

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

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 ○山本 弘樹
寒地農業基盤研究グループ 横濱 充宏
資源保全チーム 田中 稔

工事現場で簡単にできる酸性硫酸塩土壌（ASS）の判定法を開発中である。ASSの判定にはASSに含まれる易酸化性硫黄の酸化処理が必要で、酸化により硫酸が生成されてpHが低下することで判定できる。この判定法では、酸化させる反応剤として、現行法で使用している過酸化水素水よりも安全で簡単に入手できるオキシドールを使用する。室温（20℃）において酸化処理に必要な静置時間と判定の仕方について試験結果に基づき検討を行い、以下の簡易判定法を考案した。①静置6時間後までにpH3.5以下となるものはASSと判定する。②①でASSと判定されなかったものは、静置24時間後のpHを測定し、pH3.8以下のものはASSと判定する。③攪拌から6時間後でも発泡などの活発なオキシドールとの反応が認められるがpHの低下が認められないものは、土液比を変更して再試験を行い、24時間後にpH3.5以下ならばASSと判定する。

キーワード：酸性硫酸塩土壌、強酸性、オキシドール

1. はじめに

道路建設や農地造成などで掘削を行う場合、酸性硫酸塩土壌（以下、ASSと記す）が出現する場合がある。ASSは空気に触れると容易に酸化されて硫酸となる易酸化性硫黄を大量に含むため、この酸化が進むことで強酸性（pH3.5以下）を呈する。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が発生する。また、ASSが露出した切土法面やASSが客土された圃場においては、植物に生育障害が発生する。

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が過去にあった。これを防ぐためASSの判定法が開発された。

現在のASS判定法では、入手が難しく劇薬に指定されている過酸化水素水（ H_2O_2 30%）を強制酸化剤として用いる。このため、ASSの判定を行うためには専門機関に依頼する必要があり、判定に時間を要している。判定結果を待つ間は、工事を中断することとなる。この問題を解消すべく、著者らは、入手や取り扱いが容易なオキシドールを強制酸化剤として利用することで、専門機関に分析を依頼することなく、現場でASSを簡単に判定できる簡易判定法の確立を目指している。

既報¹⁾では、強制酸化剤としてオキシドールを利用したときに、ASSが土液比1:5、攪拌時間10秒の条件で、酸化によるpHの低下の再現性が高くなることと、攪拌後の静置時間を長くすることでASSの判定を正確にできる Hiroki Yamamoto, Mitsuhiro Yokohama, Minoru Tanaka

ことを報告したが、静置すべき所要時間と判定の仕方については明らかではなかった。

本報告では、道内各地で採取した70試料を用いて試験を行い、酸化処理に必要な静置時間と判定の仕方について検討した結果を述べる。

2. 静置時間を求める簡易判定法試験方法

2.1 静置時間を求める試験方法

供試試料は、道内各地で採取したASS46試料と、ASSと類似した非ASS24試料の計70試料である。ASS試料は、試料と蒸留水による懸濁液のpHが、pH5.0以上の未酸化状態のものが15試料、pH4.0~5.0未満の弱酸化状態のものが9試料、pH4.0未満の酸化が進行したものが22試料である。

試験は以下の手順で行った。各試料を100mlのポリ瓶に10g入れ、そこにオキシドールを50g注いで（土液比1:5）、10秒間攪拌した。その後、ポリ瓶を静置し、一定時間経過毎に混合物のpHと液温を測定した。この操作を各試料3反復で実施した。5℃、20℃、および、30℃の温度条件で行った。

2.2 難酸化試料の土液比と静置時間を求める試験方法

2.1に示した土液比1:5の試験条件で、十分なpHの低下が認められなかった難酸化試料については、試料に含まれる硫黄に対して加えたオキシドールの量が不足していたと判断してオキシドールの量を増した試験を行った。

土液比は 1:5 から 1:1,000 の範囲で実施した。試験は室温 (20°C~25°C) で行った。

3. 試験結果

3. 1 土液比 1:5 での試験結果

土液比 1:5、温度条件 20°C で、未酸化状態の ASS 15 試料を対象に試験を行った結果を図-1 に示す。現行法の判定基準である pH 3.5 と後述する pH 3.8 の線を図示した。オキシドールとの反応により pH が低下しないものが 1 試料 (蛇内 R1①) あった。この試料は、pH は低下しないが、発泡を伴う活発な反応が長時間継続して認められた (写真-1)。また、オキシドールとの反応で pH は低下するが、攪拌後の静置時間 2 時間後から 6 時間後までの pH

