

土の化学・物理

3. 土の化学・物理と土壤・地下水汚染

浅田素之 (あさだ もとゆき)

清水建設㈱

3.1 はじめに

本章では、土の化学・物理のうち、土壤・地下水汚染に関する事項について記述する。土壤・地下水汚染については、前講座シリーズ「土壤汚染対策技術の現状と実例」に詳細に記述されており、ここでは、土と汚染物質の関係性を中心に記述することとした。

土と汚染物質の関係性を理解するには、まず汚染物質ごとの特性を理解する必要がある。表-3.1に、土壤汚染対策法で定められる第1種～第3種特定有害物質の種類と、土壤溶出量基準、土壤含有量基準、第2溶出量基準の値をまとめた。参考までに、地下水環境基準の値も記載した。土壤溶出量基準は、地下水基準と同等の値であり、飲料水水質基準と同等の水準に定められている。汚染土の周辺に存在する地下水を飲用に供しても安全なレベルにまで対策を施さなければならないという、対策を検討する上でハードルの高い基準値が採用されている。

土壤溶出量基準は地下水汚染リスク、すなわち地下水

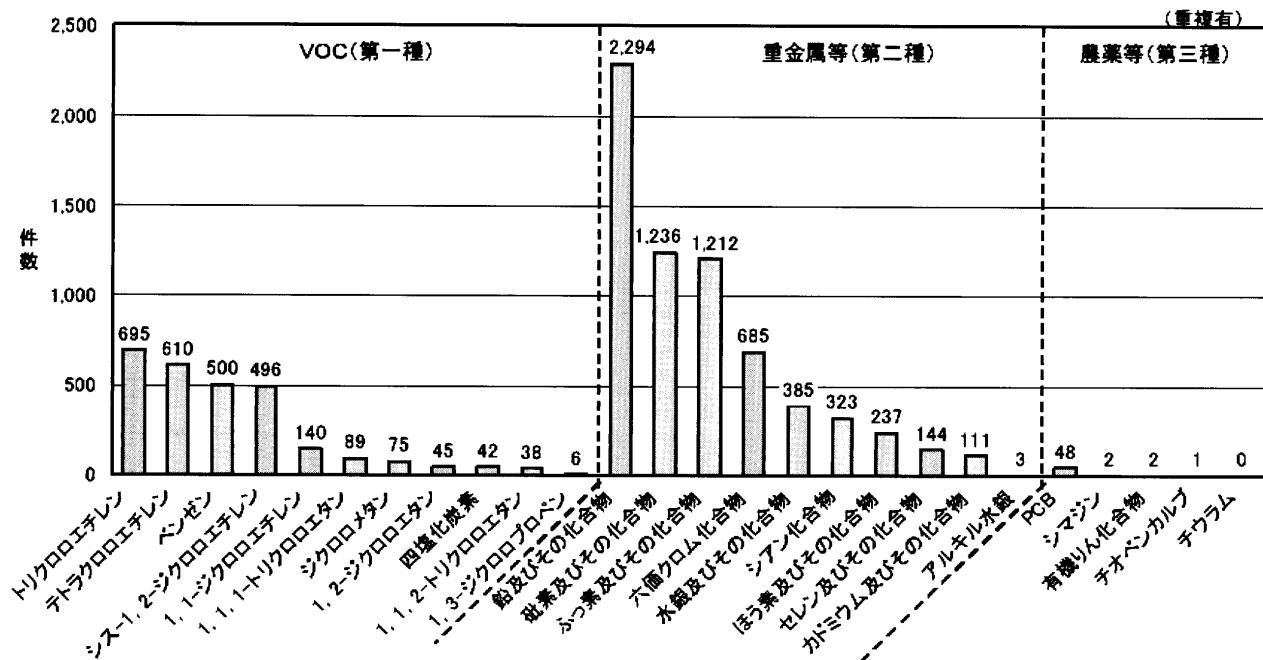
飲用によるリスクを評価するために、土壤含有量基準は土壤汚染リスク、すなわち直接摂取リスクを評価するために設定されている。第2溶出量基準は、特別管理産業廃棄物の判定基準と同等の値であり、特別管理が必要な汚染土壤かどうかを判定するために設定されている。

第1種特定有害物質、すなわちVOCは液状であり、地下に浸透し、地下水汚染を引き起こす。VOCの密度は概して水より大きく、地下水面より下まで浸透し、粘土層のような不透水層にまで達する。VOCは拡散等により、粘土層中にも浸透する能力を持っており、しかも粘土にトラップされやすい¹⁾。粘土層中にトラップされたVOCの処理は、対策が困難な汚染形態である。図-3.1²⁾のとおり、汚染例が多いのは、トリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PCE)、両物質の分解生成物であるシス-1,2-ジクロロエチレン、およびベンゼンである。

