



犯罪捜査に使用する土壌鑑定法に関する研究 : pH滴定法

佐伯, 秀章
藤井, 一夫
信西, 清人

(Citation)

兵庫農科大学研究報告. 農芸化学編, 3(1):47-52

(Issue Date)

1957-12

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/81008176>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/81008176>



犯罪捜査に使用する土壌鑑定法に関する研究：

pH 滴 定 法

佐 伯 秀 章*・藤 井 一 夫*・信 西 清 人**

Investigation of Soil Identification in Criminal Searching:

pH—titration method

Hideaki SAEKI, Kazuo FUJII and Kiyohito NOBUNISHI

犯罪捜査に当つては、容疑者の着衣、持物及び其他関係物件に附着した土壌の鑑識が、犯罪現場其他の判定に重要な役割をなすことは既に認められているが近年特に強く注目されて来ている。然し鑑識の方法上に多くの壁があるので凡べて今後の研究に期待が寄せられている。

この場合の特色として、試料の概して少量なること、例えば 1g に達せぬ場合もあり、少量の土壌を以てその現場を判定せねばならない。しかも可及的短時間に結果の判定が要求されるのである。

鑑識の対象となる項目は実に土壌試験の全般に亘る訳であつて、それらの総合結果による判定には多量の試料と長時間と莫大な手数とを要し実用にはならない。従つて少試料・短時間で可及的適確な 2~3 の項目を確立併用して判断を下すことが望まれる。

著者等の 1 人信西は当局から本大学に派遣されてこれにつき諸方面から研究を進め、その 1 つとして本題の項目をとり上げ、その実用価値を認めたので茲に報告する。

鑑定の 1 眼目としては鑑識項目が、その土壌に関する諸条件によつて左右されることが少く且つ或範囲の地域的の差が明瞭に区別されることである。

捜査上行われる土壌鑑定では試料が何処の土壌であるかを広く探すことよりは見当をつけた限られた数の土地の中の何れと同一であるかを断定することが多い。この場合先ず土色其他の外観によつて範囲が絞られる。土壌が着衣などに附着するときは一般に夫々の大きさの土粒が原土と同じ割合ではなく、寧ろ小さい粒子が付き易い筈である。従つて粘土及び其他の微小粒子の性質に基く鑑定の立場から、土壌コロイドの pH 滴定を対象として研究を進めることとした。即ち土壌懸濁液の緩衝曲線の作製に当り、酸又は塩基の要量が土壌によつて予想以上に異なることを見出したので、100 メッシ篩を通過した風乾土粒の懸濁液を正滴定及び逆滴定し、その滴定曲線と履歴現象とを以て鑑別したところ、少試料でも判別能高

く、迅速且つ操作も簡単で充分実用的と思われる結果を得たので報告する。

装 置 及 び 材 料

硝子電極 pH 計 土壌懸濁液の攪拌にはマグネチックスターラーを、pH 測定には佐伯・藤井（未発表）が研究試作した直読式硝子電極 pH 計を使用した。

酸及び塩基 滴定には 0.10N HCl 及び之と正確に当量の NaOH を使用した。

供試土壌 当研究室で長年保管している 2mm 以下の風乾土壌を 100 メッシ篩で篩別し、通過したものをそのまま使用した。

実 験（鑑定法）

100 メッシ篩を通過した風乾微細土 1.0g を 300 ml ビーカーにとり、25°C の蒸溜水 150 ml を加え 10 分間攪拌して良く分散させた後、先づ 0.10 N HCl を 0.3, 0.3, 0.4, 1.0, 1.0, 2.0 ml 加え、各添加後 2 分間攪拌して平衡させ、一旦攪拌を中止して液を静止させてから pH を測定する操作を繰返して酸側へ滴定する。次にその懸濁液に 0.10N NaOH を順次 2.0, 1.0, 1.0, 0.5, 0.5, 0.5.....ml 加えながら前同様に約 pH 11.0 まで滴定する。供試土壌量を 1.0g 以下にするときは、蒸溜水、酸及び塩基量もその割合で少くすればよい。この操作を鑑定すべき土壌と照合土壌とに就いて行い横軸に加えた酸及び塩基量を、縦軸に pH を目盛つて滴定曲線を作製し、夫々の曲線及び土色を比較して鑑定すべき土壌が何れの照合土壌と同じであるかを判定する。

