

IV-8-1 建設資材の環境安全性に関する研究(1)

研究予算：運営費交付金(道路整備勘定)

研究期間：平14～平17

担当チーム：材料地盤研究グループ(新材料)

研究担当者：西崎到、守屋進

【要旨】

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し、環境への影響を明らかにすることが求められている。地盤材料として防水シート、ジオグリッド、ジオテキスタイル、発泡スチロールを調査し、含まれる可能性のある環境ホルモンを分析した。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溶出挙動及び土壌による環境ホルモンの吸着・脱離に関する実験を行い、地盤材料の地盤環境に対する安全性に関する考え方を整理した。

キーワード：環境安全性、地盤材料、環境ホルモン、溶出挙動、吸着、脱離

1. はじめに

1998年5月に環境庁(当時)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)」を取りまとめ、さらに2000年11月に新しい知見等を追加・修正して、2001年11月版[SPEED '98]が策定された。このなかで、環境省は、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、生殖機能障害、悪性腫瘍等を引き起こす可能性のある内分泌攪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、内分泌攪乱作用の有無、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、ノニルフェノール及び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、内分泌攪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。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。

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。

地盤材料に含まれている可能性のある環境ホルモンは、以下のものである。

- 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、フタル酸ブチルペンチル、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）

3. 地盤材料に含まれる環境ホルモン分析

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。それらを分析するための前処理方法及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）」（平成10年10月、環境庁水質保全局水質管理課）（以後、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)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-1に示す。また、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に示す。

表-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)		
オープン温度		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

3.2 環境ホルモンの分析

マニュアルに準拠して防水シート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試料の分析を行った。フタル酸エステル類の分析結果を表-3に示す。地盤材料25試料すべて

表-2 アルキルフェノール類及びビスフェノール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 ×0.25μm film)	
オープン温度		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	—

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。

表-3 地盤材料のフタル酸エステル類分析結果 (単位: $\mu\text{g/g}$)

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

注) - は、検出されなかったことを示す。

アルキルフェノール類の分析結果を表-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-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。

表-4 地盤材料のアルキルフェノール類分析結果 (単位: $\mu\text{g/g}$)

品目	記号	1-n-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-ブチルフェノール	1-n-ブチルフェノール	n-ブチルフェノール	2-n-ブチルフェノール
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

注) - は、検出されなかったことを示す。

表-5 地盤材料のビスフェノールA分析結果 (単位: $\mu\text{g/g}$)

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
発泡スチロール	A	-
	B	-
	C	-
	D	-
	E	0.2
	F	0.3

注) - は、検出されなかったことを示す。

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 (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-6 に示す。

溶出実験は、試料 2g を 5mm 角に切断して pH 4 (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 種類の溶液にジオテキスタイル及び防水シートをそれぞれ浸漬させた。浸漬方法は静置と連続かくはんの 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、

表-6 溶出試験に使用した材料と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 ($\mu\text{g/g}$)				
		1-n-ブチルフェノール	ビスフェノール A	フタル酸ジ-n-エチルヘキシル	フタル酸ジ-n-ブチル	ターシャロキカチルフェノール
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	0.5	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

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-1 に示すようにジオテキスタイルの PP03 と防水シートの SOF で溶出が確認された。PP03 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、振とう、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)

の振とう有りの結果を図-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振とう、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 種類の材料の内、pH4、7、12 においてジオテキスタイルの HS、PP03 からフタル酸ジ-*n*-ブチルの溶出が確認できた。ジオテキスタイルの HS、PP03 からフタル酸ジ-*n*-ブチルの溶出挙動を図-3 に示す。pH4 と 7 の場合、ジオテキスタイルの HS で僅かに検出され、PP03 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、PP03 は時間の経過とともに濃度は減少した。防水シートは、28 日後にわずかに検出された。