第2種特定有害物質、すなわち重金属等は、地表面に堆積している場合が多い。しかし、一部には移動性の高い物質も存在する。表-3.2に、土壤環境センターが

表-3.1 汚染物質ごとの土壤汚染対策法の基準と地下水環境基準

| 分類 | 特定有害物質の種類 | 指定基準 | | 第2溶出量基準 (mg/L) | 地下水基準 (mg/L) |
|---------------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----------------|
| | | 土壤溶出量基準 (mg/L) | 土壤含有量基準 (mg/kg) | | |
| 第1種特定有害物質 (VOC) | ジクロロメタン | 0.02以下 | | 0.2以下 | 0.02以下 |
| | 四塩化炭素 | 0.002以下 | | 0.02以下 | 0.002以下 |
| | 1, 2-ジクロロエタン | 0.004以下 | | 0.04以下 | 0.004以下 |
| | 1, 1-ジクロロエチレン | 0.02以下 | | 0.2以下 | 0.02以下 |
| | シス-1, 2-ジクロロエチレン | 0.04以下 | | 0.4以下 | 0.04以下 |
| | 1, 1, 1-トリクロロエタン | 1以下 | | 3以下 | 1以下 |
| | 1, 1, 2-トリクロロエタン | 0.006以下 | | 0.06以下 | 0.006以下 |
| | トリクロロエチレン | 0.03以下 | | 0.3以下 | 0.03以下 |
| | テトラクロロエチレン | 0.01以下 | | 0.1以下 | 0.01以下 |
| | ベンゼン | 0.01以下 | | 0.1以下 | 0.01以下 |
| 第2種特定有害物質 (重金属等) | 1, 3-ジクロロプロパン | 0.002以下 | | 0.02以下 | 0.002以下 |
| | カドミウム及びその化合物 | 0.01以下 | 150以下 | 0.3以下 | 0.01以下 |
| | 鉛及びその化合物 | 0.01以下 | 150以下 | 0.3以下 | 0.01以下 |
| | 六価クロム化合物 | 0.05以下 | 250以下 | 1.5以下 | 0.05以下 |
| | ひ素及びその化合物 | 0.01以下 | 150以下 | 0.3以下 | 0.01以下 |
| | 水銀及びその化合物 | 0.0005以下 | 15以下 | 0.005以下 | 0.0005以下 |
| | アルキル水銀化合物 | 検出されないこと | | 検出されないこと | 検出されないこと |
| | セレン及びその化合物 | 0.01以下 | 150以下 | 0.3以下 | 0.01以下 |
| 第3種特定有害物質 (農薬等) | ふつ素及びその化合物 | 0.8以下 | 4,000以下 | 24以下 | 0.8以下 |
| | ほう素及びその化合物 | 1以下 | 4,000以下 | 30以下 | 1以下 |
| | シアノ化合物 | 検出されないこと | 50以下(遊離シアノとして) | 1.0以下 | 検出されないこと |
| | ポリ塩化ビフェニール | 検出されないこと | | 0.003以下 | 検出されないこと |
| | チラウム | 0.006以下 | | 0.06以下 | 0.006以下 |
| 第3種特定有害物質 (農薬等) | シマジン | 0.003以下 | | 0.03以下 | 0.003以下 |
| | チオベンカルブ | 0.02以下 | | 0.2以下 | 0.02以下 |
| | 有機りん化合物 | 検出されないこと | | 1以下 | 検出されないこと |

図-3.1 物質別の超過事例数（平成20年度までの累計）²⁾表-3.2 重金属等の汚染到達距離と自然由来含有量上限³⁾

| 名前 | 化学記号 | 溶出量基準 mg/L | 含有量 基準 mg/kg | 汚染到達 距離 m | 自然由来 含有量上限 mg/kg |
|--------|------------------|---------------|--------------------|-----------------|------------------------|
| カドミウム | Cd | 0.01以下 | 150以下 | — | 1.4 |
| 鉛 | Pb | 0.01以下 | 150以下 | 30~90 | 140 |
| 六価クロム | Cr ⁶⁺ | 0.05以下 | 250以下 | 30~1000 | — |
| ひ素 | As | 0.01以下 | 150以下 | 30~200 | 39 |
| 水銀 | Hg | 0.0005以下 | 15以下 | ~90 | 1.4 |
| アルキル水銀 | | ND | | | |
| セレン | Se | 0.01以下 | 150以下 | — | 2.0 |
| ふつ素 | F | 0.8以下 | 4,000以下 | 50~400 | 700 |
| ほう素 | B | 1以下 | 4,000以下 | 120~ | 100 |
| シアン | CN | ND | 50以下 | 15~80 | — |

取りまとめた、複数現場における重金属等の汚染到達距離と自然由来含有量上限を示す³⁾。六価クロムやほう素などは、比較的移動性が高い。重金属等は、分解して消失することができないため、基本的に除去するか、固定化して管理する対策が取られる。また、自然由来の汚染事例も多い（第6章参照）。汚染例の多いのは、鉛、ひ素、ふつ素である（図-3.1）。

第3種特定有害物質 農薬等には、農薬とPCBが含まれているが、第1種、第2種に比べると汚染例が少なく、PCBを除くと、ほとんど汚染事例がない。PCBは、特別な法律（ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法）に従って厳重に対策する必要がある。

その他、土壤汚染対策法上の特定有害物質に含まれていないが、鉱油類やダイオキシン類による土壤汚染がある。鉱油類については、微生物を用いたバイオレメディエーション等の対策が取られている。

3.2 土の化学・物理と汚染物質

土の化学・物理的性質と汚染物質との関係は、土粒子の化学成分、間隙の飽和状態、土粒子の界面化学的性状、

汚染物質との反応性などの条件が複雑に関連する。

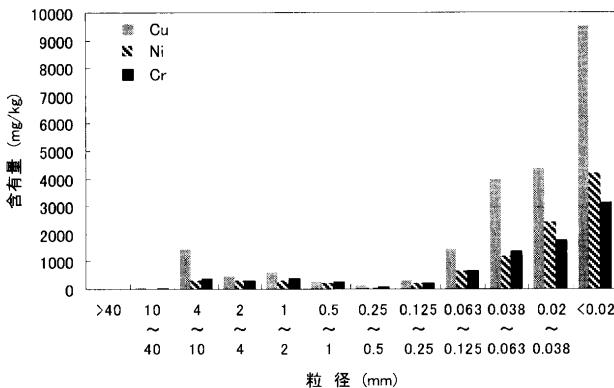
土の物理的性質と汚染物質の関係は、地下水汚染に関するもの、すなわち、第1種特定有害物質VOCの問題を考える際に、特に重要となる。VOCは液状の物質であり、地下に浸透し、移動する量が他の物質よりも大きいためである。粘土層にトラップされたVOCが地下水に溶出したたり、微生物に分解される性質も重要である。しかし、地下水揚水、土壤ガス吸引に代表される物理的対策方法が、主に適用されることからわかるように、土の物理的性質が特に重要である。地中にこぼれたVOCが飽和地盤を下に浸透し、透水性の低い粘土層にとどまっている事例は、現場で頻繁に確認される。

