

酸性硫酸塩土壌の簡易判定法の検討 —加熱による判定精度の向上—

国立研究開発法人土木研究所寒地土木研究所 資源保全チーム ○中谷 壮範
国立研究開発法人土木研究所寒地土木研究所 農業基盤研究グループ 横濱 充宏
国立研究開発法人土木研究所寒地土木研究所 資源保全チーム 酒井 美樹

資源保全チームでは、工事現場で簡易に試験できる酸性硫酸塩土壌の判定法を開発中である。この判定法は、硫化物を酸化させる反応剤として、現行法で使用する劇物に指定され入手困難な過酸化水素水に換えて、市販品で入手が容易なオキシドールを使用する。本報告では、室温（20℃）を条件としていたこれまでの判定法を改良し、オキシドールの必要量と加熱処理（湯煎・80℃・30分間）による判定精度の向上について述べる。

キーワード：酸性硫酸塩土壌、オキシドール、簡易判定

1. はじめに

道路建設や農地造成などで掘削を行うと、酸性硫酸塩土壌（以下、ASSと記す）が出現する場合がある¹⁾。ASSは、硫黄や硫黄化合物（主としてパイライト（FeS₂））を高濃度に含有し、酸化すると硫酸が生成されるため強酸性を呈する²⁾。このため、ASSが接触する鉄製品やコンクリートに腐食劣化³⁾が生じ、また作物・植物に生育障害が発生する⁴⁾。

掘削直後の未酸化状態のASSは中性を示すことが多いために一般的な土壌と判断され、その後前述の被害が発生する事例もあり、工事において注意や工夫が必要な土壌である。

未酸化状態におけるASSか否かの判定方法として、劇物である過酸化水素（H₂O₂ 30.0～36.0%）による強制酸化試験や、分析機器を使用した硫黄量測定等の手法がこれまでに提案されている^{5, 6, 7, 8)}。これらの分析は設備の整った実験室で行う必要がある。このため、工事現場等でASSと疑われる土壌が出現した場合、分析が可能な専門機関に判定を依頼し、判定結果が出るまでの間、工事を一時中断することもある。

この問題を解決すべく、著者らは、一般的な薬品、資材を使用し、現場で簡易に判定できる方法の確立を目指している。

既報⁹⁾のオキシドールによる強制酸化（以下、現案処理と記す）でのpH（以下、pH(oxy)と記す）は、土液比1:5、液温20℃の条件で10秒攪拌した後、6時間静置することで多数のASSのpH(oxy)が3.5以下に低下する結果を得た。しかし例外も確認されたため、複数段階の判定基準（土液比の変更及び静置時間の延長）を設けるこ

とで簡易判定の可能性が示された^{10, 11)}。

本報告では既報⁹⁾の現案処理を改良して加熱処理することで、迅速かつ簡便に判定が可能となるよう検討した試験方法および改良法による試験結果を述べる。

2. ASSの簡易判定法（案）の改良方法の検討

これまでの検討結果である複数段階の判定基準では判定までに時間を要することから、試験時間の短縮及び例外なく判定できる処理方法について検討した。

既往の過酸化水素による強制酸化試験⁵⁾（以下、現行法と記す）においても試料を完全に酸化させるために加熱していることから、オキシドールを強制酸化剤とした簡易判定法においても加熱することで硫黄との酸化反応を促進できるものと考えた。

加温の温度及び時間は既往の文献⁸⁾を参考にして60℃以上とし、現地試験での作業性を考慮し沸騰しないように80℃、30分とした。また、土液比については既往の報告¹²⁾を基に試料の酸化を促進するために1:30とした。

3. オキシドールを用いた簡易判定法の加熱処理

(1) 供試試料

試験に用いた試料は道内各地でこれまでに収集し、現行法によりASS、非ASSを判別済みの129試料である。試料は風乾後、粉碎し2mmのふるいに通した。1試料3反復で実施した。

