

環境庁告示第46号溶出試験の分析値に影響する分析操作に関する検討

染矢雅之・東野和雄・下間志正・保高徹生*・井本由香利*・倉倉宏史**

(*産業技術総合研究所、**国立環境研究所)

【要 約】これまでの研究で、土壤公定溶出試験における振とう方法（横振とう、縦振とう等）の違いによってろ液に移行する濁質量が変動し、それら変動に関連して鉛等の重金属溶出試験値にばらつきが生じることを明らかにした。本研究では、振とう方向の違いで生じろ液の濁質量及び重金属溶出試験値の差を遠心分離の速度を変更することで抑制可能か検討した。結果として、ろ液に濁りがみられる試料（高濁度試料）に関して、公定法（3000rpm）よりも低速（1500rpm）で遠心処理することは、振とう方法の違いで生じろ液の濁度と鉛濃度の差の抑制に繋がることが示唆された。

【目 的】 土壤溶出検液の作成手順は、平成3年8月環境庁告示第46号（以下、公定法）付表に従うが、実際に試験操作を行うに当たり、公定法付表に記載が無いもしくは一定範囲内で条件を選択可能な工程（試料の調製方法、振とう方法、固液分離方法等）が存在する。それら分析者に自由裁量が認められた操作条件の違いに起因して、特定有害物質の溶出試験値にばらつきが生じる事例がこれまでに報告されており¹⁾、対応が必要な課題の一つとされている。我々研究グループも、溶出試験の振とう方向（横振とうと縦振とう）の違いが、ろ液に移行する濁質量（濁度として評価）の違いを引き起こし、その濁度に関連して鉛等の重金属溶出試験値のばらつきが生じることを明らかにした²⁾。今回は、それら振とう方法（横振とう、縦振とう等）の違いで生じるろ液の濁度、及び重金属溶出試験値の差を遠心分離の速度を変更することで抑制できるか検討した。

【方 法】＜試料＞ 試験には都内で採取した鉛及びヒ素による実汚染土壌を用いた。採取した土壌は、約7日間風乾させた後にふるいをを行い、粒径<2 mmの土壌を試験試料とした。

＜試験方法＞ 本溶出試験では、横振とう及び縦振とう抽出した検液を対象に、異なる速度による遠心処理を実施し、それらろ液中濁度及び重金属濃度に与える影響を評価した。試験工程の概略を図1に示す。

【結果の概要】 横振とうもしくは縦振とう検液を異なる遠心分離条件で処理し、孔径0.45 μm及び0.10 μmのメンブレンフィルター（MF）でろ過した場合のろ液の写真、及び濁度、pH、ECの値を図2に、重金属溶出濃度の結果を図3に示す。結果として、遠心速度を3000rpm（公定法）から4300rpm（3000g相当）に上昇させた場合、予想に反して孔径0.45 μm MFのろ液の濁度と鉛濃度は、横振とう・縦振とう検液共に増加傾向を示し、振とう方向の違いで生じた差は、縮まるよりもむしろ助長される結果となった（図2、3）。一方で、横振とう検液を1500rpmの低速遠心処理したろ液の濁度と鉛濃度は、3000rpmと4300rpmで遠心処理した場合と比較して明らかに減少し、縦振とう検液（3000rpmと4300rpm）の値と同程度の値を示した（図2、3）。それら孔径0.45 μm MFを通して得られた全てのろ液の濁度と鉛濃度の間の関係を解析したところ、両者の間には強い正の相関関係が認められた（図4）。また、孔径0.10 μm MFでろ過した場合、ろ液の濁度、及び鉛濃度共に0.45 μm MFの場合と比べて明らかに低下し、全てのろ液で同程度の値を示した（図3）。一方で、ヒ素濃度（孔径0.45 μm MF）は、鉛濃度の場合と同じく、横振とう・縦振とう共に、遠心速度の低下と共に減少傾向を示したが（濁度とも正の相関あり）、横振とう検液を1500rpmの低速遠心処理した場合のヒ素濃度は、縦振とう検液（3000rpmと4300rpm）よりも高値を示した（図3）。加えて、孔径0.10 μm MFでろ過した場合、遠心速度の違いによるヒ素濃度の差はみられなくなったが、横振とうよりも縦振とう処理した場合の濃度が低値を示した（図3）。以上の結果から考察すると、公定法条件（3000rpm）よりも低速（1500rpm）の遠心処理は、振とう方向の違いで生じろ液の濁度と鉛濃度の差を小さくし、ばらつきの小さい試験結果を取得する上でより望ましい条件になることが示唆される。しかしながら、この現象は、低速遠心時の上澄み液中に残存する比較的粗大な土壌粒子が、ろ過時のMF上のケーキ形成もしくはMFの目詰まりを引き起こし、鉛等を吸着する孔径0.45 μm以下の粒子についてもMF上（内）に捕捉したこと起因する可能性が考えられる。ケーキ形成もしくはろ紙の目詰まりに伴い変動する粒子通過量は、ろ紙の交換頻度や試料の性状等の影響を強く受けるものと予想されることから、同様の現象が他の高濁度試料もしくは条件を変更した場合でも生じるかについて今後の更なる検証が必要と考えられる。一方で、ヒ素に関する横振とう及び縦振とう検液間の濃度差は、遠心速度を変更した場合のみならず孔径0.10 μm MFでろ過した場合であっても低減できず、原因として1) 横振とう抽出において破碎・剥離等の影響で発生した微細粒子の影響で水と接触する面積が大きくなり、結果として、イオン化態のヒ素が増加した可能性、もしくは2) 縦振とう抽出ではイオン化態のヒ素の抽出効率が不十分であった可能性が考えられた。この点に関しても、溶出試験の精度向上のため、今後の更なる検討が必要であろう。

