

酸性雨をかながみた土の物理化学的性質に関する考察

Considerations on Physico-Chemical Properties of Soils
Taking Acid Rain into Consideration

山口 晴 幸 (やまぐち はれゆき)

防衛大学校助教授 土木工学教室

福田 誠 (ふくだ まこと)

三井建設(株)土木本部 担当部長

鵜居 正 行 (うい まさゆき)

防衛大学校 理工学研究科

黒島 一 郎 (くろしま いちろう)

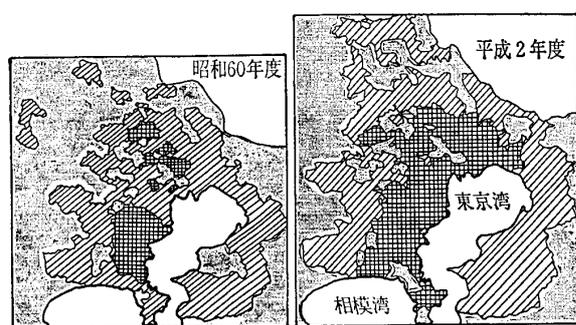
三井建設(株)技術研究所 主任研究員

1. はじめに

pH 5.6 以下の降雨は酸性雨と呼ばれている。酸性雨は排気ガス、工場煤煙、大規模な火山噴火等から発生する窒素酸化物（ノックス, NO_x ）や硫黄酸化物（ソックス, SO_x ）が主因をなしており、大気中で二酸化窒素（ NO_2 ）や二酸化硫黄（ SO_2 ）が硝酸（ HNO_3 ）や硫酸（ H_2SO_4 ）の可溶性物質に転換し、雨や雲滴に溶解して降下したものである。図-1 は大気汚染の元凶とされる二酸化窒素（ NO_2 ）の首都圏での濃度分布を示している¹⁾。その濃度が環境基準（0.06 ppm）を超える地域が、特に交通網の発達した首都圏を中心として年々拡大していることが警告されている。このようなことから、酸性雨に関する問題は重要な環境問題として、多くの分野で注目されている。

土質工学分野では、酸性雨と土質とのかかわりが重要な土質環境問題の一つとしてクローズアップされる。しかし、酸性雨に起因する土質工学的問題についてはほとんど論じられていないのが現状である。最近、著者ら²⁾ は、酸性雨と土質に関する環境問題へのアプローチを開始し、神奈川県横須賀地域での酸性雨の実態調査や、酸性雨による土の酸性化や緩衝能力等についての解明を試みている。また、酸性雨により土の酸性化が徐々に進行した場合、土の物性がどの程度変状し、その変状によって土の変形・強度特性等の力学的性質がどのように変化するかを把握することは、土質工学分野での重要な課題である。

このような観点から、本報告では、酸性雨をか



NO₂濃度(ppm) ■:環境基準(0.06)以上 //:0.06~0.04 ▨:0.04以下

図-1 首都圏における NO₂ 濃度分布

がみた土の物性変化に着目して考察している。まず、種々の土質に分類される各種の土を用いて、濃度調整した硝酸と硫酸溶液の添加試験から、土の酸性化の難易性について調べた。さらに、粘性土系の土質を対象としたフォールコーン試験結果から、硝酸と硫酸溶液の添加による土の物性変化について、土の pH 変化との対応性から考察を試みた。

2. 試料と実験

本実験では、砂質土、有機質土、火山灰性土、粘土等に分類される7種類の土質を用いた。図-2 に各試料土の粒度分布を、表-1 に代表的な物理化学的性質と特徴を表示している。まず、各土質で酸の混入による酸性化の難易性を調べるために、蒸留水

