

土壤分析方法の操作条件に関する検討

平成 22 年 5 月

社団法人日本環境測定分析協会
水質・土壌技術委員会

目 次

1. はじめに	1
2. 環告第 46 号の検液作成方法	2
3. 検討内容と方法	4
4. 土壌試料と検討方法	7
5. 基本条件の分析結果と溶出操作の試験所間比較	11
6. 基本条件以外の試験結果	13
7. 分析結果と溶出条件の検討	17
8. まとめ	22

1. はじめに

土壌調査件数は毎年増加し、平成17年度には1000件を超え、平成19年度までの累計は4000件に達し、今後も調査の増加が予想されている。土壌の汚染に係る環境基準は、人の健康を保護し、生活環境を保全するために維持することが望ましい基準として「土壌の汚染に係る環境基準について」（平成3年8月23日環境庁告示第46号、以下環告第46号とする）で定められた。測定項目は、平成3年に制定されたのち、平成6年および平成13年に追加され、現在では27項目について溶出量の基準が定められている（なお、農用地の場合、カドミウムおよびヒ素は溶出試験とともに含有量試験が、銅は含有量試験が定められている）。

この基準は、土壌中の有害成分が地下水に溶出し、人の体内に摂取される事を想定しているため、銅を除いて溶出試験を定めている。この試験は土壌環境を把握するために非常に重要な試験の一つである。しかし、実際の操作を行う上で、環告第46号では範囲が規定されている操作や規定されていない細部の操作があり、これらの操作条件によっては、分析機関間のばらつきや再現性への影響が危惧されるものの、影響の有無や大きさについては十分な知見が無かった。

そこで、操作方法が試験結果に及ぼす影響を検討するために、環告第46号に基づき、操作のステップごとに条件を変えた溶出操作を行い、また同時に潜在的なばらつき要因の有無を確認するために、5箇所の分析機関が同一条件で溶出操作を行い、試験結果について考察を加えた。

2. 環告第46号の検液作成方法

土壌の汚染に係る環境基準の項目、基準値および分析方法は環告第46号別表に、検液の作成方法は付表に示されている。

2.1 検液作成方法の区分

検液作成方法は、以下に示す ~ の対象項目により調製法が決められている。

金属類等

カドミウム、全シアン、鉛、六価クロム、砒(ひ)素、総水銀、アルキル水銀、PCB及びセレン

揮発性有機物

ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,3-ジクロロプロペン及びベンゼン

農薬類

有機燐(りん)、チウラム、シマジン及びチオベンカルブ

ふっ素及びほう素

ふっ素及びほう素

2.2 検液作成の手順

今回の検討は、混合容器の材質以外は同条件で検液を作成する 金属類等および ふっ素及びほう素について実施することとした。環告第46号の付表で示されている および の手順を図-1および以下に示す。

(1) 採取した土壌の取扱い

採取した土壌はポリエチレン製容器()ではガラス製容器)又は測定の対象とする物質が吸着しない容器に収める。試験は土壌採取後直ちに行う。試験を直ちに行えない場合には、暗所に保存し、できるだけ速やかに試験を行う。

(2) 試料の作成

採取した土壌を風乾し、中小礫、木片等を除き、土塊、団粒を粗砕した後、非金属製の2mmの目のふるいを通して得た土壌を十分混合する。

(3) 試料液の調製

試料(単位g)と溶媒(純水に塩酸を加え、水素イオン濃度指数が5.8以上6.3以下となるようにしたもの)(単位mL)とを重量体積比10%の割合で混合し、かつ、その混合液が500mL以上となるようにする。以下、調製した溶媒を試料液と言う。

(4) 溶出

調製した試料液を常温(おおむね20)常圧(おおむね1気圧)で振とう機(あらかじめ振とう回数を毎分約200回に、振とう幅を4cm以上5cm以下に調整したもの)を用いて、6時間連続

して振とうする。

(5) 検液の作成

(1)～(4)の操作を行って得られた試料液を10～30分程度静置後、毎分約3,000回転で20分間遠心分離した後の上澄み液を孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過してろ液を取り、定量に必要な量を正確に計り取って、これを検液とする。

(乾燥方法)

風乾

(試料液のpH)

pH = 6

環告第46号：pH = 5.8～6.3

(振とう時間)

6時間

(振とう後放置時間)

振とう後直ちに処理

(ろ過)

遠心分離あり + ろ過

(前処理)

直ちに分析(あるいは固定)

測定

図-1 環告第46号付表の手順フロー(金属類等・ふっ素及びほう素)

注) 二重枠および太線枠を基本条件とした。そのうち太線枠は、付表記載事項を示す。

3. 検討内容与方法

3.1 検討の目的

環告第46号の付表では2.2のように検液作成手順が定められているが、実際の操作を行う場合の付表に記載されていない事項は、分析機関の判断にゆだねられている。多くの分析機関で通常実施している方法を基本条件とし、通常実施していない極端な方法も入れ、土壌溶出試験を公定法どおり実施することの必要性および詳細な操作条件の影響を確認することを本検討の目的とした。

3.2 検討条件

2.2で示した検液作成手順の(1)～(5)の中で、測定結果に影響を及ぼすと考えられる条件を抽出した。以下にその条件を示す。

(1) 試料の作成

検討条件1(乾燥方法)^{*1}

土壌を風乾する方法を基本条件とし、乾燥方法の違いの影響をみるために105℃で2時間乾燥する場合を追加した。

(2) 試料液の調製

検討条件2(混合容器の空隙率)

溶出に用いる容器はポリ容器とし、空隙率50%を基本条件とし、混合状況の影響をみるために空隙率75%で抽出する場合を追加した。

検討条件3(試料液のpH)^{*1}

純水に塩酸を加え、水素イオン濃度指数が6となるようにした溶媒を基本条件とし、水素イオン濃度指数の影響をみるために、金属イオンが溶出しやすいと考えられる水素イオン濃度指数4の場合を追加した。

(3) 溶出

検討条件4(振とう前放置時間)

調製した試料液を直ちに振とうする場合を基本条件とし、振とう前の放置時間の影響をみるために、一晩放置後振とうする場合を追加した。

検討条件5(抽出容器の置き方と振とう方向)

溶出試験用振とう機に容器を横に置き横に振る場合を基本条件とし、振とう方向や置き方の影響をみるために、縦に置いて横に振る場合と縦に置いて縦に振る場合を追加した。

検討条件6(振とう時間)^{*1}

6時間連続して振とうする場合を基本条件とし、振とう時間の影響をみるために、2時間連続して振とうする場合を追加した。

(4) 検液の作成

検討条件7(振とう後放置時間)^{*1}

試料はシルト・粘土分が多いため、(1)～(4)の操作後、直ちに溶液を分離した場合を基本条件とし、ろ過開始までの放置時間の影響をみるために、一晩放置する場合を追加した。

