0}=1-\frac{1}{2}erfc\left[\frac{R_d x-V_r t}{2(DR_d t)^{\frac{1}{2}}}\right]-\frac{1}{2}\exp(V_r x/D)erfc\left[\frac{R_d x+V_r t}{2(DR_d t)^{\frac{1}{2}}}\right] \quad (6.1b)$$

C ：各位置での濃度，C_0 ：境界ないし初期濃度（投与過程の a 式ではカラム端面 $x=0$ で与える濃度，洗浄過程の b 式では t=0 でのカラム内全域の初期濃度），x ：端面からの距離，$erfc$ ：余誤差関数

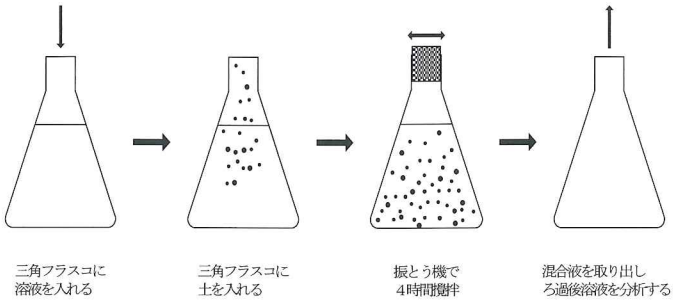
※　6.1a：試料土中の物質濃度ゼロの状態から、一定濃度 C_0 の溶液を与える投与過程

6.1b：試料土中の濃度 C_0 の状態から、濃度ゼロの水を与える洗浄過程

＜供試体の条件＞・使用カラム：No.1～16 は φ9cm×h30cm，No.17～23 は φ2.2cm×h30cm

・有効間隙率 n_e：0.38～0.47

・透水係数 k：(No.1～6)　1.69×10^{-2}cm/s，　(No.7～12)　$3.30\sim8.50\times10^{-2}$cm/s，
(No.12～17)　$9.60\times10^{-3}\sim1.70\times10^{-2}$cm/s，　(No.17～23) 6.93×10^{-3}cm/s



図－6.4　バッチ吸着試験の概要

表－6.3　バッチ試験とカラム試験結果の比較

		バッチ吸着試験の遅延係数				カラム吸着試験の遅延係数		
		吸着等温式	乾燥密度 ρ_d (g/cm3)	有効間隙率 n_e (%)	遅延係数 R_d	実流速 V_r(cm/h)	縦分散長 α_L (cm)	遅延係数 R_d
ケース1	六価クロム 100mg/ℓ	S=8.4 $C^{0.64}$	1.58	40	5.0	132.5	1.19	3.0
ケース2						8.8	0.78	4.1
ケース3						49.6	0.82	5.5
ケース4	砒素 100mg/ℓ	S=118 $C^{0.34}$			8.6	92.9	1.01	10.3
備　考		バッチ吸着試験の遅延係数は R_d=1＋(ρ_d/n_e)　dS/dCより算出 S：土への吸着量 (mg/kg-dry)，　C：液相濃度 (mg/ℓ)						

いろいろな条件でバッチ吸着試験を実施した結果、分配係数の濃度依存性が遅延係数に直接反映することが確認できた。また、その変域は土質やpHによる変化と同程度であることが確認された。

規模30cmのカラム実証試験から得られる六価クロム、ヒ素、カドミウムの遅延係数と、バッチ吸着試験から得られる遅延係数とを比較した。その結果、両試験で同程度の遅延係数が得られ（表－6.3）、実際の移行現象のなかでも、バッチ吸着試験と同様の濃度依存性が認められた。汚染源が時間的に一定濃度の状況下にあっては、バッチ吸着試験結果のなかから、汚染源濃度相当の遅延係数を採用する必要があることがわかった。移行規模が数cm～数10cmレベルでは、カドミウムのような濃度依存性の高い物質であっても、濃度分散領域が狭いため、発生源濃度相当の遅延係数を設定しておくことで、物質移行の予測評価が可能であることが確認された。

砂地盤を模擬した大型土槽実験において一定濃度の六価クロムを投与し、軸対称二次元移流分散解析で遅延係数を同定した（図－6.5）。バッチ吸着試験では、発生源濃度と比濃度0.1%との間で、遅延係数の濃度依存性が約10倍程度認められたが、いったん発生源濃度の遅延係数を設定しておくことで、3m程度の物質移行現象を良好に再現することができた。

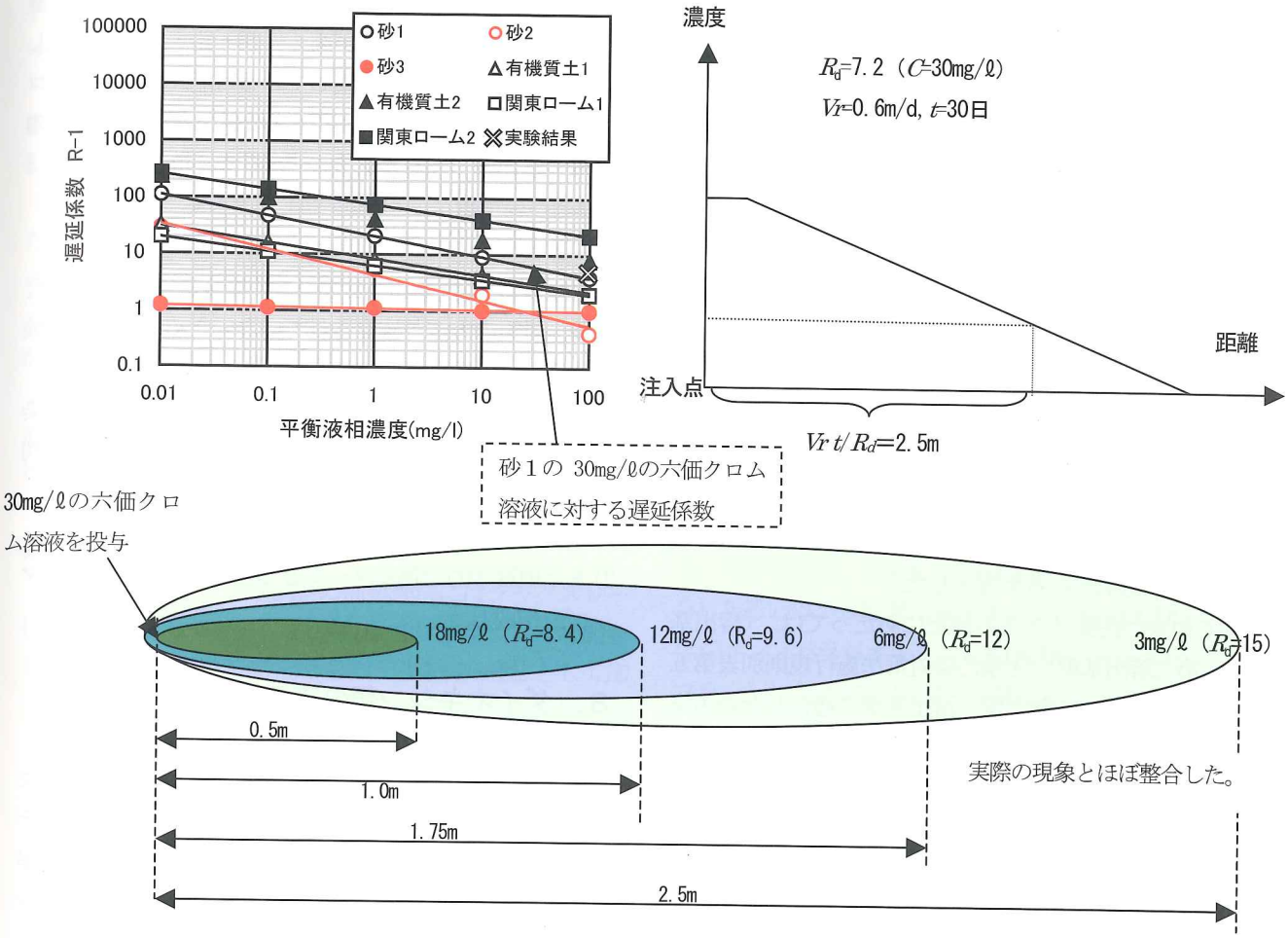
汚染源と前線との中間濃度で遅延係数を設定しなければ、適切な予測評価が困難な場合があるか否かについては、濃度依存性の大きな陽イオン系重金属を、流速の大きな透水性地盤で長期にわたって拡大させるなどの場面で検証してみることが必要となる。しかし、まずは最も高濃度である汚染源濃度で遅延係数を設定しておけば、吸着能を下限値で把握でき、予測を安全側に留めることが可能と考えられる。

6.3 まとめ

地盤汚染の影響評価に必要となる入力条件の決定法、すなわち普及段階に達している数値解析プログラムにおいて明らかとなっていない溶出濃度、分散長、遅延係数などの実証実験等を行った結果、以下のことが明らかになった。

1)固形物の汚染源からの溶出濃度は、外表面からの浸潤深さの実測データを蓄積しておき、46号試験による溶出量をもとに溶出総質量を算出し、周辺地盤の含水比で地下水に放出される濃度に換算できる。

2)分散長の決定に際しては、移行規模（着目スケール）の依存性があり、5～6mまでの移行規模であれば、既存



バッチ吸着試験から算定される遅延係数を入力して得られた拡散状況（砂１と 30mg/ℓの六価クロム溶液）

図－6.5　軸対称二次元解析プログラムより得られた汚染拡散状況（六価クロム）の平面模式図の例

の移行規模との対応表の文献値が適用できること、また、浸透水の流速把握に不備があると、移行規模の誤認から、前線部の挙動予測では重大な誤差を生じる恐れがあることを確認した。

3)遅延係数（地盤中での吸着能）の決定に際しては、濃度依存性に対する認識が極めて重要であり、バッチ吸着試験から溶出濃度に応じた遅延係数を求めて入力する方法の妥当性を確認した。

4)移流分散解析の入力条件に関しては、溶出濃度が把握できなければ、遅延係数の誤差が拡大し、さらに移行規模の依存性を有する分散長の不確定性を生む構図を明らかにした。

5)公共工事等で遭遇する汚染形態の多くは、汚染源から保全対象までの距離が至近であるため、空間距離よりも猶予時間の評価に対する要請が大きいこと、そのため、今後の最重要課題は汚染源からの溶出濃度の決定法にあり、降雨や融雪の浸透、地下水位変動を受けた場合の溶出濃度の解明が最重要課題と考えられる。

7．重金属を含有する特殊な岩盤および岩石の調査法

7.1 調査手法の検討

既述のように、現状では岩盤・岩石に含まれる自然由来の重金属に対する調査、試験、対策の方法が確立されていないため、調査法の検討を行った。

自然界の重金属の存在状況と元素ごとの溶出機構に注目し、既往の地質調査手法を活用した重金属汚染リスクの調査および評価方法を次の３点を中心に検討した。

①岩石に由来する汚染は事前の地質調査によりある程度予測可能であることから、計画段階での調査によりリスクを低減する手法を整理する。

②岩石に由来する汚染は土壌汚染対策法の対象外であり、現象そのものも土壌汚染とは異なることから、一義的な評価ではなく岩石の成因および岩石特有の溶出機構を考慮した調査・評価方法を選定する。