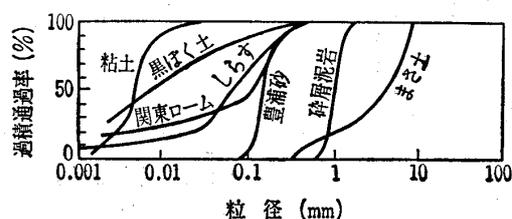


図-2 試料土の粒度分布

表-1 試料土の物理化学的性質

	物理化学的性質				
	含水比 (%)	強熱減量 (%)	比重	pH値	主要鉱物組成と特徴
豊浦砂 (市販)	0.3	0.3	2.64	7.3	石英, カリ長石 一次鉱物主体
黒ぼく土 (横須賀産)	79.7	23.2	2.33	5.2	分解した有機物を20%程度含有
関東ローム (横須賀産)	87.1	15.0	2.53	7.4	アロフェン, ハロイサイト, 輝石, 非結晶質の二次鉱物 主体
しらす (宮崎産)	0.8	3.5	2.37	6.5	火山ガラス, 石英, 曹長石, 一次鉱物主体
まさ土 (福山産)	13.5	1.5	2.61	5.2	石英, 曹長石, 雲母類, バーミキュライト, 一次鉱物 主体
粘土 (木節, 市販)	1.5	6.4	2.65	4.8	カオリナイト, モンモロ ナイト, 石英
砕屑泥岩 (横須賀産)	18.8	6.9	2.68	5.2	カルサイト, イライト, ク ロライト, モンモロナイト, カオリナイト, 石英

を添加し、0.1 規定に濃度調整した硝酸と硫酸溶液を土に滴下する添加試験を実施した。さらに、木節粘土、黒ぼく土、関東ローム、泥岩 (75 μm 以下に粉碎したもの) の粘性土系の土質については、蒸留水に加え、0.1, 0.3, 0.5 規定に濃度調整した硝酸と硫酸溶液を土に添加し、フォールコーン法によって得られた液性・塑性限界等の物理的パラメーターから物性変化の評価を試みた。フォールコーン試験では、直径 6 cm、深さ 3 cm の円筒容器に試料を充填し、60°、60 g の円錐コーンを貫入した。添加溶液の水素イオン濃度や添加量に起因する土の酸性化による物性変化をとらえるのにフォールコーン試験による大きな理由は、現行の液性・塑性限界試験方法 (JSF T161-1990)³⁾ では、物性値の変化が実験誤差範囲内で生じる可能性が懸念されたためである。これに対して、フォールコーン試験では結果の解釈に若干の問題はあるが、再現性が良く、個人誤差がほとんど入らないことから⁴⁾、水素イオン濃度

のわずかな変化に対応する物性値を客観的に決定できる利点がある。なお、土の pH 測定は土質試験基準 (JSF T211-1990)³⁾ に準拠し、温度補償用ガラス電極型 pH 計を用いて行った。

3. 硝酸と硫酸溶液添加による土の pH 変化

土には、酸性雨等の酸の流入に対し、土自体の pH の変動を緩和する緩衝能力がある。すなわち、土に含まれているカルシウムイオン (Ca^{2+})、マグネシウムイオン (Mg^{2+})、アルミニウムイオン (Al^{3+}) 等のカチオン (陽イオン) が、陽イオン交換体として流入してくる酸の水素イオン (H^+) と陽イオン交換反応するために、土には、酸を中和化する作用があると言われている。そのため、土の緩衝能力は Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等の交換性陽イオンの存在量に依存するため、土の種類によってかなり異なることが指摘されている²⁾。

そこで、ここでは、各種の土質について、0.1 規定 (N) に濃度調整した硝酸 (HNO_3) と硫酸 (H_2SO_4) 溶液を各試料土の懸濁溶液 (土粒子質量約 30 g + 蒸留水 60 ml) に滴下し、土懸濁溶液の pH 変化から、酸に対する土の緩衝能力 (中和化作用) について検討を試みた。図-3 は懸濁溶液の pH 変化を土試料の単位乾燥質量当たりの硝酸と硫酸の添加質量との関係で表示している。同図には、比較のために、蒸留水 (pH=7.7) と湧水 (pH=7.9) に両酸を添加することによって生じる溶液の pH 変化の結果も併記している。また図-3 の結果に基づき、土懸濁溶液の pH 変化を滴下した硝酸と硫酸のモル

