

[調査報告]

統一精度管理調査結果よりみた溶出試験 における誤差要因について*

Discussion on Errors in Leaching Test of Heavy Metals for
Solid Samples with Results of Interlaboratory Analysis

柏平伸幸** 根津豊彦** 加藤昌彦** 小澤賢**
Nobuyuki KASHIHIRA**, Toyohiko NEZU**, Masahiko KATO**, Masaru OZAWA**
弦巻修** 西尾高好** 大歳恒彦**
Osamu TSURUMAKI**, Takayoshi NISHIO** and Tsunehiko OTOSHI**

キーワード：統一精度管理調査、溶出試験、土壌、ばいじん、重金属

1. はじめに

を報告する。

各種の廃棄物を埋立処分等にする場合、これらの廃棄物が河川水、海水、地下水等を汚染しないことが前提となっているため、産業廃棄物に含まれる重金属等の検定方法では事前に溶媒（純水のpHを5.8~6.3に調整したもの）と振とうして溶出量をチェックする溶出試験を行うことになっている。また、土壌の汚染に係る環境基準に規定する測定方法でも溶出試験が義務付けられている。

統一精度管理調査（以降、クロスチェックと略称）でも、これまで土壌や産業廃棄物について溶出試験が取り上げられてきたが、試料や測定項目によっては結果が非常にばらついている。^{1~3)}

本報では溶出試験のクロスチェックの結果から、溶出試験における誤差要因について考察した結果

2. 調査の概要

溶出試験に用いた試料は表1のように平成4年度と平成7年度は工場跡地土壌であり、平成8年度はばいじんを取り上げた。

試料は風乾し、80メッシュの篩を通した後、Vブレンダーで十分に混合したものを各分析機関に100gずつ配布した。試料の均質性は抜き取り検査により確認している。

測定方法は平成4年度の土壌と平成8年度のばいじんは産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法⁴⁾、平成7年度の土壌は土壌の汚染に係る環境基準に規定する測定方法⁵⁾に準じて行い、溶出方法はいずれも埋立を前提として試料と純水の重量

表-1 調査の概要

年度	試料	測定項目	試験条件
H. 4	工場跡地土壌	Pb, Cu, Zn, As	◆ 溶出試験 水(純水)-6時間振とう-30分放置-ろ過(1μmGFP)- 遠心分離(3000rpm, 20分)
H. 7	工場跡地土壌	Cd, Pb, Cr, As, Zn, Mn	◆ 溶出試験 水(導電率が1μS/cm以下のもの)-6時間振とう-30分放置-遠心分離(3000rpm, 20分)-ろ過(0.45μmメンブランフィルタ)
H. 8	産業廃棄物 (ばいじん)	Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, As	◆ 溶出試験 水(純水)-6時間振とう-30分放置-ろ過(1μmGFP)- 遠心分離(3000rpm, 20分) ◆ 抽出試験 硝酸溶液(1M)-6時間振とう-30分放置-ろ過(1μmGFP)- 遠心分離(3000rpm, 20分)

* この調査は、当センターの研究奨励金により実施した。

** (財)日本環境衛生センター 東日本支局環境科学部
Dept. of Environmental Science, East Branch,
Japan Environmental Sanitation Center

体積比を10%の割合で振とうし、前者は孔径1 μ mのガラス繊維ろ紙(GFP)でろ過後遠心分離して固・液相を分離したが、平成7年度の土壌は遠心分離後に孔径0.45 μ mのメンブランフィルタでろ過した。また平成8年度は溶出試験の他に硝酸溶液(1mol/L)で振とうする抽出試験も併用した。

分析結果は(財)日本環境衛生センターに集められ、計算間違いの訂正、ヒストグラムの作成、異常値の棄却、平均値、標準偏差の計算や要因解析等の統計処理を行った。

3. 結果と考察

本クロスチェックへの参加機関数は表2のように600機関を超えるほど多数の参加申し込みがあり、大体90%の機関から回答されている。その内、溶出試験への参加数は平成4年度は6割程度であるが、平成7年度、平成8年度では9割以上である。各分析機関は試料量の関係から1~2項目を選んでいるが、溶出率の低い項目はその割合が低下しており、測定した結果N.D.値に近い