【参考文献】1) 一般社団法人廃棄物資源循環学会（2010）：平成21年度産業廃棄物の検定方法等検討事業報告書。2) 保高ら（2016）：第22回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集P209-212。

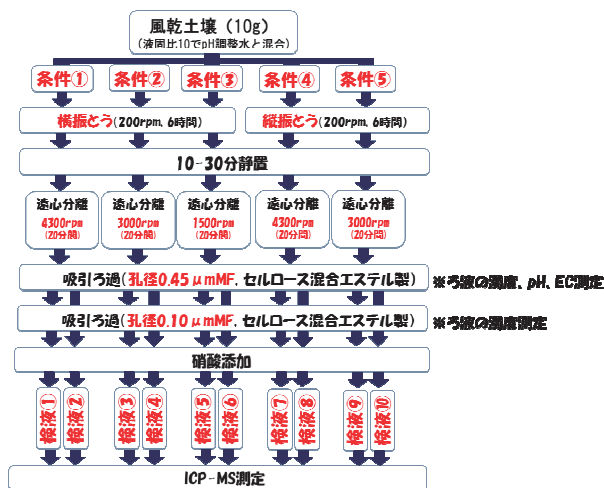


図1 溶出試験の操作フロー

上記の操作方法の内、液固比 (1:10)、使用溶媒 (pH 調整水)、振とう条件、静置時間、3000rpm の遠心分離 (20min)、孔径 0.45 μm MF を用いたろ過に関しては、いずれも公定法に準拠した操作方法となる。試料量 (試験の簡便性・利便性を重視して 10g とした。)、3000rpm 以外の遠心速度 (遠心速度の分析値に対する影響評価のために実施。)、孔径 0.10 μm MF を用いたろ過 (土壌粒子の分析値に対する影響評価のために実施。) については、公定法の規定外の操作方法となる。

		0.45μmMF				
		横振とう			縦振とう	
		4300rpm	3000rpm	1500rpm	4300rpm	3000rpm
濁度 (NTU)		83.1±17.2	74.3±13.7	13.8±0.10	15.0±1.3	13.9±5.5
pH		9.03±0.03	8.97±0.02	8.86±0.01	9.00±0.06	9.02±0.01
EC (mS/cm)		0.98±0.03	1.01±0.04	0.97±0.01	0.98±0.05	1.04±0.05
		0.10μmMF				
		横振とう			縦振とう	
		4300rpm	3000rpm	1500rpm	4300rpm	3000rpm
濁度 (NTU)		0.11±0.08	0.09±0.04	0.05±0.01	0.10±0.05	0.03±0.03

図2 異なる振とう、及び遠心分離、ろ過条件の結果得られた高濁度試料のろ液の写真、及び濁度 (NTU、濁度計で測定)、pH、EC

(孔径 0.45 μm MF)