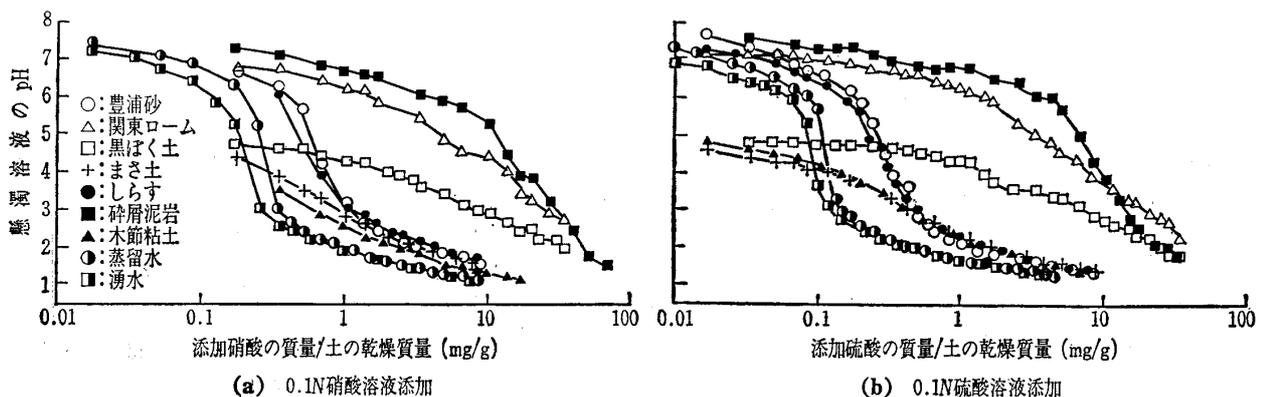


図-3 硝酸および硫酸溶液の添加による土懸濁溶液の pH 変化

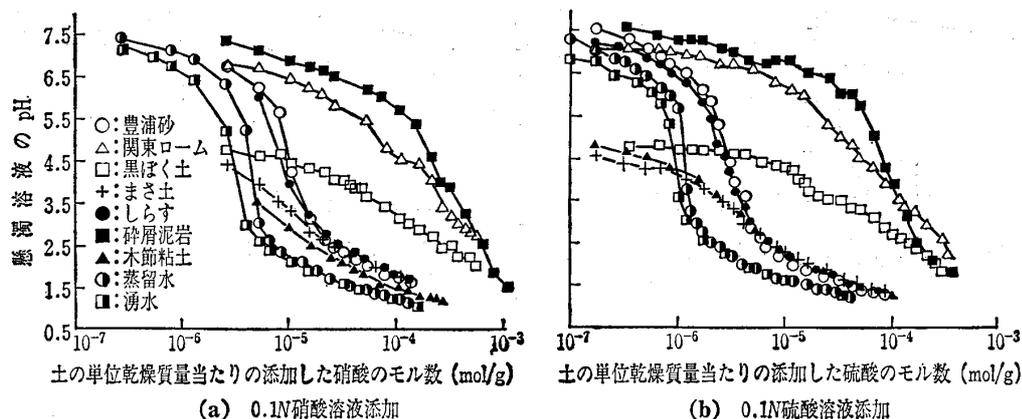


図-4 添加硝酸および硫酸モル数と土懸濁溶液の pH との関係

数との関係で再整理したのが図-4である。両図から明らかなように、蒸留水と湧水では硝酸溶液で約 5×10^{-5} (mol/g), 硫酸溶液で約 10^{-6} (mol/g) 付近で、pH の急激な低下が見られ、さらなる滴下において、酸性度が加速されることがわかる。これに比較して、土の懸濁溶液では、酸性化が急速に起こり始まる硝酸と硫酸の添加モル数は増加し、酸の混入に対して、土は pH の変動を緩和する緩衝能力を発揮していることがわかる。しかし、この能力は土の種類によってかなり異なっている。豊浦砂 (○印) としらす (●印) のように、石英、長石、火山ガラス等の一次鉱物を主体とした土質では緩衝能力が低く、硝酸と硫酸溶液の比較的わずかな添加量で、蒸留水や湧水の pH 変化のように、懸濁溶液の酸性化が急速に進行する。これに対して、関東ローム (△印)、泥岩 (■印)、黒ぼく土 (□印) では、かなりの添加量まで、pH の急激な変化は起こらず、添加量に伴って緩やかに酸性化が進行しており、酸の混入に対して高い緩衝能力を保有していることがわかる。また、黒ぼく土、木節粘土、まさ土間での懸濁溶液の pH 変化を比較すると、酸を混入する前の土本来の pH (4.8~5.2) がほぼ同じでも、酸の滴下による懸濁溶液の酸性化の進行度合が異なっており、土の酸に対する緩衝能力が土本来の pH のみならず、土粒子表面の界面化学的性質や鉱物組成に起因していることが推察される。なお、土懸濁溶液の酸性化の進展は硝酸と硫酸溶液間で異なっている。これは、硝酸イオン (NO_3^-) は 1 価の陰イオンであるのに対して、硫酸イオン (SO_4^{2-}) は 2 価の陰イオンであり、同一モル数での両酸の水素イオン (H^+) 濃度に

