

IV-2 建設資材の環境安全性に関する研究

研究予算：運営費交付金（道路整備勘定）

研究期間：平 12～平 14

担当チーム：施工技術チーム

研究担当者：大下 武志、井谷 雅司

【要旨】

薬液注入、高圧噴射攪拌、深層混合処理工法、グラウトの空洞充填工事の施工中に、地下水を通して周辺に流出する六価クロムの流出状況を砂、粘性土、ロームの地盤で確認するために、カラム実験、浸透実験及び数値解析を行った。

その結果、薬液注入工法等によるスラリー状態での施工において、地下水への影響としては、施工直後に近傍で若干の六価クロムの溶出が認められることもあるが、時間とともに濃度は減少する。さらに、周辺土壌での六価クロムの吸着・還元効果を考慮すると、周辺地盤への影響はないことがわかった。

また、対応策については、改良材の配合量を定めるための事前強度確認実験時に六価クロムの溶出実験を行い、六価クロムが溶出しにくい改良材を選定することにより安全性を確認することで十分である。

キーワード：六価クロム、薬液注入、セメント系固化材

1. はじめに

普通ポルトランドセメント中に六価クロムが含まれることは周知のことであったが、土と混合して固化処理をした際の周辺環境影響に関する認識はこれまで等閑視されてきた。しかしながら、土壤環境基準及び地下水環境基準の整備に伴って、六価クロムの溶出に関する評価の必要性が生じている。特に、主として地盤改良や固化処理に利用されているセメント系固化材だけでも、毎年500万トン規模で出荷されている。こうしたものから一部ではあるが、土壤環境基準項目である六価クロムを溶出する可能性が確認された。直ちに周辺環境に影響を及ぼすような高濃度の六価クロムの溶出量ではないが、固化処理土として一般環境中に投入される数量が膨大であることから、早急な対策が求められた。平成12年3月24日付けで建設省（当時）より、通達「セメント及びセメント系固化材の地盤改良への使用及びセメント改良土の再利用に関する当面の措置について」とその運用（平成13年4月20日一部変更）が出され、関係する公共工事では地盤改良等を行う場合、施工前に対象となる土と固化材を混合した試料の溶出試験を行い、土壤環境基準を満足する適切な配合を選定することとされた。

本研究は、これらのことを踏まえ、セメント系固化処理工法の施工時に溶出する恐れのある六価クロムが周辺環境に及ぼす影響について検討することを目的として、カラム試験体に対する46号試験及びタ

ンクリーチング試験、また、施工時における六価クロムの溶出傾向の確認のための浸透実験及び数値解析等を行ったものである。

2. 研究内容

2.1 カラム試験

2.1.1 実験概要

セメント系固化処理工法（薬液注入工法等）を対象に、固化処理土に微量成分として含有している六価クロムの溶出の程度を確認するために、土質材料（6種類）及び固化材（7種類）を攪拌混合した供試体を作成し、7日、28日、91日間養生後、環境庁告示46号試験及びタンクリーチング試験を行った。使用した土質材料の物性値を表-1に示す。また、固化材の種類及び固化材単体の六価クロム溶出量を表-2に示す。

土質材料と固化材の配合及び混合方法は以下の①～③の方針に従い決定した。

- ① 土と固化材を均等に混合する混練方式では、機械式攪拌混合法（深層混合処理工法）などで通常用いられている対象地盤ごとの配合を参考にして決定した。決定に当たっては深層混合処理工法のCDM工法、DJM工法とジェットグラウト工法のコラムジェットグラウト工法などを参考にした。
- ② 土粒子の間に浸透させて固化するサンドゲル方式については、微粒子セメントのみを固化