土の化学的性質と汚染物質の関係は、土壤汚染に関するもの、すなわち、第2種特定有害物質の重金属等で特に問題となる。なぜなら、重金属はpHや酸化還元電位、共存物質によってその溶解度を変化させるためである。農用地汚染土壤が問題となった時期には、酸化還元電位とpHの関係等、詳細に検討された歴史がある。

粗粒土では、保水量、吸着水、間隙水中的水溶性成分などが少なく、土粒子は界面化学的挙動を示さない。そのため粗粒土の化学的性質が物理的性質に与える影響は小さい。これに対し、細粒土では、粘土分の粘土鉱物の種類、量および吸着イオンなどが、物理的性質に大きな影響を与える。粘土は、種々のイオンを含む吸着水を有するために、細粒土の間隙水は塩類溶液となっており、粘土粒子はイオン交換を行い、拡散二重層をつくり、また塩類濃度の変化によって分散、凝集を起こすなどの界面化学的性質を有し、土の物理的、工学的性質に複雑な影響を与える。有機物質も含まれる量が多く、VOC等は有機物質との親和性が高いため、吸着しやすい性質も有する。

土の粒径と化学的性質を示す例として、図-3.2に重

講 座

図-3.2 土壤の粒径と重金属等含有量の関係⁴⁾表-3.3 汚染評価に必要となる各種物性と説明因子⁵⁾

| | 地下水・土中ガス | 物質移動（熱を含む） | 化学反応、微生物分解など |
|------|---|--|--|
| 物性 | 透水係数 貯留係数 水・空気の密度 水・空気の粘性係数 水分保持特性 不飽和透水係数 比水分容量 透気係数 有効間隙率 可動水存在率 不動水量 | 分散係数(分散長) 分子拡散係数 遅延係数 屈曲度 相対透過度 物質飽和度-毛管圧関係 密度 粘性係数 熱容量 比熱 熱伝導率 蒸発熱 | 反応速度定数 固液分配係数(選択係数) 減衰係数 分解速度定数 死滅係数 最大増殖速度 飽和定数 菌体収率 |
| 説明因子 | 間隙水圧 地下水位 間隙空気圧 体積含水率 飽和度 相対湿度 | 間隙平均実流速 物質量（濃度） 滞留時間 温度 | 吸着量 バルク溶液濃度 基質濃度 菌体数 pH 酸化還元電位 温度 |

金属汚染土壤における、粒径と重金属含有量の関係を取り上げる。細粒分の比表面積が大きく、重金属を多く蓄積することがわかる。

表-3.3に、汚染物質の土中での移動現象を考える際に、必要になる各種物性と説明因子を示す。汚染物質の土中における動態は、流れ場の特性値である土粒子径、粒度、間隙構造などの土質要因と水分保持特性、透水特性などの浸透特性に加えて、pH、温度、酸化還元電位などの地盤環境要因にも強く影響を受ける。したがって、対象となる地盤に応じて、的確な物質移動を表現するには、対応する精度の高い物性値の評価が重要となる⁵⁾。

汚染物質の移動については、「統・土壤・地下水汚染の調査・予測・対策」⁶⁾などを参照願いたい。

3.3 VOC 等と土の関係

3.3.1 VOC の物性

代表的な VOC の物性を、表-3.4に示す。水より重い物質 (DNAPL) が多く、鉛直方向に移動するポテンシャルがある。ベンゼンは水より軽い LNAPL であり、油類と同様に、地下水面上まで汚染が移動する。揮発性有機物質と一般的に呼ばれているが、テトラクロロエチ

表-3.4 VOC の物性

| | 水 | トリクロロエチレン | テトラクロロエチレン | ベンゼン |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 分子量 | 18.016 | 131.39 | 165.85 | 78.04 |
| 比重(20°C) | 0.9982 | 1.465 | 1.623 | 0.8765 |
| 水への溶解度(g/100g・25°C) | | 0.11 | 0.015 | 0.1 |
| オクタノール/水分配係数logPow | | 2.29 | 2.06 | 2.13 |
| 表面張力(N/cm・20°C) | 7.28 × 10 ⁻⁴ | 2.95 × 10 ⁻⁴ | 3.29 × 10 ⁻⁴ | 2.89 × 10 ⁻⁴ |
| 蒸気比重 | | 4.53 | 5.72 | 2.73 |
| 蒸気圧(kPa・25°C) | 3.17 | 9.2 | 2.5 | 12.69 |
| 粘性係数(Pa·s) | 1.14 × 10 ⁻³ | 0.57 × 10 ⁻³ | 0.93 × 10 ⁻³ | 0.60 × 10 ⁻³ |

レンのように、蒸気圧が水より小さい物質も含まれる。

村岡ら⁷⁾は、川砂、ガラスビーズ、鹿沼土を用いて、土壤を模擬した多孔体を作成、トリクロロエチレン原液の浸透現象を調べた。結果は以下のとおりである。

①不飽和状態では粒径に関係なく、よく浸透する。TCE は水より重く、表面張力、粘性は水より小さいため、水より浸透しやすい。

②粒径が 3～5 mm 程度と間隙が大きい場合には、溶剤は飽和層に侵入する。このとき TCE 原液は粒子間にトラップされ、飽和層内に一部残留する。一方、間隙が小さくなると、TCE 原液は地下水面上にとどまり、容易に飽和層中に侵入できない。

③水面上にとどまっていても、徐々に飽和層内に侵入していく。地下水中に侵入した TCE は、しだいに地下水に溶出し、地下水に乗って移流し、地下水汚染を引き起こす。

3.3.2 透気半径と影響半径⁸⁾

不飽和層と透水層、飽和層の VOC 汚染対策には、地下水揚水と土壤ガス吸引が一般的に用いられる。両対策工法の浄化効率評価手法に、土壤ガス吸引の透気半径と、地下水揚水の影響半径がある。