差があるためと思われる。

4. 硝酸と硫酸溶液添加による土の物性変化

木節粘土、関東ローム、黒ぼく土、泥岩の 4 種類の粘性土系の土質を対象として、フォールコーン試験によって得られた物理的パラメーターに基づいて、蒸留水 (pH=7.7) に加え、pH の異なる実際の降雨 (pH=4.0 と 6.7) および規定濃度を調整した硝酸と硫酸溶液を、それぞれ添加水として用いた場合の土の物性変化について検討を試みた。

図-5 は蒸留水を、図-6 と図-7 は 0.1, 0.3, 0.5 規定 (N) の硝酸と硫酸溶液をそれぞれ添加した場合のフォールコーン試験結果から得られた含水比 (w) ~ 貫入量 (p) 関係をプロットしたものである。各図の下方には、各含水比状態で同時に測定した土の pH 値を対応させている。これらの図に見られるように、含水比と貫入量との関係は、算術目盛紙上

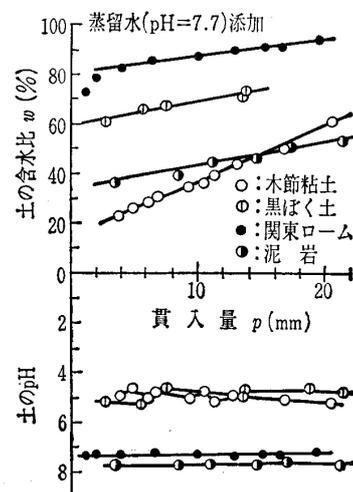


図-5 蒸留水添加の場合

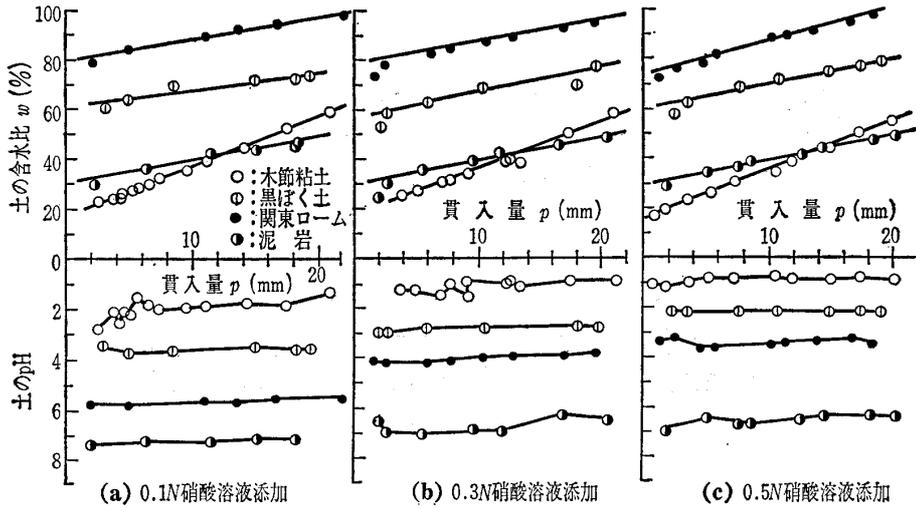


図-6 硝酸溶液添加の場合

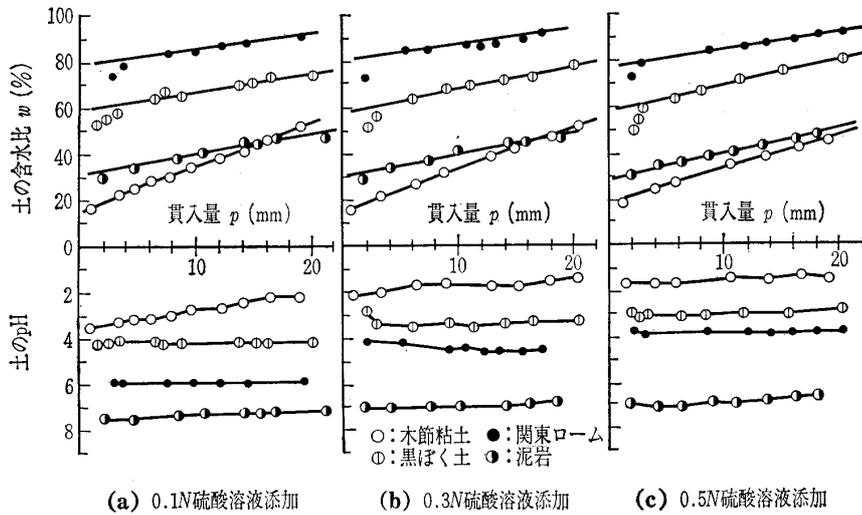


図-7 硫酸溶液添加の場合

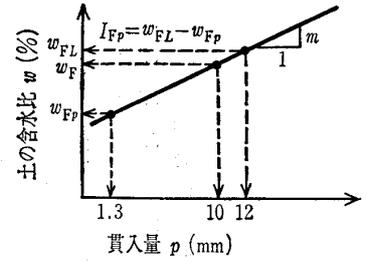


図-8 物性値の定義

法に準拠して、貫入量がそれぞれ 1.3 mm と 12 mm での含水比とした。甲本の手法では片対数紙上で塑性・液性限界を定義しているが、ここでは、算術目盛紙上で定義していることから、数値的には甲本の手法で求めた値と若干異なる。なお、木節粘土以外の土質では、貫入量が約 4 mm 以下の低含水比状態では、実験値が $w \sim p$ 関係直線の下方にプロットされる場合が多いが、便宜上、塑性限界 (w_{FP}) は直線を外挿して貫入量 1.3 mm に対応する含水比とした。このようにして求めた各物性値を表-2 にまとめている。各物性値の上段と下段の値はそれぞれ硝酸と

で比較的良好な直線性を呈していることから、図-8 に示すように、算術目盛紙上で各物性値を定義した。貫入量が 10 mm での含水比 (w_F) はファインネスナンバーと呼ばれている。フォールコーン法による塑性限界 (w_{FP}) と液性限界 (w_{FL}) は甲本⁵⁾の手

硫酸溶液による結果を意味する。

各物性値を添加した硝酸と硫酸溶液の規定濃度 (N) との関係で示したのが図-9 である。蒸留水を添加した結果は $N=0$ の縦軸上にプロットしている。また各図中の実線 (○, ⊙, ●, ●印) は硝酸溶液、

