

## 8.6 自然的原因による重金属汚染の対策技術の開発（2）

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 18～平 22

担当チーム：寒地基礎技術研究グループ  
（防災地質）

研究担当者：伊東佳彦、阿南修司、岡崎健治、  
田本修一

### 【要旨】

本研究では、自然的原因による重金属を対象に合理的な重金属の評価・対策法の技術開発を目的として、汚染リスクの高い地質環境の調査法の提案、汚染リスクの簡易判定手法の開発、および自然的原因による重金属を含む岩石ズリの対策・処理方法の構築などの調査研究を、平成 18～22 年度の 5 カ年にわたり行った。平成 22 年度は平成 18～21 年度の成果をとりまとめるとともに、汚染リスクの簡易判定手法開発の一環として、合理的な対策の設計を行うための溶出源評価について還元的環境下における溶出試験を行った。

キーワード：掘削ずり、重金属、溶出源評価、還元的環境

### 1. はじめに

平成 22 年 4 月に土壤汚染対策法の一部を改正する法律が施行された。従来法では対象外とされていた「自然的原因により有害物質が含まれる土壤」について、改正法では対象になるとされている。建設工事において遭遇する重金属は、平成 22 年 3 月に公開された「建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壤への対応マニュアル(暫定版)」<sup>1)</sup>に準拠して評価・対策が実施されてきた。平成 22 年 4 月からの改正法の施行とともに自然的原因による重金属汚染の合理的な評価・対策法が開発がますます求められている。

### 2. 年次計画

本研究の年次計画を表-2.1 に示す。平成 18～22 年度の 5 カ年にわたり、汚染リスクの高い地質環境の調査法の提案、汚染リスクの簡易判定手法の開発、及び対策・処理方法の提案の 3 つの項目について研究を実施した。各項目の研究内容とその成果について、次より述べる。

### 3. 汚染リスクの高い地質環境の調査法の提案

汚染リスクの高い地質環境の調査法の提案では、北海道内における汚染リスクの分布状況を詳細に把握し建設工事実施の際の基礎資料とするため、北海道における重金属 GIS マップの作成を行った。

#### 3.1 北海道における重金属 GIS マップの作成

##### 3.1.1 マップの作成方法

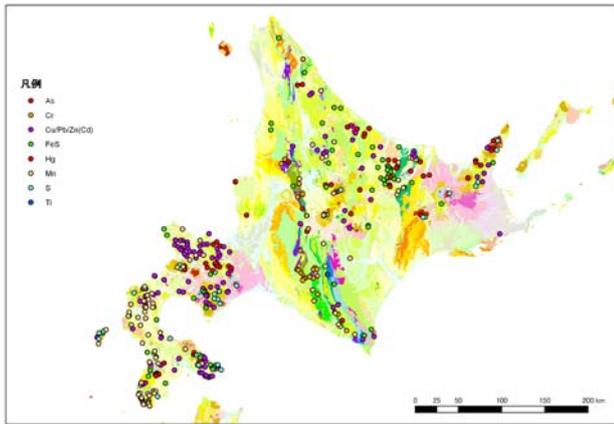
マップは、つくば中央研究所が平成 16 年度に構築したデータベースを基礎に既存資料<sup>2), 3), 4), 5)</sup>のデータを加え、GIS ソフトウェア上で(独)産業技術総合研究所発刊の 1/20 万のシームレス地質図（許諾番号：第 63500-A-20060601-001 号）と重ね合わせて、とりまとめた。

##### 3.1.2 マップの概要と重金属含有地質

北海道における重金属 GIS マップを図-3.1.1 に示す。つくば中央研究所が作成したデータベースの 149 箇所  
に 518 箇所を追加し、合計 667 箇所となっている。

表-2.1 年次計画

	18 年度	19 年度	20 年度	21 年度	22 年度
汚染リスクの高い地質環境の調査法の提案	○	○			
汚染リスクの簡易判定手法の開発	○	○	○	○	○
対策・処理方法の提案	○	○	○	○	○
とりまとめ					○



許諾番号：第 63500 - A - 20060601 - 001 号

図-3.1.1 北海道における重金属 GIS マップ

鉱床と母岩の地質との対応を見るため母岩の地質と鉱床タイプと対比した。地質区分名と記号を表-3.1.1 に示す。区分方法は、(独)産業技術総合研究所提案の全国統一凡例<sup>6)</sup>を用いた。鉱床区分毎に該当した地質区分の割合の例を図-3.1.2 に示す。北海道で特に問題となっているヒ素は、新第三紀及び第四紀の火山岩類で 76% を占めていた。

表-3.1.1 地質区分と記号

記号	大区名
Qs	第四紀堆積岩類
Ns	新第三紀堆積岩類
Ps	古第三紀堆積岩類
Ms	中生代以前の堆積岩類
Qv	第四紀火山岩類
Nv	新第三紀火山岩類
Pv	古第三紀火山岩類
Mv	中生代以前の火山岩類
as	付加体堆積岩類
am	付加体苦鉄質
pl	深成岩類
me	変成岩類

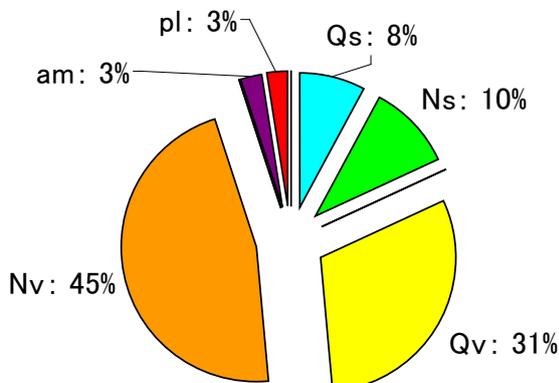


図-3.1.2 鉱床区分 (ヒ素)

#### 4. 汚染リスクの簡易判定手法の開発

汚染リスクの簡易判定手法の開発では、試料の最大粒径や粒径分布等が重金属の溶出量に与える影響を検討するため最大粒径を変えた溶出試験、酸性化する試料の溶出試験を行い、長期汚染リスクを考慮した重金属溶出量評価フローの検討を行った。また、ボーリングコア観察における目視判定による汚染リスクの簡易判定手法の検討、及び盛土内環境を再現する還元環境溶出試験の検討を行った。

#### 4. 1 粒径分布に応じた重金属溶出量評価法の検討

##### 4.1.1 検討方法

##### (1) 試料

分析試料の最大粒径や粒径分布等が重金属の溶出量に与える影響を確認するため、同一試料を対象に粒度試験、および最大粒径を変えた溶出試験を実施した。また、鉱物組成や重金属含有量との関係を検討するため偏光顕微鏡観察および含有量試験を実施した。試験に供したのは、北海道内におけるトンネル及び切土現場で発生した新鮮な岩石 10 試料である。試料の概要を表-4.1.1 に示す。7 試料が火山岩・火砕岩類で、3 試料は堆積岩類である。粒径調整には 2mm、10mm、37.5mm ふるいをを用い、各ふるい通過分を試験に供した。含有量試験は日本工業規格に準じて T-S、昭和 46 年環境庁告示第 59 号の底質調査方法に準じて As、Pb、Se、Cd、T-Hg、T-Cr 及び Fe の分析を行った。

表-4.1.1 粒径分布に応じた重金属溶出量評価に用いた試料

記号	岩種	備考
LT1	火山礫凝灰岩①	灰白色の基質に径 1cm 以下の変質した角礫が散在。岩片の多くは灰白色だが一部褐色、黒色を呈する。
LT2	火山礫凝灰岩②	暗灰色に強変質しており、灰白色の微細鉱物（明礬石等）と微細な黄鉄鉱を多量に生ずる。
LT3	火山礫凝灰岩③	帯緑灰色、灰白色、褐色などに変質した大小の火山岩片を含む。基質は褐色。
AT	酸性凝灰岩	帯緑灰色の片状細粒緻密岩
HA	角閃石安山岩	変質した斑状の安山岩。斜長石や輝石の粗粒斑晶を多数含むが、暗灰色～黄褐色に変質している。
WT	熔結凝灰岩	径 8cm 以下の変質した火山岩角礫を多数含む。基質は暗灰色を呈し、微細な黄鉄鉱を多数含む。
DR	粗粒玄武岩	帯緑灰色に変質。発泡痕が散在するが、緑泥石が充填
MS	泥岩	黒色緻密で弱い層理が認められる。
SL	粘板岩	黒色泥質で片理が発達。微小褶曲顕著。
WS	中粒砂岩	暗灰色ワック質で、変形作用を受けている。灰白色の鉱物脈がネットワーク状に発達。

(2) 分析方法

溶出環境による岩石からの重金属溶出特性を把握するため、表-4.1.2 に示す各条件の溶出試験を行った。46号試験は、試料粒径以外について平成3年環境庁告示第46号の付表に準じた。長期溶出試験は、平成13年4月23日付け国官技第18号通達による「セメント及びセメント系固化材を使用した改良土の六価クロム溶出試験実施要領(案)」に準じた。異なる項目について以下に述べる。固液比1:10の割合で純水10リットルに試料を水中に没するよう水浸させ、密封後、20℃恒温槽にて静置した。採水の際には軽く攪拌して200ml採水し、0.45μmメンブランフィルターで濾過し検液とした。採水は1、7、28、56、100及び200日経過時の6回実施した。検液の分析は日本工業規格に準じて溶出液のpH及び電気伝導度(EC)を測定し、溶出液中のAs、Pb、Se、Cd、T-Hg、Cr<sup>6+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SiO<sub>2</sub>及びFeを分析した。

表-4.1.2 粒度分布に関する溶出試験の概要

試験方法	溶出条件	試料の最大粒径	試料
46号試験	固液比1:10 6時間振とう	2,9,5,37.5 mm	LT1,LT2,LT3,AT,HA,WT,DR,MS,SL,WS
長期溶出試験	固液比1:10 室内で最大200日静置	2,37.5mm	LT2,HA,WT,DR,MS,SL,WS

4.1.2 検討結果

(1) 最大粒径と溶出量

46号試験において、粒径別のデータが得られた有害物質のうちヒ素(以下、Asという)について、最大粒径と溶出量の関係を図-4.1.1に示す。概ね粒径が大きくなるほど溶出量が減少している傾向が読み取れる。

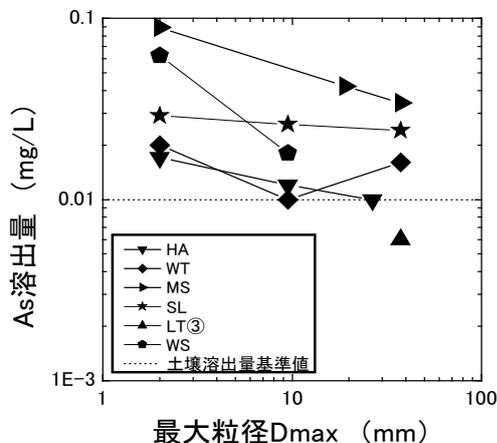


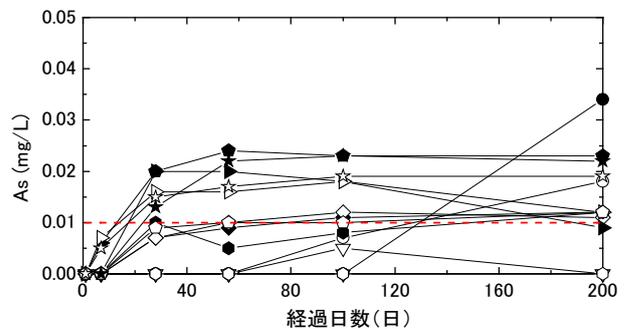
図-4.1.1 最大粒径と溶出量の関係 (As)