本法の妥当性を試験する為に山地、畑、水田等から採取した多数の土壌（第 1 表）を土色別に分類した後、滴定曲線を作製しその判別能を調べた。

結 果 及 び 論 議

一般の粘土関係の研究には精製した比較的純度の高い

* 兵庫農大 ** 兵庫県警察本部鑑識課

Table 1. Soils used in pH-titration

Soil No.	Occurrence	Depth (cm)	Soil Color*	Soil Condition	Geology
18	Hyogoken Takigun Sasayamacho	10~ 20	Sanford's Brown	Field	Diluvium
19	Hyogoken Takigun Sasayamacho	10~ 20	Argus Brown	Mountain	Mesozoic
20	Hyogoken Takigun Nishikimura	10~ 20	Pale Smoke Grey	Paddy Field	Mesozoic
21	Hyogoken Takigun Nishikimura	10~ 20	Drab	Paddy Field	Diluvium
22	Hyogoken Takigun Tannamicho	10~ 20	Smoke Grey	Paddy Field	Diluvium
27	Hyogoken Takigun Tannamicho	10~ 20	Smoke Grey	Field	Diluvium
33	Hyogoken Takigun Tannamicho	0~ 20	Smoke Grey	Paddy Field	Diluvium
34	Hyogoken Takigun Sasayamacho	0~ 20	Pale Smoke Grey	Paddy Field	Diluvium
40	Hyogoken Hikamigun Kaibaracho	10~ 20	Antique Brown	Field	Chichibu palaeozoic
41	Hyogoken Hikamigun Kaibaracho	10~ 20	Pale Smoke Grey	Paddy Field	Chichibu palaeozoic
42	Hyogoken Takigun Nishikimura	10~ 20	Pale Smoke Grey	Field	Diluvium
43	Hyogoken Takigun Tannamicho	10~ 20	Drab	Mountain	Chichibu palaeozoic
45	Hyogoken Takigun Sasayamacho	0~ 20	Smoke Grey	Paddy Field	Diluvium
47	Okayamaken Tsuyama		White		Bentonite
50	Hyogoken Takigun Tannamicho		White		Kaolinite
55	Hyogoken Takigun Tannamicho		Antique Brown		Kaolinite
56	Hyogoken Arimagun Honjomura		Antique Brown		Kaolinite
57	Hyogoken Takigun Kondamura		Pale Pinkish Buff		Kaolinite
62	Kyotofu Amadagun shimoyakunomura	10~ 20	Clove Brown	Field	Diluvium
87	Hyogoken Takigun Sasayamacho	20~	Drab	Paddy Field	Diluvium
88	Kobeshi Hyogoku Arimacho		Pale Cinnamon-Pink		Bentonite
89	Kobeshi Hyogoku Arimacho		Pale Ochraceous-Buff		Bentonite
115	Hyogoken Sayogun Egawamura	74~122	Japan Rose	Mountain	Liparite
116	Hyogoken Sayogun Egawamura	122~	Japan Rose	Mountain	Liparite
120	Hyogoken Akōgun Akamatamura	95~	Antique Brown	Mountain	Palaeozoic
121	Hyogoken Hikamigun Takedamura	0~ 85	Clove Brown	Mountain	Diluvium
122	Hyogoken Hikamigun Takedamura	91~155	Antique Brown	Mountain	Diluvium
126	Hyogoken Hikamigun Takedamura	44~118	Pale Pinkish Buff	Mountain	Diluvium
128	Kyotofu Minamikuwatagun Houmemura	0~110	Clove Brown	Mountain	Diluvium
131	Kyotofu Funaigun Shimowachimura	13~ 68	Prout's Brown	Mountain	Diluvium
139	Osakafu Toyonogun Utagakimura	0~ 40	Clove Brown	Mountain	
140	Osakafu Toyonogun Nishinosemura	10~100	Orange-Cinnamon	Mountain	
142	Osakafu Toyonogun Nishinosemura	0~ 60	Antique Brown	Mountain	
157	Hyogoken Takigun Jotomura	0~ 47	Prout's Brown	Mountain	Chichibu palaeozoic
158	Hyogoken Takigun Jotomura	47~	Antique Brown	Mountain	Chichibu palaeozoic

* The soil color is based upon the color chart of SHINRIN-RICCHI DANWAKAI.