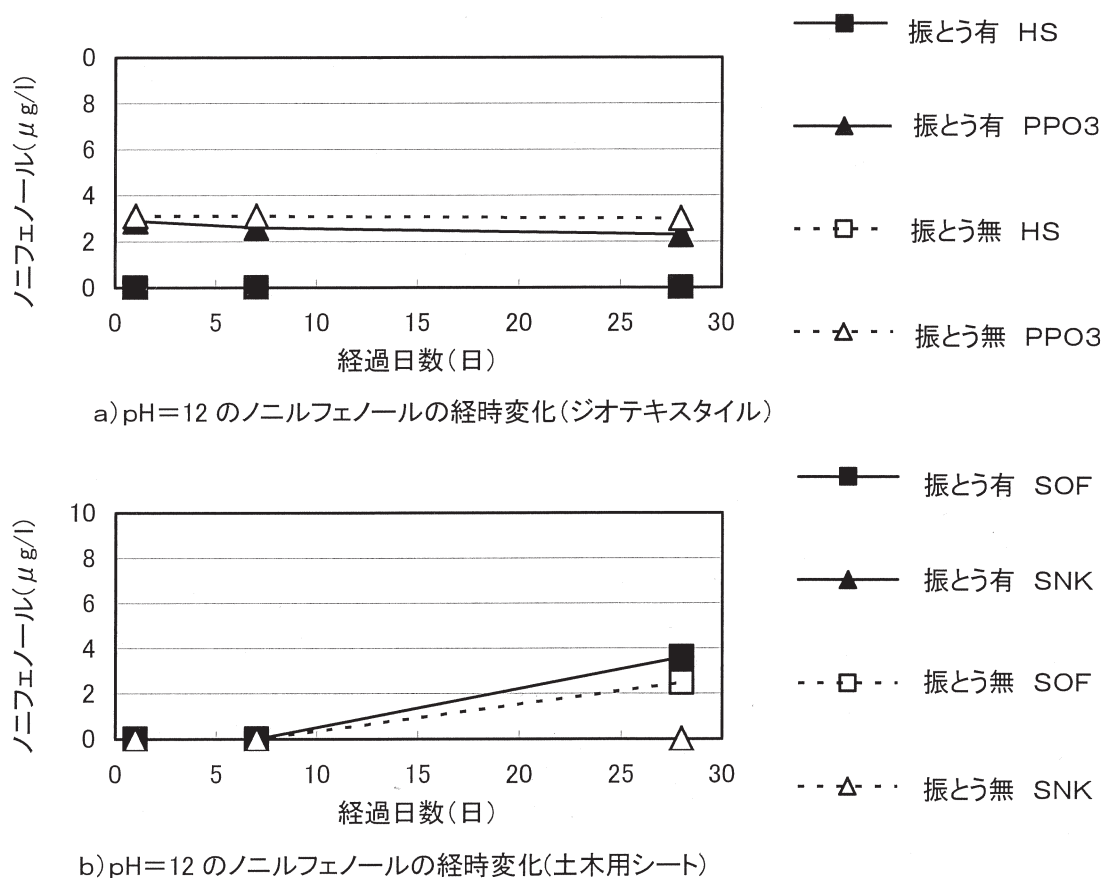
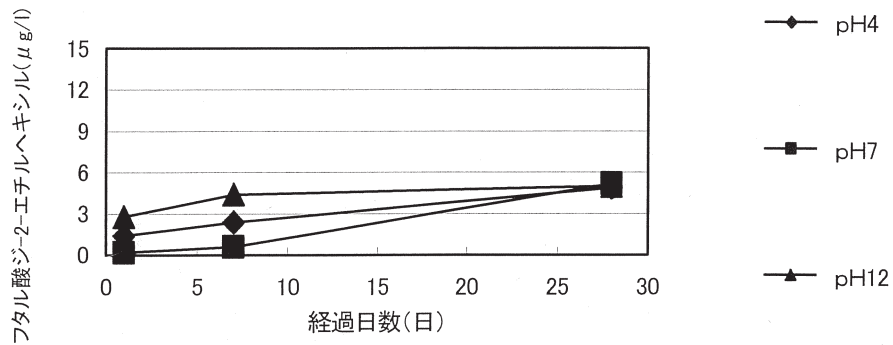
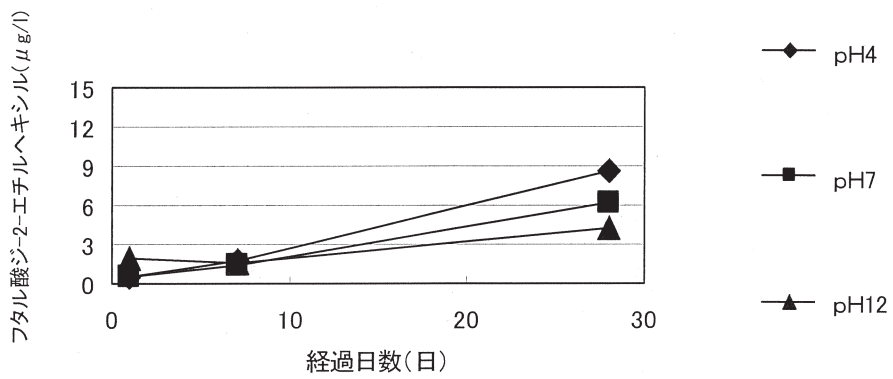