透気半径は、吸引井戸の負圧が伝搬する土質、吸引井戸の負圧、ストレーナの深度と地表の被覆状態によって複雑に影響を受ける。表-3.5に土質別の透気半径と影響半径を示す。吸引負圧はシルト以外では各土質でほぼ同等であるのに対し、土中発生負圧が大きく相違する。礫質土や砂質土は、土粒子構造が単純なため、透気性が良く空気抵抗も少ないので、負圧が遠方まで伝搬する。しかし、火山灰質粘性土は、大きな間隙がありながらも、複雑な構造のために空気の流れの抵抗が大きく、負圧伝搬距離が短くなると考えられる。また、シルトは、吸引圧が高くても土中発生負圧は非常に小さい。

透気半径は、揚水井戸の影響半径と同様な傾向を示し、透水性の良い地盤ほど大きくなる。また、透気半径は細粒分の多いシルトと砂質土で揚水井戸の影響半径の 1/2

表-3.5 土質別透気半径と揚水井戸の影響半径⁸⁾
(単位: m)

| 土質 | シルト | 火山灰質 粘性土 | 砂質土 | 礫質土 | しらす |
|------|------|-------------|-------|---------|-------|
| 透気半径 | <6 | 7~12 | 8~20 | 30~40 | 30 |
| 影響半径 | 5~10 | | 10~50 | 100~200 | 10~50 |

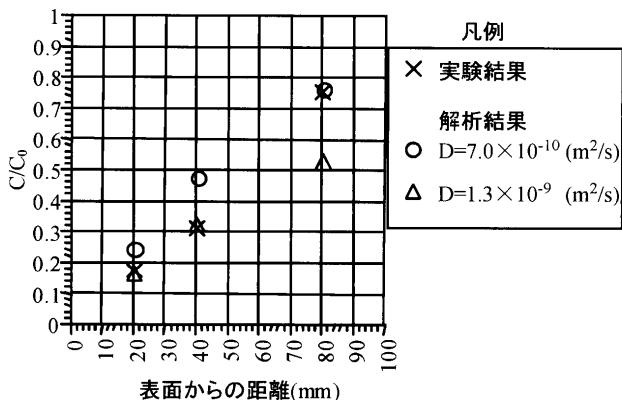


図-3.3 ベントナイト中のエタノール濃度変化と拡散係数⁹⁾

になり、礫質土では 1/3~1/5 である。

3.3.3 有機物質と粘土との関係

VOC 対策で最もやっかいなのは、粘土層に浸透した VOC の処理である。粘土層の表面に滞留した VOC は、濃度勾配により、徐々に粘土層に浸透する。一度粘土層に浸透した VOC の回収は非常に困難であり、対策にはフェントンなど酸化剤による分解等の方法、あるいは確実な方法として、粘土層の除去を検討する必要がある。

図-3.3⁹⁾に、有機物質の例としてエタノールを、粘土の例としてベントナイトを選んだ場合の、土中の拡散係数を示す。

1ヶ月間、60%エタノール水溶液と混合したベントナイトを、下側の水飽和砂に接した場合の拡散係数を表しており、×は実験結果である。○△は解析結果を表し、ベントナイト間隙中のエタノール濃度変化から、解析により拡散係数を推定した。水に接している面から20~40 mm のところでは、拡散係数 $D = 1.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 、80 mm 離れているところでは $D = 7.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ と推定された。水中のエタノール拡散係数は $D = 1.1 \sim 1.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、粘土中のエタノール拡散は、水中のエタノール拡散係数と同程度である。粘土中で水の移流は起きにくく、粘土中での有機溶媒の移動は、主に濃度勾配により進行すると考えられる。

有機溶媒が粘土層に浸透すると、土粒子表面に影響を与える。有機溶媒と粘土が接した場合に起こる表面電気現象を調べた事例を紹介する。図-3.4は、エタノール濃度を変化させながら、粘土、ここでは3種類のベントナイト(B1~B3)の表面電位を測定した結果である。エタノール濃度の増加に伴って負の表面電位は小さくなっている。エタノール濃度がある程度以上になると、表面電位は一定値を示すようになる。この濃度はベントナ

