

検液の作成方法について

< 目 次 >

1. 検液作成方法に係る検討の必要性等
2. 検液作成方法を定めている告示
3. 検討内容
 - 3-1 試料作成に係る明確化
 - 3-2 試料液の調製に係る明確化
 - 3-3 溶出に係る明確化
 - 3-4 検液の作成に係る明確化

1. 検液作成方法に係る検討の必要性等

- 平成28年12月12日に中央環境審議会から環境大臣に答申された「今後の土壌汚染対策の在り方について(第一次答申)」において、溶出試験方法について、分析コスト・時間の増大につながらないように配慮しつつ、試験機関や分析者ごとの分析結果の差を抑制する方向で、土壌の汚染状態をより適切に分析できるよう手順の明確化を進めるべきとされている。
- 本資料は、第一次答申を踏まえ、環境省において検討している内容についてご報告し、本委員会においてご意見をいただくものである。

(参考)

今後の土壌汚染対策の在り方について(第一次答申)
(平成28年12月12日 中央環境審議会)(抄)

3 その他 (4)測定方法

土壌溶出量試験方法については、各国により異なる測定方法そのものを統一することは現実的でないと考えられるが、なるべく実環境に近い条件で試験することという、諸外国の測定方法の背景にある考え方を踏まえつつ、土壌の汚染状態をより適切に分析できるよう手順の明確化を進めるべきである。

また、その際には、土壌溶出量試験は飲用する可能性のある地下水への溶出に係るものであることを踏まえつつ、分析結果のばらつきを抑制する方向で検討を行うべきである。また、分析コスト・時間の増大につながらないよう配慮すべきである。

2. 検液作成方法を定めている告示

【土壤環境基準】

- 「土壤の汚染に係る環境基準について」(平成3年環境庁告示第46号(環告46号))の付表において定められている。

【土壤汚染対策法に基づく土壤溶出量基準】

- 汚染土壤から特定有害物質が地下水に溶出しその地下水を飲用する健康リスクに関し土壤溶出量基準が定められている。
- 土壤溶出量基準に関する検液作成方法については、「土壤溶出量調査に係る測定方法を定める件」(平成15年環境省告示第18号(環告18号))において定められており、環告46号の付表を引用している。

【土壤汚染対策法に基づく土壤含有量基準】

- 特定有害物質が含まれる汚染土壤を直接摂取することによる健康リスクに関し土壤含有量基準が定められている。
- 土壤含有量基準に関する検液作成方法については、「土壤含有量調査に係る測定方法を定める件」(平成15年環境省告示第19号(環告19号))において定められている。

(参考) 土壤環境基準に関する検液作成方法の記載事項

➤ 以下の4つの物質群ごとに検液の作成方法が定められている。

1. カドミウム、全シアン、鉛、六価クロム、砒素、総水銀、アルキル水銀、PCB及びセレン
2. ジクロロメタン、四塩化炭素、クロロエチレン、1, 2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、シス-1, 2-ジクロロエチレン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1, 3-ジクロロプロペン、ベンゼン及び1, 4-ジオキサン
3. 有機燐、チウラム、シマジン及びチオベンカルブ
4. ふっ素及びほう素

➤ 上記の物質群ごとに、下記の項目について定められている。

- (1) 採取した土壤の取り扱い
- (2) 試料の作成
- (3) 試料液の調製
- (4) 溶出
- (5) 検液の作成

3. 検討内容

3-1 試料作成に係る明確化 【物質群: 1, 3, 4】

<現状>

環告46号付表 1. (2)試料の作成*

採取した土壌を**風乾し**、中小礫、木片等を除き、土塊、団粒を**粗砕**した後、非金属製の2mmの目のふるいを通過させて得た土壌を十分混合する。

* 3及び4も同様に定められている。

<論点>

風乾温度や粉碎の程度が具体的に明示されていない。

<方向性>

- 風乾の温度は30°Cを超えない温度とする。
(理由) ISOにおいては「The drying temperature shall not exceed 25°C.」と高温による乾燥をしない記載があることを踏まえつつも、日本の気候を考慮すると、温度管理が困難な場合があることから、30°Cを超えない温度とする。
- 土粒子をすりつぶす等の過度な粗砕を行わないこととする。
(理由) 粗砕の程度が不明確なために、分析機関によっては本来取り除かれる直径2mm以上の小石等が過度な粗砕によって試料に含まれ、検液濃度に差が生じてしまうため。

