

自然由来の重金属を含む建設発生土の溶出特性と試験条件の影響

京都大学大学院	学生会員	○出島	茜
京都大学大学院	正会員	乾	徹
京都大学大学院	正会員	勝見	武
京都大学大学院	フェロー	嘉門	雅史

1. はじめに

我が国の土壌には、金属鉱床、海成泥質堆積物などの自然由来の重金属含有量が高いものがみられる。そのため、トンネル工事やダム建設の際に発生する掘削ずりからの重金属の溶出には注意が必要である。土壌汚染対策法では自然由来重金属は適用対象外であるが、掘削工事や埋戻し等に伴って周辺環境の汚染を引き起こさないよう、発生土を適切に取り扱う必要がある。しかし、現場で迅速に自然由来重金属の有害性を判定することは難しく、取扱い方法を決定するまでに長時間を要したり、大量の掘削ずりを一律に処分する必要が生じるなど、技術的、経済的な問題が多い。有害性を現場判定するにあたっては、サンプリング頻度や前処理を含めた試験操作といった試験体系が整備されていないことが課題として挙げられる。一般的に採用される環境庁告示第46号試験（以下JLT46）についても、人為的汚染物質用の試験であること、一定条件下での溶出挙動を判定しているにすぎないなどの問題を含んでおり、適切な試験体系の確立が求められている。本研究ではその基礎的な検討として、自然由来のヒ素を含む掘削ずりに対して溶出試験を行い、前処理、溶出操作の相違、風雨曝露による酸化（採取深度）による溶出特性への影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 試料 試料土は、自然由来のヒ素を含むトンネル工事現場から発生した掘削ずりの仮置き場から採取した。試料採取時点で約半年前からブルーシートで表面被覆し仮置きされていたものである。サンプリングについては、任意のA～Cの3地点で表層および0.5 m深さから計6試料を採取した。0.5 m深さから採取したのは、風雨への曝露の影響が少ない試料を得ることを意図している。実験には、礫分を取り除いたものを使用した。図-1に各試料の粒径加積曲線を示す。いずれも細粒分混じり砂(S-F)に分類でき、細粒分の含有が5～10%とやや多い。底質調査法に基づく各試料のヒ素含有量分析結果を表-1に示す。ヒ素含有量は20～25 mg/kgであり、日本の地殻平均6.5～7.1 mg/kg¹⁾と比べて高く、自然的原因による含有量の目安である39 mg/kg以下¹⁾にも適合する。

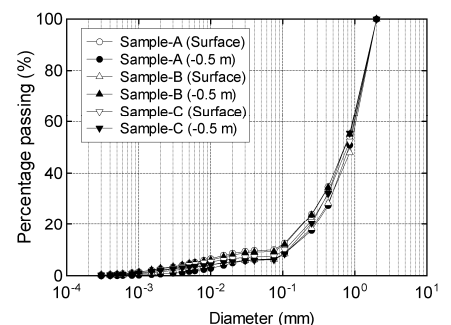


図-1 試料土の粒径加積曲線

表-1 試料土の物理化学特性

採取地点	採取深度	As 含有量 (mg/kg)	自然含水比 (%)	風乾後含水比 (%)
A	表層	23	31.1	5.2
	50 cm	24	37.7	4.5
B	表層	23	29.4	4.5
	50 cm	20	19.9	3.1
C	表層	24	27.6	4.1
	50 cm	20	10.5	3.0

2.2 溶出試験 2.1に示した6種類の試料を対象にJLT46、および過酸化水素水を用いた強制酸化溶出試験を実施した。試験は同条件で3回ずつ行った。JLT46は本来風乾させた2 mm以下の試料を用いるが、迅速評価を行うケースを想定して、自然含水比状態のままの試料についても試験を実施した。各試料の自然含水比、風乾後の含水比を表-1に示す。JLT46では試料50.0 gと蒸留水500 mLを用いて所定の方法で検液を作製し、pHとヒ素溶出濃度を測定した。強制酸化溶出試験では、pH6.0に調節した30%過酸化水素水を溶媒に用い、液固比10で酸化反応が終息するまで静置した。

2.3 ヒ素分析法 JIS K0102の61.2に基づく前処理を施した検液を連続式水素化物発生装置にて水素化させた後、原子吸光分光光度計にて波長193.7 nmで測定した。

キーワード：自然由来重金属、掘削ずり、溶出試験、pH、酸化

連絡先：〒606-8501 京都市左京区吉田本町京都大学大学院地球環境学堂 TEL: 075-753-5752, FAX: 075-753-5116

3. 実験結果とその考察

図-2, 3 に湿潤試料, 風乾試料を対象とした JLT46, 強制酸化溶出試験における pH とヒ素溶出率を示す。ここではヒ素含有量, 含水比が異なる試料の試験結果を比較するため, 溶出質量を含有量で正規化した値 (以下, 溶出率) で溶出量を報告している。pH をみると, JLT46 ではいずれも $\text{pH} > 7$ のアルカリ性を示しており, アルカリ性の土壌であるといえる。一方, 強制酸化試験では, pH が低下する傾向にあり, 試料 C では pH が 3 前後まで低下した。溶出率をみると試料土の種類, 試験方法, 含水比を問わず, pH が高いほど溶出率が高い傾向にある。採取深度による傾向をみると, 湿潤試料, 乾燥試料ともに表層部からの溶出率が平均的に高い値を示す。一方, 0.5 m 深さの試料はばらつきが大きい傾向があるが, 表層と比較して溶出率が低い。含水比の影響をみると, JLT46 では湿潤状態の溶出率が乾燥状態に比べ高く, 強制酸化溶出試験では影響はみられない。