図-1 pH12 におけるノニルフェノールの溶出挙動

SOFのフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの経時変化(振とう)

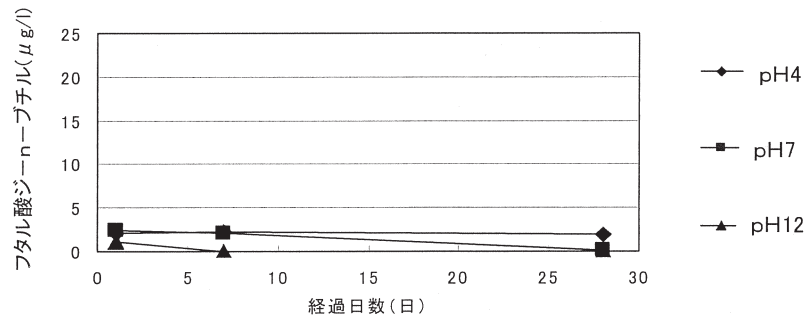


a) SOEのフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの経時変化(振とう有)

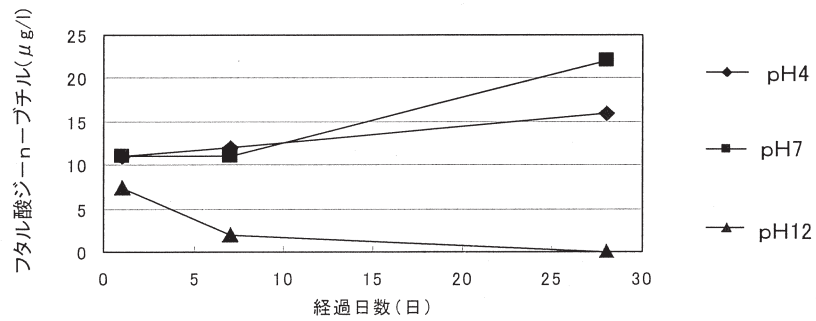


b) SNKのフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの経時変化(振とう有)

図-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



a) HSのフタル酸ジ-n-ブチルの経時間変化(振とう有)



b) PPO3のフタル酸ジ-n-ブチルの経時変化(振とう有)

図-3 ジオテキスタイルのフタル酸ジ-n-ブチルの溶出挙動

フタル酸ジ-n-ブチルの振とう溶出試験の結果を図-4に示す。pHを替えて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。PP03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、PP03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、ごくわずかに溶出した。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。

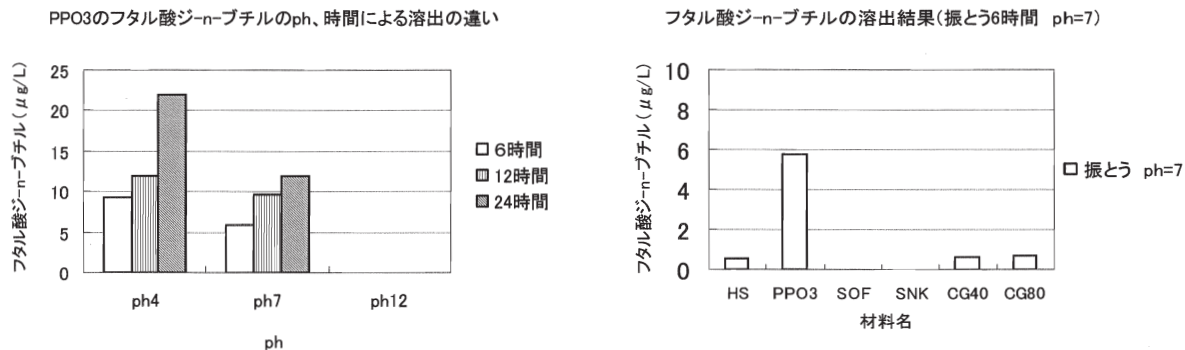


図-4 フタル酸ジ-n-ブチルの振とう溶出実験結果

溶出実験の結果、溶出時の振とうと静置に有意な差は見られなかった。溶出が確認されたのは、ノニルフェノールはPP03、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、PP03 (pH4, 7, 12)である。ノニルフェノールはアルカリのみで (PP03、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。