③岩石に由来する汚染は、含まれる有害物質の種類や溶出機構が多岐にわたるため。一義的な試験方法や判断基

準を確立することは難しいため、リスク判定の手順の構築方法を提案する。

また、事業の進捗によってリスク調査および評価の考え方が異なるため、事業の段階に応じた調査および評価の手順についても検討した。

7.2 調査および評価手法

本研究では、主に鉱山起源の重金属による汚染の調査・評価を対象にしているが、実際の自然由来の重金属汚染では、海成泥岩中に含まれる重金属など、非鉱山起源の汚染も存在する。今後はこれらについての考慮する必要がある。

岩石に由来する汚染リスクの調査および評価においては、土壌とは異なる視点が必要であるため、本研究では以下の点を基本的な考え方とした。

①岩石由来の汚染リスクの判定にあたっては、「溶出基準」、「第二溶出基準」（土壌汚染対策法施行規則別表第五により、溶出基準を超え第二溶出基準に適合しない汚染状態にある土地においては、汚染土壌を特定有害物質が水に溶出しないよう性状を変更する措置（封じ込めや固化・不溶化など）が認められている）、「含有量基準」を基本とするが、これらの基準は土壌を対象としたものであるため、岩石を対象とした調査結果、試験結果では地質学的解釈を加えて判断するものとする。すなわち、簡易分析結果や地質特性による区分（岩盤分類的な定性区分）による判定基準などの、中間的な基準値の採用を推奨する。また、サンプリング頻度・手法への地質特性による重み付けを行う。

②地質学的解釈を効率的に行うため、地球化学的な調査手法等の土壌汚染対策法で定めのない調査・試験方法を補助的な手法として活用する。（簡易分析手法、間接的調査手法による迅速判定を採用することを推奨）。

また、このようなリスク判定を効果的に行う手法として、岩石の成因（および重金属の濃集機構）が、重金属の存在状況に影響を与えていることから、鉱床学的な視点を用いて地質調査手法の整理を行った。

主な重金属等について、溶出ポテンシャルの高い箇所について整理すると以下のとおりである。銅・鉛・亜鉛（カドミウム）については、国内のほぼ全てにおいて遭遇する可能性があるが、主に変成岩類に関連して出現するキースラーガーの分布域、火山岩類と深成岩類の分布域あるいはこれらの小岩体が存在する箇所については、銅、鉛、亜鉛が濃集する可能性の高い箇所として注意する必要がある。ヒ素については、火山岩類と深成岩類の分布域あるいはこれらの小岩体が存在する箇所に注意が必要である。水銀については、付加体中の火山岩体で濃集箇所に遭遇する可能性が高く、銅・鉛・亜鉛の濃集している箇所では水銀も濃集している可能性が高い。クロムは超塩基性岩に伴って出現するため、超塩基性岩体の分布する地域で注意が必要である。

7.3 まとめ

岩盤・岩石に含まれる自然由来の重金属に対する調査、試験、対策の方法が確立されていないため、調査法の検討を行った結果、以下のことが明らかになった。

1）岩石由来の汚染リスクの判定に当たっては、土壌汚染対策法の基準を基本とするが、地質学的解釈を加えて判断する必要がある。地質学的解釈を効率的に行うため、地球科学的調査手法などを補助的に活用するとよい。

2）また地質学的な調査ツールとして重金属汚染リスクマップを作成した。

8．ダイオキシン類の簡易分析法

8.1 簡易分析法の必要性

公共事業を執行するうえで土壌のダイオキシン類による汚染の有無は事業執行に大きな影響を及ぼすので、その汚染状況を適時把握し、必要な対策を行うことが効率的に事業を執行するうえで求められている。ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル[41]（以下、公定法という）では、ソックスレー抽出法、硫酸シリカゲルカラム、活性炭カラム、アルミナカラムなどによる精製後、高分解能GC／MSにより、ダイオキシン類の異性体を個別に定量する。異性体それぞれの濃度に毒性等価係数（TEF）を乗じて得られた毒性等量（TEQ）を最終的な値としている。このため、分析結果が得られるまでには１ヶ月以上を要する。一定区域の土壌のダイオキシン類による汚染調査、および対策で高濃度汚染場所の絞り込みのためのスクリーニング等では、汚染濃度が環境基準（1000pg-TEQ/g）を超える可能性があるかどうかの迅速な判定が要求される。このため、ダイオキシン類の分析測定時間を短縮する簡易分析法の確立が求められている。

ダイオキシン類の分析測定法の簡易化の方法としては、

①サンプリングの簡易化、

②前処理、抽出、精製の簡易化、

③分析法の簡易化

がある。簡易化されたダイオキシン類の測定方法は、公定法[41]による測定が必要か否かを判断するためのスクリーニング等の方法として位置付けられる。

本研究では、地盤中のダイオキシン類を迅速に測定する簡易分析手法を確立するため、迅速前処理法、迅速分

析法について、公定法による分析結果との比較検討を行った。

8.2 簡易分析法の検討

8.2.1 実験に供した試料

実験に用いた試料は、神奈川県内の２箇所から採取した有機質土に飛灰を添加して調製した試料および埼玉県の土壌などの合計20種類である。

8.2.2 抽出後の精製法の検討

ダイオキシン抽出後の精製法は、３層カラム処理、多層カラム処理、３層カラムおよび多層カラム処理後に活性炭カラム処理の４通りについて検討した。

8.2.3 迅速前処理法の検討

公定法[41]では、土壌試料の前処理法にはソックスレー抽出法を採用している。この抽出法は16時間程度時間を要するので、前処理時間を短縮する迅速前処理法として加圧高速溶媒抽出法（以下、PFE法）と高速加熱流下抽出法（以下、HSE法）について、その適用性を検討した。公定法[41]のフローを図－8.1に示す。

PFE法は、試料と抽出溶媒を高温、高圧条件下で接触させ目的物質を抽出する方法であり、抽出時間は40分程度である。DIONEX　ASE-200抽出セル33mlを用い、土壌試料20 gにアセトン200mlを抽出溶媒として用いた。抽出条件は（抽出溶媒；アセトン（残留農薬試験用）、温度150℃、圧力2000psi、static；5分間×２回）とした。

HSE法は、試料をエタノールで脱水した後、加温したトルエンを通液し、ダイオキシン類を抽出する方法である。抽出時間は約１時間である。

8.2.4 迅速分析法の検討

公定法[41]では、ソックスレー抽出した試料を多層シリカゲルカラム－活性炭カラム処理で精製し、高分解能GC／MSで分析する。迅速分析法として、２種類のイムノアッセイ法、全有機ハロゲン計（TOX計）による方法、四重極GC／MS法である。その測定結果と、PFE法で前処理し、精製以降を公定法に準拠して測定した結果との相関を求め、分析法の適用性を検討した。

(1) イムノアッセイ法

イムノアセイ法－１（吸光光度法）は、生物の持っている特異的な抗原抗体反応を利用したものである。2, 3, 7, 8-TeCDD（四塩化ジベンゾパラジオキシン）に特異的な抗体を使用し、酵素を標識し吸光度を測定する。

イムノアセイ法－２は、ダイオキシン類の識別にAhレセプターバインディング法を、その検出過程に免疫測定法を利用した方法である。Ahレセプターに結合する物質を測定する。試料数によって異なるが、１プレート（90試料程度）当たりの分析時間は数時間である。

(2) ＴＯＸ計による方法

ダイオキシン類の代替指標として、SNVOX（半・難揮発性有機ハロゲン化合物）をTOX計で測定する方法である。１試料当たりの分析時間は約10～15分程度である。

(3) 四重極ＧＣ／ＭＳ法

公定法[41]が高分解能GC／MS法でダイオキシン類の全異性体を分析するのに対して、四重極GC／MS法は、ダイオキシン類の一部を代替物質として測定する方法である。代替物質は、2, 3, 4, 7, 8-PeCFD（５塩化ジベンゾフラン）あるいは、８塩素化ダイオキシン類（OCDD（８塩素化ジベンゾパラジオキシン）＋OCDF（８塩素化ジベンゾフラン））である。同定・定量に要する時間は高分解能GC／MSの数分の１以下である。

8.3 迅速前処理

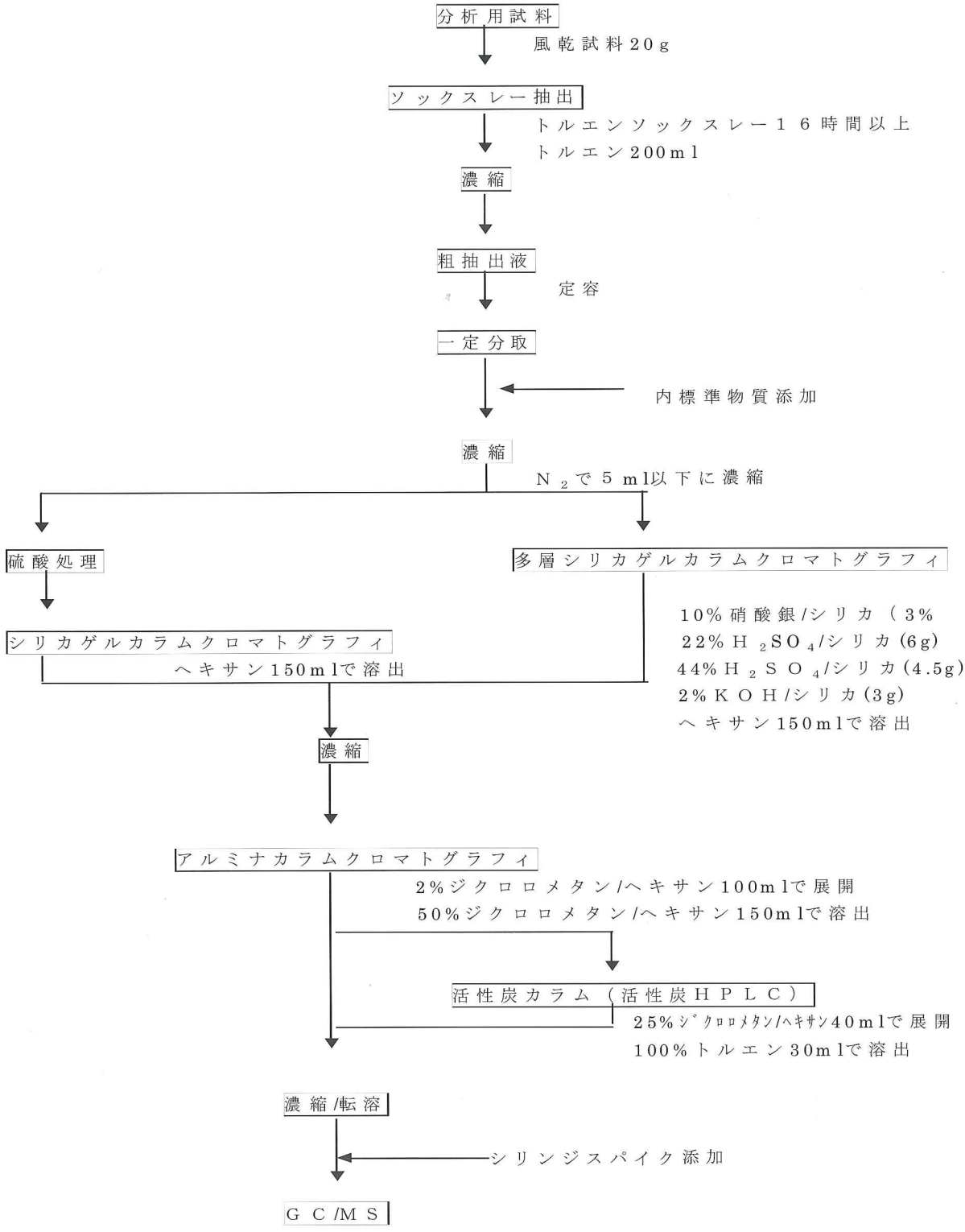
PFE法とHSE法で抽出した試料を四重極GC／MS法で分析した。2, 3, 4, 7, 8-PeCDFおよび８塩素化ダイオキシン類を測定した結果と公定法TEQ値との相関を図－8.2に示す。いずれも良好な相関を示し、これらの迅速前処理が有効であることがわかった。

