

六価クロム簡易迅速溶出試験

# ラピッド法

テクニカルノート

---

株式会社 田中地質コンサルタント

## 目次

環境基準について	(1)
分析の簡易迅速化	(2)
ラピッド法とは	(3)
試験の方法	(5)
1 試料の前処理及び検液作成手順	(5)
2 分光光度計による定量分析	(6)
3 ラピッド法の検証	(9)
参考文献	(12)
Q&A	(13)



## 環境基準について

セメント及びセメント系固化材を使用した改良土から、条件によっては六価クロムが土壤環境基準を超える濃度で溶出するおそれがあるため、平成12年3月と平成13年4月に国土交通省直轄事業を対象に通達が出されている。通達では溶出量が、「公害対策基本法」第9条の規定に基づく「土壤環境基準（0.05mg/L以下）」であると定めている。試験方法は、「平成3年8月23日環境庁告示第46号」で示される溶出試験（以下、公定法と称する）によると明記されている。

同類の通達が農林水産省、(旧)日本道路公団でも出ているが、地方自治体や民間工事は対象外となっている場合もある。

### <国土交通省による通達及び要領（案）>

- (1) 「セメント及びセメント系固化材の地盤改良への使用及び改良土の再利用に関する当面の措置について」平成12年3月，建設省技調発第48号
- (2) 「セメント及びセメント系固化材を使用した改良土の六価クロム溶出試験要領（案）」の一部変更 平成13年4月，国官技第16号・国営建第1号



## 分析の簡易迅速化

近年は土壤汚染対策法の施行に伴い、土壤や地下水汚染に係る調査・対策技術の充実が必要となっているが、土壤中の有害物質の調査費用や汚染土壤の処理費用が高額化し、早期に低廉な調査・対策費用の普及が求められている。

こうした社会的背景の下で平成17年～平成21年度に、東京都環境局が土壤中の重金属等の分析技術の中から実証実験を経たうえで、簡易迅速で優良な分析方法を選定した（表-1参照）。

表-1 東京都環境局選定の簡易分析法一覧

分類	技術番号	技術名	使用可能な分析項目	選定技術保有者 <sup>※</sup>	提供型
蛍光X線法	1	卓上型蛍光X線法	カドミウム含有量	日本電子(株)	販売
	2	卓上型蛍光X線法	鉛含有量	西松建設(株)	受託限定
	3	卓上型蛍光X線法	カドミウム含有量、鉛含有量	アワーズテック(株) 応用地質(株) JFE テクノリサーチ(株) (株)ガステック 戸田建設(株)	販売 (受託も可)
	4	卓上型蛍光X線法	カドミウム含有量	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)	販売
ポルタンメトリー法	5	ポルタンメトリー法	カドミウム溶出量、カドミウム含有量、鉛含有量、水銀含有量	大成基礎設計(株) 北斗電工(株) (株)フィールドテック	販売 (受託も可)
	6	カートリッジ型電気化学分析システム	カドミウム含有量	積水化学工業(株)	販売
	7	ポルタンメトリー法	カドミウム溶出量、セレン溶出量、カドミウム含有量、鉛含有量、セレン含有量、砒素含有量	(株)環境管理センター 東電設計(株)	受託限定
吸光度法等	8	ふっ素オンサイト溶出分析法	ふっ素溶出量	日立協和エンジニアリング(株)	受託限定
	9	吸光度法等に基づく簡易迅速測定法	六価クロム溶出量、シアン溶出量、ほう素含有量、ふっ素含有量	セントラル科学(株)	販売
	10	フローインジェクション分析法	ほう素溶出量、ふっ素溶出量、鉛含有量	JFE テクノリサーチ(株)	
	11	簡易比色法	六価クロム溶出量、ほう素溶出量、ふっ素溶出量	(株)ガステック	受託限定
	12	黒鉛が原子吸光法	カドミウム含有量、セレン含有量	戸田建設(株)	
	13	ジフェニルカルバジド比色法	六価クロム溶出量	(株)太平洋コンサルタント	受託限定



