

自然由来砒素含有土の保管方法および溶出試験条件が溶出挙動に及ぼす影響

大成建設(株) 技術センター 正会員 ○海野 円, 根岸 昌範, 高畑 陽

1. はじめに

2010年の土壤汚染対策法の改正を受けて、自然由来の重金属を含む土壤に対しても、人為汚染と同様に適切な対応が求められることとなった。一般的に、環境基準値を超過する可能性がある自然由来の重金属含有土は、土壤溶出量の公定分析（環境庁告示第46号）の結果に基づいて、取扱いを判断することとなる。一方で、公定分析には数日を要するため、都市部の大規模な地下開発工事などにおいて、発生土のストックヤードを十分に確保することが困難であり、公定分析より短時間で溶出量を判断する管理手法が求められている¹⁾。迅速分析による土壤溶出量の判定には、対象とする物質の溶出特性を把握すること重要であるが、自然由来重金属の環境基準値の超過事例が最も多い砒素²⁾では、掘削等に伴う酸化・還元環境やpHの変化により、溶出挙動が変化する可能性が問題とされている³⁾。土壤が排出されてから、自然由来汚染の判定のための分析に供するまでの時間経過や保管方法は様々であり、分析結果が大きく異なることも考えられる。本報では、自然的原因で砒素溶出量が超過する土壤試料を用いて、試料保管方法による砒素溶出挙動の変化を調査し、さらに迅速分析に向けた溶出方法の検討結果について報告する。

2. 試験方法

2.1 土壤試料の性状

使用した自然由来砒素含有土の基本的性質および元素組成を表-1 および表-2 に示す。これらの試料は同じサイトから採取した土であるが、採取深度および採取時期が異なる。何れも、細粒分を多く含む土であり、初期の砒素溶出量は環境基準値を超過していた。砒素の土壤溶出量および全含有量は、それぞれ、環境庁告示第46号および環水大発120725002号に準拠して測定した。土壤試料の元素組成は、真空乾燥後にメノウ乳鉢で微粉碎したものについて、波長分散型蛍光X線回折装置（RIGAKU社、ZSX Primus II）により測定した。

表-1 試料土壤の基本的性質

試料名	A	B
砒素溶出量 [mg/L]	0.16	0.063
砒素全含有量 [mg/kg]	5.3	7.9
細粒分含有率 [%]	86.3	75.3
含水率 [%]	36.9	38.3
強熱減量 [%]	4.8	4.4
pH [-]	9.7	9.3

2.2 試料の保管方法と保管試料の溶出試験方法

試料の保管状態および保管期間が砒素溶出量に及ぼす影響を調査するため、表-3 に示す「風乾」、「常温」、「冷蔵」および「冷凍」の4条件で試料を保管した。「風乾」条件では、試料をバット上に約5mmの厚さで敷き均した状態で20℃の実験室内で保管した。「常温」、「冷蔵」、「冷凍」の各条件では、ポリエチレン製の袋で密閉した試料を、20℃、4℃、-20℃の恒温室内で保管した。各条件で使用した試料は約500gであり、保管期間は、0、3、7、14、21、28、40、60日間（40、60日間は試料A、3日間は試料Bのみ）とした。保管後の試料を用いて、図-1 に示す溶出試験を行った。「風乾」以外の方法で保管した試料は、湿潤状態（風乾未実施）で試験に使用し、その他の手順は、公定分析方法に従った。検液の砒素溶出量は、ICP-MS（Agilent Technologies社、Agilent7700）を用いて測定した。

表-2 試料土壤の元素組成

成分名	試料名	
	A	B
C	5.3	3.7
O	54	54
Na	1.1	1.5
Mg	1.1	1.2
Al	8.0	8.1
Si	24	24
S	0.7	0.4
K	1.9	1.9
Ca	0.8	1.9
Ti	0.3	0.3
Fe	2.9	3.8

単位:[w-%]

2.3 試料の乾湿および溶出時間が異なる溶出試験の方法

公定分析では、試料の風乾および溶出過程に要する時間が多くを占めるため、迅速分析では、風乾の省略および溶出時間の短縮が期待される。そこで、風乾・湿潤試料を用いて、溶出時間を変化させた試験（図-1）を実施し、公定分析値と比較した。溶出時間は、1、3、6時間とし、その他の手順は、2.2と同様とした。

表-3 試料の保管条件

試料	保管条件	空気接触	温度
A, B	風乾	有	20℃
	常温	少	20℃
	冷蔵	少	4℃
	冷凍	少	-20℃

キーワード 自然由来重金属, 砒素, 溶出挙動, 保管方法, 前処理方法

連絡先 〒245-0051 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町344-1 大成建設株式会社 技術センター TEL 045-814-7226

3. 試験結果

3.1 保管方法が溶出挙動に及ぼす影響

図-2 に、保管条件別の砒素溶出量と経過日数の関係を示す。試料 A の「常温」、「冷蔵」および「冷凍」保管の試料は、7 日間保管後に初期の砒素溶出量の約 1/2 まで低下し、「風乾」試料は、約 1/5 まで低下した。60 日間保管後には、「風乾」および「常温」試料の砒素土壌溶出量は基準値以下まで低下した。また、試料 B は、保管開始から 7 日目以降より低下傾向を示し、30 日保管後には初期の砒素溶出量の約 1/2 まで低下した。このことから、本サイトで採取した土壌試料は、試料の密閉条件（空気との接触条件）や温度条件に関係なく、保管中に砒素溶出量が低下することが示された。風乾および密閉保管した条件で、保管中の土壌溶出量の変化に規則性がなかったことから、保管中の酸素供給が砒素の土壌溶出量の低下に影響した可能性は低いと考えられた。