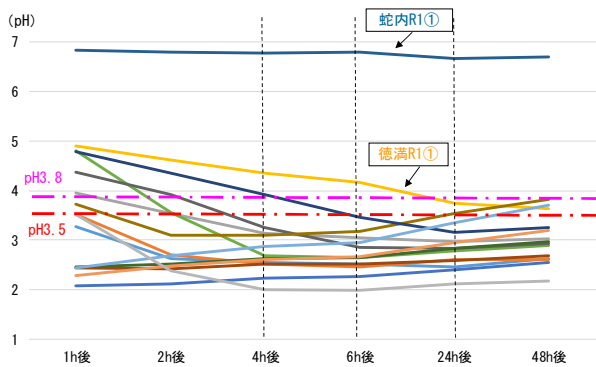


図-1 未酸化 ASS のオキシドール混合後の静置時間による pH 変化 (20°C)

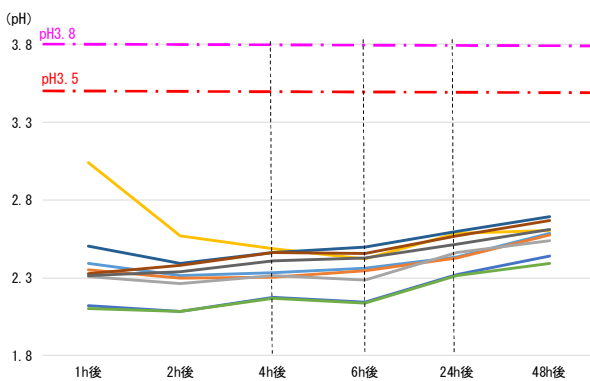


図-2 弱酸化 ASS のオキシドール混合後の静置時間による pH 変化 (20°C)

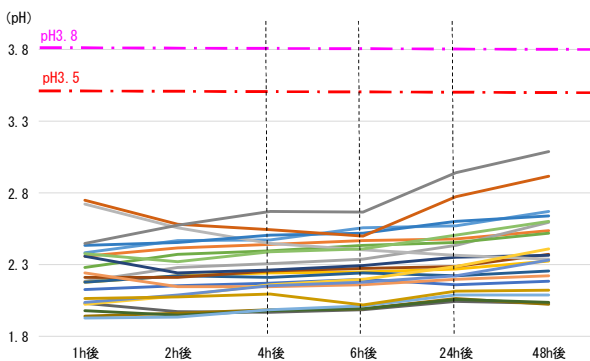


図-3 酸化 ASS のオキシドール混合後の静置時間による pH 変化 (20°C)

が 3.5 以下に低下しなかったものが、1 試料 (徳満 R1 ①) あった。それ以外の 13 試料は静置 6 時間後までに pH 3.5 以下に低下した。

弱酸化状態の ASS 9 試料の試験結果を図-2 に、酸化が進行した ASS 22 試料の試験結果を図-3 に示す。両方とも一部の試料を除き静置 1 時間後までに pH が低下しており、静置 2 時間後までにすべての試料が pH 3.5 以下までに低下していた。

非 ASS 24 試料の試験結果を図-4 に示す。静置 1 時間

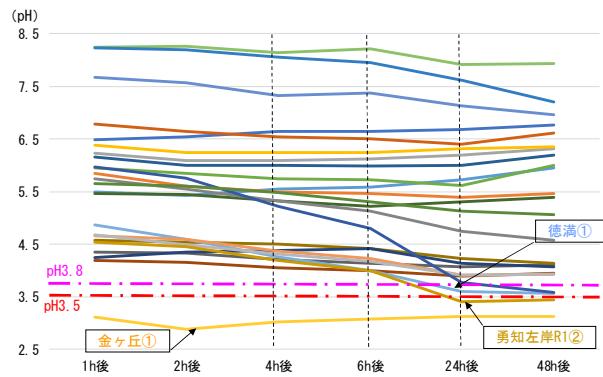


図-4 非 ASS のオキシドール混合後の静置時間による pH 変化 (20°C)