表-2 フォールコーン試験から得られた各物性値のまとめ

土試料	木 節 粘 土			関 東 ロ ー ム			黒 ぼ く 土			泥 岩									
	蒸留水	降 雨		硝酸溶液			蒸留水	硝酸溶液			蒸留水	硝酸溶液							
		0.1N	0.3N	0.5N	0.1N	0.3N		0.5N	0.1N	0.3N		0.5N	0.1N	0.3N	0.5N				
水系イオン濃度	pH=7.7	pH=4.0	pH=6.7				pH=7.7				pH=7.7								
w_{FP} (%)	18.1	18.8	18.0	19.7 18.3	20.3 18.5	18.2 20.5	82.1	81.0 79.7	79.7 81.8	74.8 78.2	60.3	62.0 60.3	57.7 59.0	61.0 59.0	34.4	31.7 32.2	30.9 30.8	30.0 30.0	
w_F (%)	37.0	37.1	36.2	37.5 34.2	36.4 33.4	35.3 33.0	87.8	88.6 85.2	87.0 87.2	86.7 84.6	68.7	68.5 66.9	67.1 67.5	70.0 68.5	42.8	40.3 39.7	39.7 39.2	38.9 39.1	
w_{FL} (%)	41.3	41.2	40.1	41.5 38.1	40.3 37.0	39.7 35.0	88.8	90.3 86.6	88.9 88.6	89.1 86.2	70.8	69.5 68.6	69.0 69.5	72.0 70.7	44.6	42.0 41.2	41.3 41.2	41.2 41.3	
I_{FP}	23.2	22.4	22.1	21.8 19.8	20.0 18.5	21.5 35.8	6.7	9.3 6.9	9.2 6.8	14.3 8.0	10.5	7.5 8.3	11.3 10.5	11.0 11.7	10.2	10.3 9.0	10.4 10.4	11.2 11.3	
m (%/min)	2.17	2.09	2.07	2.04 1.85	1.87 1.73	2.01 15.3	0.63	0.87 0.65	0.86 0.64	1.34 0.75	0.98	0.70 0.78	1.06 0.98	1.03 1.09	0.95	0.96 0.84	0.97 0.97	1.05 1.06	
w_F でのpH	5.0	4.9	4.9	1.9 2.7	1.0 1.7	0.8 1.5	7.8	5.7 5.9	4.0 4.5	3.5 3.9	4.8	3.6 4.2	2.8 3.4	2.2 3.0	7.7	7.3 7.3	6.9 7.0	6.6 6.9	