表一 土質材料物性値および六価クロム溶出量

地層	砂 (I)		砂 (II)		粘性土 (I)		粘性土 (II)		火山灰質粘性土		有機質土	
	採取地		新潟県新潟市	鹿児島県松吉町	東京都品川区	千葉県君津市	茨城県猿島郡	茨城県谷和原				
粒	土粒子密度 ρ_s	g/cm ³	2.773	2.681	2.641	2.635	2.701	1.806				
	自然含水比 w	%	6.3	50.5	93.0	55.3	155.1	656.7				
	礫分 2~75mm	%	0	1	0	0	0	0				
	砂分 75 μ m~2mm	%	93	42	9	19	7	2				
	シルト分 5~75 μ m	%	7	27	47	48	40	98				
	粘土分 5 μ m未満	%		30	44	33	53					
	最大粒径	mm	2.00	4.75	0.850	0.850	0.850	0.250				
	60%粒径 D_{60}	mm	0.31	0.093	0.014	0.027	0.0072	-				
	50%粒径 D_{50}	mm	0.28	0.043	0.0080	0.016	0.0041	-				
	30%粒径 D_{30}	mm	0.21	0.0051	0.0014	0.0039	0.0010	-				
細粒含有率 F_c	%	7	57	91	81	93	98					
分類	土質分類名		細粒分まじり砂	細粒土	細粒土	細粒土	細粒土	泥炭				
	分類記号		(S-F)	F	F	F	F	(Pt)				
土の強熱減量	%	1.0	7.3	8.5	6.8	17.2	60.7					
土のpH (測定時水温[°C])		7.8 (25)	6.3 (25)	7.6 (25)	5.3 (25)	6.4 (25)	5.6 (25)					
クロム含有量	mg/kg	26.5	8.5	15.0	14.5	36.5	8.5					
六価クロム溶出量	mg/l	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02					

表二 固化材単体のクロム含有量と六価クロム溶出量

固化材	クロム含有量 (mg/kg)	六価クロム溶出量 (mg/l)	備考
普通ポルトランドセメント	75.20	0.65	普通ポルトランドセメント JIS R 5210 相当品
高炉セメントB種	42.30	0.46	高炉セメント JIS R 5211 相当品
微粒子セメント	68.70	0.24	実施数量の多い微粒子セメント プレーン比表面積 約9,000cm ² /gを選定
LW材料	-	0.70	普通ポルトランドセメント+3号珪酸ソーダの組合せ
特殊セメント	A	72.60	有機質土対応品
	B	89.20	火山灰質粘性土対応品
新型固化材	37.40	0.28	六価クロム対応品

材として選定した。これは、他のセメント及びセメント系固化材は粒子の大きさが大きいことから、サンドゲルの作成が困難なためである。

- ③ LW系材料については、本来の注入のメカニズムでは粘性土に割裂の脈を作る様な形で注入されることから、割裂ゲルを作成した。

2.1.2 カラム供試体作成方法

① 混練供試体

土質材料とセメントミルクを電動ミキサーにて10分間混合し、モールド(Φ50mm×h100mm)に3層に分けて試料を詰めて充填する。その後、供試体にポリエチレンシートを被せて密封し、20℃湿度95%

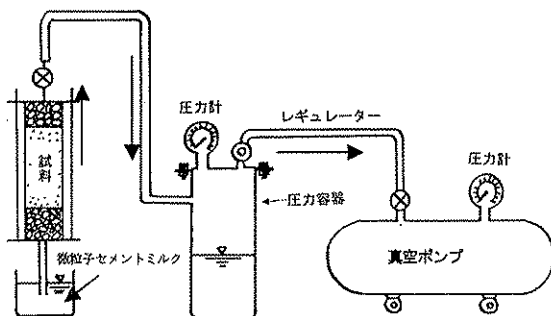
の恒温室で養生する。

② 浸透注入供試体

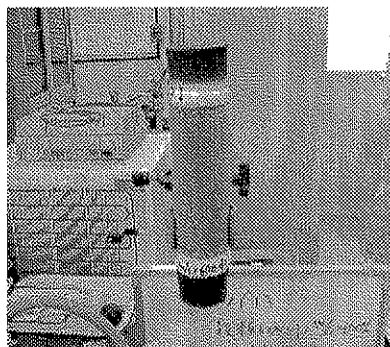
微粒子セメントの浸透注入をカラムで再現するために、図一に示す装置を作製し、セメントミルクを真空によって吸い上げる方法により供試体を作製した。

固化材のW/Cは供試体に注入できる限界の600%に薄めたものを使用した。写真一に浸透注入後の供試体を示す。セメントは砂層に充填され、通過水のW/Cは2540%と約1/4に薄められており、供試体のセメントミルクのW/Cは390%となった。