検討条件8(遠心分離およびろ過方法)

遠心分離後吸引ろ過を行う場合を基本条件とし、遠心分離およびろ過方法の影響をみるために、

遠心分離後 0.5MPa 加圧ろ過する場合、遠心分離を行わず吸引ろ過する場合および遠心分離を行わず 0.5MPa 加圧ろ過する場合を追加した。ろ過は、ろ紙を交換せずに行った。

検討条件 9 (固定前放置時間)

直ちに処理を開始した場合を基本条件とし、処理開始までの時間の影響をみるため、翌日固定する場合を追加した。

注) *1は、付表で条件が定められている。

3.3 測定項目

溶出操作で得られた検液中の鉛、クロム、ひ素、ほう素およびふっ素の測定を行った。

3.4 測定方法

鉛は ICP 質量分析法にて測定した。

全クロムは ICP 発光分析法(前処理としての酸処理の有無の 2 条件)および ICP 質量分析法(酸処理なし)により測定した。

ひ素は水素化物発生 ICP 質量分析法にて測定した。

ふっ素はランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法の手分析法および流れ分析(CFA)による測定を行った。

ほう素は前処理を行わず ICP 発光分析法および ICP 質量分析法にて測定した。

3.5 作業分担

本検討は以下のように作業を 9 機関で分担して実施した。

土壌試料作成機関：1 機関

試料液の調製・溶出・検液作成機関：5 機関

測定機関：3 機関

3.6 検討方法

3.2 検討条件の基本条件で作成した検液の測定結果の平均値を対照とした。

(1)~(4)に示した 9 つある検討条件のうちの 1 条件のみを変更して作成した検液の測定結果を対照と比較し、その影響を確認した。図 2 の太枠および二重枠が基本条件、細枠は追加した検討条件を示す。

検討条件 1 (乾燥方法 : 2 条件)

風乾 (基本)	強制乾燥 : 105
-----------	------------

検討条件 2 (混合容器の空隙率 : 2 条件)

「ポリ容器 2L を使用。固液比 10%」

空隙率 50% (基本)	空隙率 75%
----------------	---------

検討条件 3 (試料液の pH : 2 条件)

pH = 6 (基本)	pH = 4
---------------	--------

環告第 46 号 : pH = 5.8 ~ 6.3

検討条件 4 (振とう前放置時間 : 2 条件)

分取後直ちに振とう (基本)	振とう前一晩放置
------------------	----------

検討条件 5 (抽出容器の置き方と振とう方向 : 3 条件)

横置き / 横振り (基本)	縦置き / 横振り	縦置き / 縦振り
------------------	-----------	-----------

検討条件 6 (振とう時間 : 2 条件)

6 時間 (基本)	2 時間
-------------	------

検討条件 7 (振とう後放置時間 : 2 条件)

振とう後 直ちに処理 (基本)	振とう後 一晩放置
----------------------	--------------

検討条件 8 (遠心分離およびろ過方法 : 4 条件)

遠心分離あり + 吸引ろ過 (基本)	遠心分離あり + 加圧ろ過	遠心分離なし + 吸引ろ過	遠心分離なし + 加圧ろ過
----------------------------	------------------	------------------	------------------

検討条件 9 (固定前放置時間 : 2 条件)

直ちに分析 (あるいは固定) (基本)	翌日分析
----------------------------	------

測 定

図 2 土壌溶出試験作業フロー

注) 二重枠および太線枠を基本条件とした。そのうち太線枠は、付表記載事項を示す。

4. 土壌試料と検討方法

4.1 検討試料の調製手順

検討用の土壌試料は、以下の手順で調製した。

鉛、クロム、ひ素、ふっ素、ほう素の溶出試験濃度が比較的高い土壌試料を2種類用意した。

それぞれを風乾し、中小礫、木片等を除き、土塊、団粒を粗砕した後、非金属製の2mmの目のふるいを通過させた。2種類の土壌試料を十分に混合し、約10kgの実験用土壌サンプルを作製した。調製した検討試料から1~10の10個の蛍光X線測定用試料を作成した。

調製の手順を図3に示す。



図3 検討試料作成の手順

4.2 検討試料の基礎データ

検討試料の基礎データとして、元素分析、強熱減量および粒度分布（ふるい分け試験）の測定を行った。

C H Nおよび強熱減量の結果に特異性はなく、ふるい分け試験結果からは、粒径0.15～0.50mmの粒子径が全体の50%近い割合を占めた。

表-1 元素分析および強熱減量

分析項目	結果 (wt%)
C (炭素)	1.4
H (水素)	0.7
N (窒素)	<0.1
強熱減量 (600)	7.6

表-2 粒度分布（ふるい分け試験）

ふるい目mm	結果 (wt%)
0.075未満	4.8
0.075～0.15	8.4
0.15～0.50	48.3
0.50～0.71	8.8
0.71～1	9.3
1～2	20.4
2超	0.0

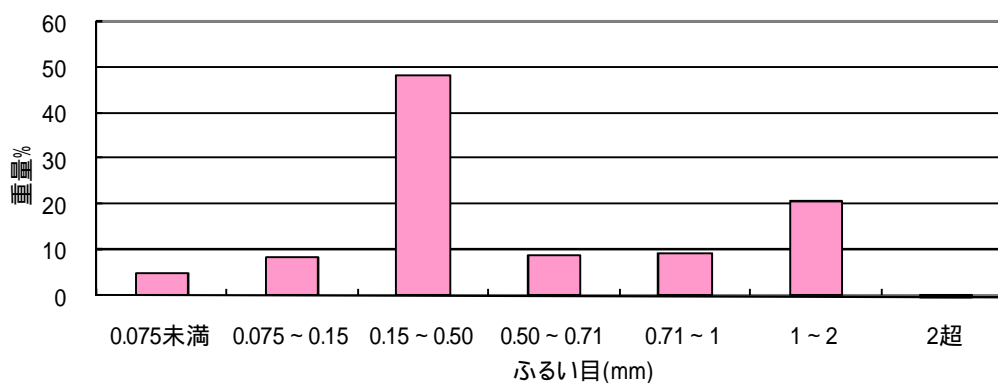


図-4 粒度分布

4.3 検討試料の均質性試験

検討試料の均質性確認のため、作成した1～10の10個の蛍光X線測定用試料の主成分分析を行った。

蛍光X線による元素分析の結果および元素分析結果の平均値、標準偏差ならびに変動係数を表3に示した。検討試料の主成分の平均値は大きいものから二酸化珪素(SiO_2 : 53.9%)と酸化アルミニウム(Al_2O_3 : 22.6%)、続いて酸化鉄(Fe_2O_3 : 9.6%)および酸化カルシウム(CaO : 6.2%)の順であり、一般的な土壌とほぼ同様の割合であった。また、この主成分分析の相対標準偏差(変動係数)は3%未満と非常に小さく、均質な試料を作成できたことが確認された。