(2) 試験器具及び試薬

試験に使用した器具及び試薬を以下に示す。

- ・ガラス電極式 pH 計（最小読取値 0.1 以下のもの）
- ・はかり（0.01g まで計測可能なもの）
- ・蒸留水
- ・トールビーカー（容量 500mL）
- ・オキシドール（日本薬局方 過酸化水素 (H₂O₂) 2.5～3.5w/v%含有、健栄製薬株式会社）
- ・湯煎器具（カセットコンロ、バット、ザル）
- ・棒状温度計
- ・ストップウォッチ

(3) 試験方法

試験方法を以下に示す。

- 土壌試料 2g をトールビーカーに入れる。
- 土液比 1:30 となるようにオキシドール 60mL を加え 10 秒攪拌する。
- 80°C に設定した湯煎器具にトールビーカーを入れ 30 分間加熱する。
- pH の測定
加熱開始から 10 分後、30 分後、1 時間後、2 時間後の pH を測定する。試料液をポリプロピレン試験管に 10mL 程度とり、10 分後、30 分後は高温のため pH 計で計測可能な室温程度に氷水で冷却後に計測し、1h 後、2h 後は放冷後に計測する。

4. 試験状況

湯煎器具による加熱状況を写真-1 に示す。

オキシドールの酸化力は過酸化水素 (30%) と比較して弱いため、トールビーカー 500mL では加温中も内容物が吹きこぼれるような激しい反応はなかった (写真-2)。

