

第 III 部門

自然由来汚染土の重金属溶出特性と環境影響試験方法の基礎的検討

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

1. はじめに

我が国は金属鉱床、海成泥質堆積物などを起因とする土壌中の重金属含有量が世界各国と比較して多い。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、環境基準を超える濃度の重金属が溶出することが頻繁にある。自然由来の重金属を含む土壌は土壌汚染対策法の適用対象外であるが、掘削工事等の人為的作業によって汚染が発覚することがほとんどのため、安全に処理する必要がある。しかし掘削工事現場等で迅速に自然由来汚染物質の有害性を判定することは難しく、掘削後の酸化作用によって有害性が時間的に変化することもある。一般に採用される環境影響試験法である平成3年環境庁告示第46号に基づく溶出試験（以下、JLT46）は基本的には人為汚染を対象とした試験であること、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、より適切な試験方法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有するトンネル掘削残土を対象としてヒ素の溶出試験を実施し、採取深度、試料の前処理がヒ素溶出量に及ぼす影響について検討を行なった。

2. 実験方法

2.1 試料 実験に用いた試料土は、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。当該の仮置き場は掘削ずりの処分方法が決定するまでの一時保管のために設けられており、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。サンプリングにおいては、任意のA～Cの3地点において、それぞれ表層および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、採取した土から礫分を取り除いたものを使用した。図-1に各実験試料の粒径加積曲線を示す。いずれの試料も細粒分混じり砂（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。ヒ素含有量はいずれも20～25 mg/kgであり、日本の地殻平均である6.5～7.1 mg/kg¹⁾と比べて高く、自然的要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。

2.2 溶出試験 2.1に示した6種類の試料を対象にJLT46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こととされているが、本研究では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併せて試験を実施した。各試料土の自然含水比、風乾後の含水比を表-1に示す。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。

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（島津製作所 HVG-1）にて水素化させた後、原子吸光分光光度計（島津製作所 AA-6800）にて波長193.7 nmで測定した。

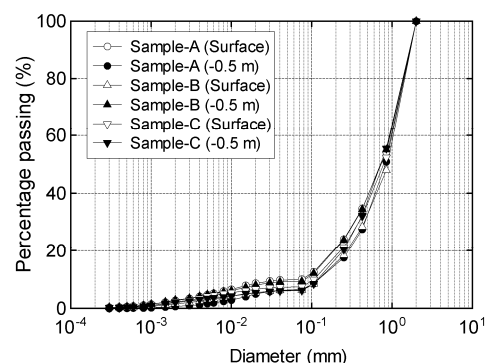


図-1 試料土の粒径加積曲線

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

3. 実験結果とその考察

3.1 実験結果の傾向 図-2 に湿潤（自然含水比）状態の試料、図-3 に風乾試料を対象とした JLT46 における pH とヒ素溶出濃度を示す。pH をみるといずれも $\text{pH} > 7$ 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。湿潤状態と乾燥状態の試料の pH を比較すると、風乾試料の pH がやや低い傾向を示す。ヒ素溶出濃度をみると、試料土の種類、含水比を問わず、pH が高いほど溶出濃度が高い傾向にある。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濃度のばらつきが小さく、平均的に高い値を示す。一方、0.5 m 深さの試料についてはばらつきが大きい傾向があるが、溶出濃度は表層と比較して低い。含水比の影響をみると、湿潤状態の溶出濃度が乾燥状態に比べ高いという結果になった。

3.2 pH による影響 土壌中のヒ素は主に As(III) か As(V) の状態で存在し、多くは硫黄化合物に吸着されている。一般に 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、ダイアグラム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、さらにアルカリ性が高いほど陰イオンの支配領域が広がっていることがわかる。このため溶出液の pH が高いほどヒ素溶出濃度が高くなったと考えられる。

3.3 酸化による影響 試験結果において、表層での溶出濃度が 0.5 m 深さに比べ高くなっているが、これはサンプリングまでの間、ブルーシート被覆はしていたものの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であると考えられる。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。

3.4 コロイドの影響 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、結果として湿潤状態の試料の溶出濃度が高くなった。これは、風乾試料では乾燥によって微粒子が団粒し、コロイドになりにくくなったためと考えられる。

4. おわりに

ヒ素の溶出には溶出液の pH の影響が強いこと、掘削土の風雨への曝露による化学特性の変化によって溶出挙動が異なることがわかった。また、試料の風乾の有無によって、検液中のコロイド濃度が影響を受け、結果として溶出濃度が大きく変わる。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、自然由来汚染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.

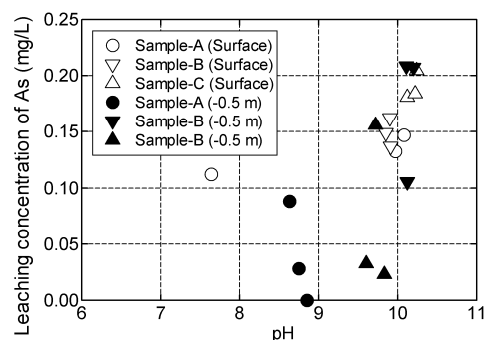


図-2 湿潤試料からのヒ素溶出濃度と pH

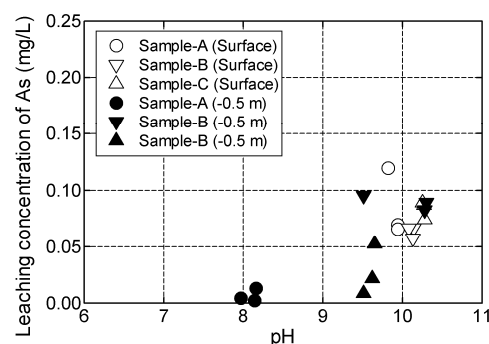


図-3 風乾試料からのヒ素溶出濃度と pH

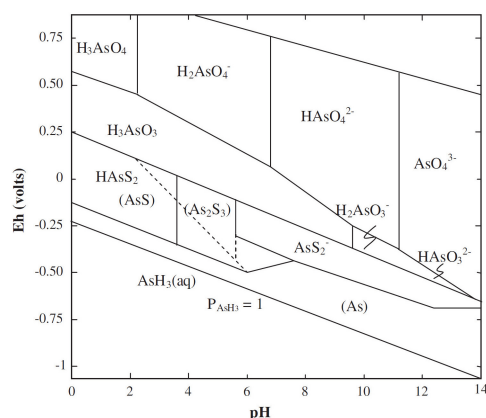


図-4 pH-Eh によるヒ素の存在形態ダイアグラム (Ferguson and Gavis 1972)