3-2 試料液の調製に係る明確化【物質群: 1, 2, 3, 4】

<現状>

環告46号付表 1. (3)試料液の調製*

試料(単位g)と溶媒(純水に塩酸を加え、水素イオン濃度指数が5.8以上6.3以下となるようにしたもの)(単位ml)とを重量体積比10%の割合で混合し、かつ、その混合液が500ml以上**となるようにする。

* 2, 3, 4も同様に定められている。

** 3. では1000ml以上とされている。

<論点>

- 溶出液のpHは、土壤試料から溶出する陽イオン・陰イオンのバランスによって決定され、土壤試料と混合する前の溶媒のpHの影響は極めて小さいことから、溶出溶媒のpH調整は不要ではないか。
- 溶媒量に対する振とうの容器容積が明示されていない。

<方向性>

- 溶媒のpH調整を不要とし、JIS K 0557に規定するA3又はA4のものとする。また、測定の対象となる揮発性有機化合物の汚染のないことを確認することとする。
(理由) 土壤試料と水の混合によって得られる溶出液のpHは、土壤試料から溶出する陽イオン・陰イオンのバランスによって決定され、土壤試料と混合する前の溶媒のpHの影響は極めて小さいことから、溶媒は水(JIS K0557に規定するA3又はA4のもの)とする。
- 振とうに用いる容器については溶媒の体積のおおむね2倍とする。
(理由) 容器の空隙率が少ない条件では、鉛やカドミウム等の溶出量が低くなる検体が確認されたため、振とうに用いる容器については溶媒の体積のおおむね2倍とする。

3-3 溶出に係る明確化【物質群：1, 3, 4】

<現状>

環告46号付表 1. (4)溶出*

調製した試料液を常温(おおむね20℃)常圧(おおむね1気圧)で振とう機(あらかじめ振とう回数を毎分約200回に、振とう幅を4cm以上5cm以下に調整したもの)を用いて、6時間連続して振とうする**。

* 3, 4も同様に定められている。

** 4では、上記に加え「振とう容器は、ポリエチレン製容器又は測定の対象とする物質が吸着若しくは溶出しない容器を用いる。」と追記されている。

<論点>

➤ 振とうの方向が明示されていない。

<方向性>

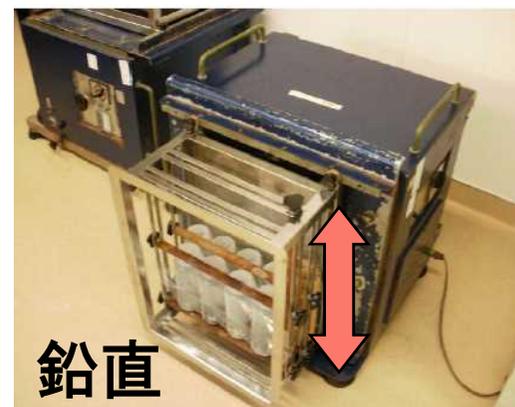
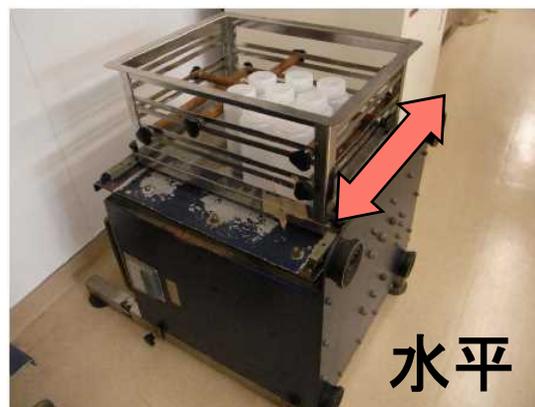
➤ 振とうの方向は水平方向とする。

