

○平田 桂<sup>1</sup>・王 寧<sup>1</sup>・松村光夫<sup>1</sup>・石川洋二<sup>1</sup>・浅田素之<sup>1</sup>・ISO/TC190部会<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>土壤環境センター

## 1.はじめに

国際標準化機構第190技術委員会(ISO/TC 190)は、いくつかの小委員会(SC)で構成され、土壤に関わる各種の国際規格を制定している。SC3(Chemical Method)では、主に土壤中の無機物質及び有機物質等の化学物質の分析方法に関する多数の規格を作成・制定し改訂してきた。現在もシアン化物の化学形態の定義や分析方法及び硫酸酸性土壌の酸性の評価方法等について規格の制定に取り組んでいる。本稿では、SC3における国際規格の制定の現状や課題、今後日本の関わり方等について報告する。

## 2.ISO/TC190 SC3の概況

ISO/TC190 SC3には、2014年現在、下記の13のワーキンググループが設置されている。

- WG1:微量金属(Trace Elements)を中心に分析方法を制定する。
- WG2:全窒素及び窒素化合物(Total nitrogen and nitrogen compounds)関係(休眠中)
- WG3:硫酸、亜硫酸、硫化物と元素イオン(Sulfate, sulfite, sulfide and elemental sulfur)関係(休眠中)
- WG4:シアン(Cyanides)関係
- WG5:全リン及びリン化合物(Total phosphor and phosphor compounds)関係(休眠中)
- WG6:有機化合物(Organic Contaminants)関係
- WG8:電気伝導度、pH、陽イオン交換能と炭素化合物(Electrical conductivity, pH, cation, exchange capacity and carbon compounds)関係(休眠中)
- WG9:土壌試料の前処理(Pretreatment of Soil samples)関係
- WG10:スクリーニング法(Screening Methods)関係
- WG11:爆発物(Explosive Compounds)関係
- WG12:団粒安定性(Aggregate stability)関係(休眠中)
- WG13:硫酸酸性土壌(Acid Sulfate Soil)関係

表1 シアンの環境中での最終形態と分解ポテンシャル

Mechanism	Pathway
Volatilisation	Free cyanide volatilisation to the atmosphere (i.e. as HCN gas) increases, particularly as pH decreases and the proportion of HCN increases: $CN^- + H_2O \rightarrow HCN + OH^-$
Complexation	Cyanide can potentially form complexes with a wide range of metallic elements
Adsorption	Adsorption of free and complexed cyanide forms on to solid phases
Precipitation	Cyanide complexes forming solid metallic cyanide precipitates
Formation of thiocyanate	Reaction of cyanide with various forms of sulfur (e.g. polysulfides and thiosulfate): $Sx^{2-} + CN^- \rightarrow [Sx-1-CN]^{2-} + SCN^-$ and $S_2O_3^{2-} + CN^- \rightarrow SO_3^{2-} + SCN^-$
Oxidation	Oxidation to various reaction products, such as cyanate and/or cyanogens, ammonia, nitrite, nitrate and water: $2HCN + O_2 \rightarrow 2HOCN$ (hydrogen cyanate); $2CN + O_2 + catalyst \rightarrow 2OCN$ (cyanate ion); $2C_2^{2-} + 2CN \rightarrow 2C_2^{4-} + (CN)_2$ (cyanogen) $HCN + 0.5O_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + NH_3$ $(CN)_2 + 2OH^- \rightarrow OCN^- + CN^- + H_2O$ Formation of cyanate occurs when cyanide is in the presence of strong oxidisers (e.g. ozone, hydrogen peroxide, hypochlorite)
Hydrolysis	$HCN + 2H_2O \rightarrow NH_4COOH$ (ammonium formate), or $HCN + 2H_2O \rightarrow NH_3 + HCOOH$ (formic acid) Hydrolysis of cyanate: $HOCN + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + CO_2$ $OCN^- + NH_4^+ \rightarrow (NH_4)_2CO$
Aerobic degradation	$CN^- + HCO_3^- + NH_3 \rightarrow NO_2^- + NO_3^-$