め回答しなかったことも考えられる。

各分析機関からの報告値に対してゼロまたはN.D.値およびGrubbs法による統計的な異常値を棄却した後、平均値、標準偏差等を算出した。一般に測定の精度は測定溶液中の濃度に左右されるが、表3に示すように亜鉛、銅は試料に関係なく比較的精度がよく、逆にクロムは溶出液中のクロムの濃度に関係なく相対標準偏差が大きい。カ

表-2 溶出試験への参加機関数(項目別)

		H. 4	H. 7	H. 8	
全 体	参加機関数	475	606	600	
	不参加機関数	427	550	534	
	回答率(%)	89.9	90.8	89.0	
項目	溶出試験	溶出試験	抽出試験	溶出試験	
Cd	--	481	383	384	
Pb	78	346	437	443	
Cu	234	--	346	333	
Cr	--	155	287	286	
As	112	431	314	300	
Zn	117	298	293	304	
Mn	--	321	--	--	

表-3 調査の結果

1) 平成4年(工場跡地土壌)					2) 平成7年(工場跡地土壌)				
項目	n	平均値	標準偏差	c. v. (%)	項目	n	平均値	標準偏差	c. v. (%)
Pb	27	0.0308	0.0324	105.2	Cd	464	0.0989	0.0257	26.0
Cu	189	0.0181	0.0052	39.0	Pb	208	0.0083	0.00704	84.4
Zn	90	0.0236	0.0163	69.1	Cr	52	0.0049	0.00603	123.0
As	93	0.0171	0.00727	42.5	As	241	0.0013	0.00076	58.0
					Zn	288	4.62	1.37	29.7
					Mn	315	1.62	0.445	27.6

3) 平成8年(ばいじん)								
項目	溶出試験				抽出試験			
	n	平均値	標準偏差	c. v. (%)	n	平均値	標準偏差	c. v. (%)
Cd	85	0.00152	0.00147	97.1	366	3.58	1.13	31.6
Cu	321	0.0821	0.0436	53.1	311	2.13	1.21	56.7
Pb	445	7.78	2.96	38.1	425	18.9	10.8	57.0
Zn	301	4.43	1.65	37.2	291	234	118	50.4
Cr	237	0.0483	0.0361	74.7	245	0.465	0.439	94.3
As	131	0.00164	0.00156	95.1	231	0.0244	0.0209	85.7

単位 (mg/l)

ドミウムではばいじんの溶出試験での溶出液中の濃度が低く精度が悪い。鉛も上壤試料では抽出液中の濃度が低いため精度が悪いが、ばいじんでは濃度が高く相対標準偏差が小さい。しかし、ひ素では上壤試料に比べてばいじん試料は同程度の濃度でも精度が悪くなっている。

各試料の結果について、溶出操作を試料と媒体を1:10の重量体積比で振とうしたと仮定し、全溶出量または全抽出量を試料中の含有量で除して

表-4 溶出試験における溶出率*

項目	土壌 (H.4)	土壌 (H.7)	ばいじん (H.8)	
	溶出率 (%)	溶出率 (%)	溶出率 (%)	抽出率 (%)
カドミウム	--	35.2	0.039	91.3
銅	0.13	--	0.23 (0.28)	5.43
鉛	0.08	0.12 (0.07)	13.7 (16.4)	33.3
亜鉛	0.07	10.6 (11.7)	1.17	61.7
クロム	--	0.36	0.34	3.27
ひ素	0.16	0.35 (0.29)	0.131	1.95
マンガン	--	8.85 (9.78)	--	--

* 試料と溶液の重量比を1:10で抽出操作を行ったと仮定し、(抽出濃度×抽出液量×100/含有濃度×試料量)で計算した。
()内は最大検出濃度から計算したものを示す。