8.4 迅速分析法

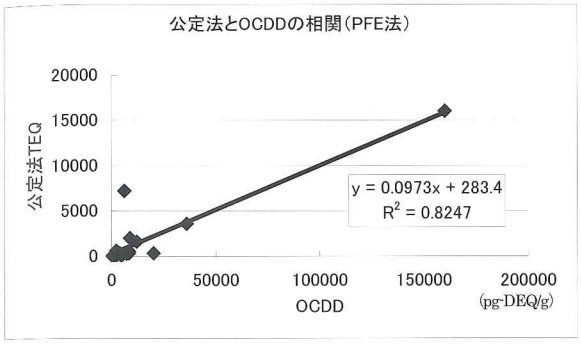
8.4.1 イムノアッセイ法

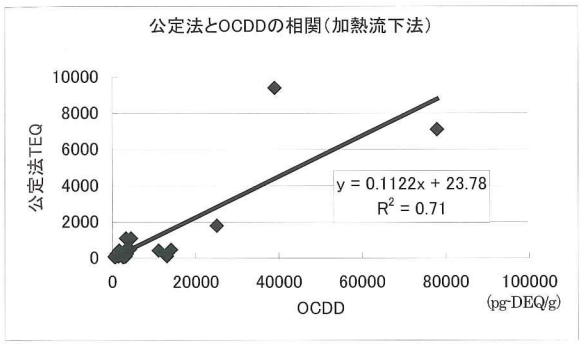
土壌試料20試料をPFE法とHSE法で迅速前処理し、この試料を多層シリカゲルカラム＋活性炭処理、多層シリカゲルカラムのみ、３層シリカゲルカラムのみの３種類の精製を行った後のイムノアッセイ法－１による測定結果と公定法の結果との関係を図－8.3に示す。PFE法による前処理はイムノアッセイ法－１に適していないと判断される。HSE法による前処理は、多層のみおよび３層のみで公定法と高い相関が得られている。精製法は、多層処理の相関が活性炭カラムを通過させる方法より高いが、これは活性炭カラムからの妨害物質の溶出の影響と考えられる。

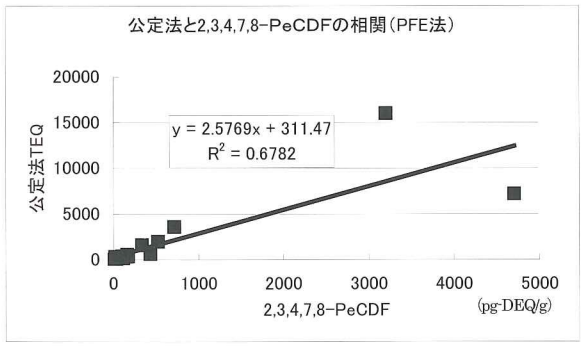
試料をPFE法およびHSE法によって前処理した後、多層カラム＋活性炭処理、多層カラムのみ、３層カラムのみの３種類の精製を行った試料のイムノアッセイ法－２の測定結果と公定法[41]の結果との関係を図－8.4に示す。

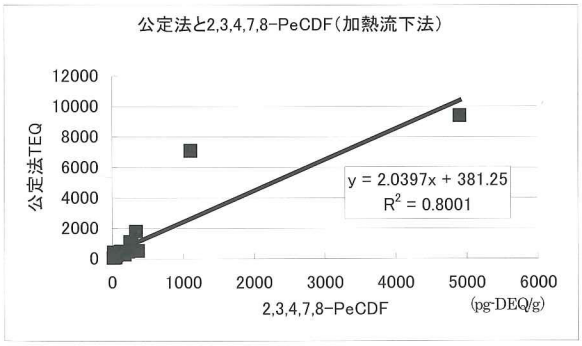


図－8.1 公定法による土壌試料のダイオキシン分析フロー



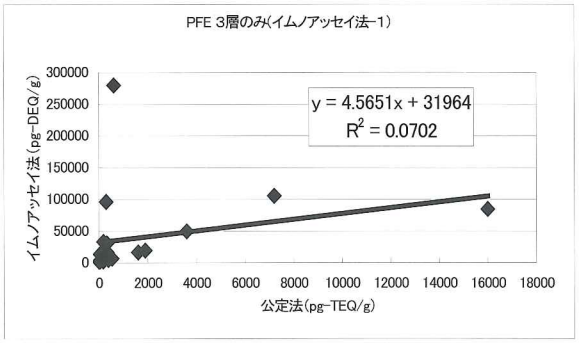


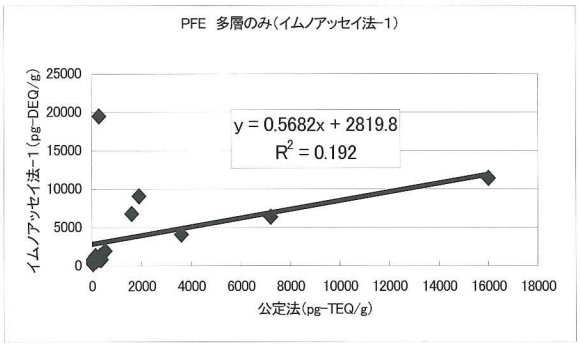


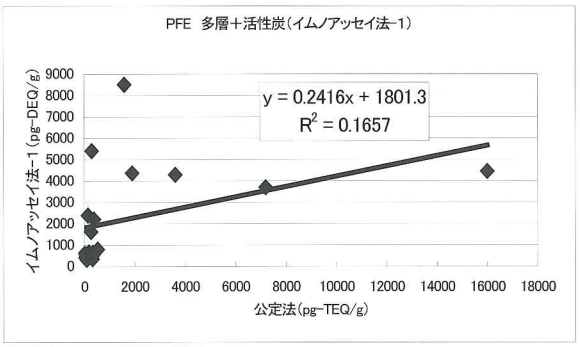


図－8.2 抽出法の違いによる公定法のTEQとOCDD, 2, 3, 4, 7, 8-PeCDFの四重極GC/MS測定結果の相関

PFE法では、精製の程度が高度と考えられる多層＋活性炭、多層のみ、３層のみの順に、公定法[41]との相関が高くなる傾向がみられた。一方、HSE法による精製試料と公定法[41]との相関は、活性炭を用いない多層処理が最も高い相関であった。PFE法およびHSE法の抽出操作は、いずれも前処理法として問題はないと考えられる。







図－8.3(1) PFE法による試料の精製法の違いによるイムノアッセイ法-1値と公定法TEQ値との相関

8.4.2 ＴＯＸ計

最も簡易な測定方法として、土壌試料のPFE法およびHSE法で抽出後、濃縮しただけの粗抽出液のSNVOXをTOX計で測定した結果と公定法[41]による結果との関係を図－8.5に示す。粗抽出では、HSE法の前処理は適していない。一方、PFE法の前処理はR^2＝0.65以上の相関が得られた。

8.4.3 四重極ＧＣ／ＭＳ法

四重極GC／MS法による2,3,4,7.8-PCDFの測定結果と公定法による測定結果の関係を図－8.6に示す。PFE法およびHSE法ともに、精製法による差異はあるが公定法[41]と良好な相関が得られた。

四重極GC／MS法による８塩素化ダイオキシン類の

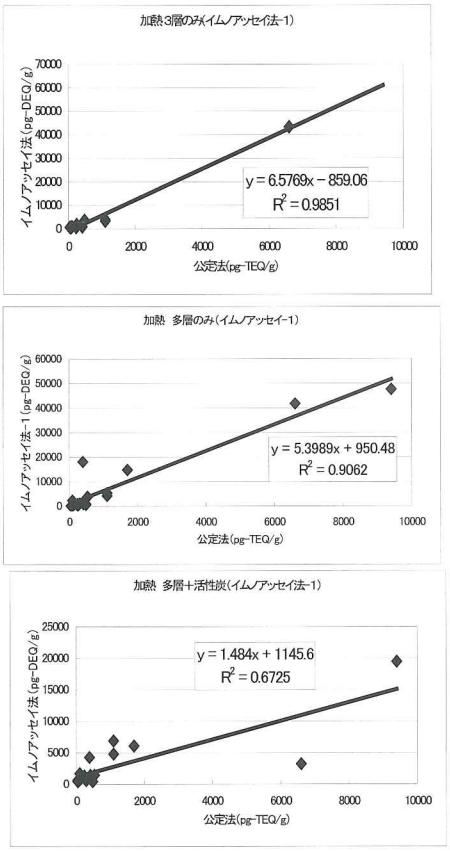
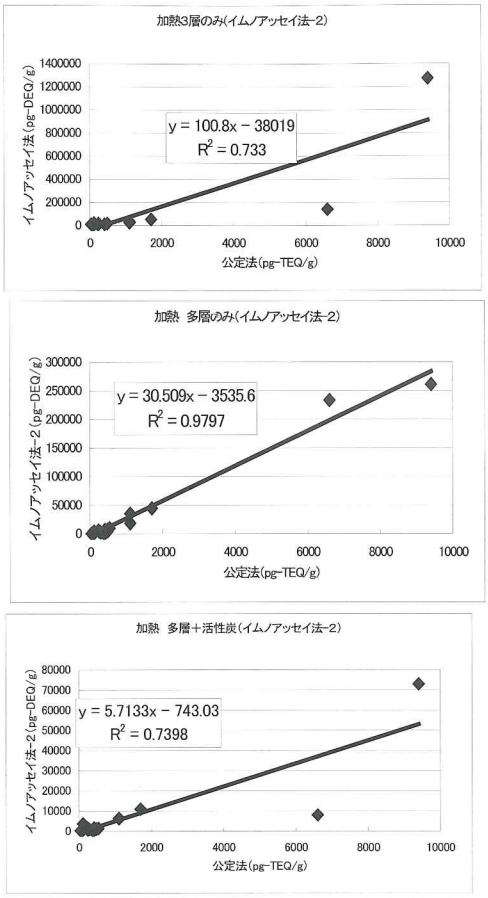
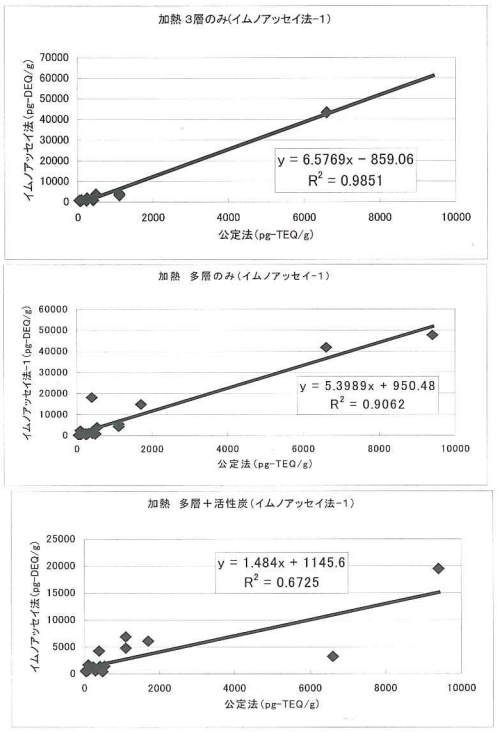