各試料ともに 30 分間の加熱終了後の反応は無かった (写真-3)。pH の計測状況を写真-4 に示す。

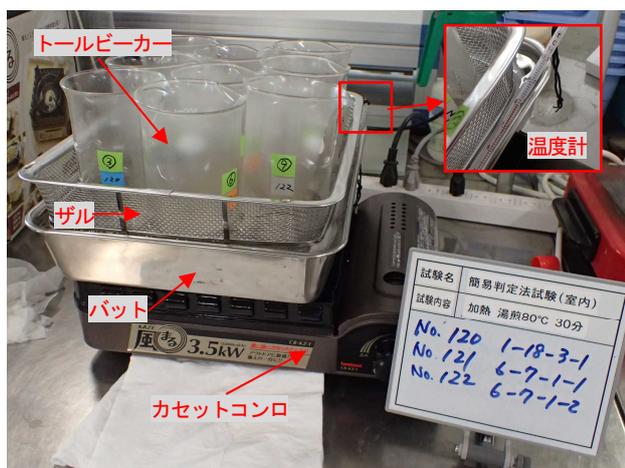


写真-1 湯煎器具による加熱状況

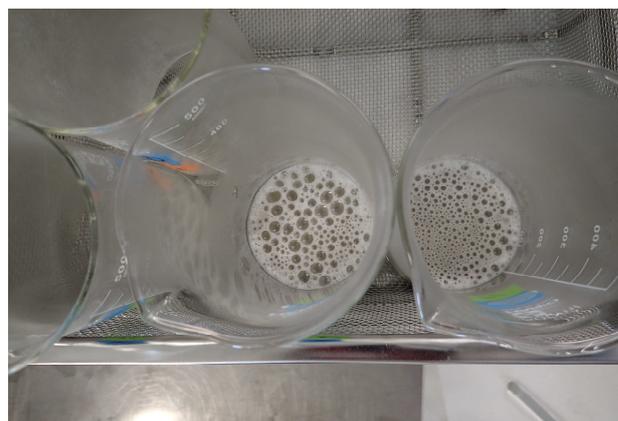


写真-2 加熱中のオキシドールとの反応状況



写真-3 加熱終了後のオキシドールとの反応状況

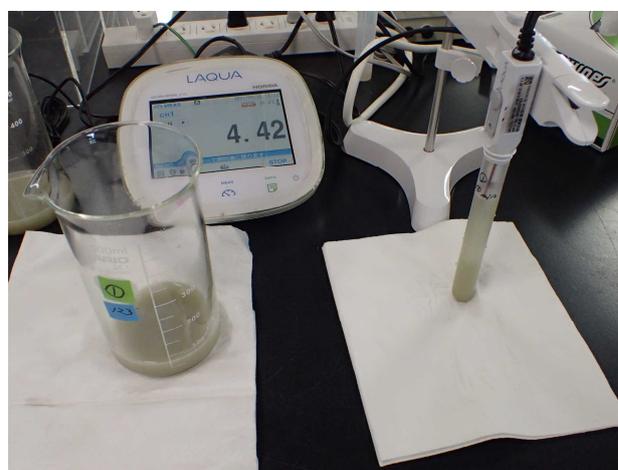


写真-4 pH計測状況

5. 試験結果

オキシドールを強制酸化剤として加熱した実験結果 (以下 pH(oxy 加熱) と記す) で全 129 試料のうち pH(oxy 加熱) が 3.5 以下になったものは加熱開始から 10 分後に 79 試料、30 分後に 81 試料、1 時間後、2 時間後ともに 80 試料となった。なお、全試料のうち現行法で得られた pH (以下、pH(H₂O) と記す) で pH(H₂O) が 3.5 以下とな

り ASS と判定されたもので、pH(oxy 加熱)が 3.5 を超えるものはなかった。

オキシドール加熱処理と pH の変化について、全 129 試料のうち現案処理で挙動が特徴的であった徳満 R1①および蛇内 R1①を図-1 に示す。

加熱開始 10 分後では pH(oxy 加熱)が 3.5 以下に低下しないものの、30 分後以降には pH(oxy 加熱)が 3.5 以下となり安定した。

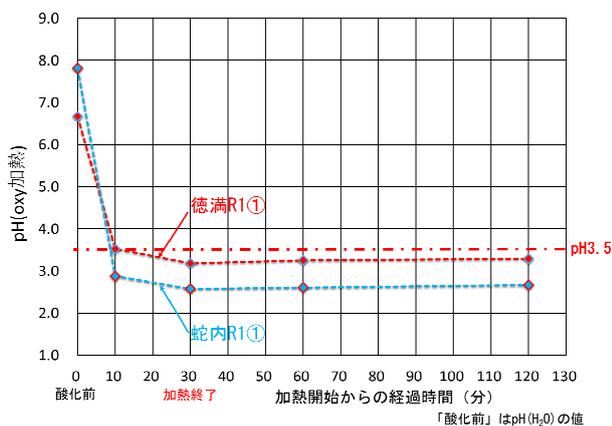


図-1 オキシドール加熱処理と pH の変化

6. 考察

(1) 簡易判定法の基準値の決め方

図-2 に簡易判定基準と現行法判定基準との関係を示す。現行法で ASS と判定される試料を簡易判定法で非 ASS と誤判定することがないように簡易判定法の基準値を決める必要がある。そのため、区域 4 に該当する試料がないように基準値を決めた。なお、区域 1 にもプロットがなければ、現行法と簡易判定法の結果が一致することとなる。