## ラピッド法とは

「ラピッド法」とは、表-1の、「吸光光度法等に基づく簡易迅速測定法（セントラル科学株式会社、特許番号第4956037号及び第5425864）」による溶出濃度推計技術の一部を活用した六価クロム溶出試験（迅速測定法）である。

この技術は、費用の低減化と分析期間の短縮化を目的に考案された迅速測定法であり、法令に定められた公定法に代わるものではない。しかし、土壤汚染調査のスクリーニングとして非汚染域の確認や高濃度地点の検索、公定法による調査実施地点の絞り込み、浄化汚染対策工事における施工管理や、搬出入土壌の品質管理等に利用可能であり、公定法との組み合わせで合理的効果を発揮する。

ラピッド法では、六価クロムの溶出試験に絞って試験を行い、公定法に比べ試料の前処理から分析までの間で、数々の簡素化や時間短縮等が図られている。

ラピッド法は、法律で定められた公定法を可能な限り簡便化し、最短の期間で最大限に正規の溶出量に近い値を推測しようとするものであって、セメント及びセメント系固化材を用いた地盤改良工事における、施工期間等の短縮化に寄与することを目的としている。

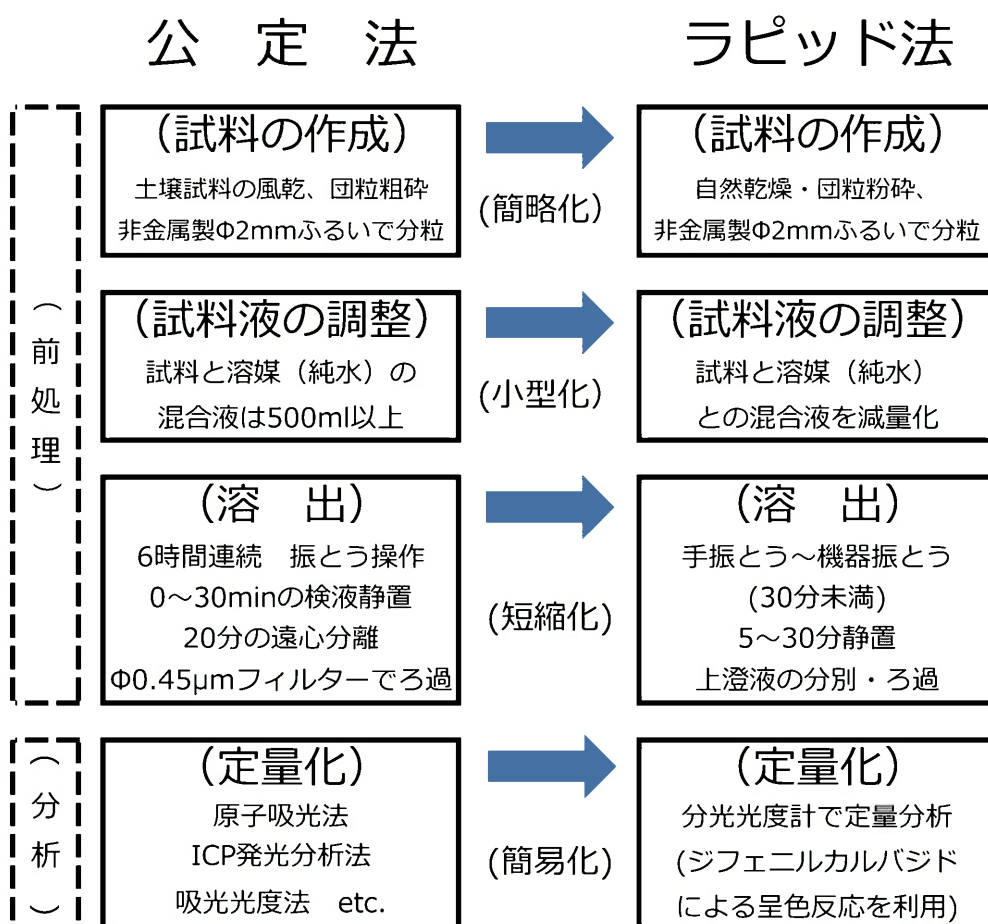


図-1 公定法とラピッド法との対比図  
 (特許番号第4956037号の記載内容に基づき図化)