(2) 長期溶出特性

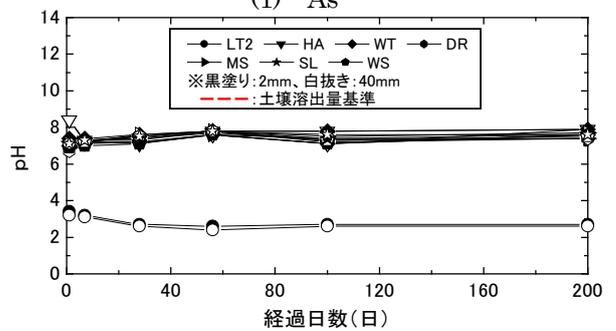
Asの溶出量及びpHの経時変化を図-4.1.2に示す。ここでAsの溶出量について不検出の場合は、便宜上0mg/Lとした。有害物質の長期溶出特性はAsでは以下の溶出傾向が認められた。

- ① 漸増し、ほぼ一定値となる (WT, SL)
- ② 当初、増加しその後漸減する (MS, WS)
- ③ 当初、ほとんど溶出しないが、一定期間後溶出量が増加する (LT2, DR)
- ④ 一度溶出したが、概ね溶出しない (HA)

堆積岩類 (SL,MS,WS) では経過日数60~80日で概ね平衡に達し、最大溶出量となっており、長期溶出試験を行う場合の参考となると思われる。また、試験期間中ほとんどの試料でpH6.7~7.9の中性~弱アルカリ性を示し、LT2のみpH2.4~3.4と酸性を示した。



(1) As



(2) pH

図-4.1.2 As溶出量およびpHの経時変化

(3) 粒径分布に応じた重金属溶出量評価法

46号試験と長期溶出試験のAs溶出量を図-4.1.3に示す。ここで、長期溶出試験におけるAs溶出量は、200日間で検出された溶出量の最大値をプロットしている。また、46号試験において、最大粒径2mmのものを公定法、最大粒径37.5mmのものを四捨五入して40mm溶出試験法と呼称する。

これらの試験のうち、実際の施工現場をより近似しているのは長期溶出試験であり、公定法および

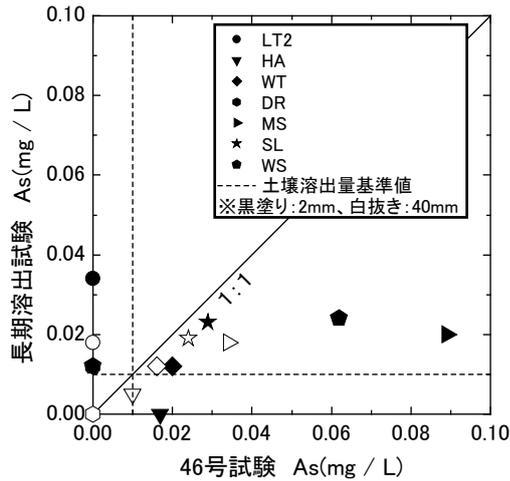


図-4.1.3 46号試験のAs溶出量と長期溶出試験のAs溶出量の関係

40mm 溶出試験法はそれを短時間あるいは試験室内で評価するための簡易法と位置づけられる。すなわち公定法あるいは40mm 溶出試験法は、長期溶出試験値より試料を高濃度(安全側)で評価(図-4.1.3 中では1:1の線の右下側)することが望ましい。また、1:1の線から右下に離れるほど安全側過ぎる(=不経済すぎる)評価を行うことになるため、極力1:1の線の右下近傍で評価されるのが望ましい。

このような観点で両試験を比較すると、公定法(図中黒塗り)はLT2およびDRを除き、40mm 溶出試験法(図中白抜き)ではLT2を除き、長期溶出試験値に比べ溶出量は大きく出ており(1:1線の右下側)、長期溶出結果を安全側に評価している。また、40mm 溶出試験法のほうが公定法の方より1:1の線から相対的に近く、経済的である。以上のことから40mm 溶出試験法はかなり実用性が高いと考えられる。ただし、前述のとおり40mm 溶出試験法でも、LT2を安全側に評価できていない。同試料は図-4.1.2に見るとおり、pHが2.4~3.4とかなり酸性側に变化しており、同試料のようにpHが酸性側に移行する試料については別途評価法を検討する必要がある。

以上の結果を受け、岩石ズリ中の重金属をより合理的に評価する方法として、40mm 溶出試験法(素案)を提案した。試験法の概要を表-4.1.3に示す。表中には比較のため、公定法の概要も併記した。この試験方法は溶出容器、試料粒径及び試料重量以外は公定法に準じており、かつ室内で比較的容易に試験が実施できる。なお、実際の岩石ズリの大きさからは最大粒径をさらに大きくすることも考えられるが、経済的かつ実用的な室内試験という観点からは実施が困難となる。

表-4.1.3 40mm 溶出試験法素案の概要

試験法	環境省告示第46号試験(公定法)	40mm溶出試験(素案)
試験の種類	バッチ	
溶出容器	1Lポリエチレン容器	5Lポリエチレン容器
試料粒径	< 2mm	< 37.5mm
試料重量	50g	500g
溶媒	塩酸によりpH5.8-6.3に調整された純水	
固液比	10:1	
溶出操作	水平振動(200回/分、振幅:4-5cm)	
溶出時間	6時間	
濾過法	3,000回転/分による20分間の遠心分離後、0.45μmメンブランフィルターによる濾過	

## 4.2 酸性化する試料の重金属溶出量評価法の検討

### 4.2.1 検討方法

#### (1) 試料

溶出試験において溶出水のpHが酸性になる試料を選定する目的で、予備試験を行った。試料の選定条件としては、地盤工学会基準JGS 0211-2000「土懸濁液のpH試験方法」に示される溶媒に蒸留水を用いたpH試験で酸性を示し、かつ同試験方法に参考で示されている30%過酸化水素水によるpH試験で概ねpHが3以下を示すもの、また試料が均質で酸性の変質及び珪化変質を被ったものとした。予備試験の条件に該当し、試験に供した試料の概要を表-4.2.1に、含有量試験結果を表-4.2.2に示す。試験に供した試料は、北海道内に分布する火山岩及び火砕岩でいずれも露頭より採取した4試料である。試料の粒径調整は、2mm、37.5mmふるいを用い、各ふるい通過分を試験に供した。

表-4.2.1 酸性化する試料の概要

記号	変質、岩種等	備考	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
AN1	酸性変質(白色粘土化)、安山岩溶岩	露岩部の岩相は均質、硫化鉄物含む。比較的硬質。	2.9	2
AN2	中性変質(青灰色粘土化)、安山岩溶岩	露岩部の岩相は均質、硫化鉄物含む。軟質でスメクタイトを含むものと考えられる。	4.1	2.6
TB1	酸性変質(白色粘土化)、安山岩質凝灰角礫岩	露岩部の岩相は均質、硫化鉄物含む。比較的硬質。	2.8	2
TB2	酸性変質(白色粘土化)安山岩質凝灰角礫岩	露岩部の岩相は比較的均質、硫化鉄物含む。	4.2	2

表-4.2.2 酸性化する試料の重金属等の含有量

項目	単位	基準値	AN1	AN2	TB1	TB2
カドミウム	mg/kg	150	0.14	0.38	0.07	0.25
鉛	mg/kg	150	28.9	11.0	6.8	11.0
ヒ素	mg/kg	150	13.1	60.1	8.4	7.3
鉄	%		3.45	13.0	3.25	3.09
総水銀	mg/kg	15	0.02	3.18	0.10	0.14
総クロム	mg/kg	250	35.2	16.1	53.9	38.3
セレン	mg/kg	150	0.8	<0.1	3.1	0.3
総硫黄	%	0.4 <sup>※2</sup>	2.06	0.352	2.52	0.826
カルシウム <sup>※1</sup>	%		0.08	0.26	0.05	0.12
含水率	%		2.8	4.5	8.1	9.3
強熱減量	%		1.7	9.0	2.6	2.4

※1:カルシウムはCaOとして

※2:酸性水発生の目安として

## (2) 分析方法

表-4.2.3 に示す各条件の溶出試験を行った。表中の46号試験及び長期溶出試験方法は、4.1.1(2)で述べた方法と同様である。

希硫酸溶出試験は、試料粒径及び溶媒以外について、平成3年環境庁告示第46号の付表に準じた。強制酸化試験の試験方法は、試料粒径以外について(社)地盤工学会の「土質試験の方法と解説、第一回改訂版」に準じて溶出操作を行い、反応後の上澄み液を採水し、0.45μmメンブランフィルターで濾過し検液とした。検液の分析は、日本工業規格に準じて溶出液のpH及び電気伝導度(EC)を測定し、溶出液中のAs、Pb、Se、Cd、T-Hg、Cr<sup>6+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na、K、Mg、Cl、Ca、Fe及びアルカリ度を分析した。

表-4.2.3 酸性化する試料に関する溶出試験の概要

試験名称	溶出条件	試料の最大粒径	適用試料
46号試験	固液比 1:10, 6時間振とう	2, 37.5mm	LT2, AN1, AN2, TB1, TB2
希硫酸溶出試験	固液比 1:10, 6時間振とう, 溶媒: pH2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液	2, 37.5mm	LT2, AN1, AN2, TB1, TB2
強制酸化試験	固液比 1:10, 溶媒: 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 溶液	2, 37.5mm	LT2, AN1, AN2, TB1, TB2
長期溶出試験	固液比 1:10, 室内で最大200日間静置	2, 37.5mm	LT2, AN1, AN2, TB1, TB2

## 4.2.2 検討結果

### (1) 溶出試験結果

各溶出試験の結果を図-4.2.1 に示す。なお、同図中には、LT2の結果も示す。

pH は、いずれの試料においても酸性を示す。長期

溶出試験ではAN2以外、日数が経過するほどpHも低下し、概ね46号試験>長期溶出試験最低値>希硫酸溶出試験の傾向があり、長期溶出試験のpHは希硫酸のpHに近似する可能性がある。

ECは、いずれの試料においても増加傾向を示す。長期溶出試験における180日以降の値は、強制酸化試験及び希硫酸溶出試験の値には達していない。

前述のとおりLT2において、公定法及び40mm溶出試験法で検出されなかったAsは、長期溶出試験では基準値を超過して検出された。また、強制酸化試験及び希硫酸溶出試験においても、基準値を超過してAsが検出された。Pbでは、公定法及び40mm溶出試験法で基準値以下であったAN1において、長期溶出試験では180日で基準値を超過し、希硫酸溶出試験でも基準値を超過して検出された。その他の重金属類では、公定法及び40mm溶出試験法において不検出または基準値以下のもので、長期溶出試験で基準値を超過するものはなかった。

### (2) 粒径分布の評価

図-4.2.1より重金属類が検出された試料について、2mm粒径及び40mm粒径を比較すると、TB2のようにPbやCdで各試験値が2mm粒径よりも40mm粒径が高濃度になる例もある。このことから、溶出水が酸性を示す岩石のうち、本試験に用いた酸性の熱水変質や珪化変質を被った火山岩や火砕岩では、岩石に含まれる変質鉱物等の影響が大きく、粒径による溶出濃度の差は無い可能性が考えられる。