計算した溶出率または抽出率を表4に示した。ばいじんの硝酸溶液 (1mol/L) による抽出操作でカドミウムと亜鉛は大部分、鉛は30%以上が抽出され、銅、クロム、ひ素は数%が抽出されている。一方、平成4年度の上壤からの溶出率は全ての金属に対して低く0.2%以下であるが、平成7年度の上壤ではカドミウム、亜鉛、マンガンの溶出率が高く測定精度も高い。ばいじんの溶出試験では鉛と亜鉛の溶出率が大きいがカドミウムはほとんど溶出されない。また銅、クロムおよびひ素はいずれの試料でも溶出率が低い。一般に表3で精度の悪いものは大体溶出率が低く、それがばらつきの原因になっている。

しかし、上の解析ではゼロまたはN.D.として報告された値は異常値として棄却されており溶出率は更に低くなると思われる。実際、平成4年度の鉛(60%)、平成7年度のクロム(61.5%)、平成8年度のカドミウム(71%)、ひ素(52%)ではかっこ内に示すように半数以上がゼロまたは

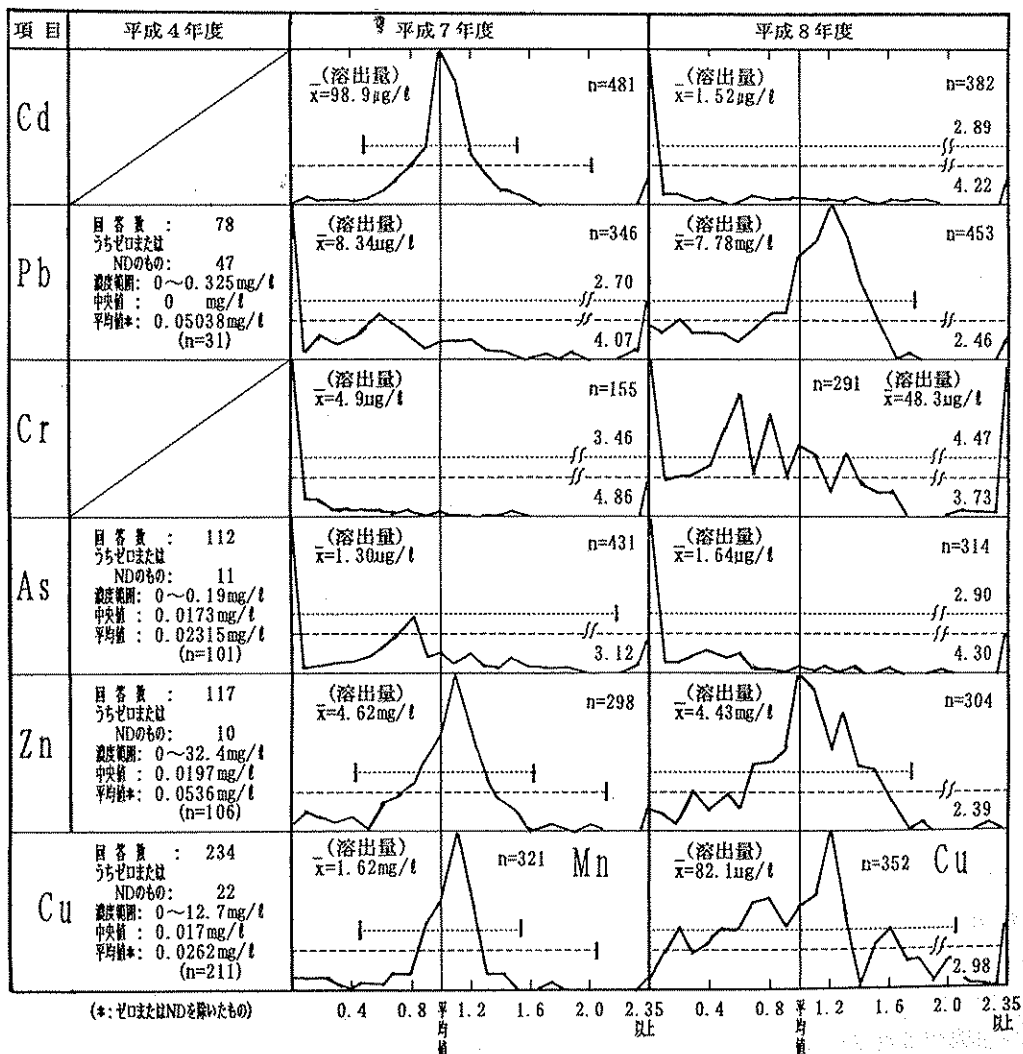


図-1 溶出試験でのヒストグラム

(最高頻度濃度区分を1とする; $\bar{x} \pm 2\sigma$ 棄却限界; ---- Grubbs 棄却限界)

N.D.である。ゼロまたはN.D.を含む全データのヒストグラムも、図1のように分布らしい分布をしておらずほとんど溶出されていないことがわかる。しかし、N.D.の定義は曖昧で、その値は各分析機関で異なっている可能性が高く、使用する分析機器の感度で決めたり、基準値の1/10を定量下限値として自動的にN.D.にする場合も多く、年度によっては測定項目の平均値付近の濃度がN.D.として報告されていることも考えられる。

溶出試験において溶出率に影響する要因をみるために、各試料について溶出液や抽出液のpH、温度、ろ紙の材質、その他の要因による結果を比較した。

pHは各試料に対しては測定した範囲内においてあまり大きな影響はみられない。