## 試験の方法

### 1. 試料の前処理及び検液作成手順

下記の試料調整及び六価クロム溶出過程の操作内容は、簡易迅速測定法（特許番号第4956037号及び第5425864）に準じて実施する。

#### (1) 試料の選定

試料は、室内配合試験で設計強度に達した添加量に最も近い供試体を選定する。なお、異なる土質で改良する場合は、土質毎に試料を選定する。

#### (2) 試料の調整と溶出操作

- ① 選定した試料を粉砕し、 $\Phi 2\text{mm}$ ふるいを通過した試料(5g)を抽出する。本来、試料の湿潤状態に応じて抽出量を考慮するが、ラピッド法では公定法で用いる風乾後試料を使用する。このため、土壌水分量に応じた分取量の変更や、含水率に応じた溶出濃度の補正操作は行わない。
- ② 試料(5g)に対し、公定法と同じ試料：溶媒比率（1：10）で純水（もしくは蒸留水）50mlを加え、原則1分間の手振とうの後5分間の静置を実施する。振とうや静置にかかる時間は、直後に行う溶液ろ過の作業効率や溶出結果に大きな影響があるため、懸濁状態に応じて適宜、時間を延長する。
- ③ 静置後、懸濁物質の沈降した溶液からその上澄み部分をシリンジで分離したものを、公定法と同じく孔径 $0.45\mu\text{m}$ の精密ろ紙でろ過し、定量化を行う検液とする。



## 2. 分光光度計による定量分析

六価クロム溶出量の定量化は、ジフェニルカルバジド溶液による発色反応を利用する。リン酸溶液中のクロム酸塩もしくはニクロム酸塩は、ジフェニルカルバジド（正式名称；1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド）と反応して、無色の抽出液が赤紫色となる。溶液中の六価クロム量が多い程、この反応で生じる赤紫色は色濃くなる。この反応により発色した検液は、分光光度計で光学的な測定を行い定量化する。

ラピッド法は迅速に定量化測定を行うため、発色現象を生じさせるための試薬類が、予め調合されている市販の反応試薬（WTW社製；試薬品番M1147580001：クロム用試薬）を代用品として用いる。

なお、吸光度の測定は（株）ティアンドティ社製の、可視分光光度計(SP-808)を使用している（表-2参照）。

表-2 分光光度計の機器仕様一覧

形式名	SP-808
(使用)波長範囲	325 ~ 1000nm
スペクトルバンド幅	4.0nm
分光タイプ	C-Tタイプ シングルビーム 回折格子1200lines/nm
波長精度	±2nm
波長再現性	1nm
測光精度	±0.5%T
直線性	±0.004A/h @500nm
本体表示部	LCD (4bits)
セルホルダ	10mm×4 or 50mm×4
光源	タンクステン ハロゲンランプ
外部出力	USB
電源電圧	AC 100±10V 50/60Hz
外形寸法 (W×D×H)	420×350×180 (mm)
本体重量	8kg





### (1) 検液発色手順

作成した検液に下記の発色用試薬を添加し、下図の手順で発色反応させる。

試薬セット(測定回数 250回)		品番 M1147580001	
内訳) 試薬 Cr-1 試薬 Cr-2			
1. 試料の pH が pH 1~9 であるかチェックします。必要な場合、水酸化ナトリウム水溶液または硫酸を 1 滴ずつ加えて、pH を調整します。	2. グレーのマイクロスポーンで 1 回分の試薬 Cr-1 を乾燥した試験管に入れます。	3. 試薬 Cr-2 を 6 滴加えます。	4. 試験管をよく振って、固体物を溶かします。
5. ピペットで 5.0 ml の試料を加えて攪拌します。	6. 反応時間: 1 分間	7. 溶液を、対応する各セルに移します。	