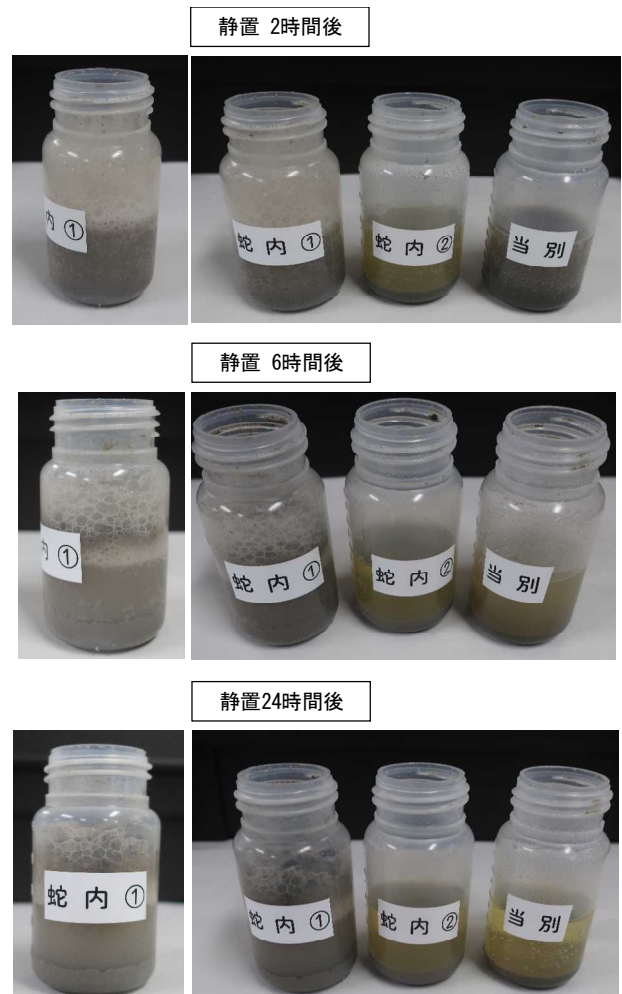


写真-1 未酸化 ASS のオキシドールとの反応状況 (20°C)
(左側: 活発な発泡反応を起こす蛇内 R1①試料)

後から 6 時間までに pH3.5 以下に低下したものが 1 試料（金ヶ丘①）であった。この試料は、硫黄含有率が 0.36% であるが、過酸化水素水 30%による酸化後の pH が 4.7 を示し、現行法の ASS 判定値 (pH 3.5) より高く非 ASS と分類されたものである。それ以外の 23 試料は、静置時間が 6 時間経過しても、pH は 3.5 以上を示した。非 ASS 試料の中にはオキシドールとの反応で時間経過により pH の低下を示すものがあり、その中には静置 24 時間後に pH3.5 以下まで低下するものが 1 試料（勇知左岸 R1②）であった。

3. 2 温度条件の違いによる未酸化 ASS の反応結果

未酸化 ASS 試料を対象とした温度条件 5°C、30°Cでの試験結果を図-5, 6 に示す。

オキシドールとの反応による pH の低下が認められない蛇内①試料を除き、温度条件により各試料の pH の低下が収まるまでの静置時間に違いが認められた。同一試料で比較すると、pH の低下が収まるまでの静置時間は、温度条件 20°Cと比較して、温度条件 5°Cでは遅く、温度条件 30°Cでは早かった。

しかしながら、温度条件 20°Cでオキシドールとの反応により静置 6 時間後までに pH 3.5 以下までに低下しなかった徳満 R1①を見ると、温度条件 30°Cでも pH 3.5 以下までは低下せず、試験温度を上げて大きな差は認められなかった。

3. 3 難酸化試料の土液比変更による試験結果

難酸化試料の蛇内 R1①及び徳満 R1①について、温度条件 20°Cで土液比を変更して行った試験結果を図-7, 8 に示す。

土液比 1:5 でのオキシドールとの反応で静置 96 時間後でも pH の低下が認められなかった蛇内 R1①は、オキシドールの比率を土液比 1:30 以上に高めると、静置後 24 時間後から pH 3.5 以下まで低下した。しかし、1:150 以上に比率を高めると、静置 24 時間後では pH 3.5 よりも大きくなり、pH が最低値を示すのが静置 48 時間以降となった。

土液比 1:5 でのオキシドールとの反応で静置 6 時間後までに pH3.5 以下に下がらなかった徳満 R1①は、オキシドールの比率を高め、土液比 1:5 から 1:50 まで試験したが、土液比の違いによる pH 低下に大きな差は認められなかった。低下した pH は、静置 6 時間後で 4.39~4.42、静置 24 時間後で 3.71~3.76、静置 48 時間後で 3.61~3.68 と pH3.5 より高かった。

4. 考 察

土液比 1:5 では、オキシドールとの反応により pH が低下しない ASS の蛇内 R1①は、pH が低下しなくとも発泡を伴う活発な反応状態が認められること、土液比を変えてオキシドールの比率を高めることで pH の低下が認められることから、オキシドールと試料に含まれる硫黄以外