### (3) 溶媒の評価

長期溶出試験において基準値を超過したPbが検出されたAN1のヘキサダイアグラムを図-4.2.2に示す。この図より、56日、100日後の長期溶出試験の溶出水の陽イオン・陰イオン濃度は、46号試験および希硫酸溶出試験と調和的であり、強制酸化試験とは異なる。したがって強制酸化試験による溶出は、長期溶出試験の傾向と異なる可能性が高いものと考えられる。

以上のことから、酸性化する試料の重金属溶出量評価には、希硫酸溶出試験による方法が望ましいものと考えられる。

8.6 自然的原因による重金属汚染の  
対策技術の開発（2）

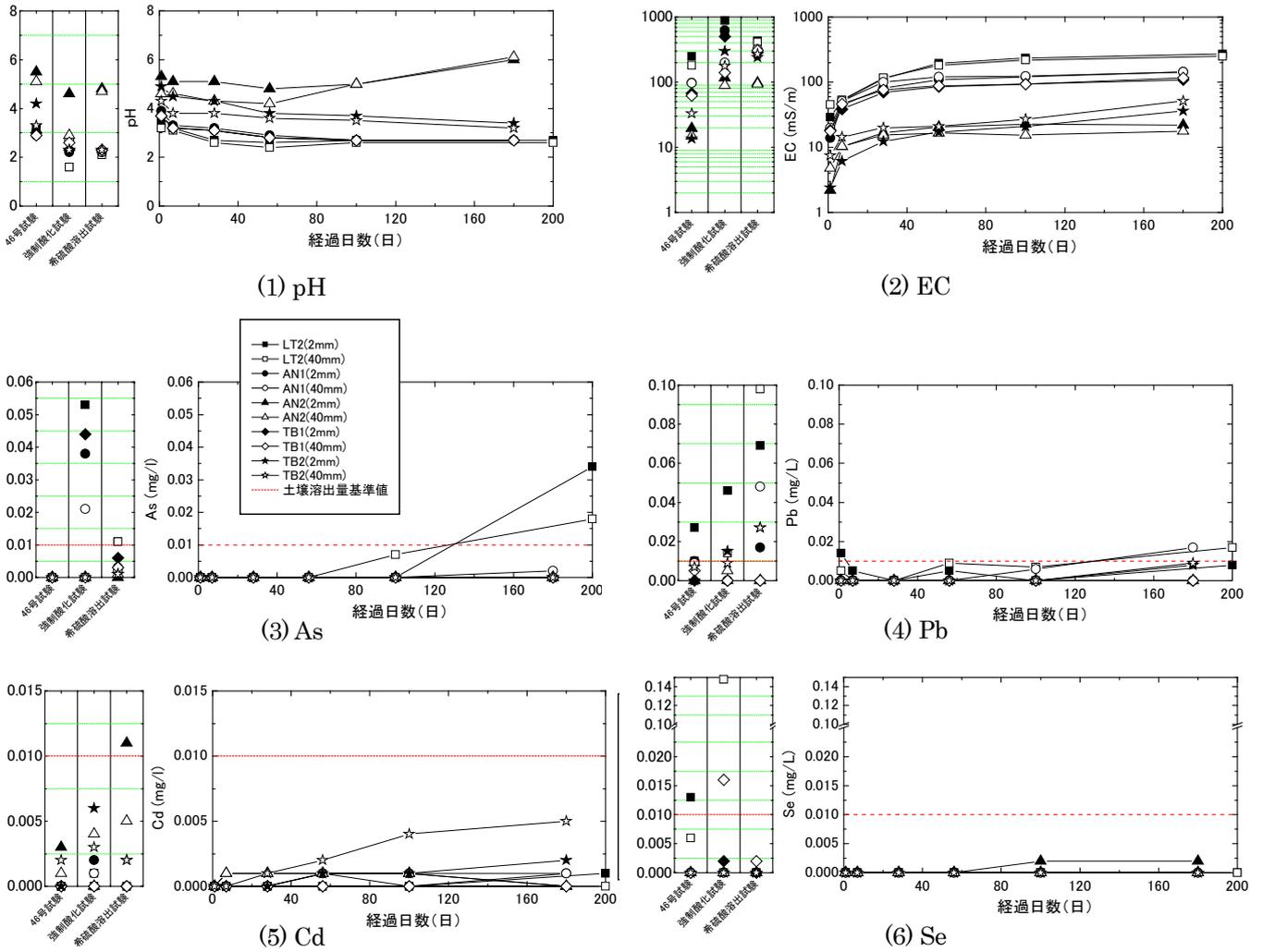


図-4.2.1 各溶出条件における溶出試験結果

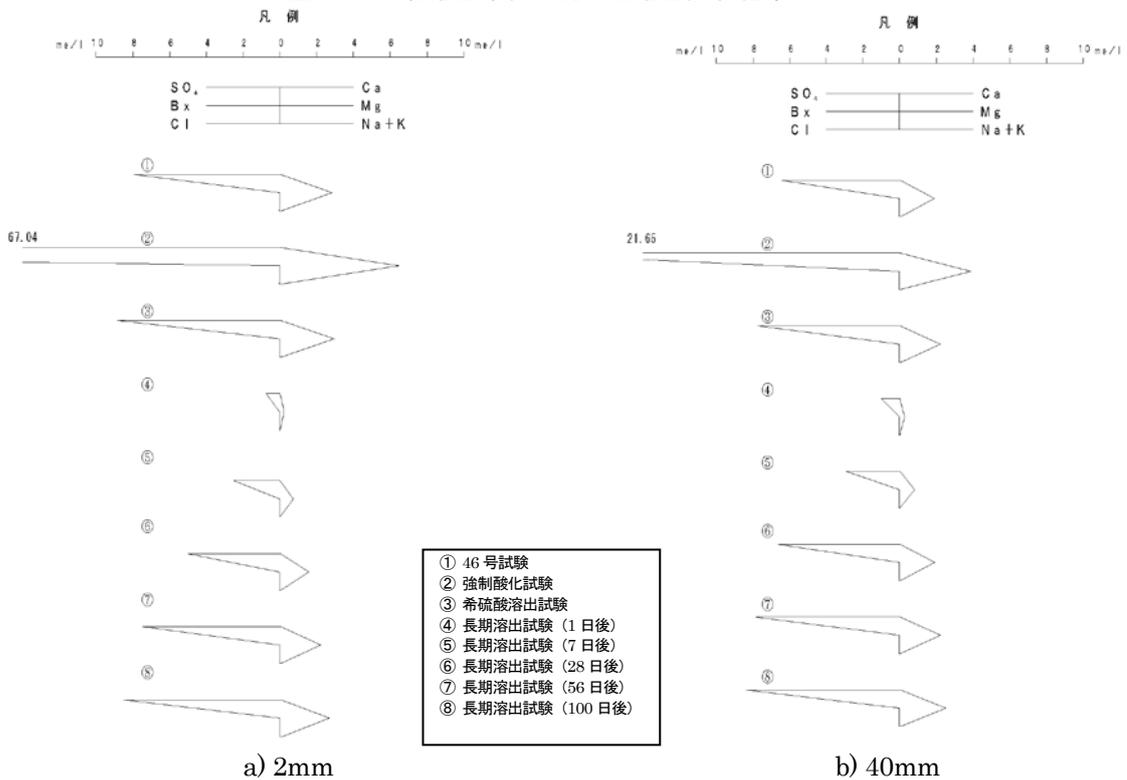


図-4.2.2 AN1のヘキサダイアグラム

### 4.3 長期汚染リスクを考慮した重金属溶出量評価 フロー(素案)の検討

#### 4.3.1 評価フローの概要

溶出水が酸性化する試料の重金属溶出量評価法の検討結果を踏まえ長期汚染リスクを考慮した重金属汚染評価フロー(素案)を構築した。フローを図-4.3.1に示す。試料の選定基準としては、pH試験及び総硫黄含有量試験を実施し、長期汚染リスク試料の判定を行う。総硫黄含有量試験については、近年、携帯型の蛍光X線分析装置など現場で迅速に定量できる手法が開発されていることから、試料の判定は短時間でできる環境にある。フロー図において、長期汚染リスク試料に該当する場合、溶出水の酸性化に伴い、複合して重金属類が溶出する場合や短期リスクも考慮しなければならないため、希硫酸溶出試験の他に46号試験を併せて実施することとした。

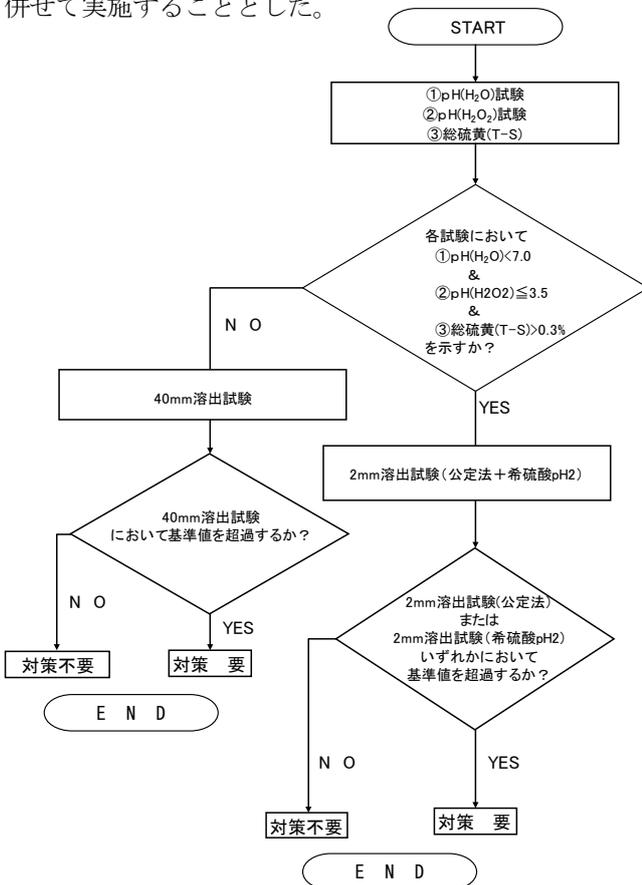


図-4.3.1 長期リスクを考慮した重金属溶出量評価フロー(素案)

#### 4.3.2 評価フローの課題

長期溶出試験値が実際の現場での岩石ズリからの溶出とどの程度対応しているかについて検討を要する。今後、実現場での岩石ズリのpHや溶出特性を検討していく必要がある。

### 4.4 目視判定による汚染リスクの簡易判定手法の 検討

#### 4.4.1 検討方法

本検討では、北海道日本海沿岸における2つのトンネル地山(以下、A地区、B地区)を対象として実施した。いずれの地区においても熱水変質を受けた新第三紀の火山岩類(An:安山岩、Da:石英安山岩、Hy:ハイアロクラスタイト、Lp:火山礫凝灰岩、Tb:凝灰角礫岩)が分布している。