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-7に示す4種類の土壌をカラムに充填して、表-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 840 μg/g、ビスフェノールA 7.2 μg/g、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル 500,000 μg/g、フタル酸ジ-n-ブチル 11,000 μg/g、t-オクチルフェノール 4 μg/g) の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はいずれの土壌を通過した流出液もpH6程度になった。

5.1 砂質土

砂質土(桐生砂)の吸着特性を100mlごとに分取した時の環境ホルモンの濃度変化を図-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量では、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は高いといえる。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。

表-7 吸着実験に用いた土壌の基本性状

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	214	383	
	MgO	mg/100g	4	82	50	
	K ₂ O	mg/100g	14	21	78	
	Na ₂ O	mg/100g	17	13	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 壤質砂土	LiC 軽埴土	LS 壤質砂土	SL 砂壤土	
透水係数	cm/sec	5.2×10 ⁻²	5.7×10 ⁻⁵	9.5×10 ⁻⁷	7.8×10 ⁻⁶	

備考 me/100g = cmol/kg mg/100g = 10mg/kg cm/sec = 10⁻²m/s

5.2 粘性土

粘性土(荒木田土)の透水速度は極端に遅くなった。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、添加総量に対して僅かに(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pH7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、透水速度が遅くなったため環境ホルモンの吸着が多くな

ったと考えられる。

5.3 関東ローム

関東ロームの吸着特性を100mlごとに分取した時の環境ホルモンの濃度変化として図-9に示す。平均透水速度は0.036cm/sであった。

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った。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

性は高い。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 による差は少ないが、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。