以上より、データの均一性試験結果の評価は満足できるものと判断し、試料を配布し、実験を開始した。

4.4 溶出に用いる溶媒

純水に塩酸を加えてpHが6になるようにしたものを用いた。

4.5 溶出操作および実施方法

3.2に示した基本条件により検液作成したものを対照区とした。すなわち、風乾後、ふるい分けを行い均質化した土壌を試料として、秤取(空隙率50%) pH調整(pH=6) 直ちに振とう 振とう条件(横置き/横振り) 6時間振とう 振とう後直ちに処理 遠心分離+吸引ろ過 固定後分析を基本条件とした。検討工程は、乾燥方法、混合容器の空隙率、試料液のpH、振とう前放置時間、振とう方向、振とう時間、振とう後の放置時間、遠心分離およびろ過方法、固定前放置時間とし、変更する条件は基本溶出条件中の各1条件とした。本溶出試験の概要を表5作業フローに示す。溶出操作は9つの条件を5機関に分けて実施し、各機関では同時に基本条件による溶出操作も行い、対照区とした。試験は全てn=2で実施した。作成された検液は、固定(Pb, Cr, As, Bについては硝酸添加、FについてはNaOH添加)後、分析担当機関に検液を送付し、測定を実施した。

振とう方向
(横置き・横振り)(縦置き・横振り)



吸引ろ過



振とう方向
(縦置き・縦振り)



加圧ろ過



図5 検液調製作業(抜粋)

表 3 主成分分析結果

(無水ベース：wt%)

酸化物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均値 (%)	標準偏差	変動係数 (%)
SiO ₂	53.86	53.90	54.17	54.07	53.78	53.74	53.62	53.99	54.11	53.81	53.9	0.18	0.33
Al ₂ O ₃	22.61	22.60	22.40	22.50	22.62	22.76	22.73	22.69	22.54	22.74	22.6	0.12	0.51
Fe ₂ O ₃	9.76	9.63	9.55	9.68	9.62	9.65	9.66	9.57	9.61	9.62	9.6	0.058	0.60
CaO	6.17	6.20	6.16	6.10	6.22	6.20	6.18	6.17	6.17	6.19	6.2	0.033	0.53
K ₂ O	2.00	1.98	2.03	2.00	2.00	1.99	1.98	2.01	2.00	1.99	2.0	0.014	0.72
MgO	1.44	1.44	1.46	1.45	1.49	1.44	1.45	1.43	1.44	1.44	1.4	0.017	1.2
TiO ₂	1.07	1.08	1.07	1.09	1.10	1.09	1.14	1.06	1.04	1.08	1.1	0.028	2.6
Na ₂ O	0.99	1.00	1.03	0.99	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	0.99	1.0	0.013	1.3
SO ₃	0.47	0.46	0.46	0.46	0.47	0.46	0.46	0.46	0.47	0.47	0.5	0.0049	1.1
MnO	0.32	0.31	0.32	0.33	0.33	0.32	0.32	0.32	0.31	0.32	0.3	0.0069	2.1
P ₂ O ₅	0.27	0.27	0.27	0.28	0.27	0.27	0.27	0.27	0.29	0.27	0.3	0.0060	2.2
PbO	0.26	0.26	0.25	0.25	0.26	0.26	0.27	0.26	0.25	0.26	0.3	0.0049	1.9
ZrO ₂	0.16	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.17	0.16	0.16	0.16	0.2	0.0037	2.3
Cr ₂ O ₃	0.13	0.13	0.13	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13	0.13	0.13	0.1	0.0031	2.4
ZnO	0.11	0.12	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12	0.12	0.11	0.12	0.1	0.0033	2.8
合計	99.62	99.53	99.58	99.59	99.56	99.59	99.50	99.62	99.62	99.58			

5. 基本条件の分析結果と溶出操作の試験所間比較

5.1 基本条件で作成した検液の分析結果

5 試験所で実施した基本条件により作成した検液の測定結果を表 4 に示す。

(1) 鉛の分析結果

鉛の平均値は 0.0022mg/L、変動係数が 16.2%と高い値であった。これは平均値が検出下限値付近であり、ばらつきが大きいと考えられる。

(2) クロムの分析結果

クロムの平均値および変動係数は、酸処理有り+ICP 発光分析法で 0.056mg/L、4.4%、酸処理無し+ICP 発光分析法で 0.058mg/L、5.9%、酸処理無し+ICP 質量分析法で 0.057 mg/L、2.9%と 3 条件でほぼ同じ値であったが、変動係数が 2.9~5.9%で若干ばらつきに差が見られた。

(3) ひ素の分析結果

ひ素の平均値は 0.0035 mg/L であった。ひ素の標準偏差は 0.0002 mg/L、変動係数が 4.5%であった。平均値が基準値 0.01 mg/L の 0.4 倍と比較的低かったが、変動係数は小さかった。

(4) ふっ素の分析結果

ふっ素分析の手分析の平均値および変動係数は 1.9mg/L、4.2%、流れ分析 (CFA) の平均値および変動係数は、2.0mg/L、6.9%であった。ふっ素分析の平均値は手分析と流れ分析 (CFA) はほぼ同様の結果が得られたが、変動係数は流れ分析 (CFA) の方が大きい結果となった。

(5) ほう素の分析結果

ほう素の平均値および変動係数は ICP 発光分析法で 2.5mg/L、2.6%であった。一方 ICP 質量分析法の平均値は 2.2mg/L、6.7%であった。分析方法により平均値に約 10%の差があった。ICP 質量分析法ではばらつきも比較的大きいものであった。

(6) 基本条件のばらつき

鉛の変動係数が 16.2%で、最も大きな変動を示した。これは検液中の鉛濃度が ICP 質量分析法の検出下限付近であったため、ばらつきが大きくなったと考えられる。鉛を除くと変動係数は 2.6~6.9%と 10%未満の良好な結果が得られた。以上の結果から、溶出条件を統一した場合(基本条件)の溶出試験における試験所間のばらつきは全体的に小さく、基本条件による溶出操作の各社の同等性を確認できた。

尚、鉛は溶出濃度が低く変動係数が大きいため、今回は参考データとすることとした。

表 4 基本条件により作成した検液の分析結果

(単位：mg/L)