w_{FP} : 1.3mmでの含水比、 w_F : ファインネスナンバー(10mmでの含水比)、 w_{FP} : 12.0mmでの含水比、 $I_{FP} = w_{FL} - w_{FP}$, $m_{FP} = \Delta w / \Delta p$ (%/mm)

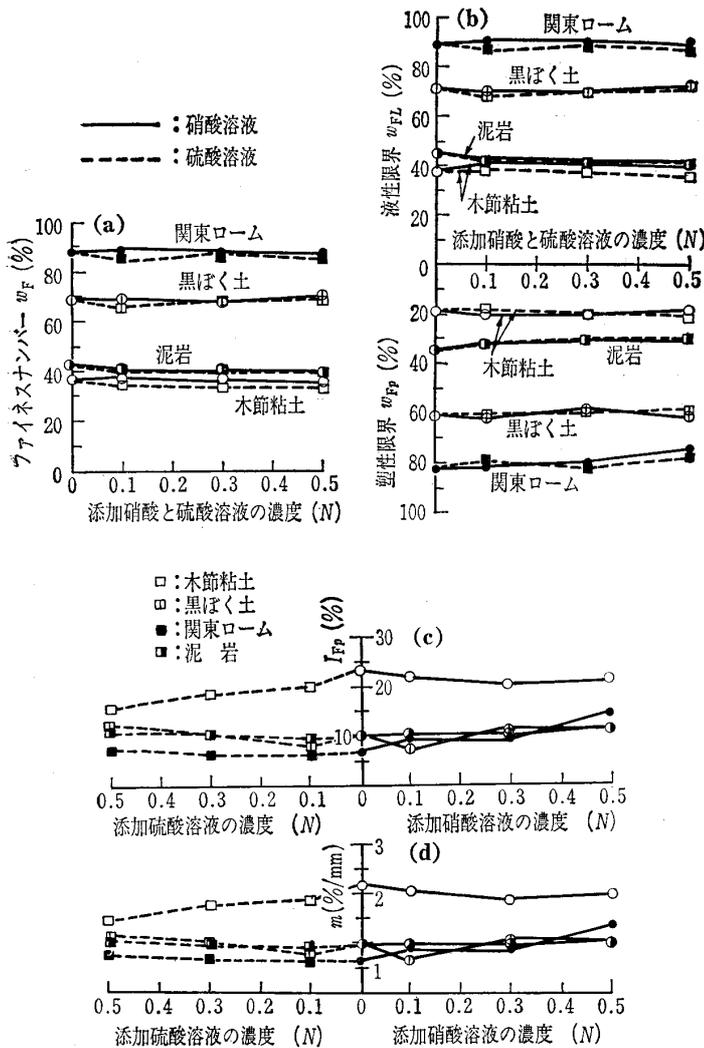


図-9 添加硝酸および硫酸溶液の濃度と物性値との関係

破線 (□, ○, ■, ●印) は硫酸溶液を添加した場合である。図-9 に示す $w_F, w_{FL}, w_{Fp}, I_{FP}(=w_{FL}-w_{Fp}), m(\Delta w/\Delta p)$, 直線の勾配) の各物性値には、硝酸や硫酸溶液の添加や規定濃度によって、それほど際立った変化や傾向は認められない。しかし、硝酸溶液 (実線) に比較して硫酸溶液 (破線) を添加した場合には、各物性値は、おおむね、若干小さくなる傾向にある。なお、各物性値の変化をもう少し