粘土を使用するのが普通であるが、土壌に含まれた出来るだけ多くの要素を滴定曲線に反映させる目的で 100 メッシ篩を通過した土壌をそのまま使用した。従つて滴定に含まれる反応は更に複雑であり平衡に要する時間の決定や滴定曲線の解析は非常に困難である。この様な土壌懸濁液で起る反応にはイオン交換反応や一部の吸着反応の如く比較的速かに平衡に達するものと、化学的吸着、結晶格子に比較的強固に保持された成分の溶出、金属酸

化物や有機物質の溶解等の如く比較的長時間を要するものとがあり、完全平衡には純粋粘土に比べて更に長時日を要すると思われる。然し犯罪捜査上の土壌鑑定に於ては、捜査の迅速を期する關係で滴定に長時日を費すことは望ましくない。このために懸濁液に一定量の 0.10 N HCl や 0.10N NaOH を加えて攪拌しながら pH 変化を調べたところ、大部分の土壌で添加後 10 乃至 30 秒で急激な変化は無くなり、1 乃至 2 分後には殆んど変化し

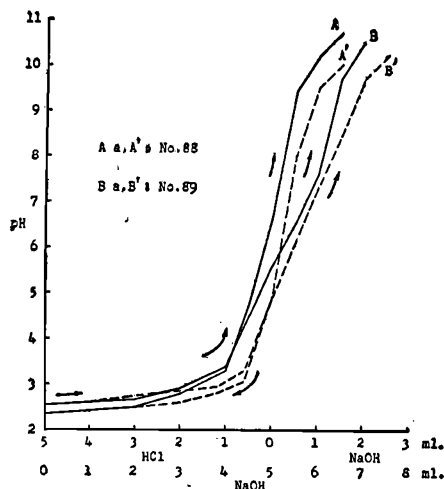


Fig. 1. Comparison of two titration-procedures.

full line: from acid side to alkaline side
dotted line: from original soil pH to each side separately

なくなつた。従つてこの辺りで前述の速かな反応は一応完了し、遅い反応が徐々に進みつつあると考えられるので、酸或は塩基添加後 pH 測定までの時間（攪拌時間）は 2 分間に定めた。P.F. Low¹⁾ は H-bentonite 懸濁液の電位差滴定や電導度滴定を行う際に各量の塩基を加え 1 分間攪拌後に測定している。

土壌を酸側とアルカリ側間の広い範囲に滴定する場合、天然 pH から酸側とアルカリ側との両方へ滴定して両者を合して得た滴定曲線と、天然 pH から酸側へ滴定し引続きアルカリ側へ滴定して得た滴定曲線と何れが鑑定に有効であるかを検する為に、2 種類の bentonite に就いて両方法から得た滴定曲線を第 1 図に示した。天然土壌に 0.10N HCl 5ml を加えながら一旦酸側へ滴定し、次に 0.10N NaOH を加えてアルカリ側へ滴定し NaOH 添加量が丁度 5ml に達したときの pH は一般に天然 pH よりも若干高くなる。第 1 図によると pH3 から pH9 の範囲で傾斜が異なるだけで判別上は大きな差違は認められない。従つて少量の試料で全域に亘る滴定を行う為に一旦酸側へ滴定しそのまま更にアルカリ側へ滴定する方法を採用した。

此の方法で第 1 表に示した多数の土壌に就いて得た滴定曲線を土色別に第 2~13 図に示した。これ等の図には酸からアルカリ側への滴定曲線のみが示してある。曲線の信頼度を調べる為に同一の bentonite に就いて、試料の秤量から滴定まで 3 回繰返して 3 本の滴定曲線を作つたが之等は殆んど一致して居り、その最大偏差