試料名	S11	S12	S31	S32	S51	S52	S61	S62	S81	S82	平均値 (mg/L)	標準 偏差 (mg/L)	変動 係数 (%)	平均値/ 基準値	基準値 (mg/L)
鉛 (ICP 質量分析法) (参考)	0.0027	0.0022	0.0019	0.0020	0.0024	0.0027	0.0018	0.0018	0.0025	0.0024	0.0022	0.0004	16.2	0.2	0.01
全クロム (ICP-AES)酸処理	0.0606	0.0571	0.0575	0.0559	0.0557	0.0552	0.0530	0.0526	0.0547	0.0534	0.056	0.0024	4.4	1.1	六価クロム 0.05
全クロム (ICP-AES)無処理	0.0659	0.0592	0.0604	0.0582	0.0595	0.0582	0.0554	0.0535	0.0568	0.0554	0.058	0.0034	5.9	1.2	六価クロム 0.05
全クロム (ICP 質量分析法)	0.0605	0.0572	0.0591	0.0565	0.0578	0.0561	0.0557	0.0551	0.0582	0.0563	0.057	0.0017	2.9	1.1	六価クロム 0.05
ひ素 (ICP 質量分析法)	0.0035	0.0034	0.0035	0.0036	0.0036	0.0036	0.0032	0.0035	0.0036	0.0038	0.0035	0.0002	4.5	0.4	0.01
ふっ素 (手分析)	1.98	1.98	2.01	2.07	1.82	1.90	1.95	1.83	1.93	1.87	1.9	0.08	4.2	2.4	0.8
ふっ素 (CFA)	2.14	2.26	2.08	2.09	1.82	1.83	1.94	1.90	1.99	2.03	2.0	0.14	6.9	2.5	0.8
ほう素(ICP-AES)	2.50	2.52	2.60	2.56	2.47	2.49	2.38	2.41	2.53	2.52	2.5	0.07	2.6	2.5	1
ほう素 (ICP 質量分析法)	2.16	2.27	2.34	2.30	2.42	2.31	2.17	1.91	2.17	2.08	2.2	0.15	6.7	2.2	1

注) S11・S12：検討条件1および2の実施機関が作成した検液、S31・S32：検討条件3および4の実施機関が作成した検液、S51・S52：検討条件5の実施機関が作成した検液、S61・S62：検討条件6,7および9の実施機関が作成した検液、S81・S82：検討条件8の実施機関が作成した検液

6. 基本条件以外の試験結果

表 5に示すように9つの検討条件のいずれか1工程の条件を変更した溶出操作を行った。作成した検液の分析結果を、表 6に示した。

6.1 各項目の分析結果

(1) 鉛の分析結果（参考）

鉛は、前処理無し+ICP 質量分析法の結果で、0.0014~0.0073 mg/L の範囲であった。

鉛は、縦置き/縦振り（521,522）の条件で溶出した際に、基本条件による分析結果よりも高濃度の結果が得られ、遠心分離有り+加圧ろ過（811,812）の場合には、n=2のうち1つで基本条件を超える測定結果となった。異なる試料を用いて縦置き/縦振りの条件で検討を行ったところ、本検討とは異なり、基本条件による分析結果と同程度の範囲であったことから、この試料特有のものであるとも考えられる。基本条件の平均値が0.0022mg/L に対して、遠心分離有り+加圧ろ過（811,812）については0.0019 および 0.0042mg/L であり、高い値は検液作成中の汚染等が原因である可能性も考えられる。しかし、鉛の濃度が低いため、この試験結果のみで判断せず、データを蓄積する必要がある。

(2) クロムの分析結果

クロムは、酸処理の有無での ICP 発光分析法および前処理無しの ICP 質量分析法の結果である。酸処理+ICP 発光分析法の結果は0.0304~0.0634 mg/L、無処理の ICP 発光分析法の結果は0.0311~0.0646 mg/L、ICP 質量分析法の結果は0.0324~0.0637 mg/L の範囲であった。

条件検討の結果は測定方法によらず、強制乾燥（111）で基本条件よりも高い値、振とう前一晩放置（411,412）および縦置き/縦振り（521,522）で基本条件よりも低い値であった。

(3) ひ素の分析結果

ひ素は、前処理無し+ICP 質量分析法の結果で、0.0024~0.0042 mg/L の範囲であった。

ひ素は、強制乾燥（111,112）および振とう後一晩放置（712）で基本条件よりも高い値、縦置き/縦振り（521,522）および振とう時間2時間（611,612）の場合に、基本条件よりも低い値であった。しかし、ひ素の濃度が低いため、この試験結果のみで判断せず、データを蓄積する必要がある。

(4) ふっ素の分析結果

ふっ素は、蒸留 - ランタン - アリザリンコンプレキソン吸光光度法手分析の手分析と流れ分析（CFA）の結果で、手分析の結果は1.02~2.58 mg/L、流れ分析（CFA）の結果は0.93~2.70 mg/L の範囲であった。ふっ素は測定方法によらず、振とう前一晩放置（411,412）で基本条件よりも高い値、縦置き/縦振り（521,522）および振とう時間2時間（611,612）では基本条件よりも低い値であった。

(5) ほう素の分析結果

ほう素は ICP 発光分析法（前処理なし）と ICP 質量分析法の結果で、ICP 発光分析法の結果は1.25~2.92 mg/L と ICP 質量分析法の結果は1.22~2.61 mg/L の範囲であった。ほう素の試験結果は測定方法によらず、強制乾燥（111）、pH=4（311,312）および振とう前一晩放置（411,412）で基本条件よりも高い値、縦置き/縦振り（521,522）および振とう2時間（611,612）では基本条件よりも低い値であった。