温度の影響は、温度範囲が小さいため土壌の溶出試験やばいじんの抽出試験ではあまり差はないが、ばいじんの溶出試験では温度が高くなると大体低値を与える傾向がある。

使用したろ紙は平成7年がGFP、平成8年はメンブランフィルタがほとんどであるが、これはマニュアルでの指定の違いによる。ろ紙の材質の影響は、平成7年の土壌の溶出試験と平成8年のばいじんの抽出試験では測定した重金属に対して一般にメンブランフィルタとGFPはほぼ同じような値を与えている。しかし、平成8年の溶出試験では、比較的溶出液中の濃度が高い亜鉛と鉛の混合エステルやセルロースアセテート等メンブランフィルタの結果はGFPに比べてそれぞれ85%および70%程度の低値になっているが、溶出液の濃度が非常に低いカドミウムやヒ素ではろ紙による差がない。

その他の要因（容器の材質とサイズ、振とう方向、試料量等）については特に有意の差は認められない。

溶出率の低いものでは分析誤差が大きく、ゼロまたはN.D.で棄却されたものが30~70%と多いのは、測定溶液の濃度が低く分析機器によっては

表-5 分析方法採用率、棄却率

1. 平成7年度（土壌）

分析方法	Cd		Pb		Zn		Mn		Cr		As	
	使用%	棄却%	使用%	棄却%	使用%	棄却%	使用%	棄却%	使用%	棄却%	使用%	棄却%
フレイム原子分光法*	69.9	4.2	47.0	59.9	82.7	3.1	79.2	2.0	36.8	75.4	68.0	33.0
電気加熱原子分光法	16.0	3.9	39.1	15.5	2.4	0	6.0	0	31.0	43.8	—	—
ICP発光分析法*	12.5	1.7	10.4	38.9	13.6	5.0	12.9	2.4	11.0	58.8	9.8	52.4
ICP質量分析法	1.7	0	3.5	41.7	1.4	0	1.9	0	4.5	71.4	—	—
発光光度法	—	—	—	—	—	—	—	—	16.8	92.3	20.3	74.7
全体	0, ND Grubbs	0.3 3.5	—	31.2 8.4	—	0.3 3.0	—	0.3 1.6	—	61.3 5.2	—	47.1 10.3