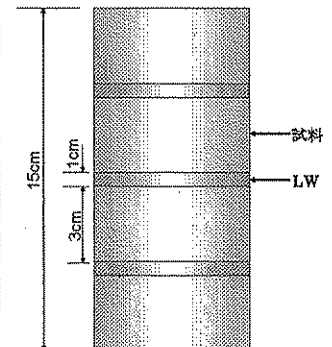
③ 割裂注入供試体



図一 浸透注入装置概要 (吸入方法)



写真一 浸透注入供試体



図二 割裂注入供試体

粘性土のような透水係数が低いものでは、固化材のW/Cをいくら大きくしても供試体に注入（割裂）することが出来なかった。そこで、粘性土への割裂注入を再現するために、試料と固化材をサンドイッチ状にモールドに詰めたものを作製した（図-2参照）。

2.1.3 実験結果

① 46号試験結果

土と固化材の配合供試体の46号試験結果を表-3に示す。環境基準値0.05mg/lを超える溶出が見られたものを、網掛けで示す。火山灰質粘性土での溶出が多く、普通ポルトランドセメント及びセメント系固化材(B)を使用したものについては、環境庁基準値0.05g/lを大きく上回る溶出が多く見られた。それ以外のものについては、若干基準値を上回るものが見られたが、概ね基準値以下の値を示した。六

価クロム対応型の新型固化材を使用したものについては、基準値を超える六価クロムの溶出は、全く見られなかった。

② タンクリーチング試験結果

タンクリーチング試験の結果を、表-4に示す。46号試験と同様に、火山灰質粘性土と普通ポルトラ

表-4 タンクリーチング試験結果

土の材料名	土に対する 固化材	固化材	タンクリーチング試験 六価クロム (mg/l)
砂Ⅰ	100	普通ポルトランドセメント	0.02未満
	200	普通ポルトランドセメント	0.02未満
	300	普通ポルトランドセメント	0.02未満
	200	高炉セメントB種	0.02未満
	98	微粒子セメント(浸透)	0.02未満
	200	普通ポルトランドセメント	0.02未満
粘性土Ⅰ	200	高炉セメントB種	0.02未満
	200	普通ポルトランドセメント	0.04
火山灰質粘性土	300	普通ポルトランドセメント	0.02未満
	400	普通ポルトランドセメント	0.02未満
	94	LW(普通ポルトランド+水ガラス)(割裂)	0.02未満
	300	高炉セメントB種	0.02未満
	200	特殊セメント(B)	0.04
	300	特殊セメント(B)	0.02
	400	特殊セメント(B)	0.02未満
	43	LW(特殊セメント(B)+水ガラス)(割裂)	0.02未満
	300	特殊セメント(C)	0.02未満
	400	特殊セメント(A)	0.02未満
有機質土	400	特殊セメント(C)	0.02未満
	400	特殊セメント(C)	0.02未満
定値下限値			0.02