表 5 作業フロー

土壌溶出試験作業フロー		条件番号：百の位				区分：十の位		試料番号：一の位						
条件	基本条件 S10-S90	条件												
		110	210	310	410	510	520	610	710	810	820	830	910	
		含水率	分取（空隙率）	溶出液のpH	振とう前放置	振とう方向	振とう方向	振とう時間	振とう後放置	ろ過	ろ過	ろ過	前処理	
100	風乾 (標準)	強制乾燥： 105	風乾 (標準)	風乾 (標準)	風乾 (標準)	風乾 (標準)	風乾 (標準)	風乾 (標準)	風乾 (標準)	風乾 (標準)	風乾 (標準)	風乾 (標準)	風乾 (標準)	
200	空隙率50% (標準)	「ポリ容器 2Lを使用。 固液比10%」	空隙率50% (標準)	空隙率75%	空隙率50% (標準)	空隙率50% (標準)	空隙率50% (標準)	空隙率50% (標準)	空隙率50% (標準)	空隙率50% (標準)	空隙率50% (標準)	空隙率50% (標準)	空隙率50% (標準)	
300	pH = 6 (標準)	環告46号 pH = 5.8 - 6.3	pH = 6 (標準)	pH = 6 (標準)	pH = 4	pH = 6 (標準)	pH = 6 (標準)	pH = 6 (標準)	pH = 6 (標準)	pH = 6 (標準)	pH = 6 (標準)	pH = 6 (標準)	pH = 6 (標準)	
400	分取後 直ちに振とう (標準)		分取後 直ちに振とう (標準)	分取後 直ちに振とう (標準)	振とう前 一晚放置	分取後 直ちに振とう (標準)	分取後 直ちに振とう (標準)	分取後 直ちに振とう (標準)	分取後 直ちに振とう (標準)	分取後 直ちに振とう (標準)	分取後 直ちに振とう (標準)	分取後 直ちに振とう (標準)	分取後 直ちに振とう (標準)	
500	横置き / 横振り (標準)		横置き / 横振り (標準)	横置き / 横振り (標準)	横置き / 横振り (標準)	縦置き / 横振り	縦置き / 横振り	横置き / 横振り (標準)	横置き / 横振り (標準)	横置き / 横振り (標準)	横置き / 横振り (標準)	横置き / 横振り (標準)	横置き / 横振り (標準)	
600	6時間 (標準)		6時間 (標準)	6時間 (標準)	6時間 (標準)	6時間 (標準)	6時間 (標準)	2時間	6時間 (標準)	6時間 (標準)	6時間 (標準)	6時間 (標準)	6時間 (標準)	
700	振とう後直ちに処 理 (標準)		振とう後 直ちに処理 (標準)	振とう後 直ちに処理 (標準)	振とう後 直ちに処理 (標準)	振とう後 直ちに処理 (標準)	振とう後 直ちに処理 (標準)	振とう後 直ちに処理 (標準)	振とう後 一晚放置	振とう後 直ちに処理 (標準)	振とう後 直ちに処理 (標準)	振とう後 直ちに処理 (標準)	振とう後 直ちに処理 (標準)	
800	遠心分離あり + 吸引る過 (標準)		遠心分離あり + 吸引る過 (標準)	遠心分離あり + 吸引る過 (標準)	遠心分離あり + 吸引る過 (標準)	遠心分離あり + 吸引る過 (標準)	遠心分離あり + 吸引る過 (標準)	遠心分離あり + 吸引る過 (標準)	遠心分離あり + 吸引る過 (標準)	遠心分離あり + 加圧ろ過	遠心分離なし + 吸引る過	遠心分離なし + 加圧ろ過	遠心分離あり + 吸引る過 (標準)	
900	直ちに分析 (ある いは固定) (標準)		直ちに分析 (あるいは固定) (標準)	直ちに分析 (あるいは固定) (標準)	直ちに分析 (あるいは固定) (標準)	直ちに分析 (あるいは固定) (標準)	直ちに分析 (あるいは固定) (標準)	直ちに分析 (あるいは固定) (標準)	直ちに分析 (あるいは固定) (標準)	直ちに分析 (あるいは固定) (標準)	直ちに分析 (あるいは固定) (標準)	直ちに分析 (あるいは固定) (標準)	翌日分析	
測定 21条件 (42測定)			111	211	311	411	511	521	611	711	811	821	831	911
			112	212	312	412	512	522	612	712	812	822	832	912
			S11		S31		S51		S61		S81		S61	
			S12		S32		S52		S62		S82		S62	

表 6 分析結果 (1)

(単位 : mg/L)

試料名	111	112	211	212	311	312	411	412	511	512	521	522
変更条件	含水率	含水率	空隙率	空隙率	試料液 のpH	試料液 のpH	振とう 前放置 時間	振とう 前放置 時間	振とう 方向	振とう 方向	振とう 方向	振とう 方向
設定	強制乾燥 : 105	強制乾燥 : 105	空隙率 75%	空隙率 75%	pH = 4	pH = 4	振とう 前一晩 放置	振とう 前一晩 放置	縦置き/ 横振り	縦置き/ 横振り	縦置き/ 縦振り	縦置き/ 縦振り
鉛(ICP 質量分析法)	0.0028	0.0023	0.0025	0.0017	0.0019	0.0020	0.0021	0.0026	0.0026	0.0022	0.0063	0.0073
全クロム(ICP AES) 酸処理	0.0634	0.0581	0.0557	0.0528	0.0538	0.0538	0.0442	0.0399	0.0547	0.0545	0.0332	0.0304
全クロム(ICP AES) 無処理	0.0646	0.0580	0.0574	0.0541	0.0558	0.0561	0.0461	0.0410	0.0547	0.0563	0.0330	0.0311
全クロム(ICP 質量分析法)	0.0637	0.0586	0.0574	0.0529	0.0563	0.0553	0.0466	0.0413	0.0542	0.0568	0.0345	0.0324
ひ素(ICP 質量分析法)	0.0041	0.0041	0.0035	0.0035	0.0033	0.0032	0.0039	0.0038	0.0034	0.0035	0.0025	0.0024
ふっ素 (手分析)	1.72	1.76	2.06	2.01	1.92	2.01	2.58	2.54	1.91	1.95	1.25	1.02
ふっ素 (CFA)	1.62	1.87	2.18	2.27	1.88	1.93	2.70	2.63	1.89	1.88	1.14	0.93
ほう素(ICP AES)	2.92	2.90	2.46	2.51	2.76	2.62	2.72	2.68	2.50	2.50	1.41	1.25
ほう素(ICP 質量分析法)	2.54	2.61	2.14	2.3	2.49	2.48	2.56	2.49	2.46	2.32	1.35	1.22

表 6 分析結果 (2)

(単位 : mg/L)

試料名	611	612	711	712	811	812	821	822	831	832	911	912
変更条件	振とう時間	振とう時間	振とう後放置時間	振とう後放置時間	ろ過	ろ過	ろ過	ろ過	ろ過	ろ過	固定	固定
設定	2 時間	2 時間	振とう後一晚放置	振とう後一晚放置	遠心分離あり + 加圧 ろ過	遠心分離あり + 加圧 ろ過	遠心分離なし + 吸引 ろ過	遠心分離なし + 吸引 ろ過	遠心分離なし + 加圧 ろ過	遠心分離なし + 加圧 ろ過	翌日 必要に 応じて 固定	翌日 必要に 応じて 固定
鉛(ICP 質量分析法)	0.0020	0.0021	0.0024	0.0027	0.0019	0.0042	0.0014	0.0016	0.0014	0.0014	0.0019	0.0018
全クロム(ICP AES) 酸処理	0.0514	0.0519	0.0505	0.0535	0.0556	0.0519	0.0514	0.0518	0.0595	0.0527	0.0533	0.0566
全クロム(ICP AES) 無処理	0.0521	0.0543	0.0534	0.0546	0.0585	0.0548	0.0529	0.0529	0.0606	0.0547	0.0539	0.0576
全クロム(ICP 質量分析法)	0.0553	0.0561	0.0538	0.0561	0.0596	0.0547	0.0545	0.0545	0.0618	0.0566	0.0558	0.0608
ひ素(ICP 質量分析法)	0.0027	0.0028	0.0039	0.0042	0.0035	0.0035	0.0036	0.0036	0.0035	0.0035	0.0034	0.0035
ふっ素 (手分析)	1.68	1.64	2.00	2.04	1.79	1.90	1.92	1.90	1.94	1.88	1.82	2.02
ふっ素 (CFA)	1.61	1.67	1.88	2.08	1.90	1.89	1.91	1.85	1.91	1.88	1.91	1.92
ほう素(ICP AES)	2.12	2.11	2.68	2.64	2.52	2.54	2.54	2.53	2.54	2.53	2.52	2.42
ほう素(ICP 質量分析法)	1.81	1.73	2.35	2.33	2.20	2.21	2.22	2.20	2.19	2.24	2.20	2.12