* : ヒ素では水素化物発生法 ; 棄却はゼロまたはNDおよびGrubbs方式のもの

2. 平成8年度（ばいじん）

分析方法	Cd		Pb		Zn		Cu		Cr		As	
	使用%	棄却%	使用%	棄却%	使用%	棄却%	使用%	棄却%	使用%	棄却%	使用%	棄却%
フレイム原子分光法*	55.3	84.6	72.8	1.5	78.6	1.3	68.3	5.9	41.3	28.8	72.2	52.2
電気加熱原子分光法	27.8	63.8	12.2	5.4	2.7	0	15.6	14.8	32.5	6.5	—	—
ICP発光分析法*	14.0	79.2	13.1	0	16.7	0	13.8	10.4	13.3	10.5	12.0	67.6
ICP質量分析法	3.0	72.7	1.8	0	2.0	0	2.3	37.5	3.1	11.1	—	—
発光光度法	—	—	—	—	—	—	—	—	9.8	28.6	15.9	79.6
全体	0, ND Grubbs	70.6 6.7	—	0.4 1.5	—	0.3 0.7	—	6.0 3.3	—	12.6 6.3	—	51.9 6.4

* : ヒ素では水素化物発生法 ; 棄却はゼロまたはNDおよびGrubbs方式のもの

検出下限値以下であったことが考えられる。

使用した分析機器の割合は表5の通りであり溶出率の大きいものと小さいものでは異なっている。溶出率の大きい平成7年度の土壌でのカドミウム、亜鉛、マンガン、平成8年度のばいじんの鉛、亜鉛、銅ではフレイム原子吸光法が70~80%の割合で使用されており、測定結果も相対標準偏差が20~40%と分析精度も高い。

一方、溶出率の低い平成7年度の鉛やクロム、平成8年度のカドミウムやクロムではフレイム原子吸光法の使用は50%程度であり、その分、より高感度な電気加熱原子吸光法(30%)やICP-MS法(3%)の使用が約2倍以上に増加している。しかし、これらの重金属では分析機器に関係なくゼロまたはN.D.での棄却が増えており、平成7年度のカドミウムの吸光光度法や平成8年度のカドミウムのフレイム原子吸光法では80%以上が棄却されている。高感度な分析機器では、測定値が各分析機関で設定した定量下限値以下のためN.D.として報告され、感度の悪い分析機器では測定できなかったためと思われる。

また感度の悪い分析機器は極大値を与えてGrubbs法で棄却されている。

異常値を棄却した後の報告値について分析方法による結果を比較すると、溶出率の低いものではフレイム原子吸光法や吸光光度法のように感度の悪い機器を用いたものの方が高感度な電気加熱原子吸光法やICP-MS法に比べて一般的に平均値が高い傾向がある。平均値程度の濃度の溶液の測定は水質試料の測定でかなり慣れており分析精度も高いので、このような結果の原因は溶出操作での溶出率の低さに起因していると思われる。

これまで見てきたように重金属の溶出率は試料によって大きな違いがあるので、溶出率に影響す

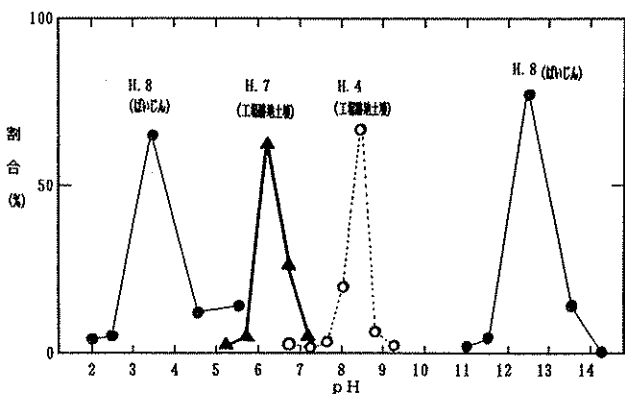


図-2 溶出液・抽出液のPH分布

る要因について以下に考察した。

一般に金属の溶出試験における溶出では溶出液のpHが影響するといわれている。

そこで各試料における振とう後の溶出液のpHを図2に示したが、平成8年度のばいじんの抽出液がpH3~4、平成7年度の上壌の溶出液pH6~7、平成4年度の上壌の溶出液pH8~9、平成8年度の溶出液pH12~13とすべて異なっている。