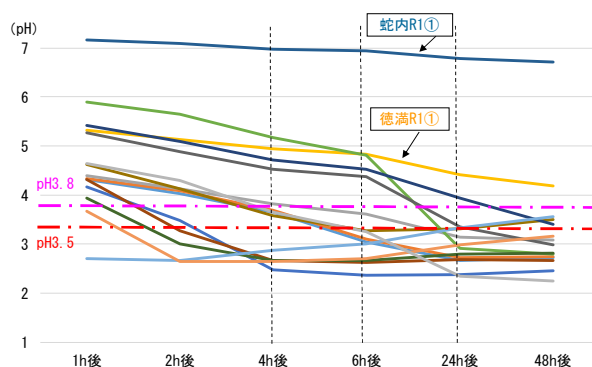


図-5 未酸化 ASS のオキシドール混合後の静置時間による pH 変化 (5°C)

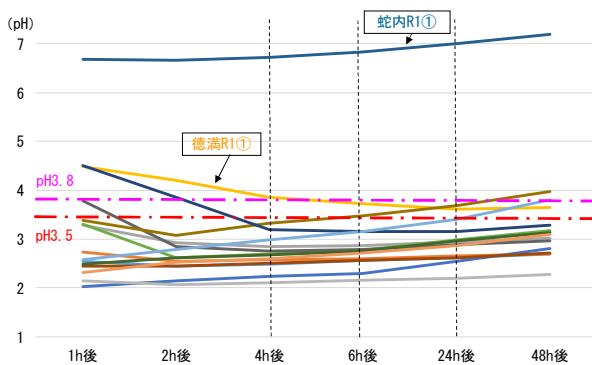


図-6 未酸化 ASS のオキシドール混合後の静置時間による pH 変化 (30°C)

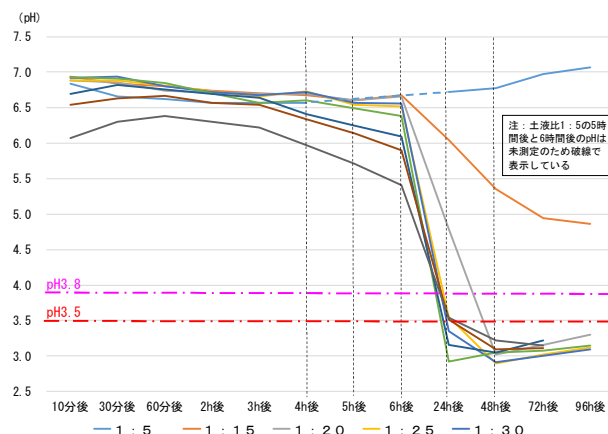


図-7 蛇内 R1①試料の土液比別の静置時間による pH 変化 (20°C)

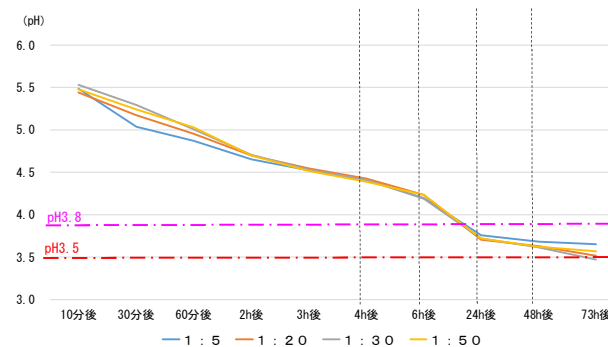


図-8 徳満 R1①試料の土液比別の静置時間による pH 変化 (20°C)

の成分との間で先に何らかの反応が起き、その反応が終了した後、硫黄分とオキシドールの酸化反応が始まり、pHの低下が始まると考えられた。このため、硫黄より先にオキシドールと他の成分が反応する ASS を簡易判定するためには、試料に含まれる硫黄との酸化反応により pH の低下が可能となる十分なオキシドールの量と、静置時間の検討が必要と考えられた。

オキシドールとの反応で pH の低下が遅い徳満 RI①について土液比 1:5、室温 20℃、静置 6 時間後で判定するならば、判定基準値は pH4.5 になる。一般的な土壌でも pH 4.0 程度までになることがある²⁾とされており、pH 4.5 はこれよりも大きな値であるため判定基準値としては妥当でない。静置 24 時間後で判定するならば判定基準値は pH3.8 以下になると考えられた。