試料分析では、トンネル地質調査時のボーリングコアの観察を行い、熱水変質の状況を区分した。また、その区分に応じた試料について、重金属類(ここではヒ素)の含有量試験(環告19号)と溶出試験(環告18号)を行った。あわせて全岩化学分析としてICP質量分析(Inductively coupled plasma - Mass Spectrometry:以下ICP-MS)により含有量を測定するとともに、計測が簡易で迅速(1試料当たりの計測時間が約2分)な携帯型蛍光X線分析装置(米国Innov-X System社製:以下、P-XRF(Portable X-Ray Fluorescence analysis))を使用して重金属類の含有量を測定した。

以上の結果をもとに相互の関係を整理するとともに、コア観察(肉眼判定)で変質状況を区分してP-XRFを用いて評価する方法が、ヒ素の含有または溶出の傾向を概略的に判断できる方法として活用が可能かどうか検討した。

表-4.4.1 コア観察による変質区分

略号	記載事項
NM (Non-Metavolcanic rock) 非変質火山岩	変質が認められない(または変質が少ない)岩石類。
P (Propylitization) 変朽安山岩化(緑色変質)	全体もしくは一部が緑灰色～淡緑色を示す岩石類。
C (Clay or Argillization) 粘土化	灰白色～淡(緑)灰色を示し、岩石が軟質化しており指圧で容易につぶすことができる岩石類。ここで示す「粘土化」とは、「岩石の形態・組織を保ったまま、造岩鉱物の多くが粘土鉱物に置き換わった状態」を意味している。
SC (Silicification and Clay) 珪化+粘土化	灰白色～淡灰色を示し、全体に脆いが岩片は指圧で容易につぶせない岩石類。また、珪化と粘土化の中間的な様相を示し、ハンマーによる打撃では鈍い音を発する。
S (Silicification) 珪化	灰白色を示し、原岩の組織がほとんど残存しない岩石類。また、ハンマーの打撃では金属音を発する。

#### 4.4.2 検討結果

##### (1) コア観察による変質状況の区分

本調査では、地質調査ボーリングのコア観察を行い、肉眼判定により変質状況を5つに区分した(NM:非

表-4.4.2 変質状況の区分と試験結果

地区	番号	原岩	変質状況 の区分	含有量 (環告19)	溶出量 (環告18)	ICP-MS
				mg/kg	mg/L	
A	1	Hy	C	11	<0.005	32.1
	2	Hy	C	27	<0.005	15.5
	3	Hy	C	13	0.007	16.6
	4	Tb	C	8	0.007	16.8
	5	Tb	S	1	<0.005	9.3
	6	Tb	S	3	0.031	12.6
	7	Hy	C	4	<0.005	5.8
	8	Lp	C	-	<0.005	6.6
	9	Tb	C	-	<0.005	4.8
	10	Lp	SC	-	0.001	21.1
	11	Lp	SC	-	<0.005	4.3
	12	Hy	C	-	0.003	1.5
	13	Hy	C	-	<0.005	34.3
	14	Hy	C	-	<0.005	32.2
	15	Hy	SC	-	<0.005	40.3
	16	Hy	C	-	<0.005	3.7
	17	Hy	C	-	<0.005	10.9
B	18	An	PS	3	<0.005	92.5
	19	Hy	S	6	<0.005	34.4
	20	Lp	PSC	<1	<0.005	0.8
	21	Da	NM	<1	<0.005	0.8
	22	Tb	SC	1	<0.005	3.2
	23	Tb	SC	2	<0.005	>250
	24	Tb	SC	17	0.008	>250



a) 変朽安山岩化（緑色変質）



b) 珪化

写真-4.4.1 コア観察により区分した変質状況

変質火山岩、P：変朽安山岩化（緑色変質）、C：粘土化、SC：珪化+粘土化、S：珪化）。その一覧を表-4.4.1に示す。また、写真-4.4.1には、変朽安山岩化と珪化変質したコアの代表例を示す。なお、熱水変質の状況が重複する場合、例えば「変朽安山岩化+粘土化」であれば「PC」というような記号を付して整理した。

(2) 簡易的な測定によるヒ素の含有量

表-4.4.2に変質状況の区分と試験結果を示す。試験数はA地区17件、B地区7件である。A地区の原岩は、Hy、LpおよびTbであり、B地区ではA地区の原岩にAnとDaが加わる。

図-4.4.1、4.4.2にP-XRFで測定したA、B両地区の試料の含有量を変質状況別、岩種別に示す。変質状況別にはC、SC、S（粘土化～珪化）に区分される試料でヒ素の含有量が高い傾向がみられる。

岩種別には、Tbで他の岩種よりもヒ素の含有量がやや高く測定されている。またAnにみられる鉍脈部では、さらに高い値として測定されており、鉍脈を含む掘削ズリは、より適切な処分が必要といえる。

以上のことから火山岩では、鉍脈部や珪化部は、ヒ素の含有量がより高く検出されるといえる。またP-XRFでは重金属類の濃集の違い（例えば、AnとAn（鉍脈）の違い）を捕らえていることも確認した。

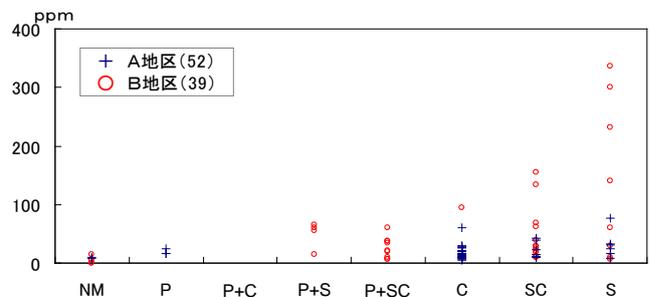


図-4.4.1 変質状況の区分とヒ素含有量（P-XRF）

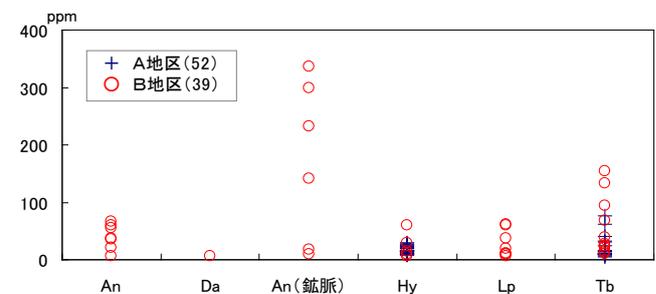


図-4.4.2 岩種別のヒ素含有量（P-XRF）

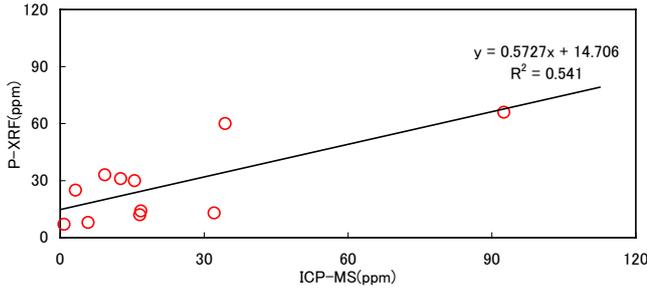


図-4.4.3 同一試料に対するヒ素含有量の関係

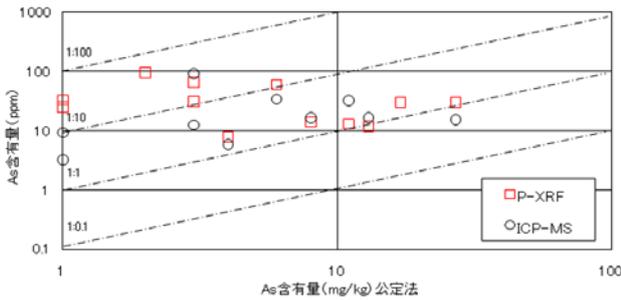


図-4.4.4 P-XRF、ICP-MS、公定法によるヒ素含有量の比較

図-4.4.3 に同一試料について ICP-MS と P-XRF で測定した結果を示す。両者の相関係数は 0.74 ( $R^2=0.54$ ) と比較的高い値を示す。

図-4.4.4 に公定法の含有量試験結果と P-XRF、ICP-MS による含有量との関係を示す。公定法の含有量が 10mg/kg 以上の場合、各測定値は比較的良く対応している。一方、公定法の含有量が 10mg/kg 未満の場合、各測定値は高い値（評価として安全側）で検出される傾向にあり、実際の測定値を評価する範囲では問題ないといえる。

以上のことから P-XRF を使用することで、ヒ素については比較的精度の良いデータを簡易かつ迅速に多数測定できるといえる。ただし、本検討に用いた P-XRF では、測定データを解析的に処理して含有量を算出しているため、検量線法やより高出力な XRF を用いることでより精度の高いデータを得ることができる。

表-4.5.1 含有量試験結果

項目	試料名	溶結凝灰岩 (WT)	火山礫凝灰岩2 (LT2)	角閃石安山岩 (HA)	ワッケ質中粒砂岩 (WS)	凝灰角礫岩 (TB)	安山岩溶岩 (AN1)	安山岩溶岩 (AN2)	泥岩1 (MS1)	泥岩2 (MS2)	粘板岩 (SL)
		mg/kg	3	55.7	8.5	11.9	10.5	12.8	31.5	16.9	9.2
ヒ素	mg/kg	3	55.7	8.5	11.9	10.5	12.8	31.5	16.9	9.2	19.8
鉄	%	1.22	3.33	3.82	1.68	3.93	5	15.9	3.62	3.6	3.86
カルシウム	%	0.353	2.62	3.32	0.641	0.044	0.003	0.124	0.693	1.44	1.83
総硫黄	S%	0.014	2.69	1.25	0.068	1.66	4.43	0.19	0.681	0.293	0.175
含水率	%	0.4	9.8	2.6	0.1	1.7	1.5	0.6	3.6	6.1	0.8
強熱減量	%	0.5	8.3	2.1	0.9	3.5	2.9	9.2	4.3	3.5	2.4
pH(H <sub>2</sub> O)		9.6	2.4	7.8	10	3.1	3	5.5	9.5	11.1	9.4
pH(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )		7.2	1.9	3.5	8.8	1.9	1.8	5	2.9	6.1	8.3

表-4.5.2 水質試験分析方法

分析項目	分析方法
ヒ素 (As)	ICP質量分析法 (JIS K0102 61.4)
鉄 (Fe)	ICP発光分光分析法 (JIS K0102 57.4)
pH	ガラス電極法 (JIS K0102 12.1)
酸化還元電位 (Eh)	白金電極法 (1997版 河川水質試験方法(案) II-6)

## 4. 5 還元環境溶出試験の検討

### 4.5.1 検討方法

本検討では、岩石ずりからの合理的な重金属類溶出源評価法の構築を目的に、北海道内のトンネル建設現場や既存道路沿い露頭で採取された試料を用いて公定法、脱酸素水・還元剤を用いた溶出試験を行い、嫌気性環境下における重金属類の溶出特性、特にヒ素について検討した。

#### (1) 試料

試料は、北海道内の岩石試料 10 試料である。各試料を風乾後、ジョークラッシャーを用いて粉碎し、2mm ふるいを通過したものを溶出試験に供した。底質調査法によるヒ素等の含有量試験結果を表-4.5.1 に示す。

#### (2) 溶出試験

溶出試験は、酸化と還元的环境下で行った。酸化环境下で行った溶出試験は、溶媒に純水を用いて環境省庁告示第 18 号の付表で示される方法を準用した。還元环境下で行った溶出試験は、溶媒に脱気水、および試料と溶媒に重量比 1%の還元剤を添加したものをを用いた。以下に 3 通りの還元环境下の溶出試験方法の詳細を示す。