試料の性状は年度によって異なっているが、その点を無視して全試料の溶出率を同一のpH座標にプロットすると図3のように一般にpHが大きくなると溶出率が低下することがわかる。しかし、金属によってはpHが更に大きく(10以上)なると再び溶出率が大きくなるものもある。この傾向は土壌や産業廃棄物の溶出試験で報告されているものとほぼ似ている。^{6) 7)}

金属の溶解はその化学形態によって異なり、溶出試験において測定対象金属が溶出されるかどうかは、金属が試料中で水に溶解しやすい化学形態であるかどうか、また、溶解した化学種がその媒体中で安定であるかどうかにかかっていると思われる。

土壌中の重金属の形態については成書⁷⁾がある

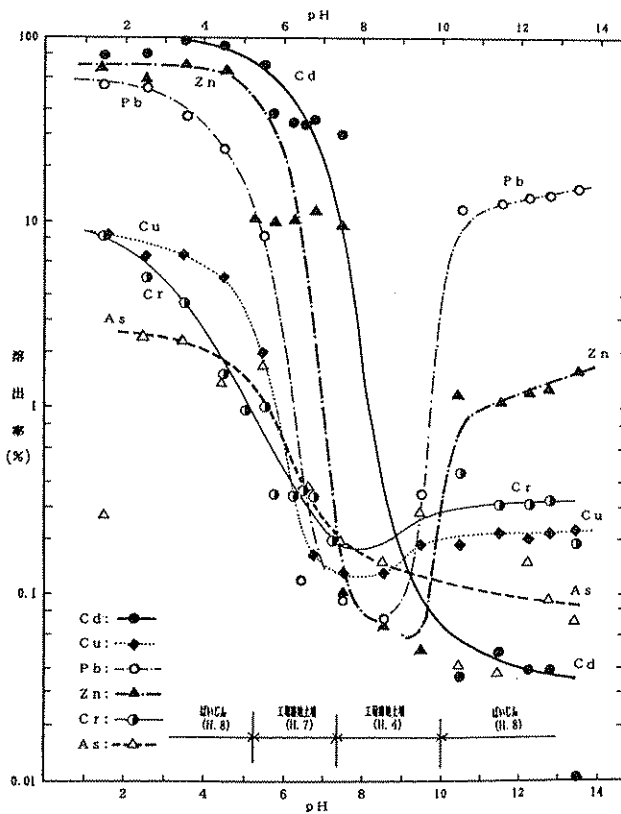


図-3 金属の抽出率、溶出率へのPHの影響

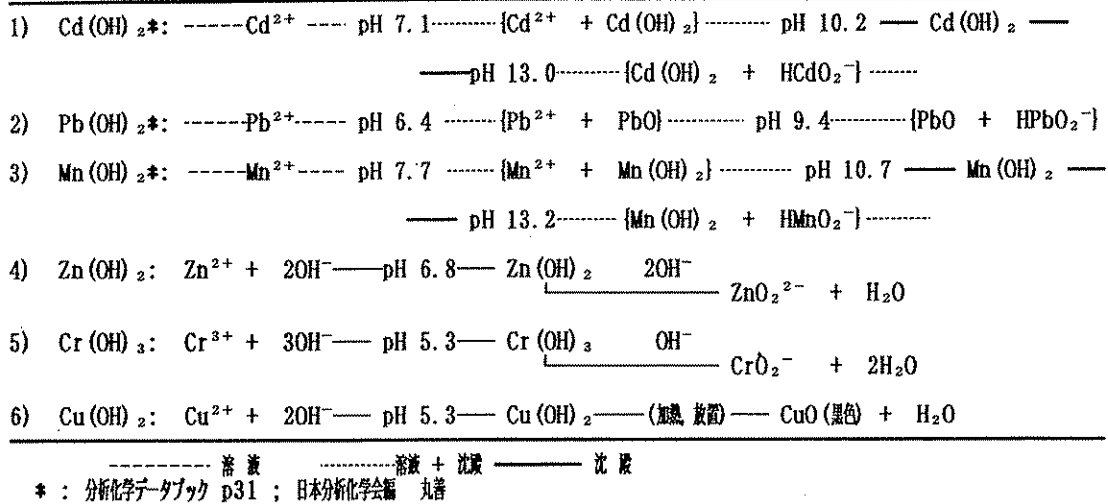


図-4 重金属水酸化物の状態変化の例

が、一般に一次、二次鉱物の結晶格子に含まれるものの他、加水酸化物への吸着、共沈あるいは難溶性化合物として存在し、金属によっては水や弱い酸溶液では溶解されにくい。