図-2 六価クロム検液の発色反応手順  
(WTW社製；クロム試薬の使用説明資料より一部抜粋)



## (2) 検量線の作成

分光光度計の検量線を作成し相関性を求めた。市販の六価クロム標準液 100ppm (1.01mg/L) を蒸留水で希釈しつつ、0.01ppm(0.0101mg/L)～0.1ppm (0.101mg/L) の間で所定の濃度の六価クロム溶液を作成し、主要な濃度において波長540nm付近の吸光度を測定した。結果の例を図-3に示す。

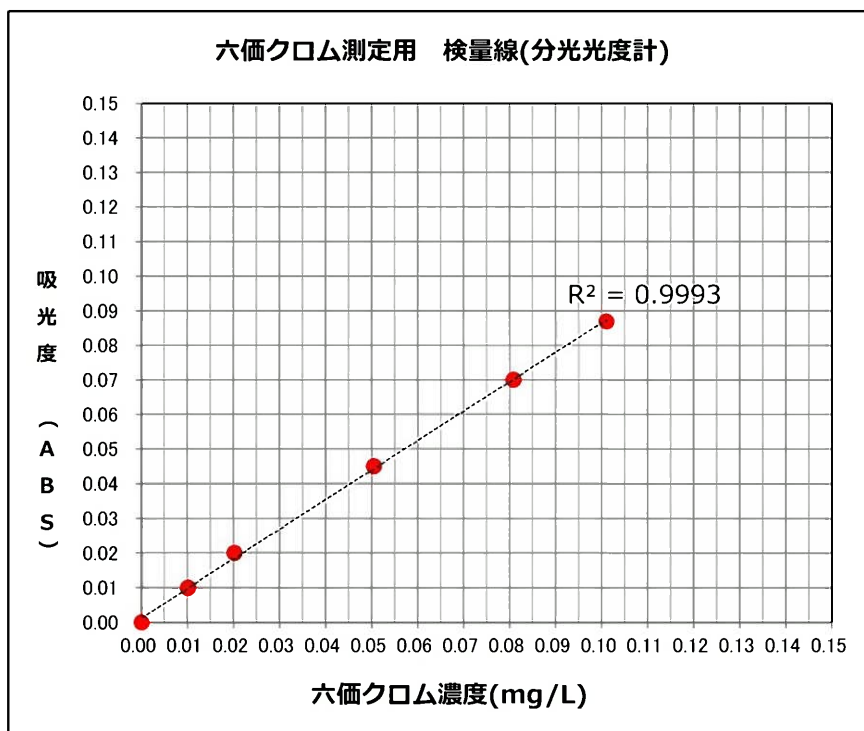


図-3 ラピッド法による定量化時の検量線例



### 3. ラピッド法の検証

分光光度計で測定した溶出濃度に、「吸光光度法等に基づく簡易迅速測定法（特許番号第4956037号）」の補正係数を掛けて、ラピッド法による溶出濃度 (mg/L) を算出する（写真-1,2参照）。同じ添加量の供試体を用いたラピッド法と公定法の比較を行った検証分析結果を表-3に、図-4にラピッド法と公定法の相関図をまとめて示す。

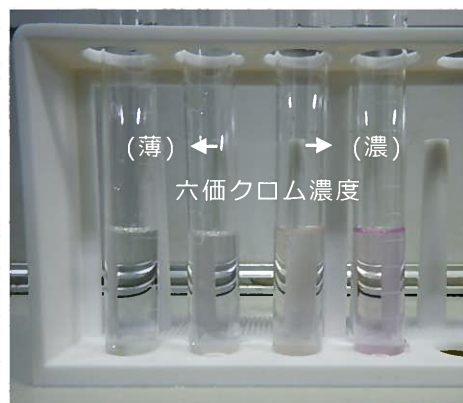


写真-1 (左) 六価クロム溶出量の定量化機器と測定状況  
写真-2 (右) 専用試薬による六価クロム溶液の発色状況



$$Y \text{ (ラピッド法溶出濃度)} = 1 / 0.647 \text{ (補正係数)} \times X \text{ (ラピッド法による測定濃度)}$$