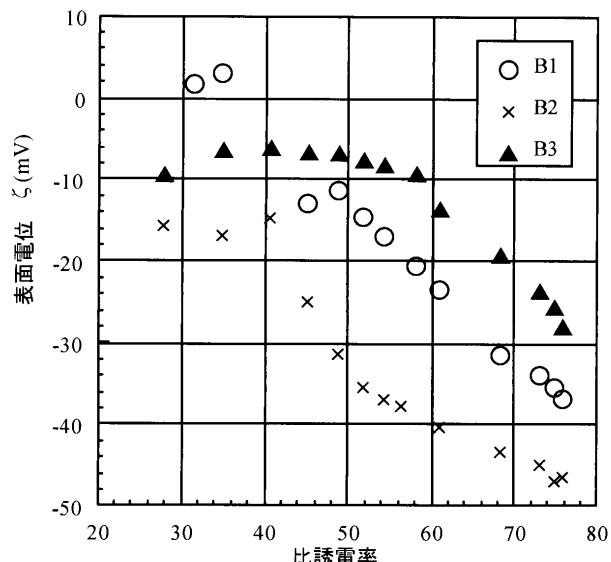


図-3.4 スラリー中のエタノール濃度の影響

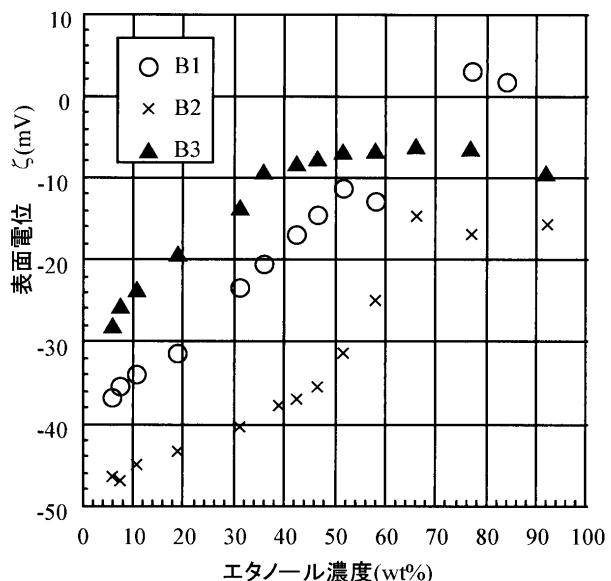


図-3.5 誘電率と表面電位の関係

イトの種類によって異なり、B1 で 50%，B2 で 60%，B3 で 40% である。

ただし、B1 は高いエタノール濃度領域まで表面電位が変化し続けており、70%以上ではわずかながらも正の表面電位を示している。

また、負の表面電位の値はベントナイトの種類によって異なっており、B2 > B1 > B3 の順序となっている。

図-3.5は、図-3.4のデータを誘電率との関係でプロットしたものである。エタノール水溶液の誘電率は、エタノール濃度の低下に比例して変化するため、傾向は図-3.4と同等である。

両図からわかるように、間隙がエタノールで満たされたベントナイトであっても表面電位が発生している。50%程度のエタノール水溶液については、かなり小さな負の表面電位となっている。表面電位が小さくなると、水の吸着量は少くなり、電荷の小さな粘土表面に有機溶媒が吸着するようになる。

講 座

3.4 重金属等と土の関係

3.4.1 概要

第2種特定有害物質 重金属等は、シアン、ふっ素、ほう素を除き重金属であり、pHや酸化還元電位、共存イオンなどの影響により複雑な化学形態をとる。また、概して移動性が低いため、汚染は表層にとどまり、掘削除去、封じ込め、固化・不溶化などの対策を取る場合が多い。

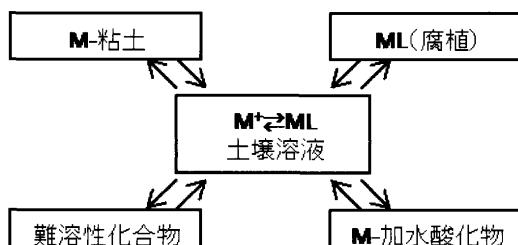
図-3.6に、土壤中の重金属の平衡関係を示す。土壤中では、重金属は、強い錯形成能を有しており、水酸化物の溶解度が低いこと、また様々な原子価を有することが特徴である。粘土および有機物の表面におけるイオン交換、有機物と金属の錯結合形成、鉄やアルミニウムなどの加水酸化物への吸着、共沈、難溶解性化合物の形成(特に還元状態下で)などが重要な因子として考えられる。液層中の重金属もまたイオンとして存在するのみならず、可溶性錯塩などの形でも存在する¹⁰⁾。

3.4.2 液相と固相との分配

粘土粒子に吸着されている種々の陽イオン、および陰イオンは土中水に含まれる他のイオンとで交換が生じる。粘土粒子は電荷をもち、種々のイオンを吸着して拡散二重層を形成しているが、イオン交換はこの拡散二重層中のイオンと周囲の土中水に含まれる他のイオンとの間で行われる。イオン交換の程度はイオンの原子価、土中水のイオン濃度などによって異なり、一般に原子価またはイオン濃度の高いほどイオンの交換能力は大きい。

粘土粒子表面の電荷はpHにより異なり、酸性域では正電荷をもち、陰イオンを吸着して陰イオン交換を行い、アルカリ性域では負電荷をもち、陽イオンを吸着して陽イオン交換を行う。この場合、イオン交換はpHに支配されて、pHの低下に伴い陰イオン交換が増加し、陽イオン交換は減少する。

粘土粒子は一般に負に帯電し、陽イオンを吸着しているので、イオン交換容量は通常、陽イオン交換容量(CEC)を指す。表-3.6¹¹⁾に粘土鉱物ごとの比表面積とCECをまとめた。CECは粘土鉱物の種類によって異なり、モンモリロナイト、バーミキュライト、アロフェンなどが大きく、また有機物も200~600 meq/100 gと著しく大きい。イモゴライトのように、比表面積が大きく、CECの小さい鉱物もあるが、CECの差異は主に含有鉱物の永久荷電や比表面積の違いによる。

図-3.6 土壤中の重金属平衡¹⁰⁾

Mは重金属、MLは配位子との錯化合物を示す。

陽イオン交換では、交換基の各陽イオンに対する選択性に差があるのが普通であるが、アルカリ、アルカリ土類金属イオン相互間での選択性係数は0.3~66程度であるが、同じ2価の陽イオンである重金属イオン、例えばPb²⁺、Cu²⁺ではCa²⁺を基準に測定した選択性係数が1000~10000に達するような、著しい選択性吸着が認められる(内圈錯体形成能が高い)場合がある。選択性係数とは土表面に2種類のイオンがどのように選択性的に保持されるかを示す値である¹²⁾。

粘土鉱物としては、ハロイサイト、アロフェン、イモゴライトを含むもの、酸化鉄含有量の高い土壤で内圈錯体形成能が高く、腐食、カオリナイトを含む土壤がこれにつき、モンモリロナイトを含む土壤では形成能は低い。また、重金属イオンの種類によっても内圈錯体形成能は異なり、一般的にPb²⁺、Cu²⁺>Zn²⁺>Co²⁺、Cd²⁺の順に形成能は高い。この選択性吸着の序列は、重金属イオンの大きさ、あるいは電気陰性度の序列とは対応していないが、重金属イオンの加水分解の起こりやすさ、および水酸化物沈殿が重金属イオンを保持する強さの指標となる重金属水酸化物の溶解度積とかなりよい対応を示す¹²⁾。