蛇内 RI①のように、土液比 1:5、温度 20℃の条件で、攪拌後、発泡を伴う活発な反応をしているが、pH が低下しない試料については、土液比を変えて再試験を行うものとする。これを除いて簡易判定基準を検討すると以下のとおりになる。土液比 1:5、温度 20℃の条件で判定する攪拌後の静置時間を 6 時間とし、判定値を pH3.5 以下と設定すれば、45 個の ASS 試料のうち、オキシドールとの反応による pH 低下が遅い徳満 RI①を除く 44 個の ASS 試料はすべて ASS と判定される。一方、非 ASS 試料 24 個のうち、ASS と判定されるのは 1 試料である。

また、静置 24 時間後で判定値を徳満 RI①も ASS と判断できるように pH 3.8 以下と設定すれば、蛇内 RI①以外のすべての ASS が ASS と判定される。一方、非 ASS 試料 24 個のうち、ASS と判定されるのは 3 試料である。

これらの結果より、簡易判定法による判定は、静置時間別による 2 段階の判定と、硫黄以外の成分により特別な反応を示すものに対する土液比変更による再試験での判定が可能と考え、以下の簡易判定法を考案した(図-9)。

簡易判定法 (案)

土液比 1:5、攪拌時間 10 秒、室温 20℃による判定

- ① 静置 6 時間後までに pH 3.5 以下となるものは ASS と判定する。
- ② ①で ASS と判定されなかった試料は 24 時間後の pH を測定し、pH 3.8 以下のものは ASS と判定する。
- ③ 攪拌から 6 時間後でも発泡などの活発なオキシドールとの反応が認められるが pH の低下が認められない試料は、土液比を変更して再試験を行い、24 時間後に pH 3.5 以下であれば ASS と判定する。

5. おわりに

ASS を判定する手法として、オキシドールを酸化剤として使用する方法を検討し、簡易判定法を考案した。

判定方法は、速やかに判定結果を得ることと ASS を非 ASS と誤判定することを避けるために、攪拌の 6 時間後

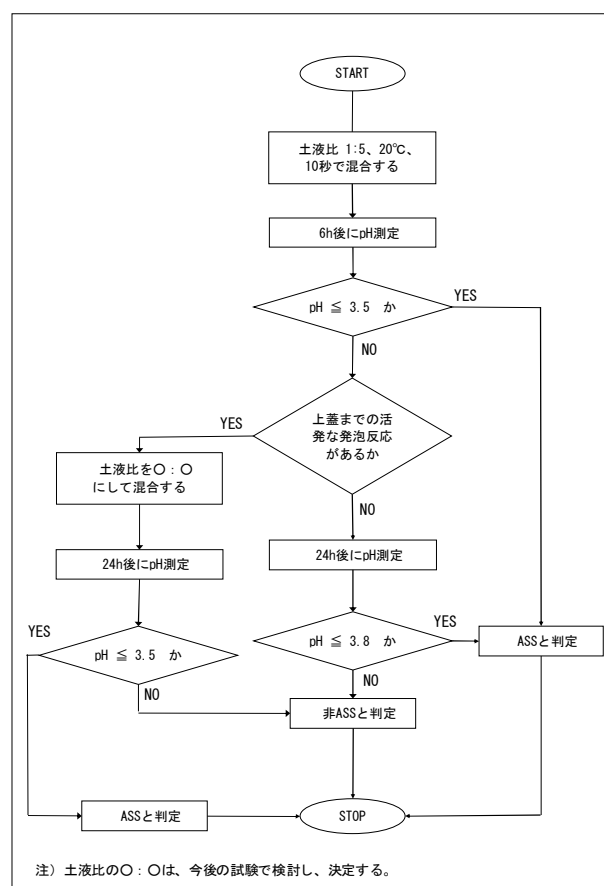


図-9 簡易判定法 (案) 作業フロー図

と 24 時間後の 2 段階で判定することとした。また、試料に含まれる硫黄分より他の成分の方が先にオキシドールと反応するものは、土液比を変更し、オキシドールの比率を高めることで硫黄との酸化反応を促進することとした。

簡易判定法 (案) では、現行法で ASS と判定されたものを非 ASS と誤判定することはなかった。しかしながら、現行法で非 ASS と判定されたものが簡易判定法 (案) では ASS と判定されるものがわずかではあるが発生した。この原因については今後検討する。

今後は、多数の未酸化の ASS を確保して試験を行い、簡易判定法 (案) の検証を行う。また、温度条件による判定値及び静置時間への影響も確認する。

謝辞: 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) 山本弘樹、横濱充宏: 酸性硫酸塩土壌の簡易判定法の作業条件、農業農村工学大会講演会、第 68 回、2019.
- 2) 岡島秀夫: 土壌肥沃土論、農山漁村文化協会、pp85-87、1976. 2月7日 差し替え版