また、土壌中の金属の化学形態はその系における酸化還元電位に左右され、その酸化還元電位はpHに影響されることが知られている⁷⁾。ひ素の溶解は化学形態により、亜ひ素の方が溶けやすい。したがって、ひ素の溶出率が低いのは、土壌試料を乾燥したため、試料が酸化状態になり、溶解度の低いひ酸が生成しているためと思われる。また、ばいじんは高温で処理されているため、酸化物となっている可能性が高い。

水で溶出された金属の化学種としては、pH 6~13付近での水酸化物や加水分解生成物が考えられ(図4参照)、高濃度試料で沈殿が生成する場合は溶出量に関係なく溶解度積によって溶液中の濃度が決まってくる。ばいじんの溶出試験の結果においてこのpH範囲でのカドミウムと鉛の化学種とばいじんの溶出および抽出挙動の間には図5のように非常に良好な関係がある。

しかし、水酸化カドミウムの溶解度積からpH 8~10付近でのカドミウム濃度を計算すると、実際に得られた値よりはるかに大きくなる。

したがって、本クロスチェックで検討した重金属イオンについては、水酸化物や炭酸塩、りん酸塩の単独の沈殿生成によると考えた場合には実際の溶出率の低下を説明できない。むしろ、硫化物の生成や鉄、アルミニウムの水酸化物への吸着等によって溶液から除去されることも考えられる。