(特許番号第4956037号で記載の補正式より)

表-3 ラピッド法による検証分析結果の一覧表

試料No.	ラピッド法			公定法
	吸光度 (ABS)	(X) 測定濃度 (mg/L)	(Y) 溶出濃度 (mg/L)	溶出濃度 (mg/L)
I-①	0.022	0.024	0.037	0.03
I-②	0.047	0.054	0.084	0.08
I-③	0.012	0.012	0.019	0.01
I-④	0.024	0.027	0.042	0.04
I-⑤	0.032	0.036	0.056	0.04
II-①	0.049	0.030	0.047	0.03
II-②	0.029	0.020	0.031	0.04
II-③	0.062	0.030	0.047	0.05
II-④	0.131	0.050	0.078	0.07
III-①	0.024	0.022	0.034	0.03
III-②	0.030	0.024	0.036	0.04
III-③	0.026	0.023	0.035	0.03
III-④	0.052	0.029	0.045	0.03
III-⑤	0.014	0.020	0.030	0.02
III-⑥	0.144	0.052	0.081	0.07

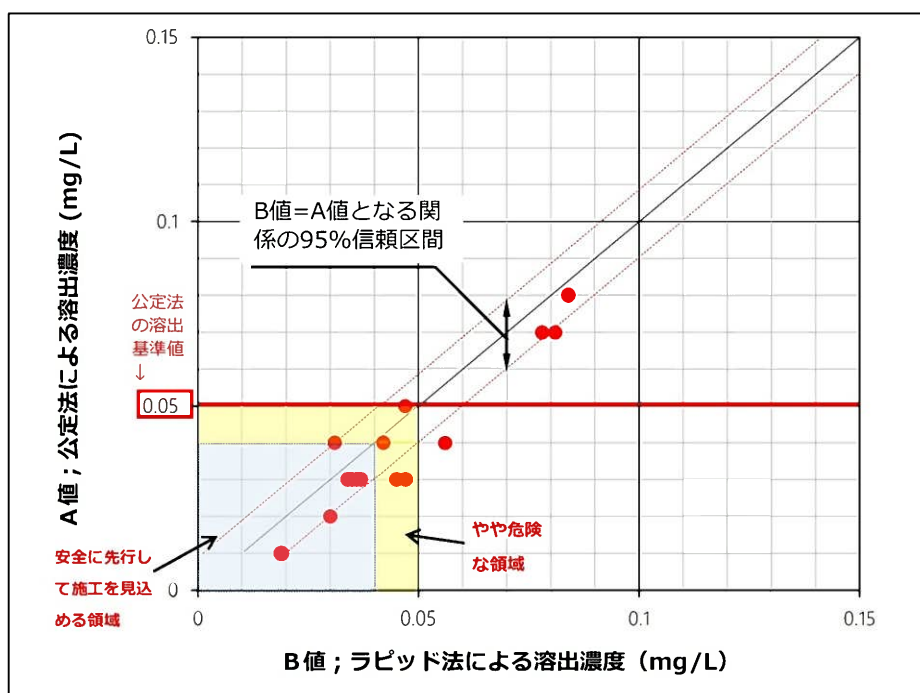


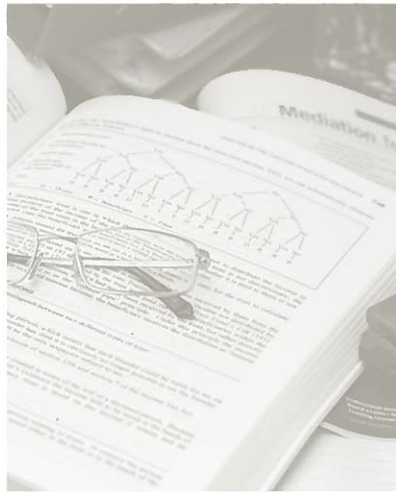
図-4 ラピッド法と公定法による溶出濃度の相関図

### <検証結果>

表-3及び図-4で示す検証分析の結果、非常に良好な相関性が認められる。特徴として、ラピッド法は公定法の溶出濃度に対し、若干高め(0.01~0.02mg/L)の値を与える傾向が約87%ある。これはラピッド法が公定法に対して、安全側の傾向を示すことを意味している。