##### a) 脱気水を用いた溶出試験

この試験は、還元环境下で脱気水を作製し、溶媒に脱気水を用いて溶出試験を行った。窒素ガスを充填した簡易グローブボックス内で純水に 1 時間窒素バブリングを行い、脱気水を作製した。脱気水作製後、固液比が 1:10 となるよう密閉容器内に試料を分取した。溶出作業は、環境省告示第 18 号の付表で示される方法に準じているが、ろ過は窒素ガスを充填したグローブバック内で行った。

##### b) 還元剤添加試料による溶出試験

この試験は、試験用試料に重量比 1%の還元剤粉末を添加したものをを用いて溶出試験を行った。還元剤は、粉状の L-アスコルビン酸ナトリウムを用いた。この還元剤の溶液は、中性を示す。溶媒には純水を用い、還元剤を添加した試料を密閉容器内に固液比 1:10 となるよう分取した。溶出操作及びろ過は、脱気水を用いた溶出試験と同様である。

c) 還元剤溶液による溶出試験

この試験は、溶媒に脱気水を用いて還元剤を溶媒の重量比で1%添加した溶液により溶出試験を行った。溶媒の作製方法及び溶出操作は、脱気水を用いた溶出試験と同様である。

各試験後溶液の水質分析は、表-4.5.2 に示す方法で行った。

4.5.2 検討結果

溶出水の酸化還元電位 Eh と pH との関係を図-4.5.1 に示す。ここで、環境省告示第 18 号の付表で示される溶出試験を純水溶出、脱気水を用いた溶出試験を脱気水溶出、還元剤添加試料による溶出試験を還元剤添加、還元剤溶液による溶出試験を還元剤溶出という。図-4.5.1 より、溶出試験に還元剤を用いることにより還元剤の有する pH 緩衝作用によって酸性側にある溶出水は pH が上昇し、またアルカリ性側にある溶出水は pH が低下する。Eh の変化は、おおむね純水溶出 > 脱気水溶出 > 還元剤添加 ≧ 還元剤溶出の関係を示す。還元剤を用いた試験では、純水溶出と比較して Eh が 0.2V 以上低いため、嫌気性の環境を再現するには有効な方法と考える。環境汚染対策の現場では、計測された Eh に応じて試験方法を採用すべきである。しかし、還元剤添加法は、還元剤の共存や pH 変化の影響もあり、それらの要因を考慮した上で、試験結果を評価することが必要である。

各試験方法と As、Fe の溶出変化率との関係を図-4.5.2 に示す。ここで、溶出変化率とは各試験の溶出量を純水溶出の溶出量で除した値である。また便宜上、定量下限値未満のものは定量下限値とした。

還元剤添加・溶出で As の溶出変化率が大きく増加するものは、Fe の溶出変化率とおおむね対応することがわかる。これは、還元剤によって三価 Fe を二価 Fe に還元して溶解することにより、黄鉄鉱や鉄酸化物などに濃集していた As が Fe と解離して溶出したものとする。LT2 のように純水・脱気水溶出の pH が 2.5 を示し、還元剤添加・溶出でも pH が 3.3~3.7 の強酸性を示すものは、すでに二価 Fe として溶存していること<sup>3)</sup> が考えられるため、As の溶出変化率が少ないと考える。このことから、還元剤を用いた溶出試験の As の溶出特性は、鉄化合物からの解離による溶出形態の試料では、As の溶出量に大きな変化が見られる。すなわち、還元剤を用いた溶出試験は、鉄化合物から As が解離するような溶出特性のものを評価できる試験方法であると考えられる。

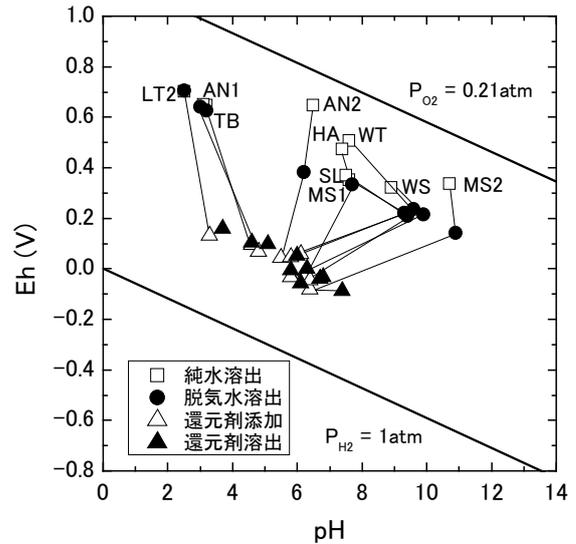
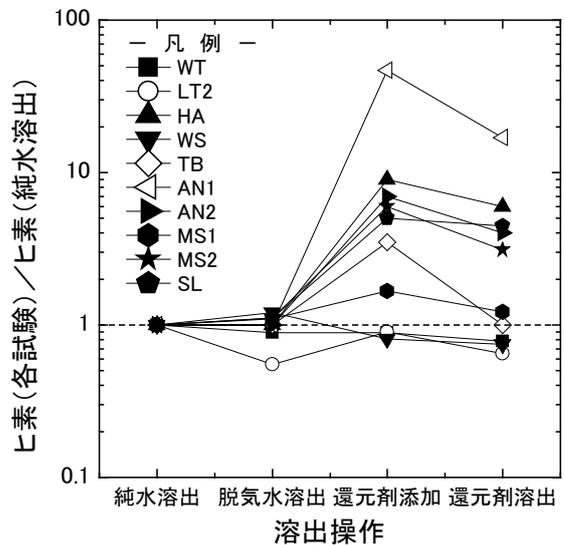
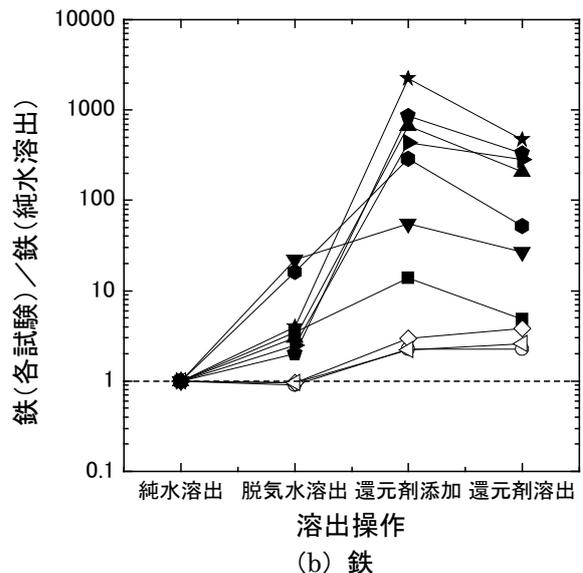


図-4.5.1 溶出水の pH と Eh の関係

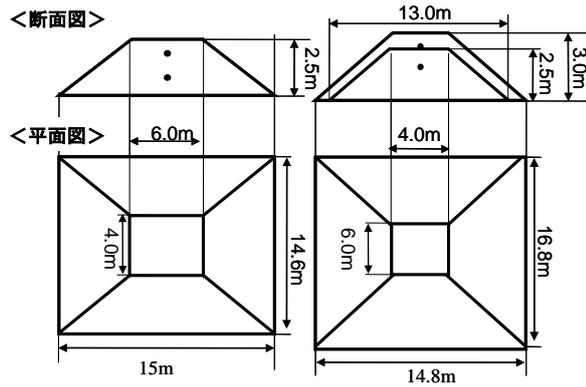


(a) ヒ素



(b) 鉄

図-4.5.2 各試験方法とヒ素、鉄の溶出変化率との関係



a) ケース 1      b) ケース 2・3・4

図-5.1.1 盛土の形状

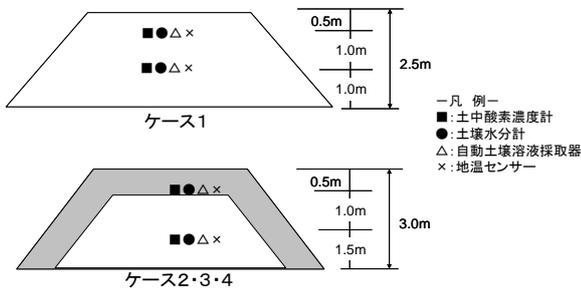


図-5.1.2 計測機器の設置位置

## 5. 対策・処理方法の提案

対策・処理方法の提案では、経済的な対策・処理方法の確立のため、覆土処理工法及び植物浄化工法の検討を行った。

### 5. 1 覆土処理工法の検討

#### 5.1.1 検討方法

##### (1) 現場実験

現地発生土等の覆土によるヒ素の溶出抑制効果を検討するため、北海道開発局旭川開発建設部管内一般国道450号旭川紋別自動車道上川町中越地区において、覆土による重金属汚染対策工法に関する現場実験を行った。実験期間は平成17年12月～19年7月である。実験の盛土形状を図-5.1.1に、計測機器設置位置を図-5.1.2にそれぞれ示す。また、実験ケース一覧を表-5.1.1に、Asを含有する発生土（粘板岩）の蛍光X線分析結果及び溶出試験結果を表-5.1.2に示す。盛土は13～16.8m四方で、高さ2.5～3.0mのものを複数の異なる材料で覆土することによって合計4基築造した。覆土の厚さは0.5mである。盛土内の測定項目は土中水分量（体積含水率）、地温、酸素濃度であり、各計測機器は全ケースに対して盛土天端から0.5m、1.5mの深度で埋設した。実験期間中の盛土内間隙水を分析す

表-5.1.1 実験ケース一覧表

ケース	1	2	3	4
路体材料	掘削ずり(粘板岩)	掘削ずり(粘板岩)	掘削ずり(粘板岩)	掘削ずり(粘板岩)
覆土材料	-	床堀土	購入土	購入土 + 3%ウッドチップ
路体乾燥密度	1.99g/cm <sup>3</sup>	1.99g/cm <sup>3</sup>	1.99g/cm <sup>3</sup>	1.99g/cm <sup>3</sup>
覆土乾燥密度	-	1.19g/cm <sup>3</sup>	1.52g/cm <sup>3</sup>	1.44g/cm <sup>3</sup>
路体透水係数k	3.22×10 <sup>-2</sup> cm/s	3.22×10 <sup>-2</sup> cm/s	3.22×10 <sup>-2</sup> cm/s	3.22×10 <sup>-2</sup> cm/s
覆土透水係数k	-	2.11×10 <sup>-4</sup> cm/s	9.06×10 <sup>-4</sup> cm/s	7.63×10 <sup>-4</sup> cm/s

表-5.1.2 蛍光X線分析結果及び溶出試験結果

試料	掘削ずり (粘板岩)
ヒ素 (mg/kg)	10.5
硫黄 (wt.%)	0.27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt.%)	5.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt.%)	12.1
CaO (wt.%)	1.59
ヒ素溶出量※ (mg/L)	0.011
pH	8.3
※振とう速度: 120rpm	

表-5.1.3 各試料の物理特性

試料名	床堀土	購入土	掘削ずり (粘板岩)
自然含水比 Wn(%)	25.9	26.1	15.4
風乾試料含水比 Wdry(%)	15.0	8.8	-
土粒子の密度 ρ <sub>s</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.649	2.615	2.751
平均粒径 D <sub>50</sub> (mm)	0.0939	0.488	6.64
均等係数 U <sub>c</sub>	164.4	150.4	917.4
細粒分含有率 F <sub>c</sub> (%)	47.4	21.6	14.3
地盤材料の分類	SCs	SCsG	GS-Cs