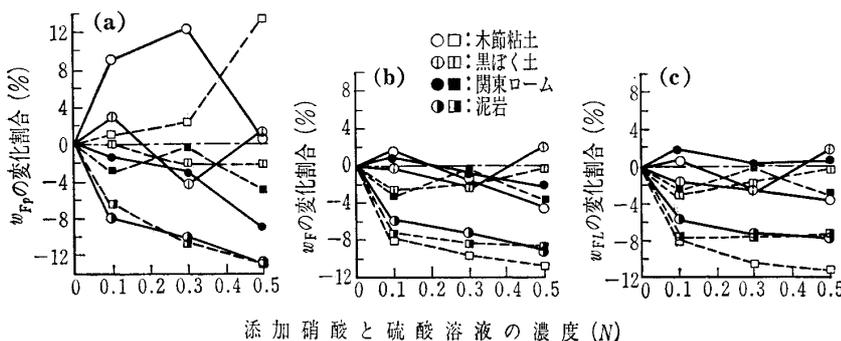


図-10 各物性値の変化割合

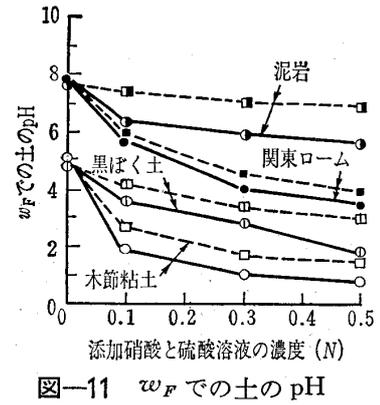


図-11 w_F での土の pH

詳細にとらえるために、蒸留水での結果を基準として、それとの変化割合 (%) として w_{FP}, w_F, w_{FL} の結果を再プロットしたのが図-10である。多少ばらつきはあるが、0.1~0.5N 範囲での硝酸と硫酸溶液を添加した場合には各試料での測定結果は、約 ±12% 範囲内で変動しており、その変動は土質によってかなり異なっている。 w_{FP} に関する木節粘土の結果を除いて、大略的には、各土質での各物性値は、添加溶液の規定濃度の増加によって減少する傾向が強い。特に、含水比の高い状態で定義される w_F と w_{FL} はほとんど負の領域で変動しており、木節粘土と泥岩の場合には、硝酸や硫酸溶液の添加によって影響を受けやすいことがわかる。また、木節粘土の場合には、硝酸と硫酸溶液の両結果で各物性値がかなり異なっている。程度の差はあれ、このような物性値の変化は、酸の添加による土の酸性化と関連していると考えられる。図-5~7 の下方に示した各含水比での土の pH に着目すると、多少ばらつきはあるが、蒸留水 (pH=7.7) に比較して、硝酸と硫酸溶液を添加した場合には、規定濃度 (N) と含水比 (w) の増加に伴って土の pH が徐々に低下し、酸性度合が強まる傾向にある。そこで、ファイネスナンバー (w_F) での土の pH を硝酸と硫酸溶液の規定濃