- ◆同じ遠心速度で処理した場合の濁度：横振とう＞縦振とう
- ◆同じ振とう方向で処理した場合の濁度：遠心速度の上昇に伴い、上昇
- ◆横振とう・遠心速度 1500rpm の濁度≒縦振とう・遠心速度 4300 もしくは 3000rpm の濁度
- ◆pH、EC の値は全てのろ液で同程度 (孔径 0.10 μm MF)

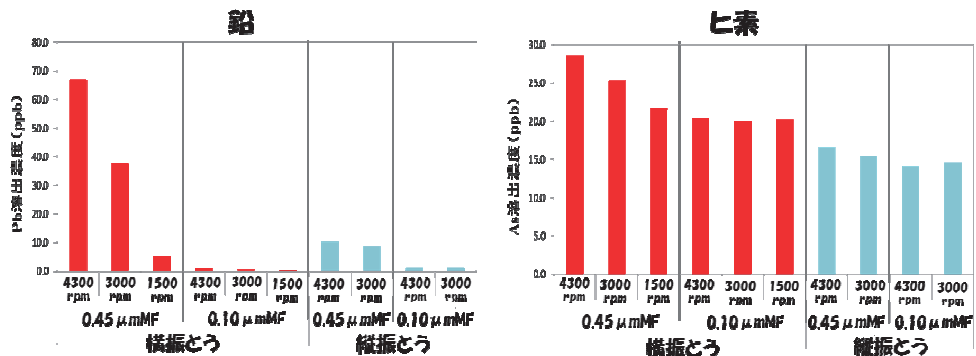


図3 異なる振とう、及び遠心分離、ろ過条件の結果得られた高濁度試料のろ液中鉛及びヒ素濃度の比較

- ◆横振とう・縦振とう処理検体共に、遠心分離速度の低下に伴い、鉛濃度が減少傾向を示した (孔径 0.45 μm MF)。
- ◆横振とう検液を 1500rpm で遠心処理した際の鉛濃度は、縦振とう検液 (4300rpm と 3000rpm) と同程度の値を示した (孔径 0.45 μm MF)。
- ◆孔径 0.10 μm MF でろ過処理した場合、ろ液中鉛濃度は明らかに低下し、振とう及び遠心条件に関わらず同程度の濃度となった。
- ◆横振とう・縦振とう検液共に、遠心分離速度の低下に伴いヒ素濃度が減少傾向を示した (孔径 0.45 μm MF)。
- ◆孔径 0.10 μm MF でろ過した場合であっても、横振とうと縦振とう検液間の濃度差は解消されず。

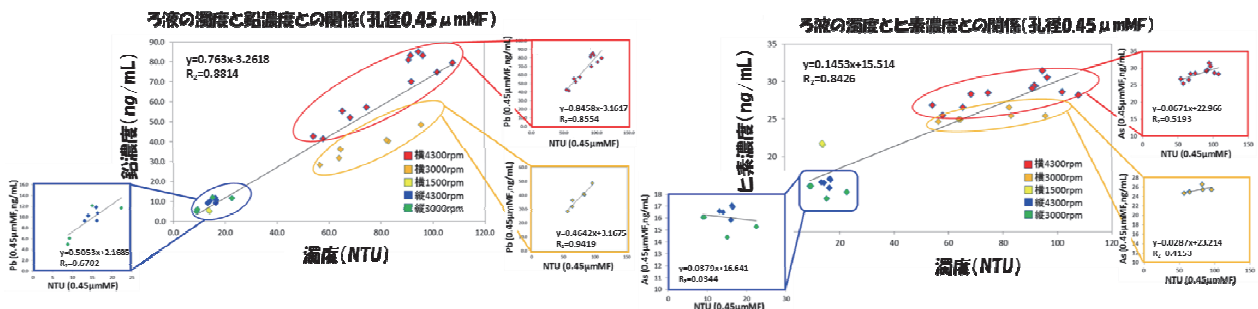


図4 ろ液 (孔径 0.45 μm MF) の濁度と重金属 (鉛とヒ素) 濃度との関係

◆鉛濃度、及びヒ素濃度共に、ろ液中の濁度との間に正の相関関係が認められた (ヒ素に関しては、鉛よりも関係性が弱く、総溶出濃度に対する溶存態ヒ素の寄与が大きいものと推察される)。

→ 鉛とヒ素共に、少なくともその一部は、ろ液に移行する孔径 0.45 μm 以下の土壌粒子の影響を受けることが示唆