表-3 46号試験結果一覧

土の材料名	土に対する添加量 [kg/m³]	固化材	水セメント比		材令7日		材令28日		材令91日	
			水:セメント		溶出量(mg/l)	qu(kN/m²)	溶出量(mg/l)	qu(kN/m²)	溶出量(mg/l)	qu(kN/m²)
砂Ⅰ	100	普通ポルトランドセメント	0.8	1	0.05	848	0.07	1079	0.06	1479
	200	普通ポルトランドセメント	0.8	1	<0.02	2411	0.05	3367	0.06	5135
	300	普通ポルトランドセメント	0.8	1	0.05	4576	0.05	8631	0.04	9607
	200	高炉セメントB種	0.8	1	<0.02	2316	<0.02	3524		
	200	微粒子セメント	0.8	1	<0.02	4650	<0.02	10801		
	100	微粒子セメント(浸透)	6	1	<0.02	885	<0.02			
砂Ⅱ	200	微粒子セメント(攪拌)	0.8	1	<0.02	132	<0.02	170		
	200	普通ポルトランドセメント	0.8	1	<0.02	1032	<0.02	1596		
粘性土Ⅰ	100	普通ポルトランドセメント	0.8	1	<0.02	3925	<0.02	5089		
	200	普通ポルトランドセメント	0.8	1	<0.02	4761	<0.02	7118		
	200	高炉セメントB種	0.8	1	<0.02	3281	<0.02	4753		
	70	LW系材料	-	-	<0.02	0.4	<0.02	0.4	※2	
	-	LW系材料(普通ポルトランド+水ガラス)(割裂)	-	-	<0.02	3.9	<0.02			
粘性土Ⅱ	70	LW系材料	-	-	<0.02	2.5	<0.02	3.5		
	-	LW系材料(普通ポルトランド+水ガラス)(割裂)	-	-	<0.02	4.7	<0.02			
火山灰質粘性土	200	普通ポルトランドセメント	0.8	1	0.35	41.3	0.28	45.9	0.39	50.1
	300	普通ポルトランドセメント	0.8	1	0.15	190	0.60	378	0.41	707
	400	普通ポルトランドセメント	0.8	1	0.05	525	0.40	1004	0.46	2434
	-	LW系材料(普通ポルトランド+水ガラス)(割裂)	-	-	0.17	-	未計測	-		
	200	高炉セメントB種	0.8	1	<0.02	32.5	<0.02	48.0		
	300	高炉セメントB種	0.8	1	<0.02	53.0	<0.02	64.0		
	400	高炉セメントB種	0.8	1	<0.02	159	<0.02	266		
	200	セメント系固化材(B)	0.8	1	0.58	460	0.59	502	0.62	529
	300	セメント系固化材(B)	0.8	1	0.49	1720	0.53	2098	0.58	2585
	400	セメント系固化材(B)	0.8	1	0.11	2958	0.36	3738	0.40	4422
	-	LW系材料(セメント系固化材(B)+水ガラス)(割裂)	-	-	0.12	-	未計測	-		
	200	新型固化材	0.8	1	<0.02	70.9	<0.02	110		
	300	新型固化材	0.8	1	<0.02	158	<0.02	225		
	400	新型固化材	0.8	1	<0.02	773	<0.02	1710		
	有機質土	200	普通ポルトランドセメント	0.8	1	0.03	66.8	<0.02	91.3	
300		普通ポルトランドセメント	0.8	1	<0.02	129	<0.02	195		
400		普通ポルトランドセメント	0.8	1	<0.02	205	<0.02	320		
200		高炉セメントB種	0.8	1	0.06	55.4	<0.02	104		
300		高炉セメントB種	0.8	1	<0.02	108	<0.02	221		
400		高炉セメントB種	0.8	1	<0.02	175	<0.02	387		
200		セメント系固化材(A)	0.8	1	0.03	105	<0.02	123		
300		セメント系固化材(A)	0.8	1	<0.02	188	<0.02	233		
400		セメント系固化材(A)	0.8	1	<0.02	230	<0.02	306		
200		新型固化材	0.8	1	0.04	141	<0.02	216		
300		新型固化材	0.8	1	<0.02	256	<0.02	448		
400		新型固化材	0.8	1	<0.02	376	<0.02	691		
定値下限値							0.02			