図-8.3(2) SHE法による試料の精製法の違いによるイムノアッセイ法-1値と公定法TEQ値との相関



図－8.4(2) HSE法による試料の精製法の違いによるイムノアッセイ-2の値と公定法TEQ値との相関



図－8.4(1) PFE法による試料の精製法の違いによるイムノアッセイ-2の値と公定法TEQ値との相関

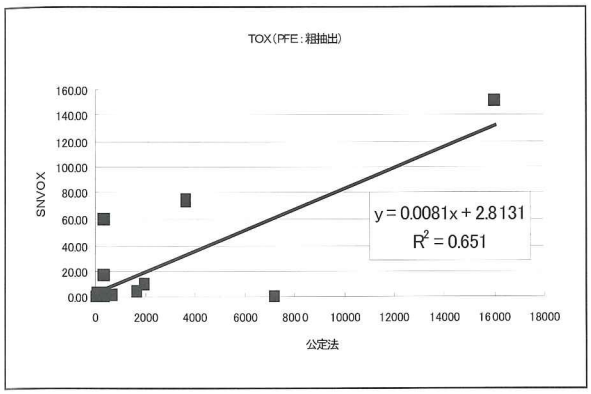
測定結果および公定法による測定結果の関係を図－8.7に示す。HSE 法では、３層カラムのほうが多層カラムよりも若干、相関が高かった。PFE 法では、多層カラム処理が３層カラム処理と比較して、相関がかなり低い結果となった。

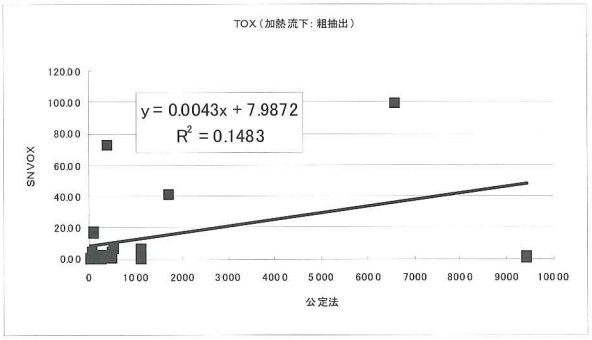
8.5 まとめ

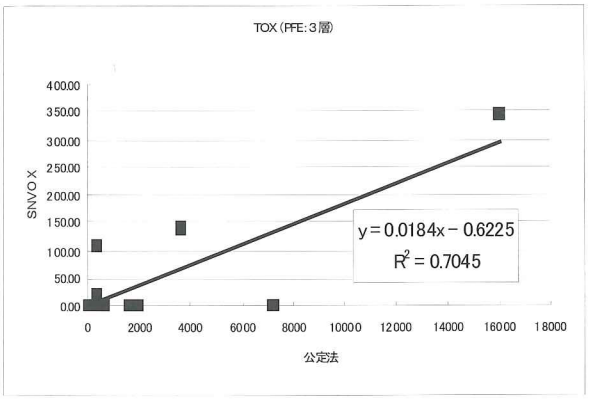
土壌中のダイオキシン類の迅速前処理方法および迅速分析法の検討を行った結果、土壌中のダイオキシン類の簡易分析法として、以下のことが明らかとなった。なお、検討結果に基づいて、「土壌のダイオキシン類簡易測定マニュアル」[44] を作成した。

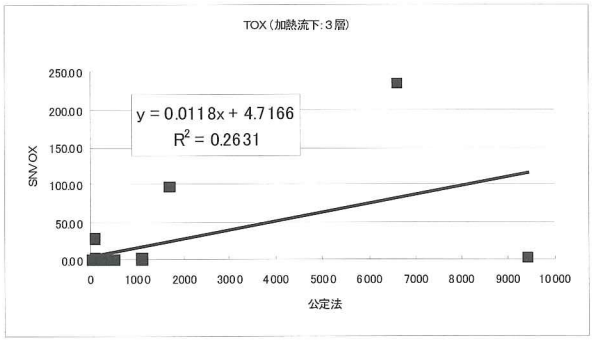
1)迅速前処理法として、加圧高速溶媒抽出法、高速加熱流下法が公定法のソックスレー抽出法より、操作時間を大幅に短縮できる。ただし、迅速分析法毎に適切な精製法を選択することが有効である。

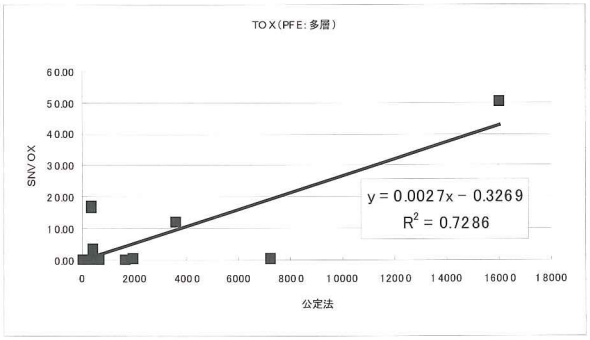
2)迅速分析法として、イムノアッセイ法、TOX 計による SNVOX の測定、四重極 GC／MS 法で代替物質として 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF と８塩素化ダイオキシン類を測定する方法が、測定時間の短縮と費用の低減に有効である（表－8.1）。