るため、計測機器と同深度に土壤溶液採取器を全ケースに設置した。また、盛土底部からの浸出水を採水するため、集水容器を設置した。採水したヒ素の分析方法は、水素化物発生プラズマ発光分析法（ICP-AES法）である。なお、盛土底部からのヒ素流出拡散防止のため、底部には二重の遮水シートを敷設した。

##### (2) 室内試験

覆土を施した盛土底部からのヒ素溶出拡散評価のため、現場実験で用いた試料を使いバッチ式吸着試験及び逐次溶出試験を行った。試験に用いた試料の物理特性一覧表を表-5.1.3に示す。

バッチ式吸着試験は、20～25℃の温度条件で粉砕した粘板岩50gに脱イオン水500mLを加え、往復振とう機を用いて約200rpmで6時間、24時間及び14日間の振とうを行った。振とう後、各溶出液の遠心分離を行い、吸着試験用の溶媒とした。各溶媒に床堀土、購入土を固液比1:10となるよう投入し、4時間振とう後、0.45μmメンブレンフィルターによって固液分離を行い、ろ液中のヒ素を分析した。ヒ素分析は水素化物発生ICP-AES法を用いた。吸着前後のヒ素濃度変

化から各試料への吸着量を求めた。

逐次溶出試験は、20～25℃の温度条件で粉碎した粘板岩 15g に脱イオン水 150mL を加え、往復振とう機を用いて約 120rpm で1日間の振とうを行った。振とう後、溶液の pH を測定し、0.45μm メンブレンフィルターによって固液分離した。ろ液に対して化学分析を行うとともに、岩石試料に再び脱イオン水 150mL を加え溶出試験を 10 回繰り返して行った。ろ液中の分析対象とした項目はヒ素である。ヒ素分析は、水素化物発生 ICP-AES 法を用いた。

5.1.2 検討結果

(1) 現場実験

実験結果の例として、各計測機器の観測結果を図-5.1.3 に、水質分析結果を図-5.1.4 にそれぞれ示す。実験結果の詳細は田本ほか<sup>9)</sup>を参照されたい。図-5.1.3 より、盛土内の地温は冬期間でも氷点下とはならず、酸素濃度は無対策のケースと比較して、覆土を施したケースで夏期に減少し冬期に増加する傾向を示した。これは、雨水や融雪水によって盛土内の環境が還元状況と酸化状況の季節変動を繰り返すものと考えられる。図-5.1.4 より、盛土内部の As 溶出量は無対策及び覆土

を施したケースで土壤溶出量基準値を超過し、pH は 10～11 のアルカリ性を示した。この結果、覆土のみによる対策では As の流出拡散を抑制できないため、敷土に吸着層などの重金属移行抑制層を設ける必要があると考えられる。

(2) バッチ式吸着試験

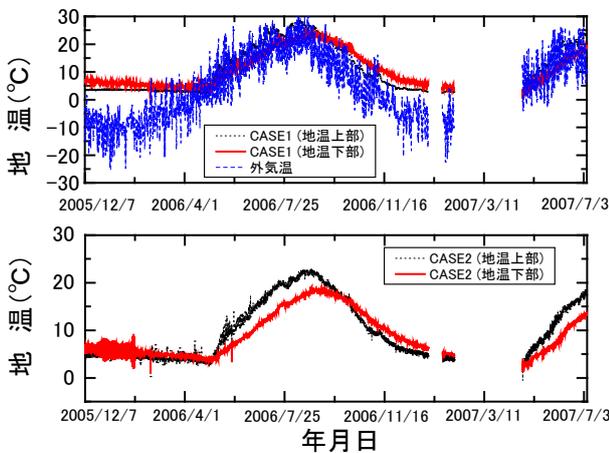
吸着量  $q$  は、土木研究所<sup>8)</sup>に示される(1)式により求めた。また、分配係数  $K_d$  は As の固液相濃度がヘンリー式で表現されるものと仮定し、(2)式により求めた。

$$\text{吸着量 (mg/kg} \cdot \text{dry)} = \frac{(\text{初期濃度 mg/l} - \text{平衡濃度 mg/l}) \times \text{溶液量 l} \times 1000 \text{g/kg}}{\text{試料土量 g} \times \text{試料土乾燥質量比}} \dots (1)$$

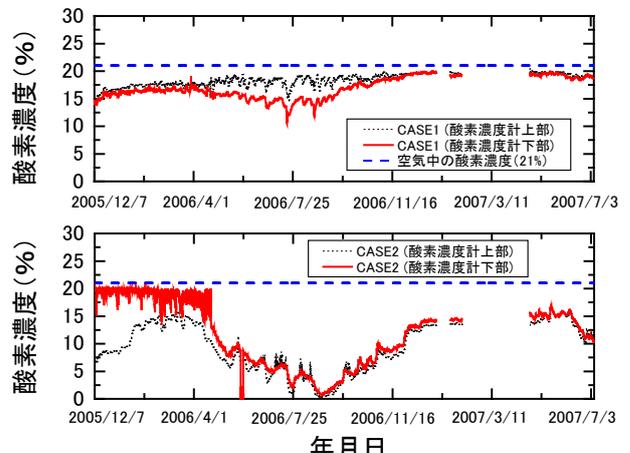
$$\text{吸着量 (mg/kg} \cdot \text{dry)} = \text{分配係数 L/g} \times \text{平衡濃度 mg/L} \dots (2)$$

ここで、試料土乾燥質量比：表-5.1.3 の風乾試料含水比  $W_{dry}$  より求めたものである。

吸着試験結果を表-5.1.4 に示す。試験用溶媒の初期濃度は溶出期間によって異なり、24 時間溶出操作を行

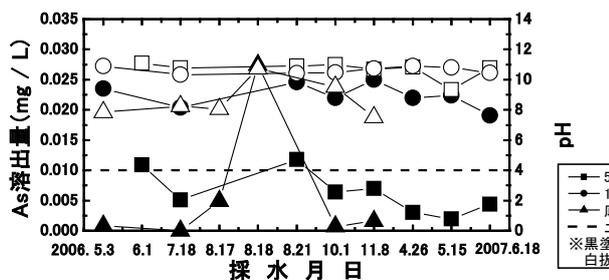


a) 地温

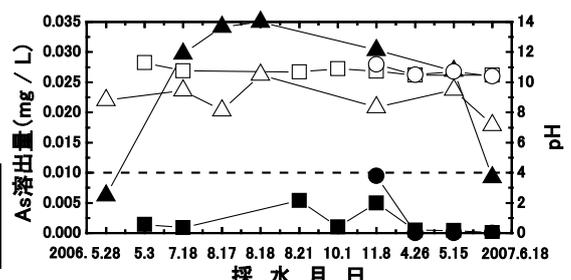


b) 酸素濃度

図-5.1.3 観測機器の計測結果例(ケース1・2)



a) ケース 1



b) ケース 2

図-5.1.4 水質分析結果例(ケース1・2)

表-5.1.4 吸着試験結果

試料名	4時間振とう後	As溶出濃度(mg/L)		試料土乾燥質量比	(C0-Ce)/C0	吸着量q (mg/kg·dry)	Kd 分配係数
	pH	初期濃度 C0	平衡濃度 Ce		吸着率(%)		
床掘土6H	8.7	0.009	0.001	0.885	88.9	0.0904	90
床掘土24H	8.6	0.025	0.001		96.0	0.271	271
床掘土14DAY	8.3	0.005	0.001		80.0	0.0452	45
購入土6H	8.7	0.009	<0.001	0.919	-	-	-
購入土24H	8.5	0.025	0.001		96.0	0.261	261
購入土14DAY	8.2	0.005	<0.001		-	-	-

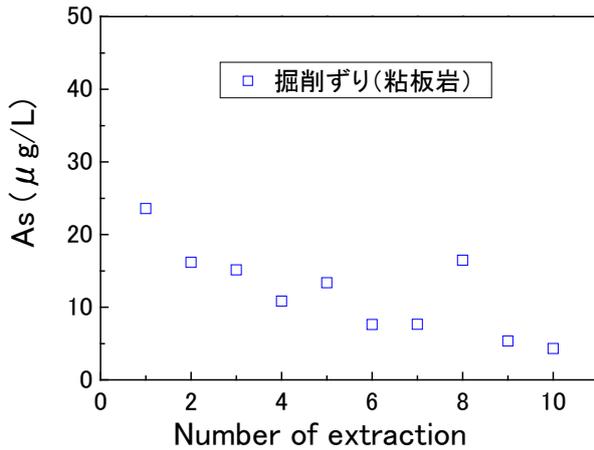


図-5.1.5 溶出回数と As 溶出量の関係

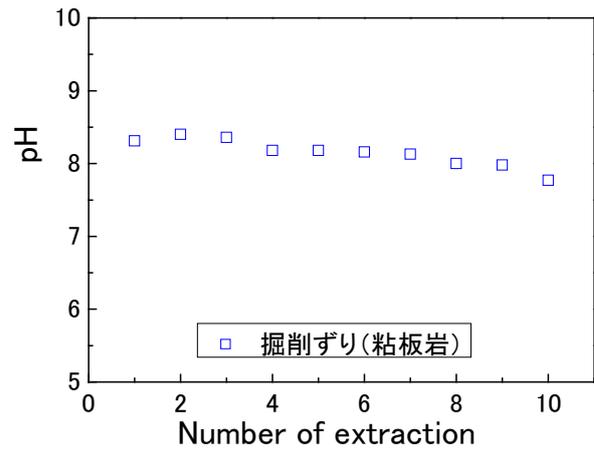


図-5.1.6 溶出回数と pH の関係

表-5.1.5 パラメータ入力値

パラメータ	入力値	
	床掘土	購入土
ずり層	層厚=2.5m θ=0.3	
敷土層	層厚=0.5m ρd=1.16g/cm³ θ=0.2 Kd=271L/g D=0.1m²/y	層厚=0.5m ρd=1.20g/cm³ θ=0.2 Kd=261L/g D=0.1m²/y
	有効降雨量 v=365mm/y	

った As 濃度が最大で 0.025mg/L 示した。これは、水酸化鉄を含む岩石中の粘土鉱物が pH の変化によって吸着と解離の両面の性格を有するため、長期間の溶出操作により吸着剤として作用した可能性が考えられる。

本試験で得られた分配係数 Kd の最大値は床掘土で 271L/g、購入土で 261L/g となった。このことから、覆土材料に使用した床掘土及び購入土は、As の吸着能を有していることが確認された。

### (3) 逐次溶出試験

溶出水中の As 濃度変化を図-5.1.5 に示す。As 濃度は初回の溶出時に最大値を示し、溶出回数とともに徐々に減少する。このことから、実現場においては岩石に接触する水が増加することにより As の溶出量が減少していくものと考えられる。溶出水の pH 変化を図-5.1.6 に示す。溶出回数によって pH の変化は大きな挙動を示さず、pH7.7~8.4 の弱アルカリ性を示した。

### (4) As の溶出・拡散評価

これまでの実験結果を踏まえ、ずりからの As 溶出と覆土材料を敷土として用いた場合の As 吸着を考慮し、敷土外部への As 漏洩量を評価した。漏洩量の評価に際しては、1 次元移流拡散方程式のステップ入力に対する解析解における下記の近似式<sup>9)</sup>に逐次溶出試