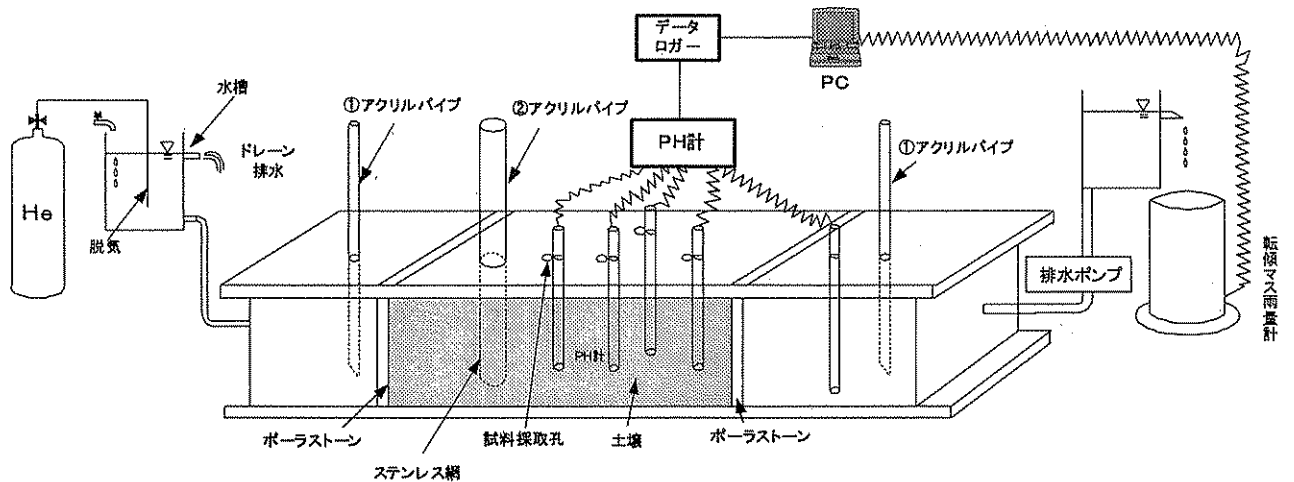


図-3 実験装置概要図

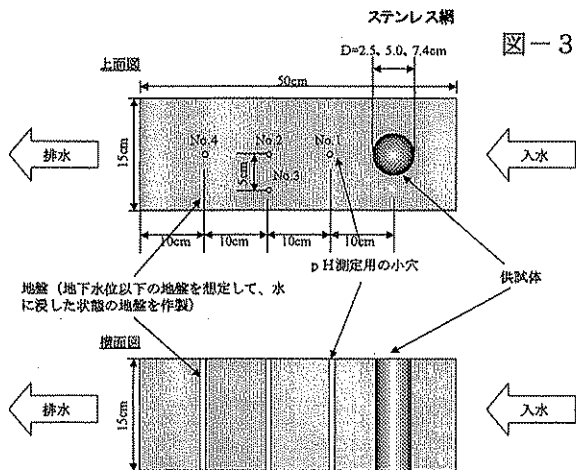


図-4 実験概要図

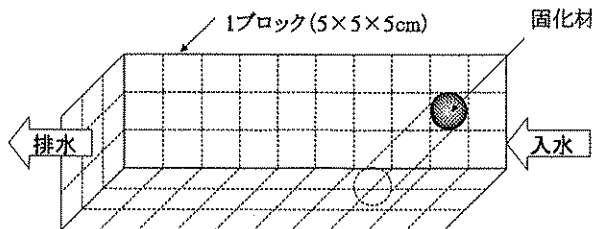


図-5 実験地盤切り出し図

ンドセメント及び特殊セメント(B)を混合したものについて六価クロム溶出が認められたが、環境基準以下である。

2.2 透水試験

2.2.1 実験概要

薬液注入、高圧噴射、深層混合処理、グラウトの空洞注入工事の施工中に、地下水を通して閉鎖水域へ流出する六価クロム流出状況の確認を目的として、スラリー状の改良体を用いて浸透実験を行った。

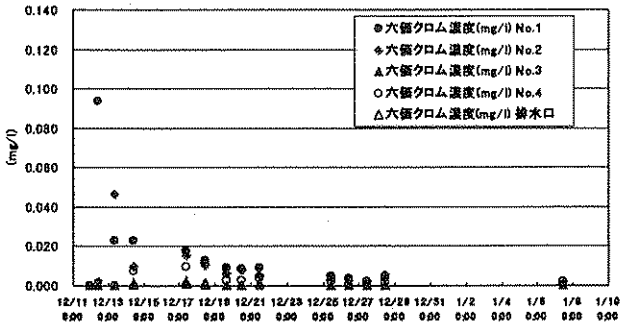
実験の概要を図-3、図-4に示す。実験土槽は、50×15×15cmのものを使用した。実験地盤は、地下水位以下の地盤を想定して、水に浸した状態とした。改良体の造成は、あらかじめ実験地盤に改良体を入れるための穴を開けておき、その中にLW、スラリー等を流し込む。地下水は土槽中を満水状態とし、排水ポンプにより一定流量を吸引し流れを再現する。また、実験土槽に蓋をすることによって水圧が逃げるのを防止する。通水試験の期間は28日間とし、その間、土質のpHを長期的に計測する。pHの測定方法は、図-3に示す5つのポイントに直接1cm程度の穴を開け、そこに貯まった水のpHを測定する。