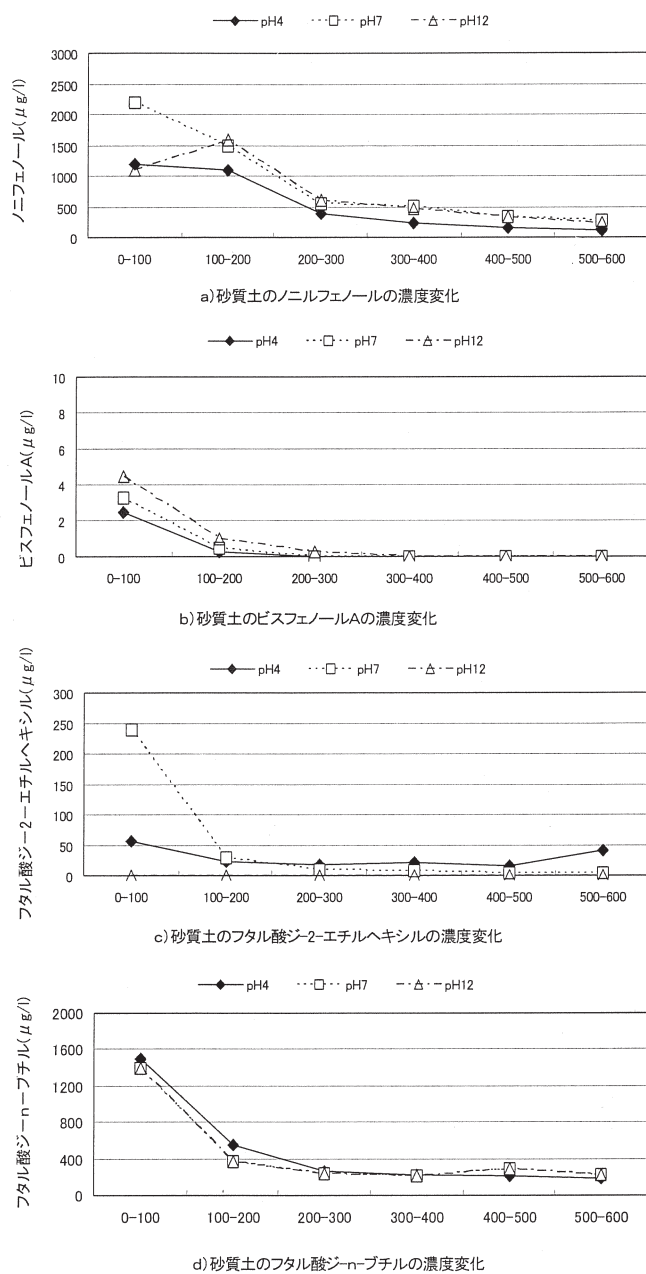


図-5 砂質土（桐生砂）の吸着特性（濃度変化）

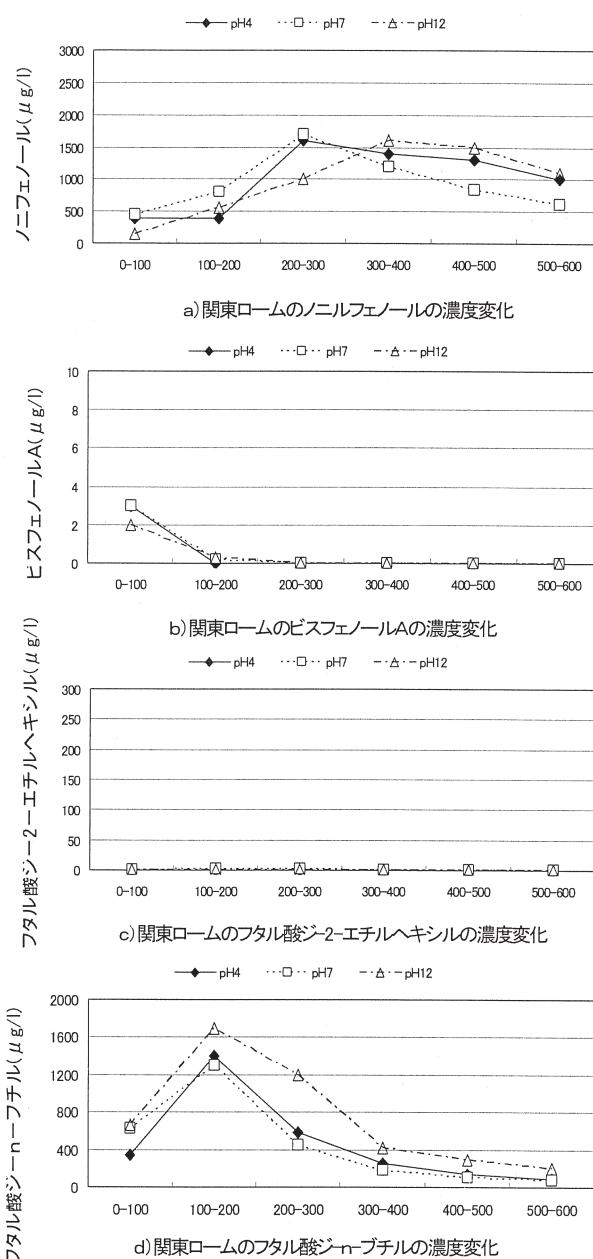


図-6 関東ロームの吸着特性（濃度変化）

5. 4 黒ボク土

黒ボク土の吸着特性を 100 ml ごとに分取した時の環境ホルモンの濃度変化を図-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 pH 4, 7 では初期 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 でも僅かの流出 (0.16~6.9 μg) であった。フタル酸ジ-n-ブチルは pH 12 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は多かった。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。

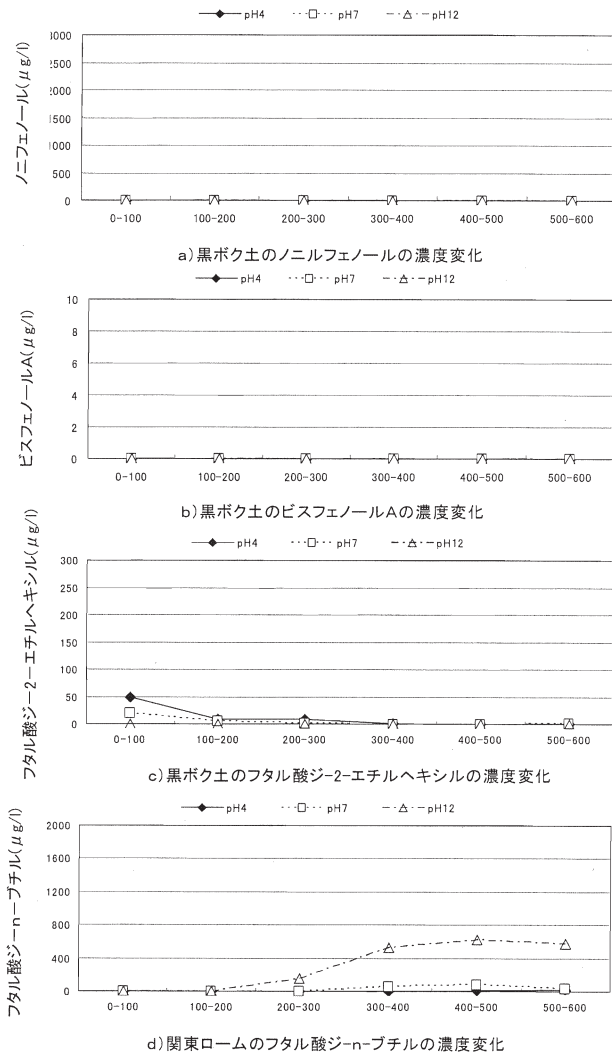


図-7 黒ボク土の吸着特性 (濃度変化)