3.4.3 pHと酸化還元電位の汚染物質への影響

重金属は、環境によって形態を複雑に変化させるが、前述のように水酸化物の動態は、重金属の動態に大きな影響を与える。図-3.7に、pHと重金属水酸化物の溶解度の関係を示す。多くの重金属は、pHが中~アルカリ性域で水酸化物の形になり、低い溶解度になるものが多い。しかし、水酸化物を形成するpHは、金属イオン種によって異なり、鉛や亜鉛のように高pH域では水酸化物から酸化物イオンに変化し溶解度が高くなるものがある。また、水銀のように中~高pHにおいて安定な水酸化物を生成しない金属もある¹³⁾。

pHと酸化還元電位は重金属の溶出特性に与える影響が大きく、特に自然由来のひ素などの物質で問題が生じやすい。

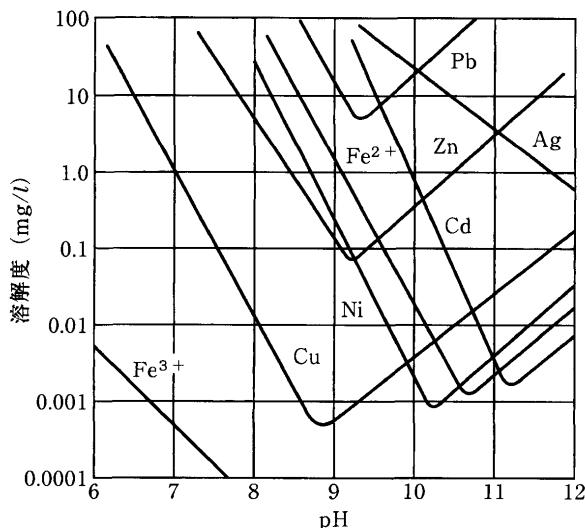
酸化還元電位Ehは、溶液の酸化力または還元力の強さを表す量となる。還元体Redから酸化体Oxへの酸化反応Red→Ox+n e⁻に対応するEhは、

$$Eh = E_0 - 2.303(RT/nF) \log ([Red]/[Ox])$$

で与えられ、mVで表示される。ここでE₀は標準酸化

表-3.6 粘土鉱物の比表面積とCEC¹¹⁾

| 粘土鉱物 | 比表面積 m ² /g | CEC meq/100g |
|----------|---------------------------|-----------------|
| カオリナイト | 10~55 | 2~10 |
| ハロイサイト | 60~1100 | 5~40 |
| スメクタイト | 770 | 60~100 |
| バーミキュライト | 770 | 60~100 |
| 雲母(イライト) | 10~55 | 10~15 |
| 緑泥石 | 10~55 | 2~10 |
| イモゴライト | 1540 | 20~30 |
| アロフェン | 2210 | 30~135 |

図-3.7 pH と金属水酸化物の溶解度の関係¹³⁾

還元電位, Eh はファラデー定数, R は気体定数, T は絶対温度, $[Red]$, $[Ox]$ はそれぞれ還元体, 酸化体の活量である。

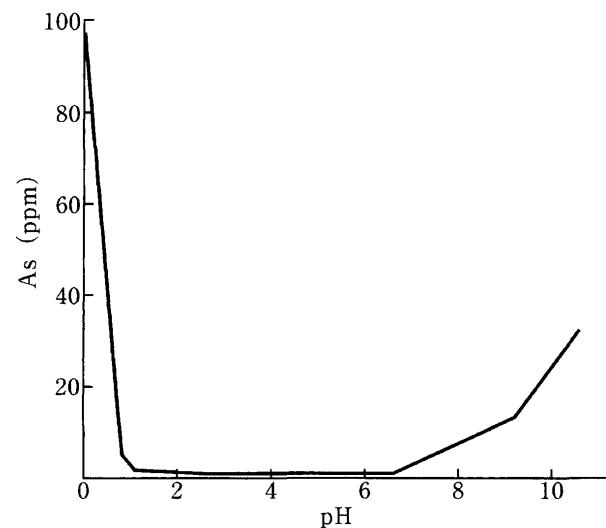
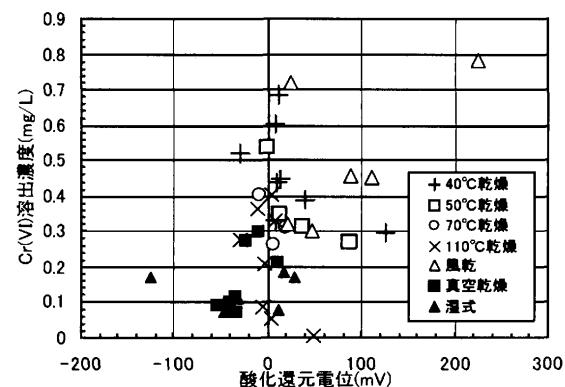
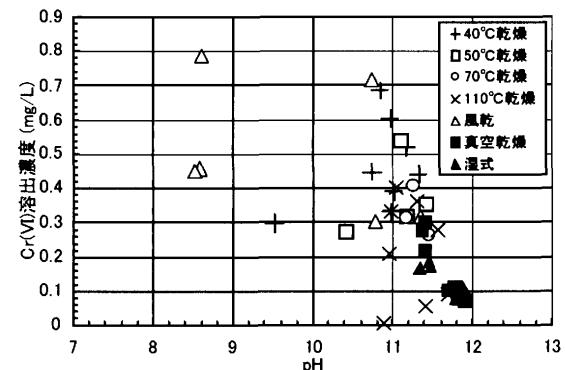
表層土は空気にさらされているため、酸化的な環境に置かれている。化学反応により容易に酸化還元を受けやすい元素として、鉄、マンガン、炭素、硫黄等がある。土中でこれらの元素は一般的に酸化型の形態をとっている。一方、水田のようなかん水土壤、あるいは地下深部では、還元的な環境におかれている。便宜的に $Eh +$ が +200 mV 以上を酸化層、それ以下を還元層とみなしている。 Eh は重金属等の溶解度に影響を与え、一般的に還元状態では重金属の溶解度が低くなり、酸化状態では溶解度が高くなる。