3.2 試料の乾湿および溶出時間が砒素溶出量に及ぼす影響

図-3 に、風乾試料（公定分析値）と湿潤試料の砒素溶出量の関係を示す。試料 A および B は同一のサイト由来で採取時期と深度が異なるのみであったが、風乾の有無による経時的な砒素溶出挙動には違いが生じた。試料 A の砒素溶出量は、公定分析値と比較して、1 時間溶出後に約 50%，6 時間溶出後には約 120%の値を示した。また、3 時間溶出後のデータのばらつきは、1, 6 時間後のばらつきと比較して大きかった。試料 B の湿潤試料の砒素溶出量は、公定分析値と比較して、1 および 3 時間溶出後に 30～40%の値を示し、6 時間溶出後も 50%に留まる結果となったが、全般にばらつきは小さかった。試料 A の様に、経時的な変化が大きい場合には、1 時間後の濃度から 6 時間後の濃度や公定分析の濃度を類推することは難しく、1 時間と 3 時間の間の変化率と最終的な溶出量の関係などを把握する必要がある。逆に、試料 B の様に公定分析値との乖離はあるものの、経時的なばらつきが小さい場合は、補正係数を設定して溶出時間を短縮することも可能であると考えられる。

4. まとめ

本報では、試料保管方法による砒素溶出挙動の変化および迅速分析のための溶出試験の方法について検討した。砒素の溶出量は、保管条件に関わらず、保管期間が長くなると低下する傾向を示した。長期保管するケースは少ないと考えられるが、7 日程度で半減あるいは、さらに濃度低下するケースもあることから、発生から分析に供するまでの仮置き期間にも留意が必要である。また、風乾の省略により、分析時間の大幅な短縮が可能であるが、公定分析に対する砒素溶出率やその経時変化は、試料によって異なることが示された。今後は、土壌試料の種類や分析数を増やすとともに、砒素溶出挙動に関するメカニズム解明のための検討も実施し、迅速分析法および合理的な判定手法の確立に繋げていきたい。

参考文献

- 1) 丸茂克美ら：地質ニュース, No.587, pp.4-1, 2003.
- 2) 環境省水・大気環境局：平成 25 年度地下水質測定結果, p 24, 2013.
- 3) 小川泰正ら：地学雑誌, Vol.123, No.6, pp.936-948, 2014.

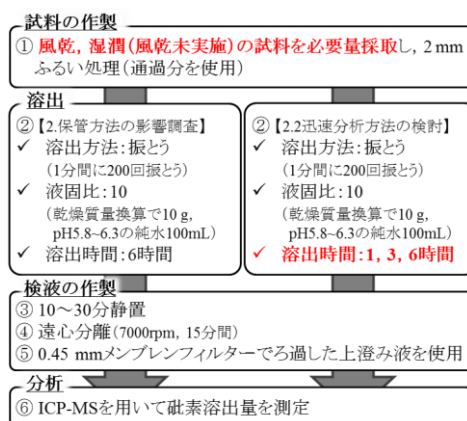


図-1 溶出試験の方法

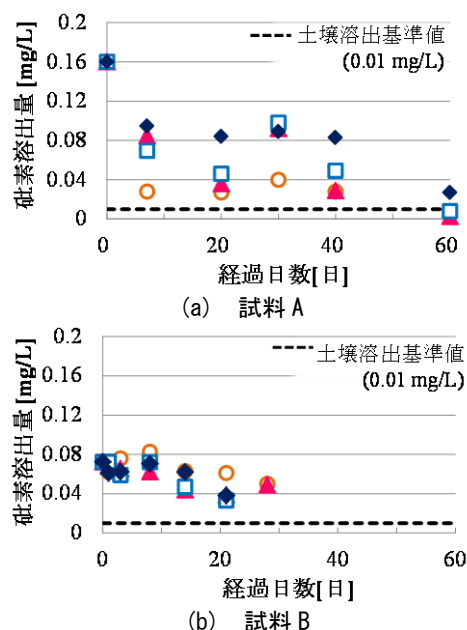


図-2 保管方法別の砒素溶出量の推移
(○: 風乾, ▲: 常温, □: 冷蔵, ◆: 冷凍)

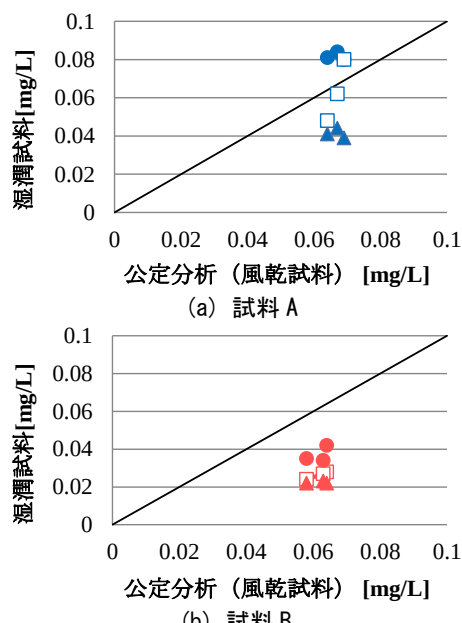


図-3 湿潤試料と風乾試料の砒素溶出量の関係

(振とう時間 ▲: 1h, □: 3h, ●: 6h)