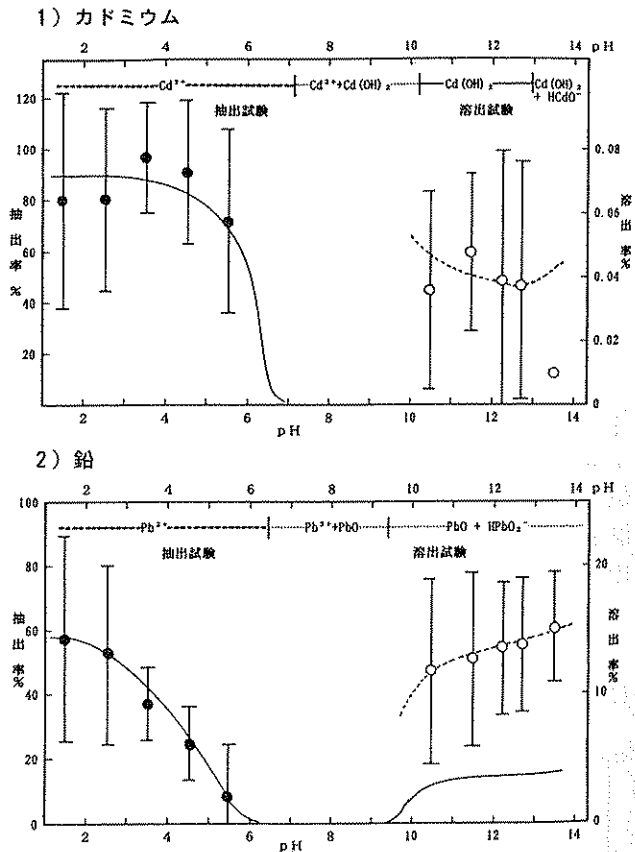


図-5 ばいじん試料の抽出・溶出へのpHの影響

ばいじん試料で溶出液の温度が高くなると溶出率が低下する傾向があるが、これは、温度が高くなると、水酸化物や他の沈殿の生成が増加することが考えられる。

また平成8年の溶出試験において亜鉛と鉛のメンブランフィルタの結果がGFPに比べて低値に

なったのは、この pH 範囲(12~13) では沈殿の一部が溶解するが、メンブランフィルタ (0.45 μm) は GFP (1 μm) より孔径が小さいため、より小さい沈殿までろ過除去されるためと思われる。カドミウムでは、この pH ではほとんどのカドミウムイオンが水酸化物の沈殿となりろ紙でろ別されて溶液中の濃度が低くなるためと考えられる。

4. ま と め

土壌や産業廃棄物の溶出試験に対するクロスチェックの結果に基づいてそのばらつきの原因について議論したが、溶液中の pH、即ち、溶液中の化学種が溶出に大きな影響を持つことが分かった。したがって、溶出液の分析に先立って、溶出液の pH を測定して、基準値をクリアーしているかどうか、ある程度の濃度の目安を付けておき、分析方法や試料液の分取量を決めるとよい。

溶出試験の結果は、廃棄物の埋立の可否の判定基準となることから、測定値の信頼性が高いことが要求されるが、これまでみてきたように試料や項目によっては大きなばらつきがある。平均値から外れた値の直接の原因は不明であるが、溶出液の pH から判断して、極端に大きな値や小さい値を得た時には、再度測定を繰り返して、結果の正しいことを確認する必要がある。

溶出試験に用いる溶媒は埋立地の状態で定められているが、今後、酸性雨等の影響を考慮して溶出試験の検討が予定されているようである。本クロスチェックの結果等も参考にしてできるだけ信頼性のある分析値が得られるマニュアルが望ましい。

最後に本クロスチェックを主宰された環境庁企画調整局環境研究技術課、マニュアル等の作成および結果を考察された環境測定分析統一精度管理調査部会の各委員および本事業に参画された公的、民間の分析機関の皆様に感謝します。

要 約

環境庁の主宰する環境測定分析統一精度管理調査の結果から、土壌やばいじん中からの重金属の溶出試験における誤差の要因について検討した。

溶出は試料と純水を重量体積比 10%で行った。溶出は試料により異なり、平成7年度の土壌からのカドミウム、亜鉛、マンガンの溶出率は 10%

以上であるが、鉛、クロム、ひ素および平成4年度の土壌での試験した全ての金属で溶出率は 0.3%以下と低い。また、平成8年度のばいじんでは鉛 (14%)、亜鉛 (2%) の溶出率が大きい、銅、鉛、ひ素は 0.3%以下であり、特にカドミウムは 0.04%と非常に小さい。

溶出試験での色々な溶出条件の内では、溶出後の溶出液の pH が最も大きく影響し、pH が大きくなると溶出率が急激に低下するが、金属によっては更に pH が大きくなると溶出率は再び増加した。溶出時の化学種について議論した。

参 考 文 献

- 1) 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成4年度環境測定分析統一精度管理調査結果 - 工場跡地土壌 -, 平成5年3月
- 2) 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成7年度環境測定分析統一精度管理調査結果 - 工場跡地土壌 -, 平成8年3月
- 3) 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成8年度環境測定分析統一精度管理調査結果 - ばいじん -, 平成9年3月
- 4) 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法 (昭和48・2・17 環告 13, 平成7 環告 10, 環告 21, 環告 87)
- 5) 土壌の汚染に係る環境基準について (平成3・8・23 環告 46, 平成7 環告 19)
- 6) 渡部 欣愛 他：特殊問題調査 (重金属溶出) 報告書, 昭和46年, 日本分析化学研究所
- 7) 渋谷政夫編著：土壌汚染の機構と解析 - 環境科学特論 -, 昭和54年, 産業図書