土の Eh と pH が汚染物質に与える影響について、ひ素の例を取り上げる。図-3.8に土壤 pH と溶存ひ素濃度の関係を示す¹⁴⁾。ひ素は土壤に吸着しやすい。しかし、強酸性 (pH 1 以下) になると溶解度が増加し、溶存ひ素濃度が高まる。一方、pH 7 以上のアルカリ側になると土壤から脱離しやすくなり、同様にひ素の溶存濃度が高まる。

ひ素は、硫砒鉄鉱や黄銅鉱など、還元的な環境で生成した鉱物に含まれ¹⁵⁾、還元的環境では安定している。しかし、酸化的な条件では pH により安定性が変化する。鉄とひ素の酸化物鉱物であるスコロダイト ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) は酸性域で安定しているが、pH が高くなると、ひ素は $H_2AsO_4^-$ や $HAsO_4^{2-}$ といった陰イオンとして挙動する。pH 1 以下の強酸性域では、 H_3AsO_4 として挙動する。

もう一つの例として、酸化還元電位と六価クロムの溶出量に関するデータを紹介する。

土壤汚染対策では、特定有害物質の溶出量を分析するために、試料を乾燥させ、溶出操作を実施するが、試料を乾燥する過程での熱、空気との接触、pH の変化や試料中に残る水分によって、含有する物質の溶出量が異なる。川口ら¹⁶⁾は異なる乾燥操作（湿式、真空乾燥、風乾、40°C・50°C・70°C・110°C炉乾燥）によって準備

図-3.8 ひ素の土壤 pH と溶存ひ素濃度との関係¹⁴⁾図-3.9 酸化還元電位と六価クロム溶出量の関係¹⁶⁾図-3.10 pH と六価クロム溶出量の関係¹⁶⁾

したセメント系固化材改良土に対して溶出試験を行い、六価クロムを pH、酸化還元電位とともに測定している。その結果を図-3.9および図-3.10に示す。

乾燥方法によって酸化還元電位、pH、六価クロム溶出量ともに異なっている。湿式や真空乾燥など空気と接触しない状態では酸化還元電位が低いが乾燥に要する時間が長くなると酸化還元電位が高くなっている。酸化還元電位が低くなり、還元状態になると、六価クロムの溶出量を抑えることができる。この現象は、同一の土試料を物理化学的操作で酸化還元状態の転換を図ることによっても確認されている。次に、六価クロムの溶出量が多

講 座

いセメント系固化材で改良された火山灰質粘性土について六価クロムの溶出試験を行ったものが図-3.10である。ここで、「風乾+炉乾」とは風乾試料を炉乾燥したものであり、最も乾燥時間が長くなる。風乾が最も大きな溶出量を示していることから、単に空気との接触時間だけではなく、乾燥時の温度も影響していると考えられる。pHの高い状態では溶出量を抑えることができる。

3.4.4 ふっ素の溶出低減方法検討

ふっ素は溶出量を抑えるのが難しい物質であるが、ここでは、地盤材料に含まれるふっ素低減対策として、加湿、セメントによる固化の効果を試験した。製紙スラッジ(PS)焼却灰乾灰に、30%の水を添加した試料と、高炉B種セメント10%，水30%を添加した試料についてふっ素溶出量の経時変化を調べた。試験結果を図-3.11に示す¹⁷⁾。

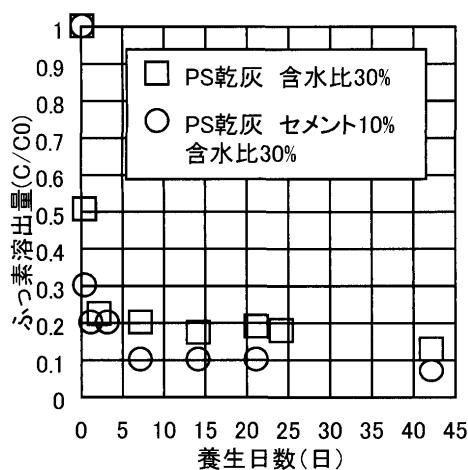


図-3.11 ふっ素溶出量の加水、セメント添加、養生による低減効果¹⁷⁾

乾燥PS灰に最適含水比($w \approx 30\%$)以上加水した直後のふっ素溶出量は0.5であった。3日以上養生したものはさらに溶出量が0.2になる。PS灰に含まれるふっ素と石灰成分が反応してホタル石(ふっ化カルシウム CaF_2)として固定化されると考えられた。

加湿・養生したPS灰に高炉セメントを10%添加した試料は、セメントを加えない場合に比べて溶出量を半減させることができる。さらに、養生することで溶出量は低下する傾向が見られた。

このように、第二種特定有害物質は、物質ごとに溶解性、不溶化のメカニズムが異なるため、物質と土壤の特性を確認して、対策を講じることが重要である。

3.5 汚染土壤・地下水の対策

図-3.12に、平成20年度までに環境省²⁾が把握している土壤・地下水環境基準超過事例4706件について、VOC、重金属等、農薬+複合汚染に分類した、対策の概要と件数をまとめた。VOCについては、地下水質の測定を別にすると、地下水揚水、土壤ガス吸引による浄化が最も多く、重金属、複合汚染については、掘削除去が最も多い。また、地下水質測定、舗装、固化・不溶化、封じ込め、盛土事例も多く見られる。

農用地汚染土壤の研究が進められていた昭和30~50年代は、農作物を通じた特定遊学物質の人体への影響が深刻であったため、土壤と重金属の物理化学的性質を詳細に検討した事例が多数ある。一方、最近は土壤と重金属の物理化学的性質を検討した事例が少ない。それは、土壤汚染が発見された場合には、掘削除去してきれいな土地とし、土地転売等にかけることが常識となつたためであると思われる。