験結果を踏まえたずりからの As 溶出濃度を与えて解析した。

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x - \left( \frac{v}{R_f} \right) \cdot t}{2\sqrt{(D/R_f) \cdot t}} \right\} \dots (3)$$

$$R_f = 1 + \frac{\rho_d}{\theta} K_d \dots (4)$$

ここで、C は敷土下部からの漏洩濃度、C0 はずりからの As 溶出濃度、x は距離、v は浸透速度、Rf は遅延係数、D は分散係数、t は時間、pd は乾燥密度、θ は体積含水率である。

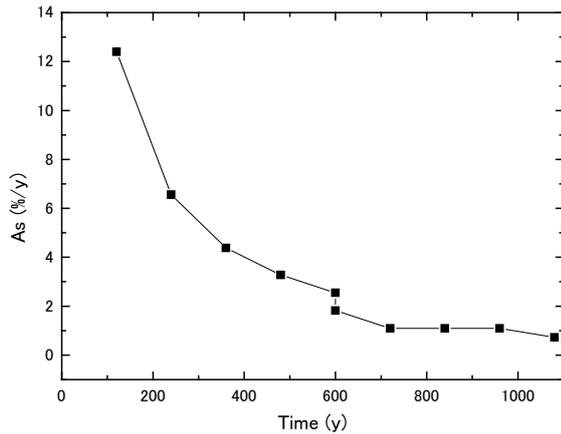
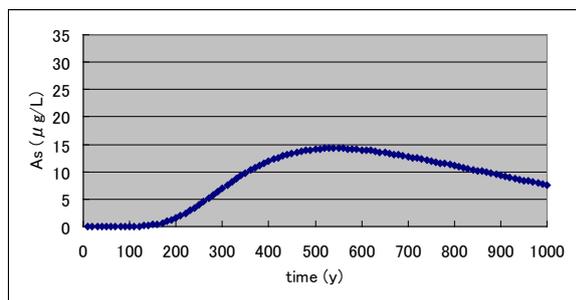
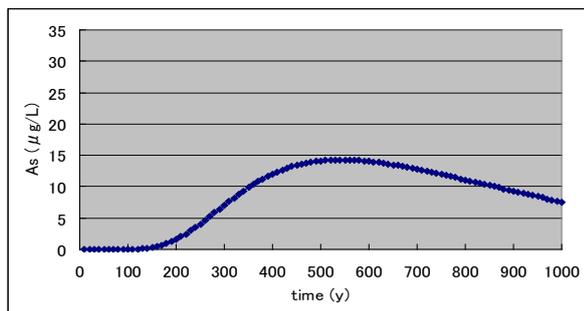


図-5.1.7 経年変化とヒ素浸透率の関係



(1) 床掘土

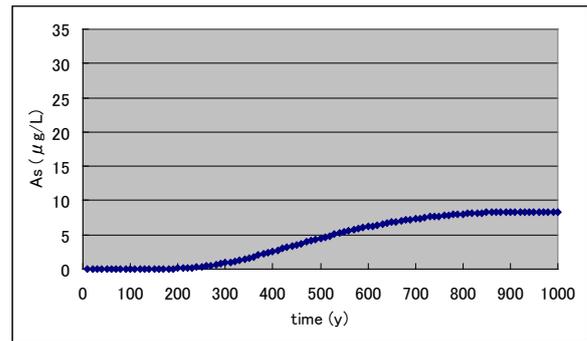


(2) 購入土

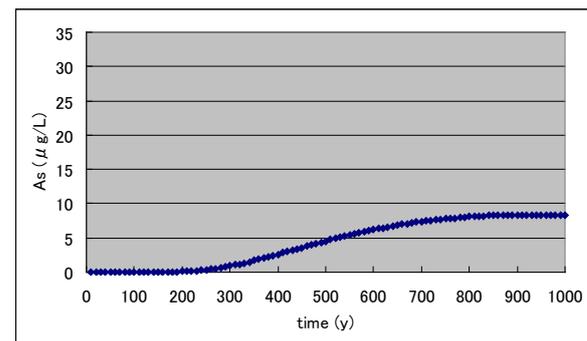
図-5.1.8 解析結果（敷土厚：0.5m）

表-5.1.5 に示す入力値（ずり厚 2.5m、敷土厚 0.5m）を用い、逐次溶出試験結果から実際の降雨浸透量を考慮し図-5.1.7 に示すようなずりからの As 浸透量を設定した。ここで、敷土厚は覆土厚をそのまま置き換えた場合を想定した。また、分配係数  $K_d$  は吸着試験の最大濃度における吸着量から算定した値を採用した。

これらを入力条件とした敷土底部からの As 漏洩解析結果を図-5.1.8 に示す。この図より、敷土厚 0.5m では床掘土及び購入土ともに、As の濃度低減効果は期待できるが、土壌溶出量基準値を超過した。そのため、敷土厚を 1.0m、分散係数を  $0.3m^2/y$  に設定し、その他のパラメータは変更せず再度解析を行った結果を図-5.1.9 に示す。この図より、十分な濃度低減が期待で



(1) 床掘土



(2) 購入土

図-5.1.9 解析結果（敷土厚：1.0m）

きる結果となった。いずれの場合も、細粒分を含む現地発生土を用いることにより As 漏洩濃度の低減が可能であり、As を含有する掘削ずりの処理対策の合理化を図ることができる。ただし、 $K_d$  を求めるための吸着試験は、大気条件下で行った試験であり、覆土を施した盛土内の酸素濃度は夏期には 5%以下の還元的环境下になる<sup>7)</sup>。今後、同環境下における As の吸着能を明らかにする必要があるものとする。

## 5. 2 植物浄化工法の検討

### 5.2.1 検討方法

本検討は、積雪寒冷地において重金属に対する耐性および重金属の高集積能を有する植物を探す植生調査と調査により得られた植物の栽培実験により行った。

#### (1) 植生調査

植生調査は、北海道内で多数問題となっているヒ素に着目し、重金属高集積植物の実用性を判断する目安値として  $1,000mg/kg^{10)}$ 以上のヒ素を集積する植物を見つけることを目的に実施した。調査対象地は、熱水変質によってもたらされた自然由来の砒素等の重金属が多く地山に含まれている可能性のある北海道内の廃止鉱山とその近傍とした。調査地を図-5.2.1 に示す。

調査内容は、廃止鉱山周辺における現地踏査、植生・土壌を採取し、植物内含有量分析及び土壌含有量・



図-5.2.1 調査位置図

表-5.2.2 土壌区分毎のヒ素含有量・溶出量

土壌区分	含有量	溶出量	
	ヒ素(mg/kg)	ヒ素(mg/l)	pH
褐鉄鉱鉱床	659.3	0.001	2.1
硫化鉄鉱床	278.6	0.002	3.8
灰色土	210.6	0.001	3.9
白色土	149.4	<0.001	2.6
ガレ場(崩積土)	145	0.003	3.1
植生(褐色土壌)	75.3	0.005	4.9
赤色土	71	0.002	6
盛土	14.1	<0.001	4.8

溶出量試験を実施した。

植物内含有量分析は草本類を対象とし、植物中の重金属を測定するため ICP-MS 分析（誘導結合プラズマ質量分析）を行った。土壌含有量試験は、土壌中の重金属含有量を測定するために検量線法による蛍光 X 線分析を行った。土壌溶出量試験は、地下水中に溶け出す重金属濃度を把握する目的で平成 15 年 3 月 6 日環境省告示第 18 号付表に準じた方法で試験を実施した。溶出液の分析項目は、pH、ヒ素である。

## (2) 栽培試験

植生調査により得られた植物が、植物浄化工法用の植物としての適用性を検討するため、室内栽培試験を実施した。栽培に用いる土壌は、2 種類のヒ素含有量の多い人為的汚染土壌（A 土壌、B 土壌）とし、化学性状を表-5.2.1 に示す。この 2 種類の土をそれぞれ 3 号鉢に入れ、調査により得られた植物の苗を導入して栽培した。栽培は 1 植物 1 土壌あたり 3 ポットとした。栽培期間は約 3 ヶ月間行った。栽培期間中には適宜、水と液体肥料を与えた。植物の浄化効果を確認するため、栽培前後における植物中の重金属濃度、土壌中の重金属含有量および溶出量を分析した。分析方法は、植生調査で行った分析方法と同様である。

表-5.2.1 人為的汚染土壌の化学性状

土 壌	ヒ素含有量	ヒ素溶出量	pH
	mg/kg	mg/l	
A土壌	322	0.048	7.5
B土壌	771	1.77	7.5

## 5.2.2 検討結果

### (1) 植生調査結果

現地踏査で確認した種は 178 種である。調査地域の植生の多くは、北海道西南部の丘陵地から山地に普通に分布する種で構成されており、特異な群落あるいは種は観察されなかった。

表-5.2.3 植物中のヒ素濃度の頻度

ヒ素濃度 範囲 (mg/kg)	頻 度 (試料)	備 考
0~10	75	75試料の平均値は0.986mg/kg
10~100	1	試料A-83 (植物名ヒメノガリヤス) で80.99mg/kg
100~200	1	試料A-80 (植物名ヒメスイバ) で194.9mg/kg

表-5.2.4 ヒメスイバ及びヒメノガリヤスの試験結果

	土壌中の ヒ素濃度 (mg/kg)	植物中の ヒ素濃度 (mg/kg)	植物中ヒ素 土壌中砒素
ヒメスイバ	659.3	194.9	30%
ヒメノガリヤス	461.3	80.99	18%

土壌含有量・溶出量試験の結果、調査地の岩石土壌を色や産状から区分し、それぞれのヒ素含有量、溶出量を表-5.2.2 に示す。含有量については鉱床近傍ほど高い傾向が見られ、最大値は 600mg/kg 以上と多い。しかし、溶出量は一部を除いて環境基準値 0.01mg/l 以下を示し、含有量が多い割には小さい値となっている。

次に、植物分析の結果を表-5.2.3 に示す。77 試料の植物を採取し、ヒ素含有量の分析を行った結果、0.057~194.9mg/kg を示した。このうち、ヒ素濃度の高い鉱床近傍で採取したヒメノガリヤスおよびヒメスイバでそれぞれ 80.99mg/kg、194.9mg/kg と高い値を示すことが明らかとなった。ヒメスイバおよびヒメノガリヤスのヒ素含有量と、その生育箇所における土壌中のヒ素含有量を表-5.2.4 に示す。ヒメスイバが 30%、ヒメノガリヤスが 18%であり、いずれも土壌中のヒ素をすべて吸収していない。両植物ともにヒ素吸収メカニズムが不明であるが、水溶性のヒ素を吸収すると考えると調査地での砒素溶出量が 0.01mg/l 以下と低く、高濃度に溶出する地域ではさらに吸収する可能性が考え

表-5.2.5 栽培試験前後のヒ素含有量（ヒメスイバ）

試料	ポット	ヒ素濃度 mg/kg	乾物重 g/株	除去量※ μg/株	備考
移植前	①	0.7	0.085	-	
	②	1	0.099	-	
	③	0.3	0.093	-	
A 土壌で栽培後	①	7	0.798	5.6	
	②	6.2	0.63	3.9	
	③	14	1.219	17.1	
B 土壌で栽培後	①	169	0.458	78	
	②	135	0.54	73	
	③	362	0.127	46	枯死