また、通水試験中にpH測定用の穴に貯まった水について、六価クロムの含有量の測定を行う。また、通水実験終了後、図-6のように実験地盤をブロック状(50×50×50mm)に切り出し、環境庁告示46号試験を実施した。

2.2.2 実験条件

表-5 実験パターン一覧

ケース	地盤材料	固化材	添加量 (kg/cm ³)	W/C (%)	改良体の状態	地盤密度 (g/cm ³)	改良体径 (mm)	流速 (ml/min)	比較ケース					
									改良径	流速	スラリー 固化体	土質試料	固化材	LW
ケース1	珪砂	普通ポルトランドセメント	300	80	スラリー	1.6	25	1.6	○					
ケース2					スラリー		50	1.6	●	●	●	●	●	●
ケース3					スラリー		75	1.6	○					
ケース4					スラリー		50	1.0	○					
ケース5					スラリー		50	2.0	○					
ケース6					固化体(7日養生)		50	1.6		○				
ケース7	現場砂Ⅰ	高炉B	45	-	スラリー	50	1.6			○				
ケース8	現場砂Ⅱ				スラリー	50	1.6				○			
ケース9	珪砂	新型固化材	45	-	スラリー	50	1.6				○			
ケース10					スラリー	50	1.6					○		
ケース11					固化直後	50	1.6						○	



図一六 六価クロム濃度の経時変化 (Case2)

以下の①～④の要素を変化させ実験パターンを決定した。実験パターンの一覧を表一五に示す。

① 地盤条件

珪砂 (6号)、現場砂 I (東雲産砂質土)、現場砂 II (熊本県産砂質土) の3種類

※ 珪砂 (6号) は、六価クロムを吸着還元しにくい最も厳しい条件として選定した。また、比較用に2種類の現場砂を用いた。

② 固化材

普通ポルトランドセメント、高炉 B 種、新型固化材 (六価クロム対応型)、LW の4種類

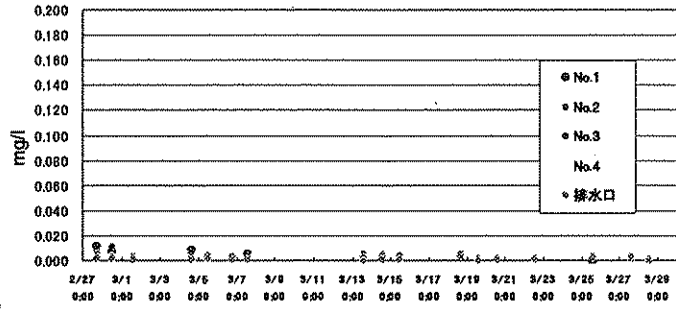
③ 改良径

25mm、50mm、75mm の3パターン

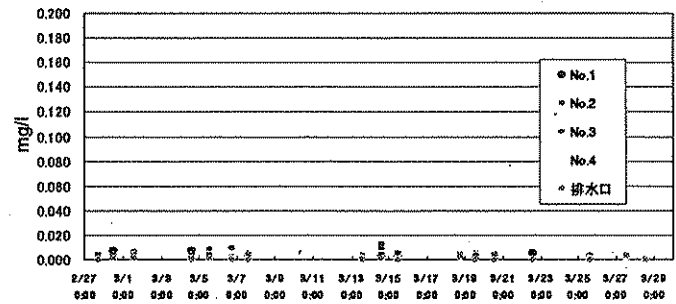
④ 流速

1.0、1.6、2.0ml/min の3パターン

2.2.3 実験結果



図一七 六価クロム濃度の経時変化 (Case7)