7. 分析結果と溶出条件の検討

分析結果を図 6～図 8に示す。X軸は分析項目をY軸は試験結果（検液中濃度）を示し、各図中には基本条件で得られた結果の平均値および平均値 ± 3 （標準偏差）を箱で表し、各試験で得られた結果のシンボルを変えてプロットした。すなわち、箱の範囲にプロットされている溶出条件は基本条件のばらつきの範疇であり、ほとんど変わらない（有意差のない）結果が得られると考えられる。なお、検討試料数が少ないため、ばらつきが大きく1での評価では厳しいため、3で評価した。評価は基本条件で得られた結果の平均値を対照とし、対照+3を超えた場合はプラス（+）、対照-3に満たなかった場合をマイナス（-）とした。全体をまとめたものを図 9に示す。図 9は基本条件の平均を1とした時の相対的な溶出試験結果を示している。図 6～図 8と同様に、箱の上限および下限は平均値 ± 3 （標準偏差）を示し、条件検討を行った結果（相対値）をプロットした。

7.1 溶出条件の影響

(1) 乾燥方法

検討条件の 105、2時間の乾燥では、クロム、ひ素およびほう素の分析結果が対照+3を超え高い値であった。環告第 46号では風乾と定められており、適正な乾燥を行わなければ分析結果に影響があることが確認された。

(2) 混合容器の空隙率

空隙率 75%では、全ての項目の分析結果が対照 ± 3 以内であった。環告第 46号では特に定めがなく、50%以上の空隙率で混合を行えば適正であると推定された。

(3) 試料液の pH

検討条件の pH4 では、ほう素の分析結果が対照+3を超えた。環告第 46号では pH5.8～6.3と定められており、適正な pH 調整を行わなければ分析結果に影響があることが確認された。

(4) 振とう前放置時間

振とう前一晩放置におけるクロムの分析結果は対照-3より低い値、ふっ素およびほう素の分析結果は対照+3を超える値となり、明確な差が認められた。環告第 46号では特に定めがなく、今後知見を集積する必要があることを確認した。

(5) 振とう方向

縦置き縦振りによる振とう方向では全般的にマイナスの傾向が認められた。

横置き/横振りおよび縦置き/横振りでは十分な振とう幅が確保されることにより十分な溶出がなされていることが確認された。一方、本検討で用いた装置による縦置き/縦振りでは振り幅が十分でなかったことが、混合効率に影響を与えていることが考えられる。環告第 46号では特に定めがなく、今後知見を集積する必要があることを確認した。

(6) 振とう時間

検討条件の振とう 2時間ではひ素、ふっ素およびほう素の分析結果ではマイナス傾向が見られ、振とう時間が溶出に影響することが確認された。また、2時間に短縮した振とう時間でも、測定項目によっては対照-3内には入っていることから、元素（化合物）によって溶出し易さに差があることが示唆された。

環告第 46号付表にて 6時間の振とう時間が規定されている。この 6時間の基本条件では変動係数が 10%未満と小さいことから、ほぼ十分な溶出がなされていると考えられ、適正な振とう時間

を守る必要があることを確認した。

(7) 振とう後放置時間

振とう後一晩放置した結果は、ひ素の分析結果が対照+3 を超えた。環告第 46 号付表にて振とう後 10 分から 30 分程度静置後ろ過をするとされているため、適正に処理を行わなければ分析結果に影響があることが確認された。

(8) 遠心分離およびろ過方法

3 種類のろ過方法による結果は、どの項目の分析結果も対照 3 以内であった。今回の検討で用いた試料では大きな差は見られなかったが、環告第 46 号では特に定めがないため、今後知見を集積する必要があると考えられる。

(9) 固定前放置時間

固定前放置時間は、どの項目の分析結果も対照 ± 3 以内であった。今回の検討で用いた試料では大きな差は見られなかったが、環告第 46 号では特に定めがないため、今後知見を集積する必要があると考えられる。

(10) まとめ

結果に対する影響が大きい溶出条件は、乾燥方法（105 、2時間）、振とう前放置時間（振とう前一晩放置）、振とう方向（縦置き縦振り）、振とう時間（2時間）であった。項目により溶出条件の影響の現れ方が異なるのは、測定対象項目の性質や存在状態により水への溶けやすさや容器への吸着しやすさなどの違いがあるためだと考えられる。

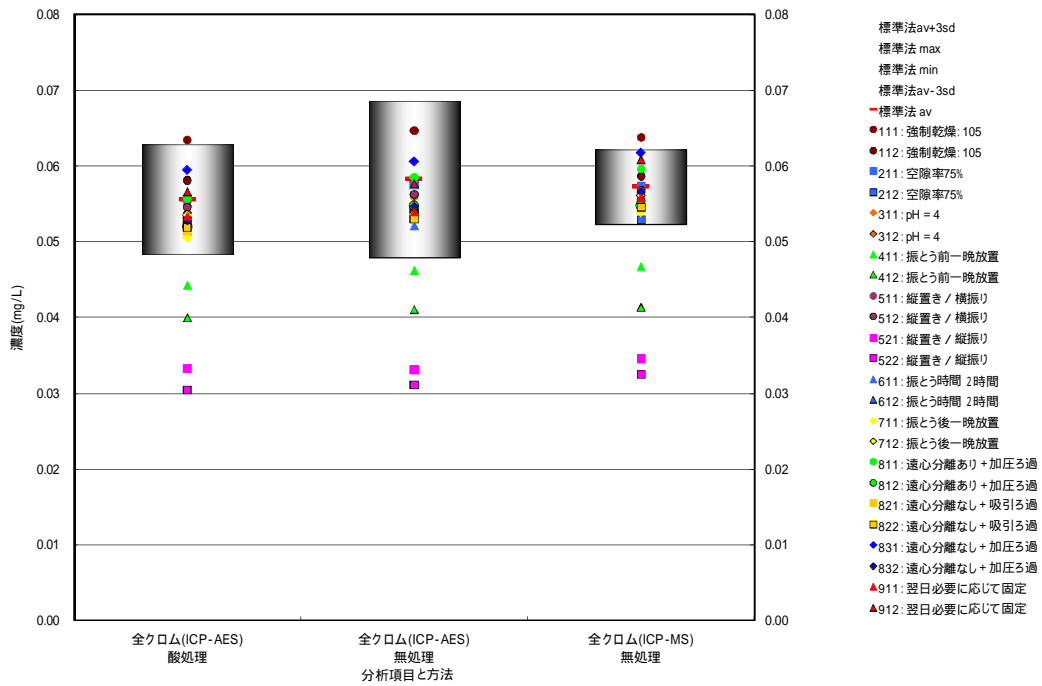


図 6 土壌溶出試験結果 (クロム)