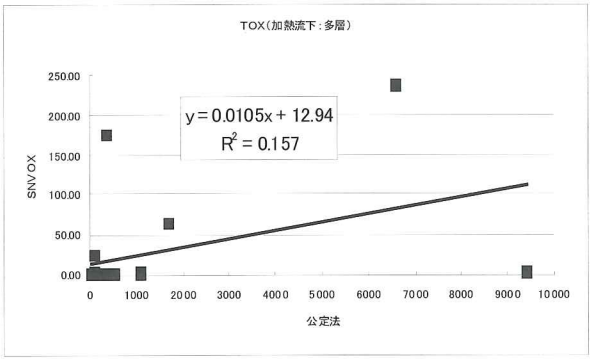


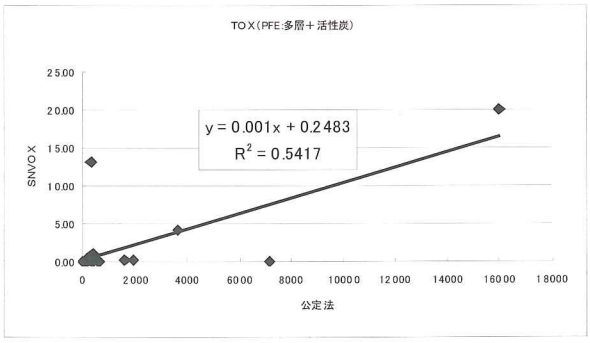


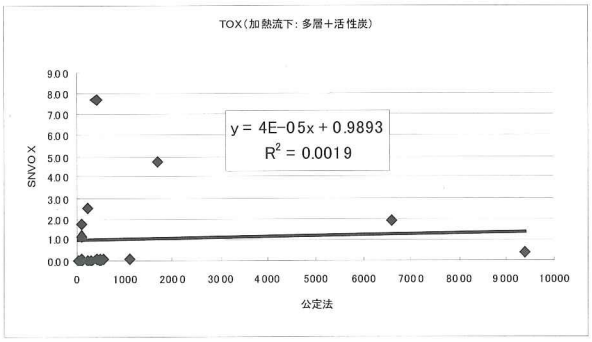




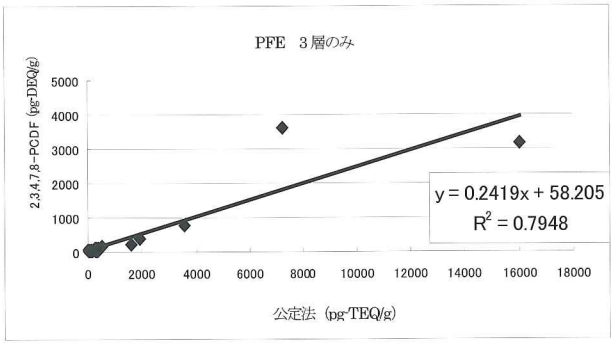


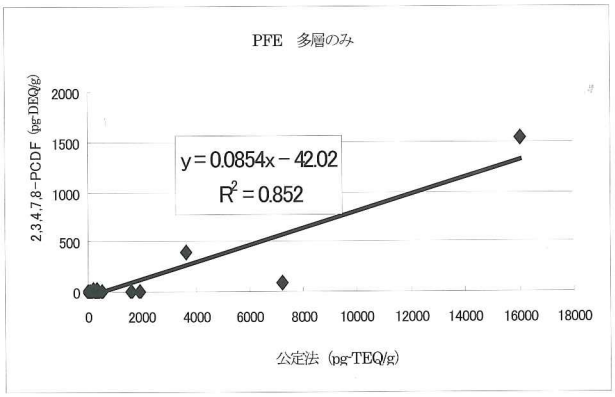


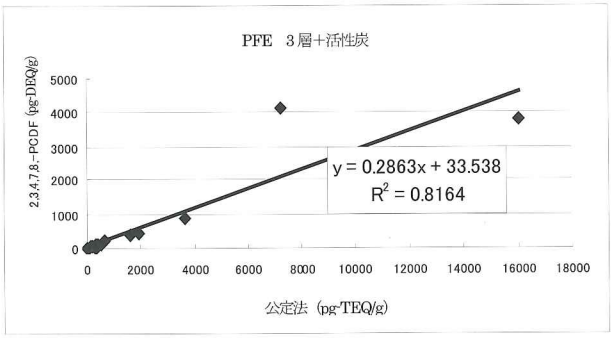


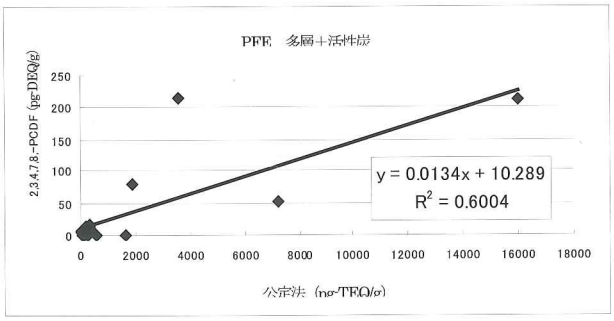


図−8.5 抽出法と精製法の違いによるTOX計のSNVOXの測定値と公定法TEQ値との相関（横軸の単位はpg-TEQ/g）

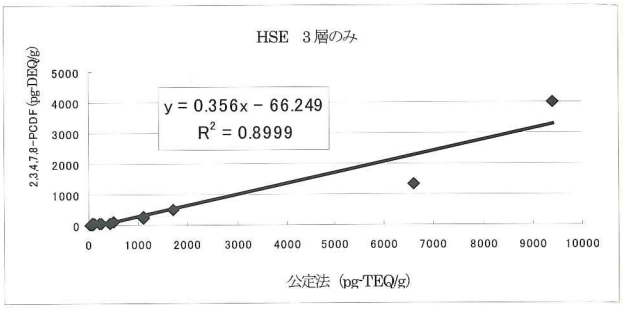


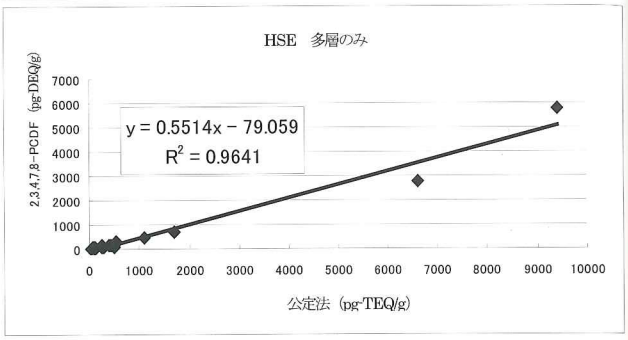


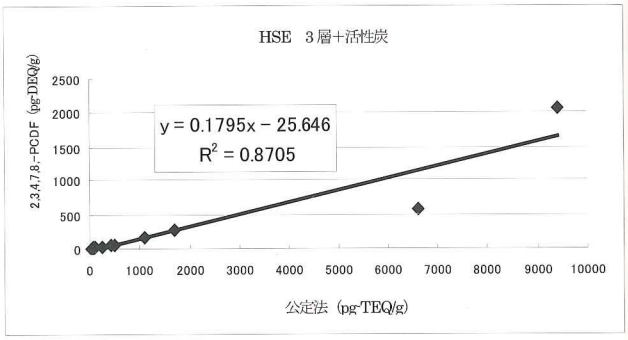


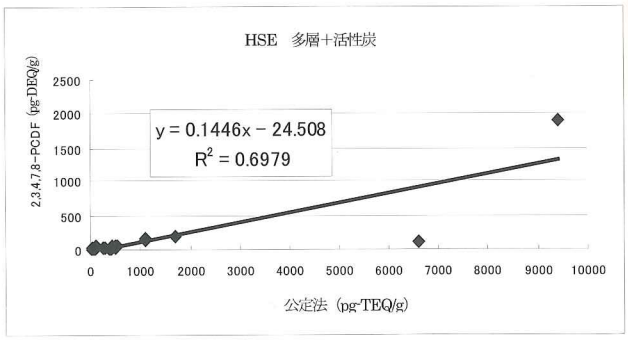


図－8.6(1) PFE法による試料の精製法の違いによる四重極GC/MS法の2,3,4,7,8-PCDF測定値と公定法TEQ値との相関









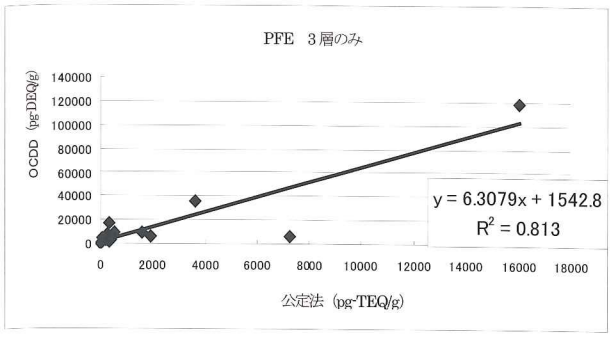
図－8.6(2) HSE法による試料の精製法の違いによる四重極GC/MS法の2,3,4,7,8-PeCDF値と公定法TEQ値との相関

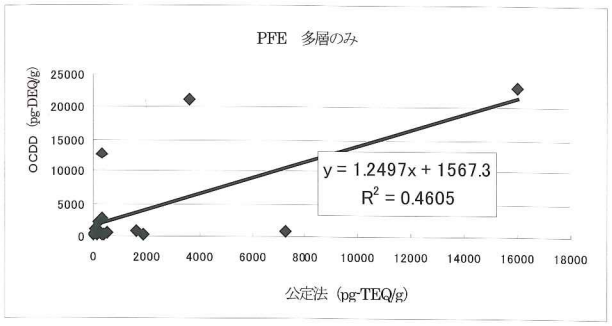
3)迅速前処理法と迅速分析法を組み合わせる（表－8.2）ことによって、公定法が1ヶ月程度要していたのに比べて、2日程度で、土壌のダイオキシン類による汚染の程度を把握することが可能である。

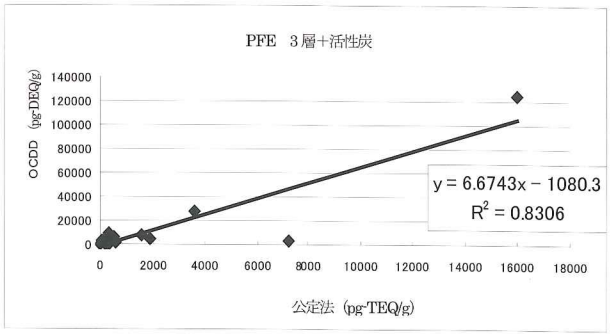
9．汚染物質の暫定的な安定化手法、封じ込め手法

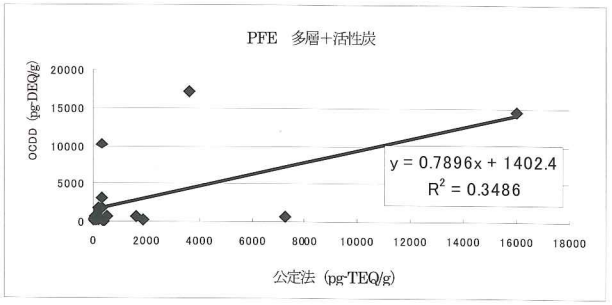
9.1 地盤材料の安全性の検証・確認方法

有機高分子系の地盤材料の地盤環境に対する安全性の検証・確認は、図－9.1のフローに従って行う。

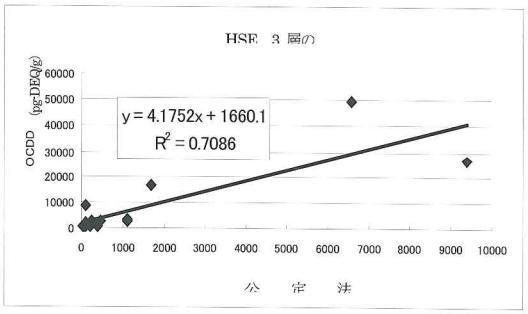


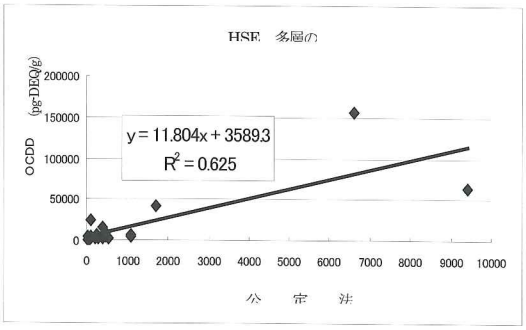


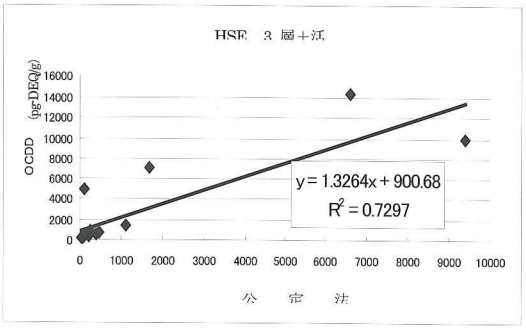


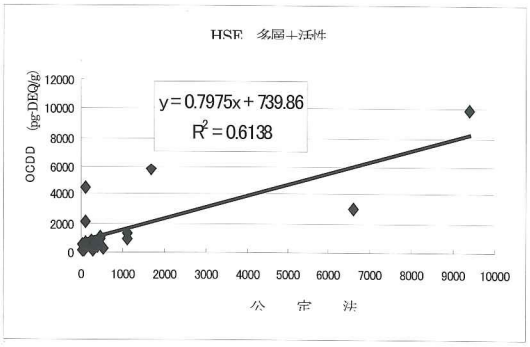


図－8.7(1) PFE法による試料の四重極GC/MS法のOCDD測定値と公定法TEQ値との相関









図－8.7 (2) HSE法による試料の四重極GC/MS法のOCDD測定TEQ値との相関

①地盤材料中に環境ホルモンを含有しているか否かの確認は、高分子材料中の可塑剤などの添加剤を抽出／分析する方法を検討した。環境ホルモンの調査法として、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質・底質・水生生物）」[3] に準拠して抽出した液で環境ホルモンの分析を行う。

②環境ホルモンを含んでいる地盤材料からの環境ホルモンの地盤条件（pH など）による溶出の有無の確認は、対象地盤材料を小さく切断して、地盤条件に合わせて pH4（クエン酸・リン酸塩緩衝液）、pH7（リン酸塩緩衝液）、pH12（塩化カリウム・水酸化ナトリウム混合液）の溶液に浸漬させ、1 日後、7 日後、28 日後に溶出液中の環境ホルモンを測定して溶出率を求める。

③地盤による環境ホルモンの吸着の有無の確認は、地盤材料を適用する土壌をカラムに充填して、地盤材料に含まれていた最大濃度の環境ホルモン溶液を土壌に添加し

表－8.1 公定法と簡易測定法の所用時間と概算金額

上段：時間 下段：費用 （万円/検体数）	高分解能 GC/MS 法 （公定法）	TOX 計による SNVOX 法	四重極 GC/MS 法	イムノアッセイ法
前処理 （抽出・精製）	３０～４０日	５時間＊	５時間＊	５時間＊
	＊＊	１万円	１．５万円	１．５万円
１検体のとき	１０～２０万円	５万円	６万円	１０万円
	５時間	１時間	１時間	５時間
５検体のとき	１０～２０万円	４万円	５万円	５万円
	２５時間	５時間	５時間	１．５時間
２０検体のとき	１０～２０万円	４万円	４万円	３万円
	100 時間	20 時間	20 時間	６時間

＊：前処理（抽出精製）に簡易抽出・精製法（PFE・HSE）を採用した場合の時間であり、公定法と同様の前処理方法を採用した場合は、抽出 16 時間以上、精製４時間が必要である。