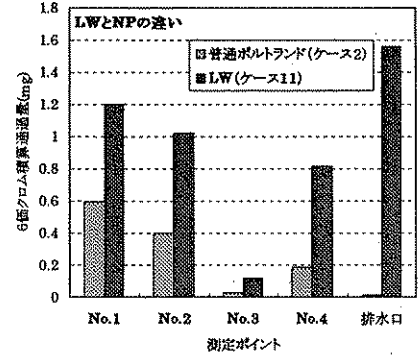
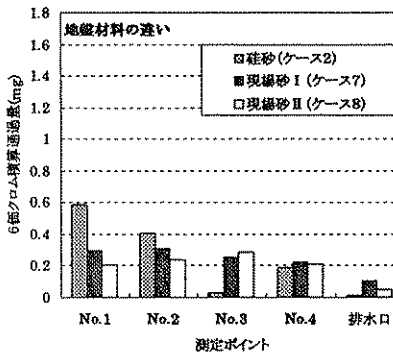
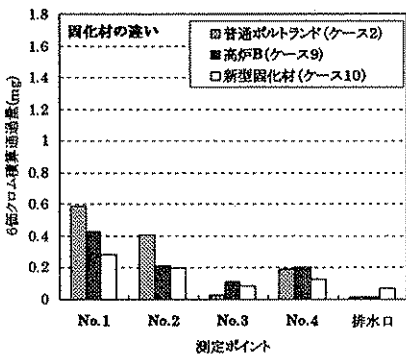
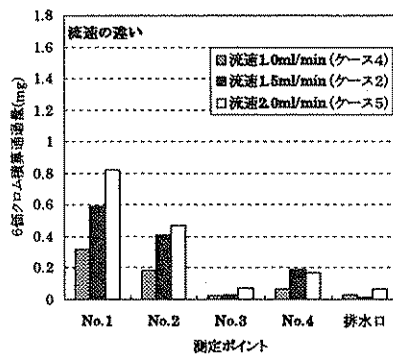
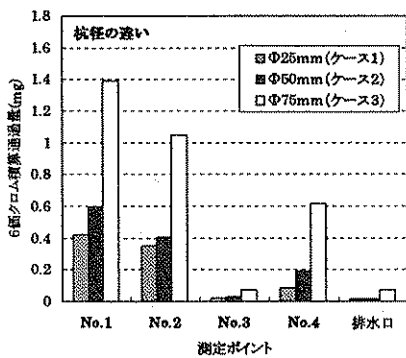


図一八 六価クロム濃度の経時変化 (Case8)

基本ケースとして実施した Case2 の実験結果を図一六に示す。通水開始直後には、改良体から最も近い No. 1 にて基準値を超える溶出が見られたが、時間とともに減少し、定量下限値を下回った。図一七、図一八に現場砂を使用したものの結果を示す。通水直後においても基準値を超える溶出は見られない。

図一九に各ケースの六価クロム総溶出量を比較したものを示す。杭径の大きいもの及び流速の早いもの

ほど六価クロムの溶出が大きい傾向にある。また、固化材の違いでは、普通ポルトランドセメントの溶出が最も多く、新型固化材では、六価クロムの溶出がもっとも少ない結果となった。地盤材料の違いでは、六価クロムの吸着・還元作用の最も少ないと考えられる珪砂では、溶出量ももっとも多かった。LW と普通ポルト



図一九 各ケースの六価クロム総溶出量の比較

ランドセメントでは、LWの方が総溶出量はかなり大きく上回った。これは、今回の実験のような拘束圧のない状態で、LW改良部を作った場合、時間と共にLWが溶け出し、周辺地盤へ拡散したためである。しかしながら、実際の地盤では、拘束圧のある地盤中に強制浸透もしくは、透水係数の低い粘性土への割裂注入でLWを注入するため、LW固化後に、溶け出すことはないと考える。

通水試験終了後のブロックサンプリング地盤に46号試験を実施したが、六価クロムの溶出は見られなかった。

2. 3 実験結果の詳細分析

2. 3. 1 逐次抽出法による六価クロムの土壌への結合状態の分析

通水試験終了の地盤に対して46号試験を行ったが、全てのケースで定量下限値0.02mg/lを下回る結果となった。これは、六価クロムの存在形態として水では溶出しづらい状態であった可能性がある。このため、六価クロムの結合状態を明らかにすることを目的として、各種試薬による逐次抽出を行い、六価クロムの抽出試験を実施した。試験方法は、渡辺・対馬・岸らの逐次抽出法に準拠した。抽出条件を表-6に示す。