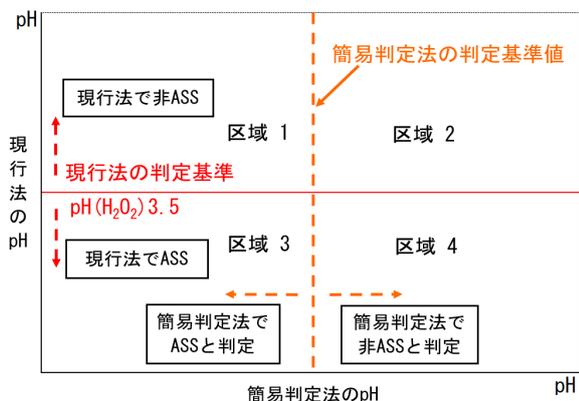


図-2 簡易判定基準と現行法判定基準との関係

(2) 特異な挙動を示した試料について

既報¹⁰⁾で特異な挙動を示した試料について、加熱処理の結果を含めて表-1 に示す。

表-1 反応状況の特徴

試料名	pH(H ₂ O ₂)	pH(H ₂ O)	pH				備考
			現案処理 (オキシドール)		加熱処理 (オキシドール)		
			土液比 1:5	24h後	土液比 1:30	2h後	
蛇内R1①	3.03	7.82	6.78	6.66	2.58	2.67	加熱により30分後にpH3.5以下 pH(H ₂ O)と同様にASSと判定
徳満R1①	3.28	6.67	4.16	3.74	3.19	3.30	加熱により30分後にpH3.5以下 pH(H ₂ O)と同様にASSと判定

蛇内 R1①

これまでの加熱をしない現案処理では土液比が小さく、Mn を比較的多く含むことから pH(oxy)は低下しなかった。現案処理の追加試験において土液比を 1:30 することで、24 時間後に pH(oxy)が 3.5 以下に低下することが確認されており、加熱処理により 10 分後に pH(oxy 加熱)2.9 を示し、30 分以降は pH(oxy 加熱)2.6 付近を示し、短時間で pH の低下を確認できた。

徳満 R1①

現案処理では pH の低下速度が遅く 24h 後の低下量も pH(oxy)3.7 と小さかった。しかし加熱処理では 10 分後に pH(oxy 加熱)が 3.5 を超えていたが、30 分後以降は pH(oxy 加熱)が 3.5 以下で推移し、蛇内 R1①と同様に加熱による酸化促進が短時間で確認できた。

これにより、現案処理では特異な挙動を示していた試料についても、土液比を 1:5 から 1:30 に増やし、30 分間の加熱処理をすることで ASS の判定が可能となった。

(3) 加熱処理による簡易判定法の評価

全 129 試料の現行法による結果 pH(H₂O₂) と、加熱処理による 30 分後の pH(oxy 加熱) との関係を図-3 に示す。

加熱処理による判定基準を pH(oxy 加熱)3.5 以下とすることで、図-3 の区域 4 に試料がふくまれないことから、ASS を非 ASS と誤判定することはない。なお、現行法で非 ASS と判定されるものを ASS と判定する(区域 1 に該当)割合は 7.0%であった。