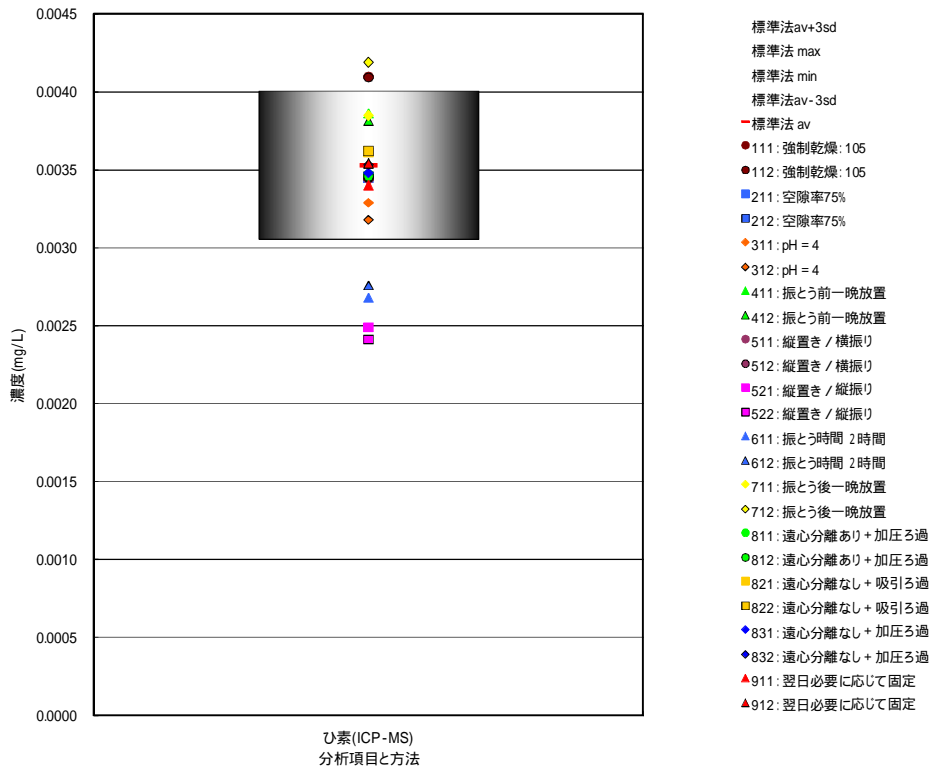


図 7 土壌溶出試験結果 (ひ素)