は約 ± 0.1 pH であつた。従つて示した滴定曲線は總べて約 ± 0.1 pH 以内で信頼し得ると考えられる。第 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 12 図に於ては夫々の土壌の相違が良く現われているが、他の図 5, 6, 7, 13 図に於ては互に非常に接近した曲線があり、特に第 7 図に示した 3 種の土壌では pH 9.5~11.0 の範囲で僅かに差がみられるだけで判別は比較的困難である。第 6 図の No. 22 と No. 33 土壌及び第 13 図の No. 139 と No. 157 土壌の曲線も比較的接近しているが、信頼度を ± 0.1 pH とすれば之等土壌はかろうじて判別し得る。又第 5 図の No. 115 と No. 116 土壌の両曲線は殆んど完全に一致している。この 2 つの土壌は山地の同一場所で深度の異なる 2 地点即ち No. 115 は 74~122 cm No. 116 は 122cm 以下の地点から採取したもので、この場合僅かな深度の差は曲線に現われていない。以上を要するに取扱つた 35 種類のうち、土色に従つて判別した後滴定によつて全然判別し得なかつたものは 2 種、かろうじて判別出来たものは 7 種で、他は總べて確実に判別出来た。犯罪捜査の実際と考え合わせてこの判別能は非常に満足すべきものである。

天然 pH から酸側へ滴定するときの曲線の傾斜は主に固定された H^+ 量や H^+ を消費して溶解する金属酸化物量に影響される。アルカリ側へ滴定するときの曲線が酸側へ滴定するときの曲線より上位にあるのは、何等かの形で強く固定され此の程度の pH では滴定し得なくなつた H^+ 量に依るのであるから両曲線間の開きは粘土の性質以外に H^+ を固定し得る総べての不溶性物質の性質に影響されることになる。約 pH4 から pH9 の範囲の傾斜は共存する中性塩濃度に影響され²⁾、この濃度が或程度以上になると約 pH6 から pH7 の範囲の傾斜が種々の粘土に就いて殆んど同じになる傾向がある³⁾。従つて酸側への滴定を適度に止めこの範囲を通過するときの中性塩濃度を低くする方が、土壌間の差違が明瞭に現われて判別に有利である。この様な見地から初めに加える 0.10N HCl 量は全量を 5ml に一定にした。約 pH8 以上の部分の傾斜は固定 H^+ の放出や粘土の部分的崩壊の他に、主に或種の両性物質⁴⁾や有機物質の溶解に伴つて放出される H^+ 量及び粘土の種々の OH⁻ 基から解離する H^+ 量の多少によつて定まる。従つて第 12, 13 図に示した有機物質の多い黒色土壌ではこの部分の傾斜が極めてゆるやかである。

使用した土壌は総べて当研究室で風乾状態で長年保管しているものであるから、新しく採取した土壌の曲線と風乾状態で長く保管したものの曲線間の差異、換言すれば衣服、器物等に附着して長時間経過した土壌の滴定曲線を天然状態の土壌の曲線と比べ得るか否かに関する問

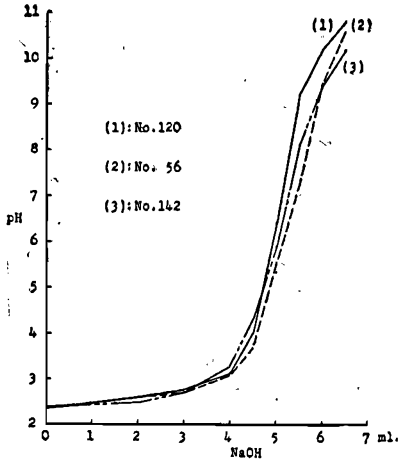


Fig. 2.