現段階では検証分析の母体数が少ないが、今後は検証分析を追加して相関性の精度を上げ、信頼性を確実にしていく。

以上。



#### <参考文献>

1. セメント及びセメント系固化材の地盤改良への使用及び改良土の再利用に関する当面の措置について, 平成12年3月, 建設省技調発第48号
2. 「セメント及びセメント系固化材の地盤改良への使用及び改良土の再利用に関する当面の措置について」の運用について, 平成12年3月, 建設省技調発第49号・建設省営建発第10号
3. 「セメント及びセメント系固化材を使用した改良土の六価クロム溶出試験要領(案)」の一部変更, 平成13年4月, 国官技第16号・国営建第1号
4. 土壌汚染調査のための簡易分析技術-いかに迅速かつ正確に現場で特定有害重金属汚染を評価するか-, 丸山克美・江橋俊臣・氏家亨・竹島俊達, 平成15年7月, 地質ニュース587号, 4-11頁
5. 土壌汚染調査における簡易分析法採用マニュアル(重金属編), 東京都環境局環境改善部有害化学物質対策課, 平成18年7月
6. 土壌中の重金属等簡易・迅速分析法(作業手順書), セントラル科学(株)・(有)環境資源システム総合研究所, 平成18年7月
7. 土壌中有害物質の溶出量の簡易試験方法, 特許公報(B2)(特許第4956037号), 日本国特許庁, 平成24年6月20日発行
8. 土壌中有害物質の含有量の簡易試験方法, 特許公報(B2)(特許第5425864号), 日本国特許庁, 平成26年2月26日発行
9. 水中の化学物質の簡易な測定法, 奥村 浩, 表面技術Vol.54, No.4, 281p-283p, 2003年
10. セメントコンクリート再生骨材の六価クロム溶出判定の簡易方法の検討, 新田弘之・森沢和正・西崎 到, 土木学会第64回年次学術講演会講演集・V-023, 45p-46p, 平成21年9月
11. 土壌分析方法の操作条件に関する検討, 社団法人日本環境測定分析協会, 水質・土壌技術委員会報告書, 平成22年5月
12. 水質・土壌等の簡易測定技術の社会での活用と今後(簡易測定技術の公的認定と活用あり方), 浦野弘平, 水環境学会誌, 2008年8月号, 410p-414p