全体的には環境ホルモンの流出量は少なく、ほとんどが土壤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。

土壤による環境ホルモンの吸着実験の結果より求めた各土壤の環境ホルモンの吸着率を表-8 に示す。フェノール類は、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、いずれの土壤にもほぼ全量が吸着した。土壤によって、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。

表-7 土壤の環境ホルモン吸着率

土壤	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

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10 μ g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て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。

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っても、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、これら桐生土、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。

7. まとめ

(1) 地盤材料(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)に含まれる可能性のある環境ホルモン物質を分析するために抽出/分析方法について検討を行い、収集した地盤材料25試料を分析した。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。

(2) 溶出実験により環境ホルモンの溶出が確認されたのは以下の通りである。

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試料から、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは、pH4, 7, 12で防水シート2試料から、フタル酸ジ-*n*-ブチルは、pH4, 7, 12でジオテキスタイル2試料から溶出した。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。

(3) 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、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。

(4) 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ひとたび吸着すると容易に脱離しないことが明らかとなった。

8. 地盤材料の安全性に関する考え方

有機高分子系の地盤材料の地盤環境に対する安全性については、以下のようにその安全性を検証・確認は、図-8 に示す地盤材料の環境ホルモンに関する安全性確認のフローに従って行う。

(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)」(平成10年10月、環境庁水質保全局水質管理課)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 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。

参考文献

- 1) 建設発生土利用のための開発工法の概要; 建設省、平成7年3月
- 2) 発生土利用促進のための改良工法マニュアル; 建設省大臣官房技術調査室監修、(財)土木研究センター、平成9年12月
- 3) 流動化処理土利用技術マニュアル; 建設省土木研究所、平成9年12月
- 4) 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); 環境庁水質保全局水質管理課、平成10年10月

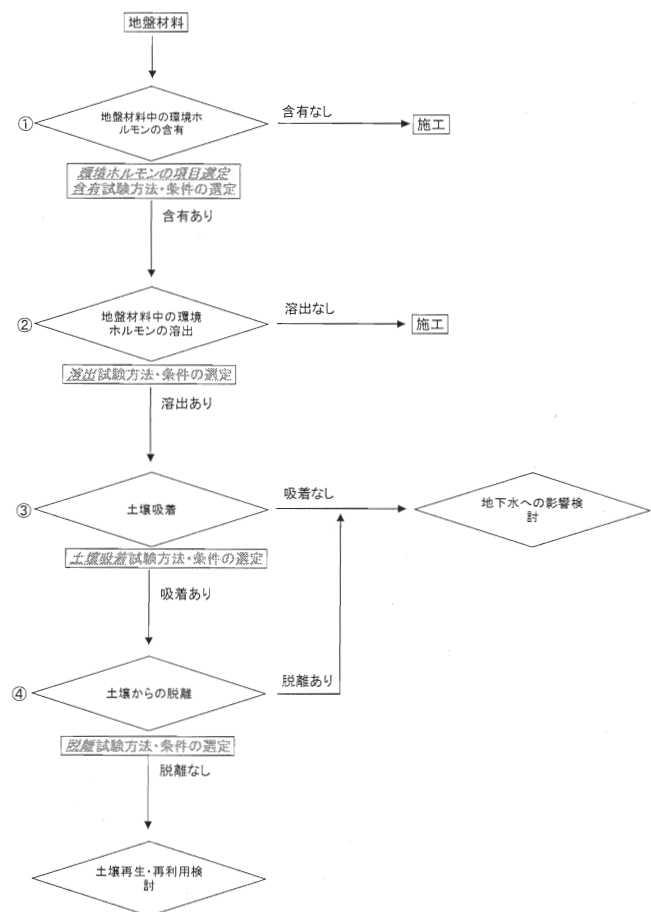


図-8 地盤材料の環境ホルモンに関する安全性確認のフロー