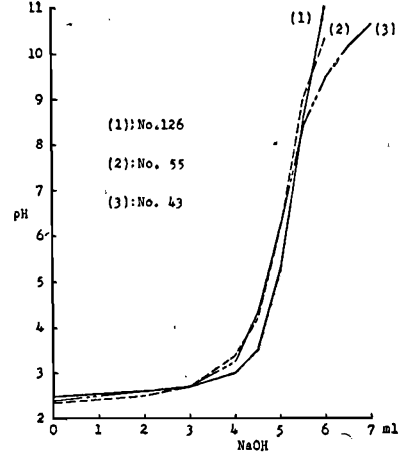


Fig. 4.

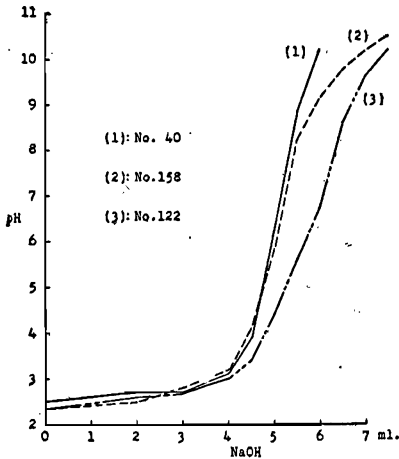


Fig. 3.

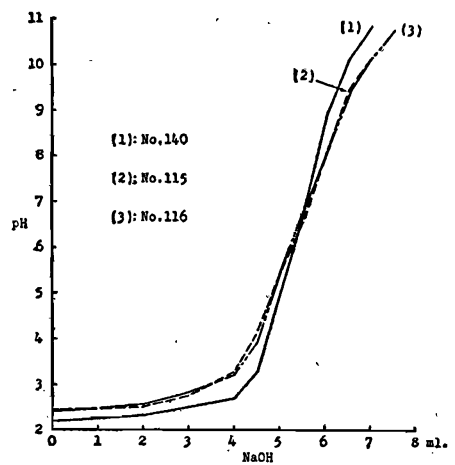


Fig. 5.

題や、原土と異つた組成で附着する為の影響等は今後尙詳細に研究する予定である。

本研究では100メッシュ通過の風乾細土 1g を蒸留水で 150ml として滴定したが、1ml 程度の微量ビュレットを使用するならば細土量を 0.1g 程度まで少くすることが出来る。従つて100メッシュ篩を通過する部分が約20%と仮定すれば、採取し得た原土量が約 0.5g 以上あれば本方法で鑑定し得ることになる。又装置としては硝子電極 pH 計と攪拌器のみであり、特別の操作技術を要せず比較的簡単に行い得る他、篩を通過しない部分は鉱物学的鑑定等の他の用途に当て得る便利がある。先に述べた如く優れた判別能と併せて本方法の実用化を大いに期待している。

尙本方法の実用性を知る為に2つの模擬犯罪を仕立てて試験したところ、1つは鑑定に成功したが他の1つは

不成功であつた。

要 約

犯罪捜査上重要な土壌鑑定に就いて研究し、試料量比較的少く正確、迅速で判別能高く操作も簡単な pH 滴定法を提案した。土壌に含まれた出来る限り多くの要素を滴定曲線に反映させる目的で、100メッシュ篩を通過した天然土壌をそのまま使用したところ、用いた 35 種類の土壌のうち全然判別し得なかつたものは2種、かろうじて判別出来たものは7種で、他は總べて確実に判別出来た。衣服、器物等に附着して長時間経過した土壌の滴定曲線が自然状態の土壌の曲線と同じであるか否かに関する問題や、原土と異つた組成で附着する為の影響等に就いては調べなかつた。(土壌学講座 昭 32.8.31 受理)

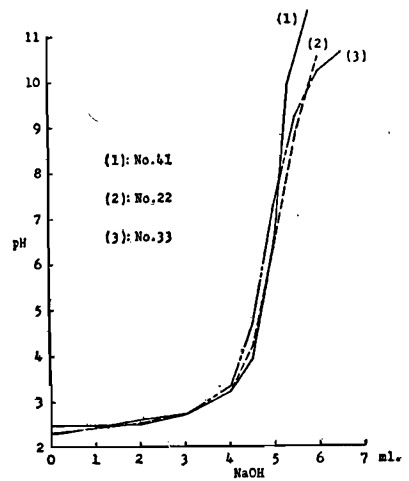


Fig. 6.