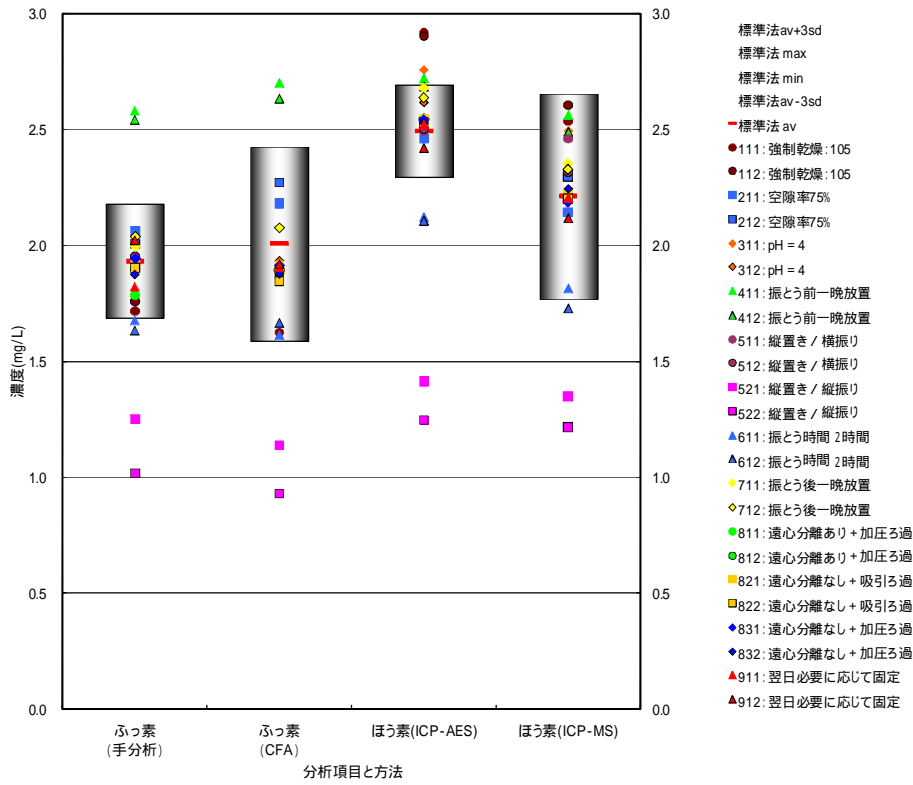


図 8 土壌溶出試験結果（ふっ素およびほう素）

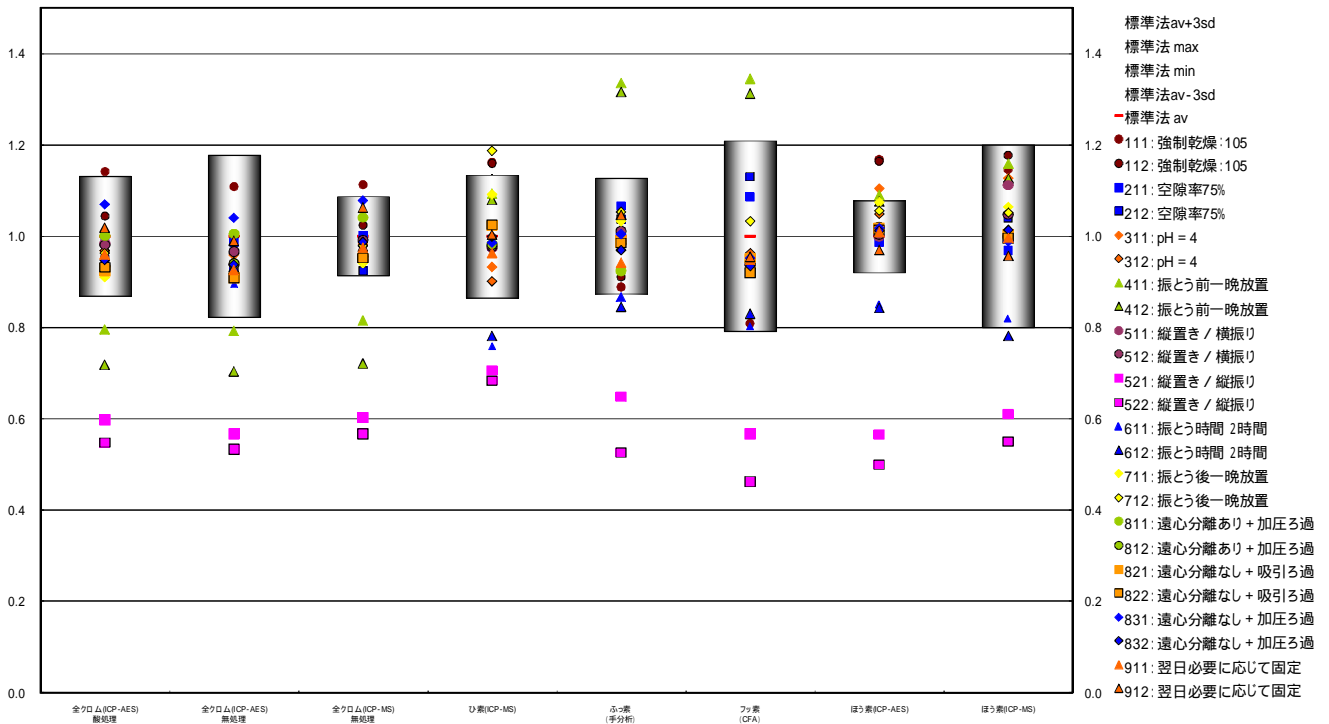


図 9 土壌溶出試験結果 相対値（基本条件による平均を1とした）

参 考

今回実験を行った溶出試験の検討条件のうち、(4)振とう前放置時間(一晚)ではクロムがマイナス方向に、ふっ素がプラス方向に3 を超える差が現れた。また3 を超えない範囲内での差ではあったが、元素の種類によって異なる挙動を示す条件がいくつか見られた。この原因の一つとして吸着媒としての土壌の性質とそれに対する各元素の挙動が影響していると考えられる。(4)振とう前放置時間(一晚)の例では、一晚放置の間にクロムは土壌表面に吸着し、ふっ素はOH⁻との交換反応によって土壌表面から脱着してきた可能性がある。

吸着媒として土壌をとらえると、その主たる吸着体として粘土鉱物が挙げられる。粘土鉱物は一般にその表面が負に帯電しており、微細で表面積が大きいのできわめて反応性に富んでいる。

今回溶出試験を行った分析対象元素の土壌溶液中での挙動は対象元素の

存在形態(主として陽イオンの形態で存在する可能性が高い鉛やクロム、陰イオンの形態で存在する可能性が高いひ素やふっ素)や、

吸着の型(水分子を配位しないで直接土壌に吸着するのか、水分子を配位して吸着するのか)といった性質に依存しており、土壌溶出試験の条件によってはふっ素やほう素の分析値に影響を与える可能性も否定できない。

参考資料

- 1.Environmental Chemistry of Soils, McBride, Oxford University Press, 1994
- 2.Heavy Metals Release in Soils, Ed.H.Magdi Selim and Donald L. Sparks
Lewis Publishers, 2001
- 3.季刊化学総説4 土の化学 日本化学会編 1989 学会出版センター

8. まとめ

本検討の結果から、乾燥方法のほかに今回検討した溶出工程の中では、pH調整後の振とう前放置時間、振とう方向および振とう時間が溶出試験結果に比較的大きな影響を及ぼすことが判明した。また、同じ溶出条件であっても土壌自体の性質によっては各項目の溶出率の傾向が異なることも示唆された。一方、同じ溶出条件で実施した分析機関間の結果ばらつきは小さく、検討の対象としなかった細かな操作条件の差についての影響は見られなかった。

今回は1試料の検討しか行っていないが、土壌試料は千差万別であり、土壌としてのプロファイルを完全に把握することは不可能であると考えられる。同様の試料であっても異なる試料と考えた方が多い場合が多い。したがって、本検討で影響が見られなかった項目においても、影響が全くないとは言いきれず、溶出試験を行う際には公定法に従い適正な条件で実施しなければならないと考える。

表 7 検討結果のまとめ

検討条件		クロム	ひ素	ふっ素	ほう素	追加・備考
(1)	強制乾燥 105 2時間	高い +3 超	高い +3 超	-	高い +3 超	表面が少し黒く固まる。
(2)	空隙率 75%	-	-	-	-	-
(3)	試料液のpH pH4	-	-	-	高い +3 超	
(4)	振とう前放置時間 振とう前一晩	低い 3 超	-	高い +3 超	高い +3 超	調整直後のpHは、9.1。10分程度で8.6になった。
(5)	振とう方向 縦置き横振り	-	-	-	-	-
	振とう方向 縦置き縦振り	低い 3 超	低い 3 超	低い 3 超	低い 3 超	
(6)	振とう時間 2時間	-	低い 3 超	低い 3 超	低い 3 超	振とう時間が少ないと低い
(7)	振とう後放置時間 振とう後一晩	-	高い +3 超	-	-	振とう直後のpHは、8.8。10分程度で8.6になった。
(8)	ろ過 遠心分離 + 加圧(0.5MPa)濾過	-	-	-	-	-
	ろ過 遠心分離なし +吸引ろ過	-	-	-	-	-
	ろ過 遠心分離なし +加圧ろ過	-	-	-	-	-
(9)	固定前放置時間 翌日必要に応じて 固定	-	-	-	-	-

注) - は、±3 以内

(社)日本環境測定分析協会 水質・土壌技術委員会 構成表

氏名	所属
(委員長) 小坂 久仁子	株式会社 東京久栄
(委員) 内野 洋之	日鉄環境エンジニアリング株式会社
梶山 雅司	財団法人 千葉県環境財団
川勝 健伸	財団法人 化学物質評価研究機構
河野 達郎	財団法人 東海技術センター
近野 良哉	いであ株式会社
杉江 昌	株式会社 環境管理センター
杉田 和俊	株式会社 三菱化学アナリテック
田中 裕治	中外テクノス株式会社
蓮見 功	日本環境株式会社
牧原 大	株式会社 環境科学研究所
向田 健一	株式会社 総合環境分析
岡崎 成美	社団法人 日本環境測定分析協会