※除去量(μg/株)=ヒ素濃度(mg/kg)×乾物量(g/株)



a) A 土壌



b) B 土壌

写真-5.2.1 栽培試験後のヒメスイバ

表-5.2.6 栽培試験前後のヒ素含有量（ヒメノガリヤス）

試料	ポット	ヒ素濃度 mg/kg	乾物重 g/株	除去量※ μg/株
移植前	①	1.2	0.184	-
	②	1	0.236	-
	③	6.2	0.164	-
A 土壌で栽培後	①	1.8	0.312	0.5
	②	4.2	0.311	1.3
	③	7.7	0.506	3.9
B 土壌で栽培後	①	19.3	0.214	4.1
	②	14.3	0.439	6.3
	③	16.2	0.3	4.9

※除去量(μg/株)=ヒ素濃度(mg/kg)×乾物量(g/株)



a) A 土壌



b) B 土壌

写真-5.2.2 栽培試験後のヒメノガリヤス

られる。

## (2) 栽培試験結果

植生調査により、比較的ヒ素吸収能力の高いヒメスイバ及びヒメノガリヤスを用いて栽培試験を行った。両植物は、ヒ素の高集積植物の目安である1,000mg/kg<sup>7)</sup>と比較すると小さいが、植物採取地点の土壌のヒ素溶出量が0.01mg/lと小さいことから溶出量の大きい土壌を用いてヒ素吸収能力を把握することを試験の目的とした。

栽培試験前後におけるヒ素含有量の一覧表を表-5.2.5、5.2.6に示す。また、栽培試験後の両植物を写真-5.2.1、5.2.2に示す。ヒメスイバのヒ素含有量は最大361mg/kgの吸収が見られ、この値は植生調査結果よりも大きな値を示した。ただし、ヒ素の高集積植物の目安である1,000mg/kg<sup>10)</sup>以下であること、個体差の影響も考えられるが、ヒ素高濃度の土壌で枯死する場合もあることから、浄化目的で使用する場合には土壌中のヒ素含有量の条件に制限のある可能性があるものとする。

ヒメノガリヤスのヒ素含有量は20mg/kgと小さく、植生調査結果よりも小さい値を示す。これは、調査地で生育している土壌が溶出試験においてpH3.8の酸性であるのに対し、栽培試験で用いた土壌は溶出試験においてpH7.5の中性であり、ヒ素が溶出しやすい酸性やpH8~9の弱アルカリ性での環境とは異なるため、ヒ素吸収能力は土壌からの溶出液のpHに左右されたことによるものとする。

以上より、ヒメスイバおよびヒメノガリヤスは適用できる土壌に制限があることや、ヒ素高集積植物の目安と比較するとヒ素含有量が1/3~1/100と小さいことなどから実用化にあたっては課題を有することが確認された。

## 6. まとめ

本研究では、自然的原因による重金属を対象に合理的な重金属の評価・対策法の技術開発を目的に、汚染リスクの高い地質環境の調査法の提案、汚染リスクの簡易判定手法の開発、および自然的原因による重金属を含む岩石ズリの対策・処理方法の構築などの調査研究を実施したものである。本研究から得られた成果をまとめると以下の通りである。

### 6. 1 汚染リスクの高い地質環境の調査法の提案

#### 6.1.1 北海道における重金属 GIS マップの作成

北海道における重金属 GIS マップを作成し、北海道内における重金属を含有する地質について検討した。

その結果、北海道内における重金属を含有する地質(全鉱床)では、新第三紀火山岩類で37%、付加体の堆積岩類で22%と多いことが判明した。特に北海道で課題となっているAsでは新第三紀及び第四紀の火山岩類で76%、Pbでは、Pb含むCu/Pb/Zn 鉱床では新第三紀火山岩類で49%、付加体堆積岩類で24%の割合で含有されていることが判明した。

## 6. 2 汚染リスクの簡易判定手法の開発

### 6.2.1 粒径分布に応じた重金属溶出量評価法の検討

公定法、および同法と粒径を変えた溶出試験法を、北海道各地の重金属を含有する岩石ズリで実施した。また、異なる粒径での長期溶出について検討するため2mmおよび40mmを最大粒径とする長期溶出試験を実施した。この結果、以下のことが判明した。

(1) As、Pb、Seとも岩種により多少のばらつきはあるが、粒径が大きくなるほど溶出量が減少する傾向が確認された。

(2) 長期溶出については、堆積岩類(SL,MS,WS)において、経過日数60~80日までに概ね最大溶出量となっていることが判明した。

(3) 公定法、最大粒径40mmの溶出量分析および長期溶出量の比較から、溶液が酸性化する火山礫凝灰岩など一部の例外を除き、40mmでの溶出試験が長期溶出を安全側かつ比較的経済的に評価していることを確認した。

(4) 以上をもとに、最大粒径を40mmとする40mm溶出試験法(素案)を提案した。

### 6.2.2 酸性化する試料の重金属溶出量評価法の検討

(1) 溶出水が酸性化する試料を用いた溶出試験では、Pbについて、46号試験では基準値以下であったAN1において、長期溶出試験では180日で基準値を超過し、希硫酸溶出試験でも基準値を超過して検出された。

(2) 長期溶出試験の溶出水の陽イオン・陰イオン濃度は、46号試験および希硫酸溶出試験と調和的であり、強制酸化試験とは異なる。

### 6.2.3 長期汚染リスクを考慮した重金属溶出量評価フロー(素案)の検討

酸性化試料を用いた溶出試験結果を踏まえて長期汚染リスクを考慮した重金属汚染評価フロー(素案)を提案した。同法では、長期溶出試験値が実際の現場での岩石ズリからの溶出とどの程度対応しているかについて検討を要する必要があるが、今後、合理的な溶出量分析法を構築していくうえで重要な示唆を与えていると考えられる。

#### 6.2.4 目視判定による汚染リスクの簡易判定手法の 検討

地質調査ボーリングのコア観察を行い、岩石の色調や硬軟から試料の変質状況を区分した。P-XRFでのヒ素の含有量は、ICP-MSの含有量と比較的良好な相関が得られるとともに、珪化～粘土化と区分した試料で高い値を示した。また、公定法によるヒ素の含有量が10mg/kg以上の場合、ICP-MSおよびP-XRFによる含有量は比較的良好に対応する。一方、公定法の含有量が10mg/kg未満の場合、両方法による含有量は高い値(評価として安全側)で検出される傾向が認められた。以上の結果から、コア観察(肉眼観察)により岩石の色調や硬軟から変質状況を区分する方法は、ヒ素の含有や溶出の傾向を概略的に把握する方法として活用が可能である。さらに、P-XRF分析結果を付加することでより効果的な判断が可能である。

#### 6.2.5 還元環境溶出試験の検討

岩石試料を用いて公定法、脱酸素水・還元剤を用いた溶出試験を行った結果、還元剤を用いた溶出試験は、還元的な環境を再現するには有効な方法であることが明らかになった。また、鉄化合物からAsが解離するような溶出特性のものを評価できる試験方法であることもわかった。

### 6. 3 対策・処理方法の提案

#### 6.3.1 覆土処理工法の検討

覆土処理工法の検討では、現場実験においては、盛土内の地温は冬期間でもプラス温度を示し、酸素濃度は無対策のケースと比較して、覆土を施したケースで夏期に減少し冬期に増加する傾向を示した。また、盛土内の砒素溶出量は、無対策のケースはもとより覆土を施したケースにおいても土壤溶出量基準値を超過した。また、Asの溶出・拡散評価を行うために実施した室内試験では、覆土材料に使用した床掘土及び購入土は、Asの吸着能を有し、ヘンリー式で仮定することにより表現が可能であった。室内試験結果より実施したAsの溶出・拡散評価では、細粒分を含む現地発生土を用いることによりAs漏洩濃度の低減が可能であったことから、現地発生土の吸着効果を利用した処理対策が有効であることが明らかとなった。

#### 6.3.2 植物浄化工法の検討

植生調査では、ヒメスイバおよびヒメノガリヤスの2種類の植物で比較的高濃度のヒ素が確認された。ヒ素含有量は、ヒメスイバが194.9 mg/kg、ヒメノガリヤスが80.99 mg/kgである。

栽培実験では、ヒメスイバのヒ素含有量は最大で

361mg/kgの吸収が見られ、この値は植生調査結果よりも大きな値を示した。ただし、ヒ素の高集積植物の目安である1,000mg/kg<sup>10</sup>以下であることやヒ素高濃度の土壤で枯死する場合もあることから、浄化目的で使用する場合には土壤のヒ素含有量の条件に制限があるものと考えられる。一方、ヒメノガリヤスのヒ素含有量は20mg/kgと小さく、植生調査結果よりも小さい値を示した。これは、植生調査地で生育している土壤が酸性であるのに対し、本試験で用いた土壤が中性であるため、ヒ素吸収能力は土壤のpHに左右されたと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会：国土交通省HP、2010.3.  
<http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/region/recycle/recyclehou/manual/index.htm>
- 2) 阿南修司、岩石由来の環境汚染対策研究グループ：「岩石に由来する重金属汚染リスクの分布調査」、平成16年度研究発表会講演論文集 pp.329-332、日本応用地質学会、2004.
- 3) 北海道開発庁：北海道地下資源調査資料、No.1～125、1951～1971.
- 4) 工業技術院地質調査所：北海道金属非金属鉱床総覧、1967.
- 5) 経済産業省資源エネルギー庁：広域地質構造調査報告書、昭和56年度～平成15年度、1982～2003.
- 6) (独)産業技術総合研究所ホームページ：  
<http://www.aist.go.jp/RIODB/db084/>
- 7) 田本修一他：覆土による重金属汚染対策に関する現場実験、地盤工学会北海道支部第47回技術報告会、pp.247-250、2007.2.
- 8) (独)土木研究所：建設工事で遭遇する地盤汚染対応マニュアル(暫定版)、土木研究所資料第3903号2003.7.
- 9) Bear, Y.: *Hydraulics of Groundwater*, McGraw Hill, 1979.
- 10) Baker, A.J.M., McGrath, S.P., Sidoli, C.M.D., and Reeves, R.D. : The possibility of in situ heavy metals decontamination of polluter soils using crops of metal accumulating plants, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 11, pp.41-49., 1994.

## DEVELOPMENT OF COUNTERMEASURES FOR HEAVY METAL POLLUTION BY NATURAL CAUSES (2)

**Budgeted** : Grants for operating expenses (General account)

**Research Period** : FY2006-2010

**Research Team** : Cold Region Construction Engineering  
Research Group (Geological Hazards Research)

**Author** : Yoshihiko ITO

Shuji ANAN

Kenji OKAZAKI

Shuichi TAMOTO

**Abstract** : To develop a suitable standard for estimation and measure for natural heavy metals in rock, GIS Map for natural heavy metal in Hokkaido was made and analyzed. Also estimation method of leachate concentration considering grain size and long-term leachate mechanism was developed, estimation method of heavy metal concentration by geological judgment was proposed, leaching test under reductive condition was carried out, and measure by soil covering method was studied. As a result, researching method of area with high concentration of heavy metals, simple estimation method of contamination risk, and more suitable measure for natural heavy metals was newly proposed.

**Key words** : excavation muck, heavy metals, evaluation for polluter, reductive condition