＊＊：前処理だけの金額は不明

表－8.2 検体数、測定目的による要素技術組合せ例

検体数と測定目的	迅速前処理法		迅速分析法
	抽出法	精製法	
検体数が少なく迅速性が要求されるとき	PFE HSE	不要	ＴＯＸ計
検体数が１０検体程度のとき（迅速性とコストのいずれも重視するとき）	PFE HSE	多層シリカゲルカラム＋活性炭	四重極 GC/MS
検体数が多いとき（２０検体以上）	PFE HSE	多層シリカゲルカラム（＋活性炭）	イムノアッセイ法

pH4、7、12 の溶液を通水し、通水量は 600ml とし 100ml ずつ分取して流出液に含まれる環境ホルモンを測定して吸着率を求める。

④地盤に吸着された環境ホルモンの脱離の有無の確認は、③で環境ホルモンを吸着した土壌に pH4、7、12 の溶液を添加してかくはんし、その上澄み液中の環境ホルモンの量を測定して、土壌からの環境ホルモンの脱離量を求める。

⑤これらの結果に基づいて、地下水への影響評価、施工法の検討、土壌の再利用・処分等を検討する。

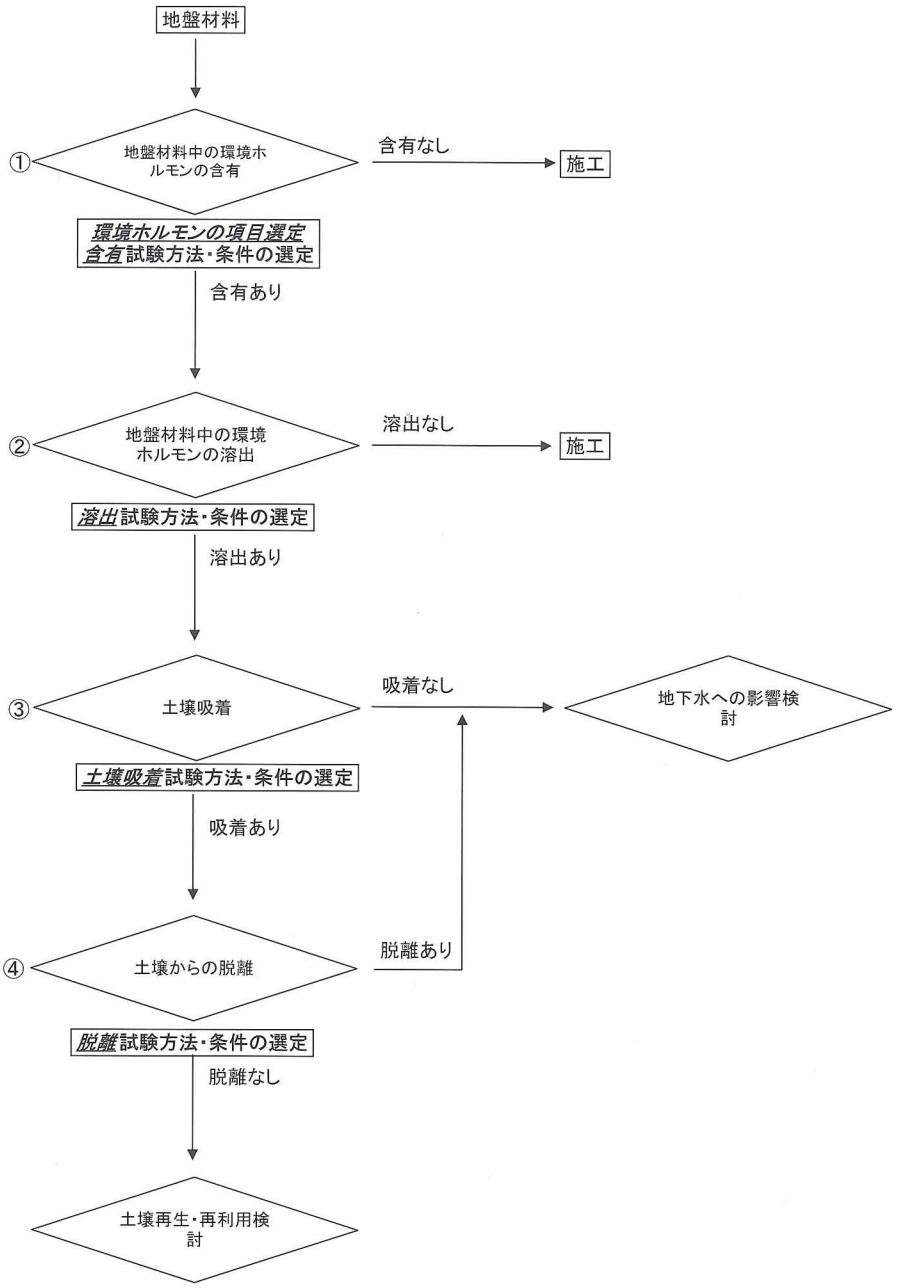
9.2 建設分野におけるダイオキシン類汚染土壌の対策

9.2.1 建設分野でのダイオキシン類対策の必要性

「ダイオキシン類対策特別措置法（以下、特措法）」が平成 11 年 7 月 16 日に告示され、平成 12 年 1 月 15 日から施行された。それと同時に旧環境庁からの告示において大気・水質・土壌のダイオキシン類に関する環境基準が設定され、その後、底質の環境基準についても平成 14 年 7 月に告示された。

ダイオキシン類は微量でも毒性が強いとされ、廃棄物の不法投棄や清掃工場に起因するダイオキシン類による汚染が発見された場合は社会的に関心を呼んでいる。公共工事においても、このような世の中の動きとは無縁ではなく、ダイオキシン類による汚染土壌の問題が顕在化している現場が存在するとともに、全国数カ所で底質の汚染が発見され、今後ダイオキシン類に汚染された土壌や底質への対策が必要となる現場が増加することが予想される。

具体的に公共工事においてダイオキシン類汚染が問題となる場合としては、水域では河川や湖沼の底質が汚染されている浚渫工事、陸域では廃棄物不法投棄地あるいは廃棄物処分場跡地などの掘削工事などがあげられる。



図－9.1　地盤材料の環境ホルモンに関する安全性確認のフロー

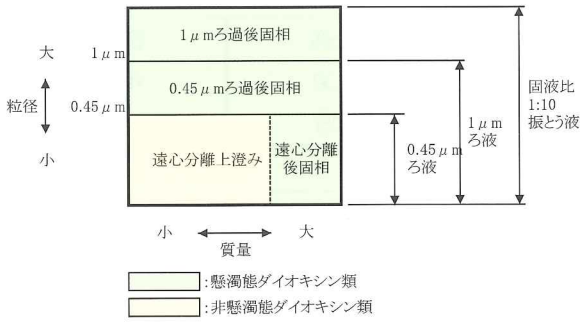
実際にダイオキシン類による汚染が発見された場合の対策では、特措法に基づき環境基準や排水基準を上回る土壌や排水に対して浄化や除去などの対策が求められる場合があるが、公共工事で遭遇するダイオキシン類に汚染された対象物は極めて膨大な量となり、現在の浄化技術の処理能力やその費用を考えるとそのような対策を容易に実行できないことは容易に想像できる。そのため今後事業の遂行に支障が出るおそれがある。

こうした背景のもとで、本研究では公共工事において遭遇するダイオキシン類汚染に実際に適用できる技術として、ダイオキシン類汚染の拡大を防止する対策工法を開発した。

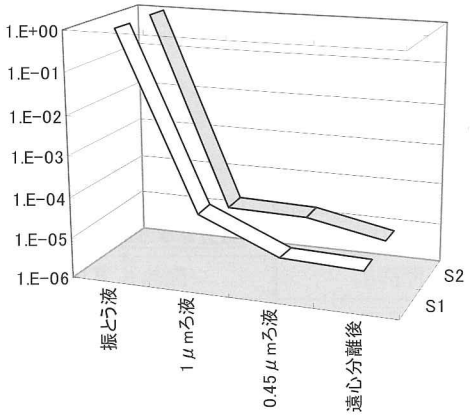
9.2.2 陸域の対策工法のとしての覆土・敷土工法、遮水壁工法、固化工法の開発

(1) 土壌中のダイオキシン類の挙動

陸域の対策工法として、覆土・敷土工法、遮水壁工法、固化工法のダイオキシン類に汚染された土壌への適用性に関する検討を行った。これらの工法は土粒子の移動を抑制することを主眼に行われる封じ込め対策であるため、ここでは主にダイオキシン類の土壌中の挙動を明らかにすることにより、各工法の有効性を検証するという視点



図－9.2 懸濁態と非懸濁態ダイオキシン類の分類



図－9.3 懸濁態と非懸濁態ダイオキシン類の溶出量 (S1：試料1、S2:試料2)

から実験を行った。

ダイオキシン類は土壌中においてほとんど移動しないことがFreeman[42),43)]らにより確認されている。彼らの観測および実験結果によると、ダイオキシン類は土壌の表層（0～5cm）に大部分が滞留し、12年間に10cm程度の移動が観測されている。このように既往の研究成果はあるものの、実際のダイオキシン類汚染土壌から地下水への非懸濁態ダイオキシン類（実質的に水に溶解していると考えられるダイオキシン類）の拡散特性や、雨水や地下水等の土壌への浸透に伴うダイオキシン類の移動特性についての定量的なデータはあまり存在しない。それらを明らかにするため汚染サイトから採取したダイオキシン類汚染土壌を用いた実験を行った。

(2) 非懸濁態ダイオキシン類に関する実験

起源が異なる二種類のダイオキシン類汚染土壌（図－9.2）を対象に、懸濁態ダイオキシン類（土粒子（SS、コロイドも含む）に吸着されているダイオキシン類）と非懸濁態ダイオキシン類を定量的に測定し、汚染土壌からのダイオキシン類溶出を定量的に把握した。

清掃工場に起因するダイオキシン類汚染土壌である試料1（含有量63,000pg-TEQ/g）と農薬工場に起因するダイオキシン類汚染土壌である試料2（含有量790pg-TEQ）について調査を行った。各試料に対して、2mmのふるい粉砕を行った後、固液比1:10にて6時間振とうを行った。その後、振とう液に対して以下の操作を行った。

①試料に対して、2mmのふるいを用いて粉砕を行った後、固液比1:10にて6時間振とうを行う。振とう液はpH、濁度、SSの測定を行う。

②振とう液に1μm-GFPを用いて固液分離し、GFPに残った固相部分はダイオキシン類含有量測定を行うとともにろ過した液相はpH、濁度、SS、ダイオキシン類濃度測定を行う。

③②の液相に0.45μm-MFを用いて固液分離し、MFに残った固相部分はダイオキシン類含有量測定を行うとともに、ろ過した液相はpH、濁度、SS、ダイオキシン類濃度測定を行う。

④③の液相に遠心分離（3000rpm, 20min）を用いて得た固相部分のダイオキシン類含有量測定を行うとともに、上澄み液はpH、濁度、SS、ダイオキシン類濃度測定を行う。

実験結果を図－9.3および表－9.1、9.2に示す。遠心分離した上澄液を非懸濁態のダイオキシン類と仮定すると、そのダイオキシン類は土壌に含まれるダイオキシン類の$6.4～7.5\times10^{-6}$と僅かである（46号試験の条件下）。