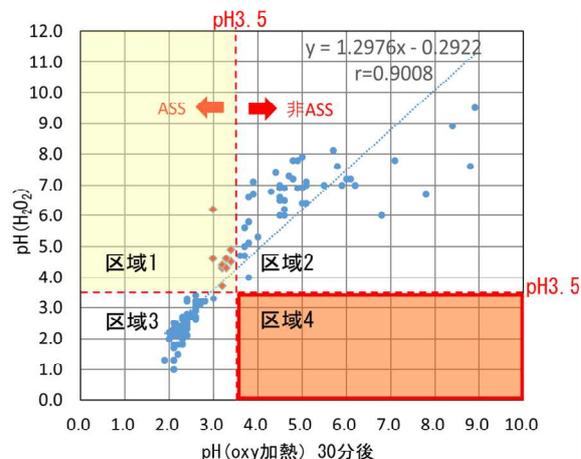


図-3 pH(H₂O₂) と pH(oxy 加熱) との関係

7. おわりに

加熱処理による判定精度の向上について検討した結果、図-4 に示す作業フローとすることで迅速に簡易判定することが可能となった。

今回は室内試験において乾燥試料を用いて実施したが、今後は現地で採取した湿潤状態の試料を用いた現地試験の結果を取りまとめ、本判定法の有効性を確認していく。

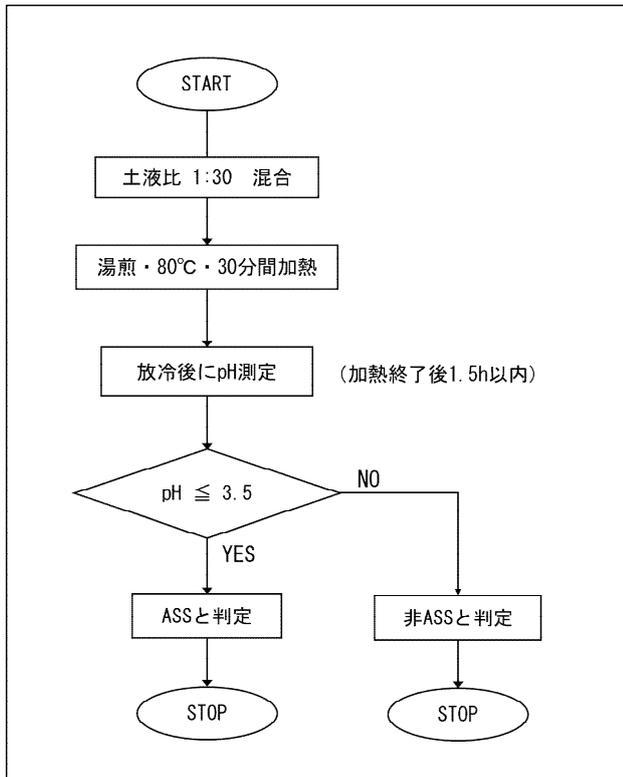


図-4 ASSの簡易判定法(案)加熱処理の作業フロー

謝辞：本研究の現地試料採取にあたり、土地所有者、関係機関、施工業者の各位にご協力を賜った。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 松本聰：酸性硫酸塩土壌、農業土木学会誌、第56巻、第5号、p.56、1988.
- 2) 石田哲也：北海道における酸性硫酸塩土壌の追録、第54回北海道開発技術研究発表会、環28、2011.
- 3) 石渡輝夫、沖田良隆、斎藤万之助：北海道における酸性硫酸塩土壌の区分、分布及び性状、日本土壌肥科学雑誌、第63巻、第1号、pp.86-90、1992.
- 4) 長谷川秀三、大津洋介、岩永安正、栗原昭司：酸性硫酸塩土壌の過酸化水素による簡易pH測定方法について、日本緑化工学会誌、第20巻、第2号、pp.18-24、1994.

- 5) 地方独立行政法人北海道立総合研究機構農業研究本部：土壌・作物栄養診断のための分析法2012、pp.108-112、2012.
- 6) 社団法人地盤工学会：地盤材料試験の方法と解説一二冊の1ー、pp.314-315、2009.
- 7) 土壌環境分析法編集委員会：土壌環境分析法、株式会社博友社、pp.297-301、1997.
- 8) 公益社団法人地盤工学会：新規制定地盤工学会基準・同解説 過酸化水素水による土及び岩石の酸性化可能性試験方法 (JGS 0271-2016)、pp.1-9、2017.
- 9) 山本弘樹、横濱充宏、田中稔：酸性硫酸塩土壌の簡易判定法において酸化処理に必要な静置時間、第63回北海道開発技術研究発表会、環18、2020.
- 10) 田中稔、横濱充宏、山本弘樹：酸性硫酸塩土壌の簡易判定法の検討-特異な挙動を示す試料の特徴について-、寒地土木研究所月報、No.811、pp.52-56、2020年11月.
- 11) 田中稔、横濱充宏、中谷壮範：「酸性硫酸塩土壌」の簡易判定法の検討、農業土木北海道、第43号、pp.54-61、2021.
- 12) 田中稔、横濱充宏、中谷壮範：酸性硫酸塩土壌の簡易判定法の検討-酸化によるpH低下に対するCa含有量の影響-、寒地土木研究所月報、No.819、pp.29-34、2021年6月.