## 3.形態別シアン化物の分類・定義及び測定方法について

シアン化物には多くの形態があり、毒性に大きく寄与するシアンイオン(CN<sup>-</sup>)の解離特性が異なるため、人の健康に与える影響の程度も違って来る。

現在WG4で議論中のISOガイダンス規格案には、シアンの特性、シアン化物形態の分類及び分析方法が整理されている。規格案では、その形態として、全シアン、遊離シアン、易解離シアン、弱酸解離シアン、塩素処理性シアン、ハロゲン化シアン等を取り上げ分類している(表1参照)。遊離シアン(Free cyanide)にはHCNとCN<sup>-</sup>が含まれる。易解離シアン(Easily liberated cyanide, ELC)は、現状で生物利用可能、また有機生体に急性毒性を有する形態と定義されている。弱酸解離シアン(Weak acid dissociable cyanide, WAD cyanide)という定義もあるが、実際にはELCと同じ意味をもっており、pH条件が4.0、4.5、4.5-6.0あるいは3.0-6.0の範囲(分析法により異なる)で解離するグループを指し、また、強酸やガス透過膜通過式の配位子変換で解離するものもこのグループに含まれている。これらの分類は分析法の分析条件にも密接に関係している。

## 4.硫酸酸性土壌の酸性度の評価方法(ISO/14388-1, ISO/14388-2, ISO/14388-3)

土壌や鉱物中にパイライト(FeS<sub>2</sub>)等の硫化物が存在する場合、還元状態では硫黄は酸化されないが、何らかの原因で空気に曝されると硫黄が酸化され硫酸酸性を呈するため、パイライト等の硫化物を含む土壌は潜在的な硫酸酸性土壌であると言われる。硫黄起因の硫酸酸性土壌が多く存在するため、硫酸酸性土壌の酸性度を評価するISO規格が制定されるようになった。この規格シリーズには三つの規格が含まれており、その内容は「① 序言、術語、土壌準備と酸・塩基計算」、「② クロム還元性硫酸性土壌の分析」、「③ 過酸化水素(過酸化水素)酸化による土壌酸性度評価方法」となっている。

酸性度を評価する基本の式は、「純酸性度 = 潜在的硫化物酸性度 + 既存酸性度 - ANC(Acid-Neutralizing capacity)」である。このうち、既存酸性度やANC(酸中和容量)は容易に求められる。潜在的硫化物酸性度の求め方として、硫化物の含有量を求める方法(クロム還元硫黄法、Chromium reducible sulfur, SCR)が提案され、また、土壌中の硫化物を酸化加速させた後、潜在的な硫化物酸性度を求める方法(過酸化水素法、Peroxide oxidisable sulfur, SPOS)も規格に盛り込まれている。

## 5.石油炭化水素の分析方法

有機化合物についてPCBやPAH等のほかに、石油系炭化水素で汚染された土壌によるリスクを評価するための分析法の規格も制定・更新等されている。

## 6.スクリーニング方法

SC3/WG10では、日本がコンビナーを担当しており、蛍光X線分析法による土壌スクリーニング分析法を2013年にISO規格として制定・公表した。現在、油分や六価クロム等のスクリーニング分析方法について議論しているところである。(ISO/WD 18105 "Soil quality — Detection of water soluble chromium(VI) using a ready to use test kit method, ISO/WD 17183 "Soil quality — Screening soils for isopropanol-extractable organic compounds by determining emulsification index by light attenuation, ISO 13196 "Soil quality- Screening soils for selected elements by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument)

## 7.課題

### ＜ISO分析規格のホリゾンタルプロジェクト＞

ホリゾンタルプロジェクトとは、土壌、スラッジ及びバイオ廃棄物の各分野における同様の目的の規格について、その共通化と標準化を目指しているものである。2002年にEUによる分析規格に関するホリゾンタル(Horizontal)プロジェクトを立ち上げ、CEN(欧州標準化委員会)のみならず、ISO/TC190にも積極的に関わっている。これまでに、試料媒体ごと(例えば、土壌やスラッジ等)に化学物質の分析法の規格が制定されてきたため、共通の操作内容(例えば、前処理、抽出やクリーンアップ等)について重複して各々のWGで規格化されてきた。このような問題を踏まえ、ホリゾンタルプロジェクトでは、共通の部分を集めて規格化し、規格の簡素化と再体系化を目指している。ホリゾンタルプロジェクトには多大の労力と時間を要するため、優先的に検討する物質(PCBs, PAHs, LAS, Phthalates等)を決めて着手している。

しかしながら、試料が違えば、化学的・物理的性質が大きく異なるため、共通の前処理法や抽出方法を作ることは容易ではなく、今後の検討には、かなりの時間と労力を要するものと見られている。ISO/TC190 SC3では、EUのホリゾンタルプロジェクトの進捗を考慮しながら、規格を制定している。

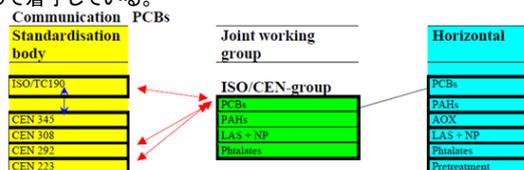


図1 ホリゾンタルプロジェクトの取組体制