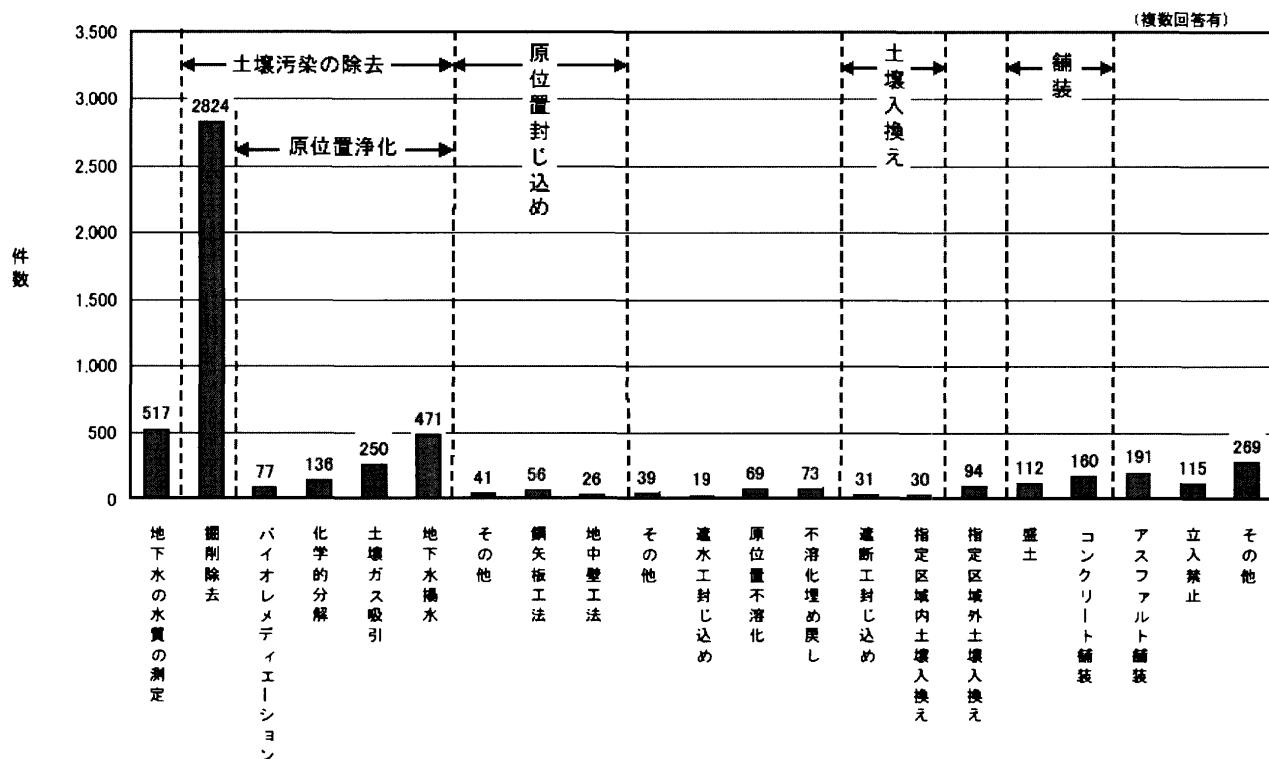


図-3.12 対策の実施内容（平成20年度までの累計）²⁾

土壤汚染対策法が改正され、現場での管理、対策強化が図られようとしており、土と汚染物質の化学・物理を詳細に検討する機運が生まれることを期待したい。

参考文献

- 1) 地盤工学会：土壤・地下水汚染の調査・予測・対策：地盤工学・実務シリーズ15, p. 158, 2002.
- 2) 環境省 水・大気環境局：平成20年度 土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果, 2010.
- 3) 環境省監修、土壤環境センター編、土壤汚染対策法に基づく調査及び措置の技術的手法の解説, 178 p., 2003.
- 4) Michael. J. Mann, Richard J. Ayen, Lorne G. Everett, Dirk Gombert II, Chester R. McKee, Mark Meckes, Richard R. Traver, Phillip D. Walling, and Shao-Chih Way: Liquid Extraction Technologies, Innovative Site Remediation Technology: Design and Application, Volume 3, EPA 542-B-97-006, 1998.
- 5) 1), 117 p., 2002.
- 6) 地盤工学会：統 土壤・地下水汚染の調査・予測・対策：地盤工学・実務シリーズ25, pp. 30~73, 2008.
- 7) 村岡浩爾・平田健正：有機塩素化合物の地下水汚染に関する実験的研究、ハイドロロジー, 16(2), pp. 59~66, 1986.
- 8) 長藤哲夫・今村 聰・日下部治・平田健正：揮発性有機塩素化合物の土壤ガス吸引法における浄化影響要因に関する研究、土木学会論文集, No. 594, VII-7, pp. 35~44, 1998.
- 9) Asada M., Horiuchi S.: High-Density Bentonite Slurry for Seepage Barriers, Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 17, No. 2, pp. 178~187, 2005.
- 10) 渋谷政夫編著：土壤汚染の機構と解析—環境科学特論—, 175, 1979.
- 11) 日本土壤肥料学会：土壤の吸着現象—基礎と応用—, 10 p., 博友社, 2001.
- 12) 11), pp. 35~43, 2001.
- 13) 1), pp. 171~173, 2002.
- 14) 10), pp. 49~65, 1979.
- 15) 丸茂克美：天然素材利用による砒素等重金属汚染土の処理法・基礎研究データに基づく考察, <http://staff.aist.go.jp/k.marumo/siryou.html>, 2010.
- 16) 川口正人・浅田素之・堀内澄夫・堀尾正鞠：前処理を変化させたセメント系固化材改良土の六価クロム溶出特性, 廃棄物学会論文誌, 15: pp. 37~44, 2004.
- 17) 浅田素之・小川恵道・堤 博恭・浦野真次・沢田英一・堀内澄夫：PS灰と採石粘土を用いたリサイクル地盤材料の活用, No. 80, pp. 7~16, 2004.