非懸濁態ダイオキシン類は土壌中に含有されるダイオキシン全体と比較する僅かであった。これは、ダイオキシン類のオクタノール/水分配係数（K_{OW}）が非常に大きく、水に溶解しにくく土粒子に吸着しやすいこととよく対応する。ただ、文献値から計算で求めたダイオキシン類の水への溶解度（$1.0\times10^{-6\sim-12}$）と比較すると非懸濁態のダイオキシン類の割合（$6.4～7.5\times10^{-6}$）はやや大きいものとなっている。これは非懸濁態ダイオキシン類の中には0.45μm未満の微粒子に吸着したダイオキシン類が含まれているためと考えられる。

したがって、ダイオキシン類に汚染された土壌からの非懸濁態ダイオキシン類に起因する汚染の拡大はほとんどなく、汚染土壌からのダイオキシン類の拡大は大部分が土粒子の移動に伴うものであると考えられる。

(3) ダイオキシン類の移動特性に関する実験

ダイオキシン類は土粒子へ強く吸着するため、土壌中のダイオキシン類の拡散の大部分はダイオキシン類が吸着した土粒子が土壌中を移動することに伴うものであることが前述の実験により明らかとなった。そこでここでは、土壌中のダイオキシン類の拡大に関するカラム試験

表－9.1　実験結果(試料 1: 63,000pg-TEQ/g)

		ダイオキシン類	pH	濁度	SS	濃度/初期濃度
振とう液		6,072,000 pg-TEQ/l *計算値	7.28	12,200	93,000	1
1μm	残渣	24,000pg-TEQ/g				
	通過液	320pg-TEQ/l	7.12	2.03	7.5	5.3×10^{-5}
0.45μm	残渣	54,000pg-TEQ/g				
	通過液	47pg-TEQ/l	7.45	0.86	7.5	7.4×10^{-6}
遠沈	沈殿物	430pg-TEQ/g				
	上澄液	39pg-TEQ/l	7.38	0.51	－	6.4×10^{-6}

表－9.2　実験結果(試料 2: 790pg-TEQ/g)

		ダイオキシン類	pH	濁度	SS	濃度/初期濃度
振とう液		76,000pg-TEQ/l 計算値	3.30	15,600	90,500	1
1μm	残渣	440pg-TEQ/g				
	通過液	1.5pg-TEQ/l	3.41	0.63	1.3	2.0×10^{-5}
0.45μm	残渣	660pg-TEQ/g				
	通過液	1.4pg-TEQ/l	3.37	0.00	測定不可	1.8×10^{-5}
遠沈	沈殿物	測定不可				
	上澄液	0.57pg-TEQ/l	3.37	0.00	－	7.5×10^{-6}

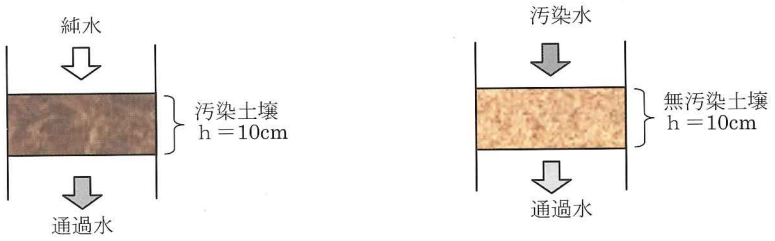


図-9.4　ダイオキシン類の移動特性検証実験の概要　(左：ケース 1～3、右：ケース 4)

を行い、汚染土壌からのダイオキシン類の拡散量やそれに影響を与える要因について実験を行い検証した。

カラムに充填する土壌などが異なる 4 ケースについて実験を行った。ケース 1～3 は汚染土壌からのダイオキシン類拡散、ケース 4 は無汚染土壌のダイオキシン類移動抑制効果について検証した（図－9.4）。

①透水係数が 1×10^{-4}～1×10^{-3}cm/sec 程度となるように、ダイオキシン類汚染土壌もしくは無汚染土壌を充填し、通水カラム（直径 10cm）を作成する。必要であれば透水係数を確保するため、汚染土壌に砂質土（まさ土）を混合する。

②純水により下方より飽和状態にした後、通水速度は 1 ml/min（≒4.25×10^{-4}cm/sec、≒20L/2 週）程度で上方から下方へと通水を行う。

③通水し、所定の通水量毎に通過水のダイオキシン類の定量分析を行う。

④ケース 4 では非懸濁態ダイオキシン類の挙動を把握するため、無汚染土壌を充填したケースでは、汚染水と通過水のダイオキシン類濃度の測定とともに、毎分 3000 回転で遠心分離を行った後 0.45μm-MF を通した検体についても分析を行う。

(4) ダイオキシン類の移動特性

実験の結果を表－9.3 に示す。ケース 1～3 については土粒子の移動量、ケース 4 については無汚染土壌を通過したダイオキシン類の割合を、カラム通過水のダイオキシン類濃度から求め、表－9.4 に示す。

まず、充填した土の乾重量を 1kg（充填密度 1.3g/cm^3）と仮定すると、ケース 1～3 の結果から流出した土量は 1L あたり最大で全体の 10^{-5} 程度であった。ケース 1、3 と比較してケース 2 の流出土量が大きなものとなっている理由として、汚染土壌に砂質土（まさ土）を混合したことに伴い、透水係数が上昇し、土粒子が移動しやすい

表－9.3 実験結果

ケース	通水試料		充填土 濃度 (pg-TEQ/g)	充填土 充填厚 (cm)	結果(pg-TEQ/l) 0～2L	2～20L	20～40L	40～60L
1	純水		61,000	10	150		45	25
2			5,300	10	220	32 (2～22L)	50 (22～42L)	－
3			790	10	12	0.26 (2～22L)	－	－
4	汚染水	136 pg-TEQ/L	無汚染土壌 (関東ローム)	10	0.0099		0.0056	1.6
	うち非懸濁態	0.15 pg-TEQ/L			0.0088		0.0020	0.011

表－9.4 カラムから流出したダイオキシン類の量

ケース	カラム通過前のダイオキシン類量 (pg-TEQ)		カラム通過後のダイオキシン類量 (pg-TEQ)	通過水量 (l)	流出土量 (mg) 【1L あたり】	通過した割合(%) 【1L あたり】
1	純水	0	4400	60	72 【1.2】	－
2			2080	42	392 【9.3】	
3			29.2	22	37 【1.7】	
4	汚染水	8160	32.31	60	－	0.396 【6.6×10^{-3}】
	うち非懸濁態	9	0.436			4.84 【0.081】

環境になったためと考えられる。

また、無汚染土壌（関東ローム）の存在により、ダイオキシン類の移動を 1L あたり最大で 10^{-6} 程度にまで低減した。さらに通過するダイオキシン類は懸濁態と比較して非懸濁態は 10 倍以上通過する割合が高いことが確認された。

以上の結果から、汚染土壌に含有されるダイオキシン類の移動は全体の土量を考えると僅かであると考えられる。また、その量は地盤の透水係数に影響を受けると考えられる。さらに、周辺土壌へ移動したダイオキシン類も大部分が周辺土壌に捕捉され、移動が抑制される。

9.2.3 水域の対策工法としての袋詰脱水処理工法の開発

(1) 実験

本実験では、ジオテキスタイル製袋の持つダイオキシン類を含む濁質のろ過性能の確認と、袋材および凝集剤のろ過性能への影響を明らかにするために、袋へのダイオキシン類汚染試料の充填実験を行った。

実験は、試料、袋材、凝集剤について以下に述べるものを利用して行った。試料には、次の３種類を用いた。

①廃棄物焼却場の排煙に起因するダイオキシン類を含有する試料１、

②試料１を 10 倍の質量の真砂で希釈した試料２、

③農薬工場からの排水に起因するダイオキシン類を含有する試料３である。

各試料に対して基本的な土質試験とダイオキシン類含有量試験を行った結果を表－9.5 に示す。また、袋材としては、一般的な土木工事で用いられるジオテキスタイルである布材１とろ過性能を高めるため高密度に織られたジオテキスタイルである布材２の２種類を用いた。各布材の基本特性について表－9.6 に示す。さらに、凝集剤としては、無機凝集剤である PAC（ポリ塩化アルミ）とともに、高分子凝集剤としてカチオン系凝集剤を用いた。なお、アニオン系凝集剤については、予備実験において排水速度を加速させる効果はあったものの、ろ過性能がカチオン系凝集剤と比較して小さかったため本実験では用いなかった。

封じ込め実験では、これらの底質・土壌を含水比 600%に調整し、20L の大きさの袋では土槽からの自然流下、200L では電動ポンプを用いて袋へ充填した。その後、袋からの排出水を一定量毎に瓶を用いて採取し、対象となる有害物質の濃度を測定した。実験ケースを表－9.7 に示す。

(2) 袋詰脱水処理工法

実験結果を図－9.5 および 9.6 に示す。なお、いずれの実験についても袋からの排水が観測されなくなるまで

表－9.5　土質試験結果

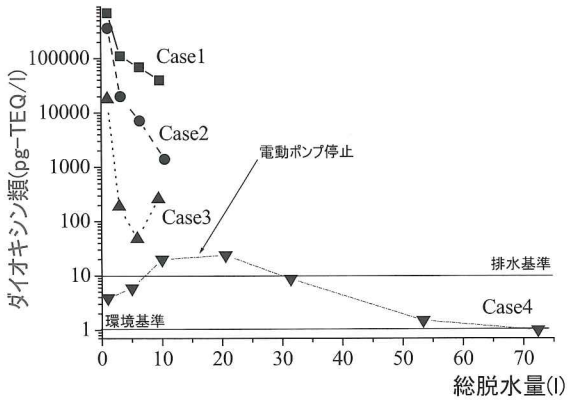
	土の密度	含水比 (%)	液性限界 (%)	強熱減量 (%)	含有量(平均) ダイオキシン類(pg-TEQ/g)
試料1	2.665	66.3	51.7	6.63	71,500
試料2	2.64	20.96	-	1.67	3,600
試料3	2.596	27.05	48.9	6.62	790

表-9.6　袋材特性

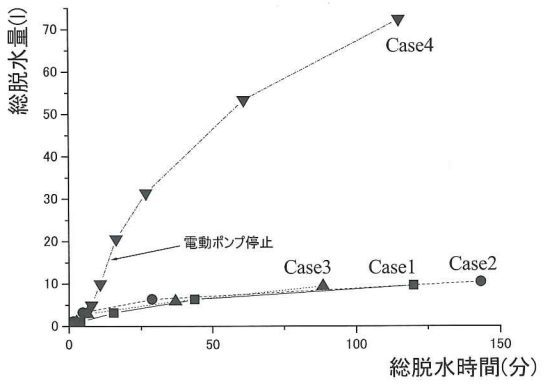
		材質	厚さ(mm)	単位重量 (g/m2)	引張強さ (N/cm)	透水係数 (cm/s)	A.O.S.* (mm)
袋材1	織布	ポリエステル	0.35	210	716	$1.5*10^{-3}$	0.108
袋材2	織布	ポリエステル	0.225	155.2	274	$4.3*10^{-4}$	<0.068mm

表-9.7　実験ケース

Case	濃度	袋材	大きさ	凝集剤
1	試料1	袋材1	20L	－
2	試料1	袋材1	20L	PAC50ppm
3	試料2	袋材1	20L	カチオン系 800ppm
4	試料3	袋材2	200L	カチオン系 1000ppm