土壌中のヒ素は主に As(III) か As(V) の状態で存在し, pH が酸性領域では難溶性の 3 価の状態が存在し, 中性からアルカリ性ではより水溶性の高い 5 価のヒ酸の形態が支配的となっている²⁾。参考として図-4 に水環境における Eh, pH によるヒ素の存在形態を示す³⁾。

溶出液の Eh は 0.15~0.25 V 程度で, 図-4 を見ると中性から弱アルカリ性で支配形態が H_3AsO_3 から水溶性の HAsO_4^{4-} , HAsO_4^{2-} に移行していることがわかる。このため pH が高いほど溶出率が高くなったと考えられる。含有鉄分との関係について, 鉄溶出量とヒ素溶出量にある程度の相関がみられたが, ばらつきも大きく, 今後の検討が必要である。採取深度については, 表層での溶出率が深さ 0.5 m に比べ高くなっているが, 表層部では風雨の影響が強く, 酸化され, pH も低下する傾向にあったことが要因と考えられる。図-4 からわかる通り, Eh が高ければ, つまり酸化状態ではヒ素は水溶性の 5 価の形をとる。しかしながら, 強制酸化試験では pH 自体が低下するため, その影響を的確に再現することができなかった。一方, 試料の前処理法も影響を及ぼした。JLT46 の湿潤状態の試料から得られた検液は, 風乾試料と比較して濁りを帯びていた。これは, フィルターを通過したコロイドが原因であると考えられ, 風乾試料では乾燥によって微粒子が団粒化し, コロイドになりにくくなったと考えられる。今後は, これらの基礎的な知見に基づいて, 対象試料, 試験方法を拡大して検討をすすめる, 自然由来の重金属を含む建設発生土の適切な環境影響試験法を明らかにすることが重要な課題である。

本研究の実施にあたっては, (株)奥村組 大塚義一氏をはじめとする各位に多大なご協力いただいた。

【参考文献】

- 1) (独)土木研究所・応用地質(株)・大成建設(株)・三信建設工業(株)・住鉱コンサルタント(株)・日本工営(株) (2007): 岩石に由来する環境汚染に関する共同研究報告書 建設工事における自然由来の重金属汚染対応マニュアル(暫定版)。
- 2) McBride, M.B. (1994): *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press.
- 3) Ferguson, J.F. & Gavis, J. (1972): A review of the arsenic cycle in natural waters, *Water Research*, Vol.6, pp.1259-1274.

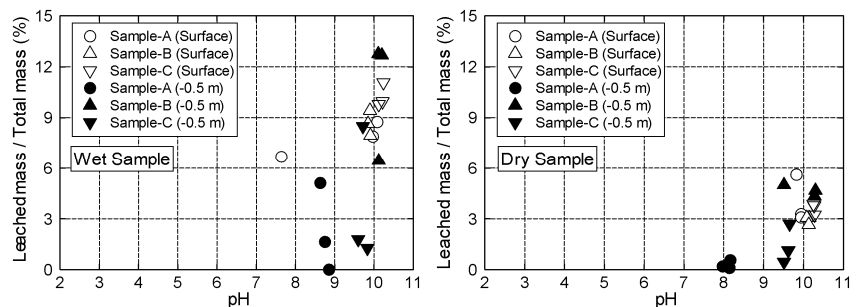


図-2 JLT46 によるヒ素溶出率と pH (左: 湿潤試料, 右: 風乾試料)

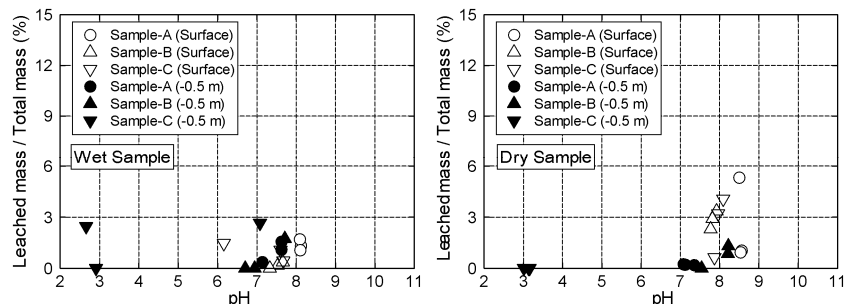


図-3 強制酸化溶出試験によるヒ素溶出率と pH (左: 湿潤試料, 右: 風乾試料)

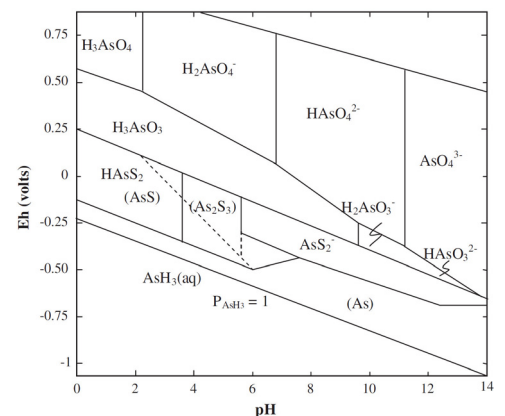


図-4 pH-Eh によるヒ素の存在形態ダイアグラム (Ferguson and Gavis 1972)