逐次抽出試験の結果、全ての抽出液において定量下限値0.02mg/lを下回った。実験地盤においては、通水試験において、六価クロムは、地盤への吸着よりも還元が支配的に作用し、濃度が希釈したことがわかる。

2. 3. 2 数値解析

実験結果の検証のために、数値シミュレーション解析を行い、六価クロムの溶出傾向の確認を行った。解析コードにはMODFLOW及びMT3Dを用いた。このコードは、溶存物質の移流拡散が扱えるものである。吸着に関しては、吸着等温線として線形、非線形ともに扱うことができる他、独自に定式化したものをモデリングすることも可能と拡張性があることから、これらのコードを用いた。

図-10にCase2における解析結果と実験結果の比較を示す。これ以外のケースについても、実験

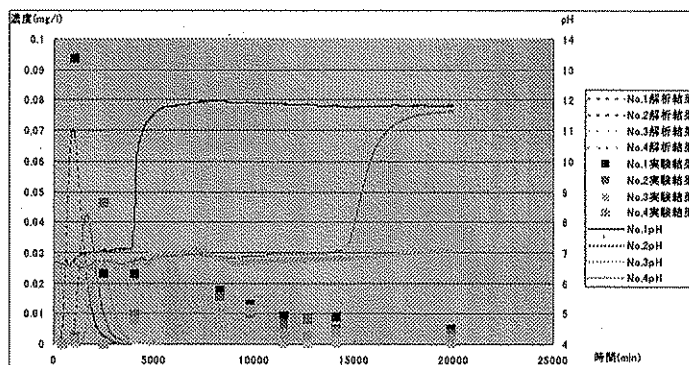


図-10 Case2における解析結果

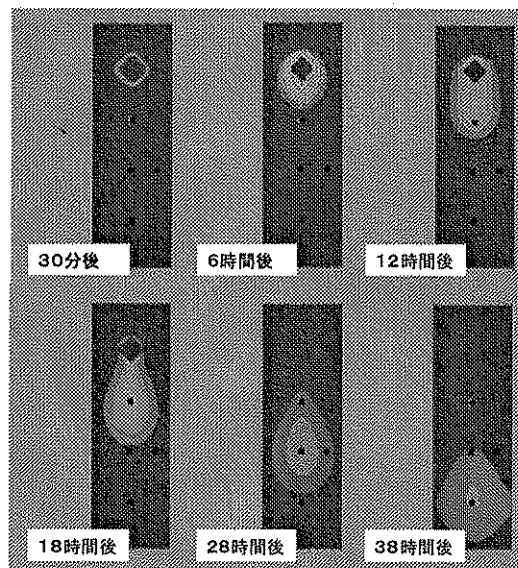


図-11 六価クロムの拡散状況 (Case2)

結果を概ね再現しており、実験結果の妥当性を確認できる。図-11に解析により得られた六価クロムの拡散状況を示す。改良体の固化後には、改良体周辺からは六価クロムの溶出は見られず、時間経過とともに、濃度が希釈されながら、地下水流に乗って移動することが、確認された。

3. 結論

薬液注入工法等によるスラリー状態での施工において、地下水への影響としては、施工直後に近傍で若干の六価クロムの溶出が認められることもあるが、時間とともに濃度は減少することがわかった。さらに、周辺土壌での六価クロムの吸着・還元効果を考慮すると、周辺地盤への影響はないといえる。

六価クロム溶出のメカニズムは現在のところ明確には解明されていないが、対応策としては、改良材の配合量を決めるための事前強度確認実験時に六価クロムの溶出実験を行い、六価クロムが溶出しにくい改良材を選定することにより安全性を確認することで十分である。

表-6 抽出条件

抽出液	抽出液の濃度 (mol/l)	液固比	振とう時間 (h r)	結合状態
蒸留水	-	10 : 1	2	水可溶性
硝酸カリウム	1	10 : 1	16	イオン交換態
フッ化カリウム	0.5	10 : 1	16	吸着態
ピロリン酸ナトリウム	0.1	10 : 1	16	有機結合態
エチレンジアミン	0.1	10 : 1	8×2	沈殿物態
4酢酸2ナトリウム	1	10 : 1	16	難溶性沈殿態