図－9.5　袋体からの排水に含まれるダイオキシン類濃度



図－9.6　袋体からの排水量

20L の袋のケースで 2 時間、200L で 24 時間程度であった。また、各ケースについて、排水の平均濃度と注入した土壌・底質に含まれる有害物質のうち袋内に残留した割合を表－9.8 に示す。これらの結果から、ろ過性能の高い布材や凝集剤添加を使用することにより、通常の充填と比較して排出水中のダイオキシン類の濃度が減少することが確認された。また両者を併用することにより 99.9%以上のダイオキシン類を袋内に封じ込めるとともに脱水・減量化できた。

袋材 1 を用いたケースでは、脱水・減量化が進行するにつれて排出水中のダイオキシン類濃度が低下した。これは、ジオテキスタイルの内側に充填試料による膜（膜ろ過では汚れと称される）が生じ、排水が進むにつれその膜が成長していくことによりろ過性能が高まるためと考える。一方、ろ過性能の高い袋材 2 では注入開始後排出水中のダイオキシン類濃度が上昇し電動ポンプ停止後低下した。これは、試料の充填が進むにつれ袋に張力が大きくなり袋材の目が開くことで濃度が上昇し、電動ポンプ停止後脱水が進むにつれ張力が低下し袋材の目が小さくなるとともに充填試料による膜が形成され濃度が低下したと考える。袋材 1 でそのような現象がみられないのは、試料の充填量が少なく張力がほとんど働かなかったことや袋材の強度が比較的高かったこと、袋材のろ過性能と比較して充填試料による膜の持つろ過性能の寄与する割合が高いためと考えられる。

9.3 まとめ

汚染物質の暫定的な安定化手法、封じ込め手法の開発に関しては、以下のことを提案するとともに明らかにした。

地盤材料の安全性に関する考え方を整理し、

表－9.8 袋内に封じ込められたダイオキシン類の割合(袋内に封じ込められたダイオキシン類量/注入したダイオキシン類量)

Case	濃度	袋材	凝集剤	割合	平均排水濃度【SS(mg/l)】
1	71,500pg-TEQ/g	袋材1(20L)	－	99.51%	94,000pg-TEQ/l【838】
2			添加	99.83%	37,000pg-TEQ/l【299】
3	3,600pg-TEQ/g			99.82%	2,000pg-TEQ/l【250】
4	790pg-TEQ/g	袋材2(200L)		99.99%	5.5pg-TEQ/l【25.6】*

1)有機高分子系の地盤材料の地盤環境に対する安全性の検証・確認をするためのフローを提案した。

公共工事において遭遇するダイオキシン類汚染に実際に適用できる対策技術として、ダイオキシン類汚染の拡大を防止する次のような対策工法を検討・開発した。まず、陸域のダイオキシン類の対策工法として、以下のことを明らかにした。

2)非懸濁態ダイオキシン類の量は土壌に含まれるダイオキシン類全体の 10^{-5} 以下であった。これは実際に文献などから推定されるダイオキシン類の水への溶解度と比較するとやや高い。このことは 0.45μm 未満の微粒子に付着しているダイオキシン類が非懸濁態としてカウントされたためと考えられる。

3)地盤中のダイオキシン類は主に雨水や地下水の通過に伴って土粒子の移動とともに汚染土壌から拡散すると考えられる。実験の結果、汚染土壌に含有されるダイオキシン類の移動は地盤の透水係数に依存するが全体としては僅かであり、また周辺土壌へ移動したダイオキシン類も懸濁態、非懸濁態ともに大部分が捕捉され、移動が抑制される。

4)したがって、土粒子の移動を制限することにより、ダイオキシン類の汚染拡大を防止することが可能であることから、土粒子の移動を抑制する覆土・敷土工法、遮水壁工法、固化工法はダイオキシン類の汚染土壌対策として有効であると考えられる。

5)既往研究と実験結果から土壌中のダイオキシン類の99.999%以上は懸濁態のダイオキシン類として土粒子とともに移動することを確認し、土粒子の移動を抑制する覆土敷土工法、遮水壁工法、固化工法は汚染土壌の封じ込め工法としての適用性が高いことを検証した。

次いで、水域のダイオキシン類の対策工法として、

6)袋詰脱水処理工法の開発し、ろ過性能の高い袋材と凝集剤を組合せることにより、汚染底質に含まれるダイオキシン類の 99.9%以上を封じ込めながら脱水・減量化が可能であることを実験により確認した。

１０．おわりに

本研究では、①建設資材、特殊な岩盤・岩石及び土壌中の汚染物質の環境特性および地盤中での移動特性の解明、②地盤、地下水の調査・モニタリング計画手法の開発および③汚染物質の暫定的な安定化手法、封じ込め手法の開発を行った。以上の研究の結果、により、建設工事で遭遇する地盤汚染には適切な対処が可能となってきた。しかしながら、汚染物質の科学的自然減衰、岩石からの重金属溶出の鉱物学的なメカニズムの解明などに関する基礎的な研究や岩石の溶出試験法の開発、より効率的な汚染の調査・試験・モニタリング手法の開発、より効果的な汚染の対策法の開発など残された課題も少なくない。これらについて引き続き研究していく所存である。

参考文献

1)地盤工学会　土壌・地下水汚染の調査・予測・対策編集委員会編：土壌・地下水汚染の調査・予測・対策、（社）地盤工学会、271p. 2002 年

2)環境庁：内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について・環境ホルモン戦略会議SPEED'98 (Strategic Programs on Environmental Endocrine Disruptors'98) pp.1-17、22-23、 1998 年 5 月

3)環境庁：内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針についてSPEED'98　2000年11月版、pp.35-36、2000 年 11 月

4)環境庁水質保全局水質管理課：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質・底質・水生生物)、1998 年 10 月

5)日本薬学会編：衛生試験法、pp.600-602、2000 年

6)高橋　茂：セメントに含まれる微量成分の環境への影響、セメント・コンクリート、No.640、pp.20～29、2000.

7)内川　浩：セメントによる廃棄物、汚泥中の有害物質の固定、セラミックス、12、No.2、pp.103～117、1977.

8)（社）セメント協会：セメント系固化材による地盤改

良マニュアル〔第二版〕、pp.24～26、1994.
9)地質調査所編：日本鉱産誌ＢⅠ-a、東京地学協会、253p. 1955年
10)地質調査所編：日本鉱産誌ＢⅠ-b、東京地学協会、261p. 1956年
11)地質調査所編：日本鉱産誌ＢⅠ-c、東京地学協会、290p. 1954年
12)地質調査所編：日本鉱産誌ＢⅡ、工業技術庁地質調査所、329p. 1951年
13)日本の地質「北海道地方」編集委員会編：日本の地質１　北海道地方、共立出版、337p. 1990年
14)日本の地質「東北地方」編集委員会編：日本の地質２東北地方、共立出版、338p. 1989年
15)日本の地質「関東地方」編集委員会編：日本の地質３関東地方、共立出版、335p. 1986年
16)日本の地質「中部地方Ⅰ」編集委員会編：日本の地質４　中部地方Ⅰ、共立出版、332p. 1988年
17)日本の地質「中部地方Ⅱ」編集委員会編：日本の地質５　中部地方Ⅱ、共立出版、310p. 1988年
18)日本の地質「近畿地方」編集委員会編：日本の地質６近畿地方、共立出版、297p. 1987年
19)日本の地質「中国地方」編集委員会編：日本の地質７中国地方、共立出版、290p. 1987年
20)日本の地質「四国地方」編集委員会編：日本の地質８四国地方、共立出版、266p. 1991年
21)日本の地質「九州地方」編集委員会編：日本の地質９九州地方、共立出版、371p. 1992年
22)東北地方土木地質図編纂委員会編：東北地方土木地質図解説書国土開発技術研究センター、461p. 1988年
23)関東地方土木地質図編纂委員会編：関東地方土木地質図解説書、国土開発技術研究センター、768p. 1996年
24)北陸地方土木地質図編纂委員会編：北陸地方土木地質図解説書、国土開発技術研究センター、799p. 1990年
25)中部地方土木地質図編纂委員会編：中部地方土木地質図解説書、国土開発技術研究センター、515p. 1991年
26)近畿地方土木地質図編纂委員会編：近畿地方土木地質図解説書、国土開発技術研究センター、376p. 1981年
27)中国地方土木地質図編纂委員会編：中国地方土木地質図解説書、国土開発技術研究センター、412p. 1984年
28)四国地方土木地質図編纂委員会編：四国地方土木地質図解説書、国土開発技術研究センター、859p. 1988年
29)九州地方土木地質図編纂委員会編：九州地方土木地質図解説書、国土開発技術研究センター、485p. 1986年
30)産業技術総合研究所地質調査総合センター編：100万分の1日本地質図第3版、CD-ROM第2版、数値地質図G-1、産業技術総合研究所地質調査総合センター、2003年
31)佐々木靖人・阿南修司・伊藤政美・岩石由来の環境汚染対策研究グループ：土木分野における自然由来の重金属問題への対応、地質と調査、'06第2号、pp.8-13、2006年
32)阿南修司・品川俊介・佐々木靖人・岩石由来の環境汚染対策研究グループ：岩石による環境汚染リスクマップ、応用地質、Vol.47、No.6、pp354-359、2007年
33)通商産業省資源エネルギー庁：平成４年度希少金属鉱物資源の賦存状況調査報告書　ポテンシャル評価調査、通商産業省資源エネルギー庁、192p. 1993年
34)通商産業省資源エネルギー庁：平成５年度希少金属鉱物資源の賦存状況調査報告書　ポテンシャル評価調査、通商産業省資源エネルギー庁、62p. 1994年
35)通商産業省資源エネルギー庁：平成６年度希少金属鉱物資源賦存状況調査　ポテンシャル評価調査報告書、通商産業省資源エネルギー庁、114p. 1995年
36)通商産業省資源エネルギー庁：平成７年度希少金属鉱物資源賦存状況調査　ポテンシャル評価調査報告書、通商産業省資源エネルギー庁、139p. 1996年
37)宮口新治・岩石由来の環境汚染対策研究グループ：溶出条件の違いによる岩石からの重金属類の溶出特性について、地質と調査、'06第2号、pp.14-19、2006年
38)地盤工学会「土質試験の方法と解説」改訂編集委員会：土質試験の方法と解説（第一回改訂版）、地盤工学会、pp.164、2000年
39)Moujin Xu and Yoram Eckstein: Use of weighted least-squares method in evaluation of the relationship between dispersivity and field scale, Ground Water, pp.905-908, 1995.
40)W.キンツェルバッハ（上田年比古監訳）、パソコンによる地下水解析、森北出版、pp.169-171、1990年
41)環境庁水質保全局土壌農薬課：ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル、pp.22-36、2000年1月
42)Freeman R. A. and Schroy J. M.: Modeling the transport of 2, 3, 7, 8-TCDD and other low volatility chemicals in soils. Environ. Prog., Vol.5, No.1, pp.28-33. 1986
43)Freeman R A. and Schroy J M: Comparison of the rate of TCDD transport at Times beach and at Eglin AFB. Chemosphere Chem. Biol. Toxicol. Relat. Environ. Probl., Vol.18, No.1/6, pp.1305-1312, 1989
44)独立行政法人土木研究所編：土壌のダイオキシン類簡易測定マニュアル、鹿島出版会、2006年4月