## Q&A

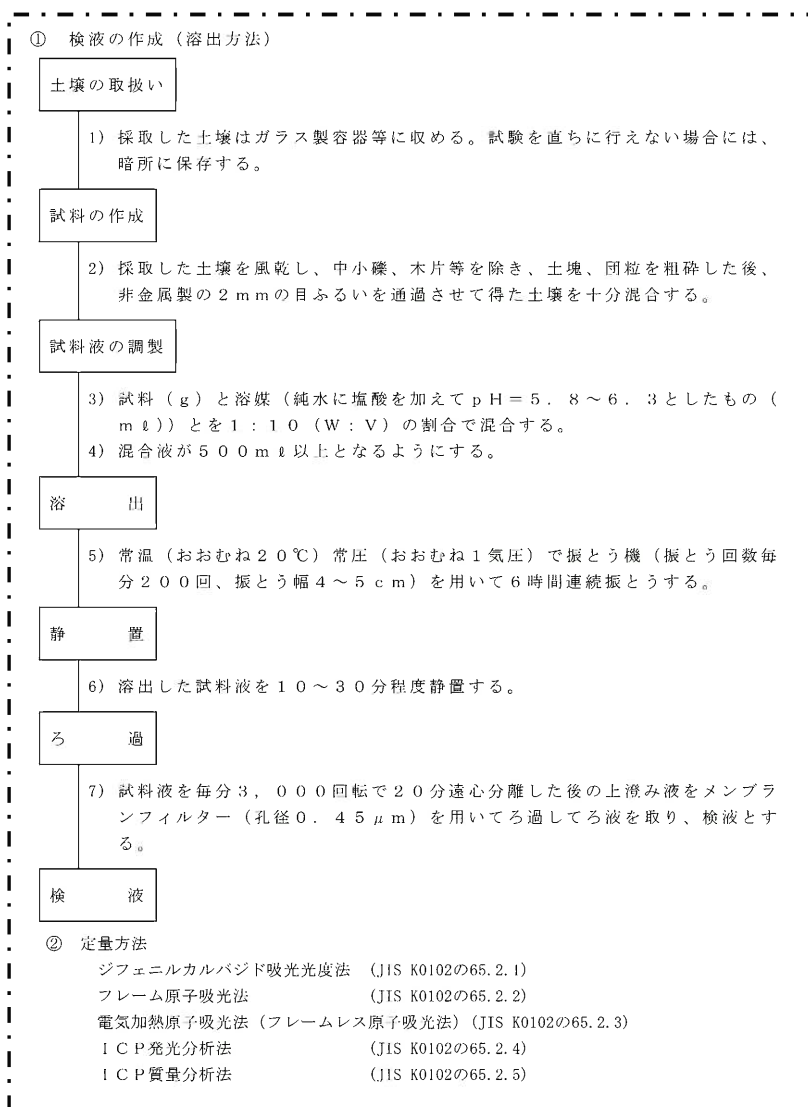
### Q 1 改良工事時における六価クロム溶出試験の必要性は？

国土交通省や農林水産省、(旧)日本道路公団での直轄工事では、セメントおよびセメント系固化材を用いた地盤改良工事の際に必須となっています。地方自治体、民間工事では対象外のところもあります。

### Q 2 公定法とは？公定法とラピッド法との違いは？

公定法とは、環境庁告示第46号で示されている溶出試験のこと(下図参照)で、溶出濃度の定量化前に通常、10日程の期間を要します。

ラピッド法は、処理手順の各ステップで短縮化することにより、「試料液の調製」を始めてから、最短で翌日には結果を得られます。



(公定法の処理手順と内容)

### Q3 六価クロム溶出試験の基準値とは？

「公害対策基本法」第9条の規定に基づく「土壤環境基準」として、環境庁告示第46号では土壌からの溶出濃度が、「検液1リットルにつき、0.05mg以下であること」と定められています。

### Q4 用いる試料は何を使用する？

ラピッド法で用いる試料は、設計強度に達した圧縮試験供試体を用います。これは、公定法の溶出試験に用いる試料と同じものを使います。

### Q5 約3週間の施工待ちとは？

試料調整から圧縮試験まで最低でも1週間+aがかかります。また、公定法に7~8日+aがかかり、合わせて最短で2週間、最大約3週間の分析結果待ちが生じます。

### Q6 ラピッド法の分析費用と成果品の内容は？

平成30年12月末まではキャンペーンとなり、期間中は半額となります。なお、価格は社会情勢や物価に応じて変化することをご了承ください。

成果品は、記録写真と分析結果をまとめた簡易報告書となります。

### Q7 ラピッド法の値が公定法より高めなのは？

現状ではこの傾向が目立ちますが、明確な理由は定かではありません。特許公報資料では、簡易迅速測定法による結果の多くで公定法より高めを示すケースが多いことから、この方法の特性である可能性が考えられます。

### Q8 「安全領域」と「やや危険領域」の意味は？

相関図中の「安全領域」とは、極めて高い確率で公定法による溶出基準内に留まる範囲です。「やや危険」とは、溶出基準値に近いため、公定法の結果が基準値を超過する可能性がある範囲です。

前者の場合は基準値を超える可能性が低いいため工程短縮を行えますが、後者の場合は安全を考慮し、公定法の結果を確認してから施工に移るのが良いでしょう。

以上。