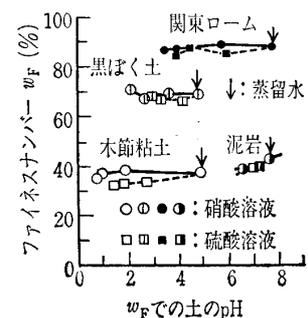


図-12 w_F の変化状況

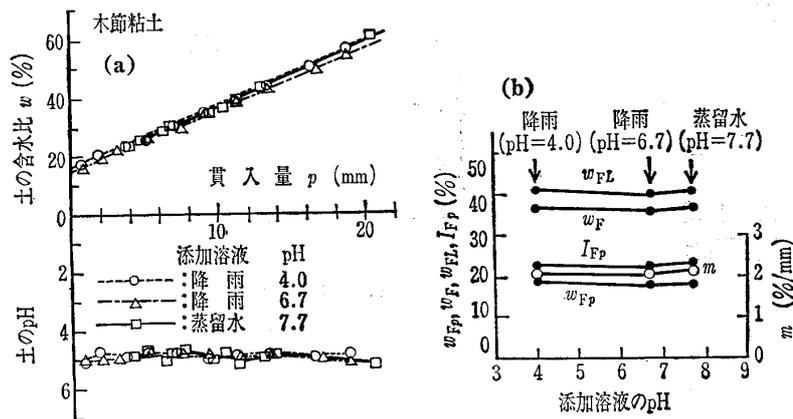


図-13 降雨添加での物性値

度 (N) との関係で示したのが図-11で, w_F との関係で示したのが図-12である。木節粘土と関東ロームの場合には, w_F での土の pH 変化は比較的大きく, 0.5 規定の硝酸と硫酸溶液を添加した場合には, 約 3~4 程度の pH の低下が見られる。これに比較して泥岩と黒ぼく土での低下は小さい。また, いずれの土質においても, 硫酸溶液に比較して硝酸溶液を添加した場合に, 同一規定濃度における土の酸性度合は高くなるが, 図-12に示すように, ファイネスナンバー (w_F) の低下は硫酸溶液を添加した場合に多少大きくなる傾向にある。このようなことから, 土質によっては, 土の物性値は, 水素イオン濃度のみならず, 硝酸イオン (NO_3^-) や硫酸イオン (SO_4^{2-}) の陰イオンのタイプにも関連していることが推察される。

なお図-13には, 木節粘土について, pH=4.0と6.7の実際の降雨を添加した場合を, 蒸留水 (pH=7.7) の結果と並記して示している。上述した硝酸と硫酸溶液を添加した場合に比較して, 添加水の水素イオン濃度がかなり低いため, 各含水比での土の pH にもほとんど変化は認められず, 各物性値には, 降雨の水素イオン濃度の相違の影響を読み取ることはできない。しかし, pH=2~5 程度の硝酸溶液を長期にわたって土中を浸透させ流出させると, 土の緩衝能力が低下し, 酸性化が進行することを著者ら²⁾ は室内緩衝試験結果から検証していることから,

pH=4~5 の酸性雨を長期にわたり受けることによって, 土の酸性度合が高まり, 図-9~12で示したように, 土の物性値が酸性雨によって徐々に変化する可能性がある。

5. おわりに

酸性雨をかんがみて, 土に硝酸と硫酸溶液を添加することによって, 土の酸性化の難易性や物性変化について若干の考察を加えた。酸性雨による土の緩衝能力の低下や酸性化は, 地下水, 河川, 湖沼等の酸性化問題, それに伴う水生動物の死滅や植物の

立枯れ等の問題と密接に関連していることは言うまでもない。また, 本報文で示したように, 土の酸性度合が高まるに従って, 物性値にも変化が生じることから, このような物性値の変化に呼応して, 土の変形・強度特性等に関する力学的性質がどの程度, どのように変化するのかについて, 今後検討する必要がある。さらに, 酸性雨による土の酸性化や緩衝能力の低下は, 長期にわたって徐々に進行し, わずかずつ土の物性を変化させると考えられることから, このような土の環境的性質をうまくとらえる試験方法や評価方法を確立していくことが必要である。そのためにも, 土や土中水に含まれている陽イオンや陰イオンに関する元素イオン分析, および土粒子の鉱物組成の評価等, 化学的器機分析手法を導入した試験方法の確立が要求される。

参考文献

- 1) 読売新聞社: 排ガス対策に「バイパス輸送」, 読売新聞社朝刊, 13版, 1992. 5. 21.
- 2) 山口晴幸・鶴居正行: 酸性雨と土質, 第27回土質工学研究発表会発表講演集, pp. 299~302, 1992.
- 3) 土質工学会編: 土質試験の方法と解説, pp. 125~130, pp. 71~79, 1990.
- 4) 土質工学会編: 新しい土の物理試験方法に関するシンポジウム発表論文集, pp. 69~90, 1992.
- 5) 甲本達也: フォールコーンテストの動的解析, 農業土木学会論文集, 第144号, pp. 51~56, 1989.

(原稿受理 1992. 7. 8)