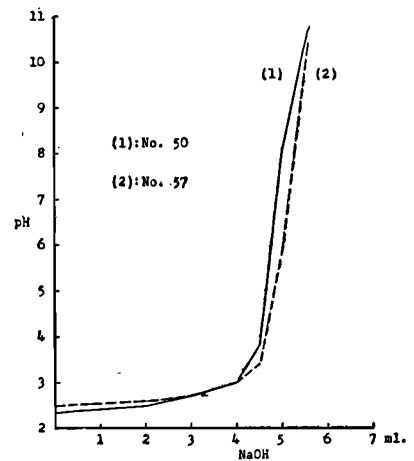


Fig. 9.

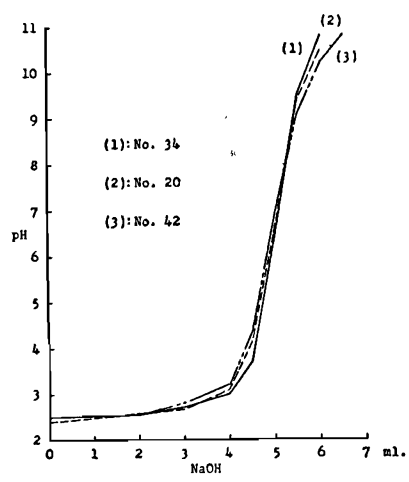


Fig. 7.

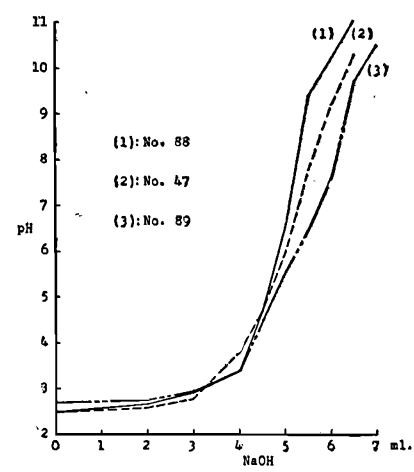


Fig. 10.

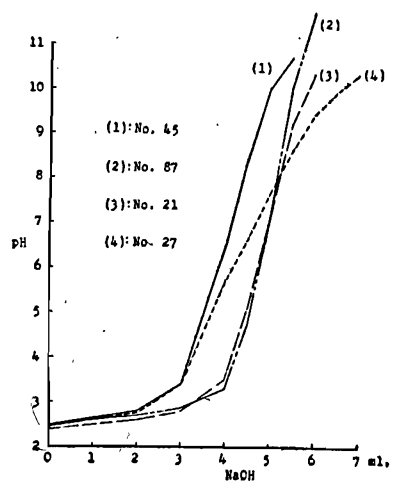


Fig. 8.

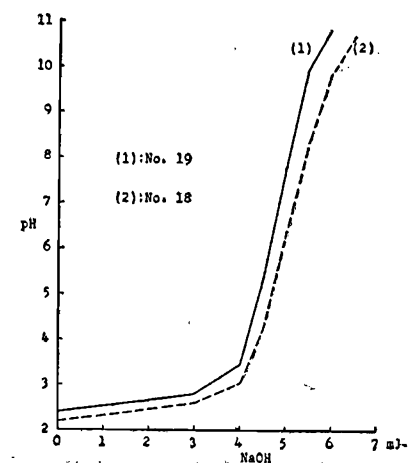


Fig. 11.

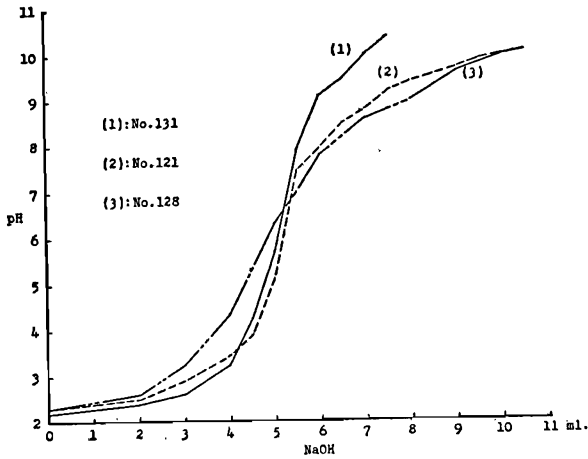


Fig. 12.

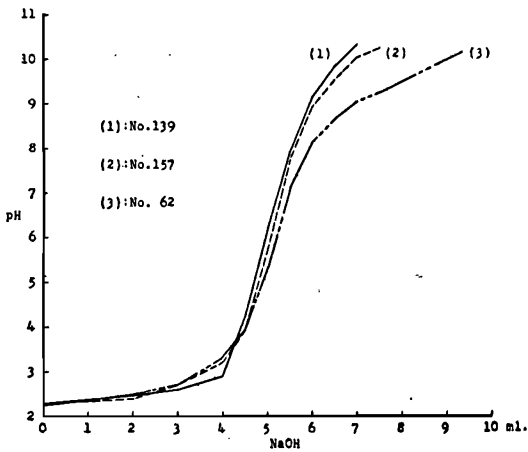


Fig. 13.

文 献

- 1) LOW, P.F.: Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **19**, 135 (1955).
- 2) MITRA, R.P. and RAJAGOPALAN, K.S.: J. Soil Sci., **3**, 34 (1952).
- 3) WOODRUFF, C.M.: Soil Sci., **66**, 53 (1948).
- 4) GOATES, J.R., ANDERSON, K.H., and WILLIS, C.P.: Soil Sci., **81**, 371 (1956).

Summary

In searching a suspect, the soil identification has often played an important role in finding a key from the soil adhered on the clothes or possession of a suspect. It involves very long time and troublesome procedures to identify by applying every soil test. Accordingly, it has been desired to obtain good result from few reliable

test. To test for this purpose the following conditions should be considered.

- 1) Speediness of testing.
- 2) Applicability of sample soils in less amount (frequently below 1g.).
- 3) The fact that particles of soils adhered on clothes etc. tend to be smaller size in general.
- 4) Use of prior identification by the appearance such as soil color. Thus a method based on properties of soil colloids was recommended here for the soil identification.

In the present method the 100 mesh sieve pass portion of soils was used as the sample. The large particles on the sieve may be used to the other identification method. One gram of the soil and 150 ml. of water were taken in 300 ml. beaker, fully stirred using magnetic stirrer for 10 minutes, measured at each time the pH-value of the suspension after successive addition of 0.3, 0.3, 0.4, 1.0, 1.0 and 2.0 ml. of 0.10 N HCl and stirring for 2 minutes at 25°C, then back titrated similarly up to about pH 11.0 after the addition of 2.0, 1.0, 1.0, 0.5, 0.5,.....ml. of 0.10 N NaOH. The sample soil was identified with any reference by comparing the soil color and the titration curve obtained. If sample soil is much less in amount, this method should be modified by reducing the amount of water, acid, and base to be used for the titration. From results of three replications of same sample, maximum deviation among the pH values measured was found to be about ± 0.1 pH.

To test the availability of this simple method, samples obtained from surface- and sub-soils of several mountains, gardens, and paddy-fields were pH-titrated after classification according with their soil-color. In most cases, the samples were able to discriminate with one another by the shape and the slope of the back-titration curve (pH 2 to 11). Generally the discrimination among paddy-field soils of same locality by this method was, if anything, difficult. The natural pH value of the soil which is apt to change was not so useful in discrimination. This simple method was accurate, relatively rapid, and high in decidability, moreover large amounts of the soil were not necessary. Of 35 soils used in test, 2 soils were discriminated impossibly, 7 with difficulty, and the others completely.

In the present investigation, the problem whether the titration curve of the soil adhered for a long time is same to that of the original soil was not yet studied, but this may be in less importance from a viewpoint of modern searching.

(Laboratory of Soil Science)