(理由) 環境省が行った実験によると、振とうの方向を変えることによって溶出濃度に差が生じることが判明した。よって、振とう方向を明記するべきである。振とう方向は水平とする。

(参考) 土壌の溶出試験に係る検液作成方法のうち振とう方向に関する実験結果

鉛直方向で振とうした検液中の濃度は、水平方向で振とうした濃度と比較して、鉛やカドミウム等だけでなく、イオン化傾向の高いふっ素やほう素についても濃度が低く、溶出が不十分であると考えられる。

(振とう方向/ 容器の方向)	Cd mg/L		Pb mg/L		As mg/L		F mg/L		B mg/L	
	水平/縦	鉛直/縦	水平/縦	鉛直/縦	水平/縦	鉛直/縦	水平/縦	鉛直/縦	水平/縦	鉛直/縦
土壌A	0.00053	0.000085	0.044	0.0041	0.043	0.016	0.0035	0.0020	N.D.	N.D.
土壌B	0.000044	0.000013	0.0015	0.00055	0.0093	0.0049	0.0013	0.00065	0.00051	0.00038
土壌C	0.000060	0.000031	0.0025	0.00012	0.0015	0.00051	0.000068	0.000032	N.D.	N.D.



3-4 検液の作成に係る明確化(1) 【物質群: 1, 3, 4】

<現状>

環告46号付表 1. (5)検液の作成*

(1)から(4)の操作を行って得られた試料液を10分から30分程度静置後、**毎分約3,000回転**で20分間遠心分離した後の上澄み液を**孔径0.45 μ mのメンブレンフィルター**でろ過してろ液を取り、定量に必要な量を正確に計り取って、これを検液とする。

* 3, 4も同様に規定されている。

<論点>

- 分析機関が所有する遠心分離機の回転半径が異なると、遠心分離の強度に差が生じるのではないか。
- メンブレンフィルター1枚あたりの負荷に係る要素(メンブレンフィルターの直径や交換の頻度)が明示されていない。

<方向性>

- **遠心分離について回転数から重力加速度として規定し、3,000重力加速度とする。**
(理由) 遠心分離の強度に差が生じるため重力加速度として規定する。また環境省が実施した土壌に関する溶出試験の実態調査結果では、毎分3,000回転で遠心分離しても、その後のろ過時間が長くなりすぎることはなかったことから、3,000重力加速度(※)に規定することとする。
※廃棄物に関する溶出試験(環告13号)についても3,000重力加速度。
- **メンブレンフィルターの直径は90mmとし、ろ過の開始から30分間は交換は行わない。ろ過時間が30分を超える場合は、おおむね30分ごとに交換する。**
(理由) メンブレンフィルターが目詰まりを起こしそのままろ過を続ける場合には、メンブレンフィルターの性能以上に土壌粒子が分離されうることから、その直径と交換頻度を規定することとする。直径については一般的に使用されているもののうち90mmを採用し、メンブレンフィルターの交換は、測定値のばらつきの原因となるため原則認めないが、ろ過に長時間かかる場合には分析機関に負担がかかること及び実態調査のろ過時間分布の結果を踏まえ、ろ過の開始から30分間は交換しないこととし、ろ過時間が30分を超える場合はおおむね30分ごとに交換することとする。

(参考) 土壌に関する溶出試験の実態調査の結果 (n=3872, H29.6.1～H29.9.1)

- ろ過時間が30分以下の試料の割合が全体の8割程度であった。
- ろ過時間に対するメンブレンフィルターの使用枚数にはばらつきがあった。

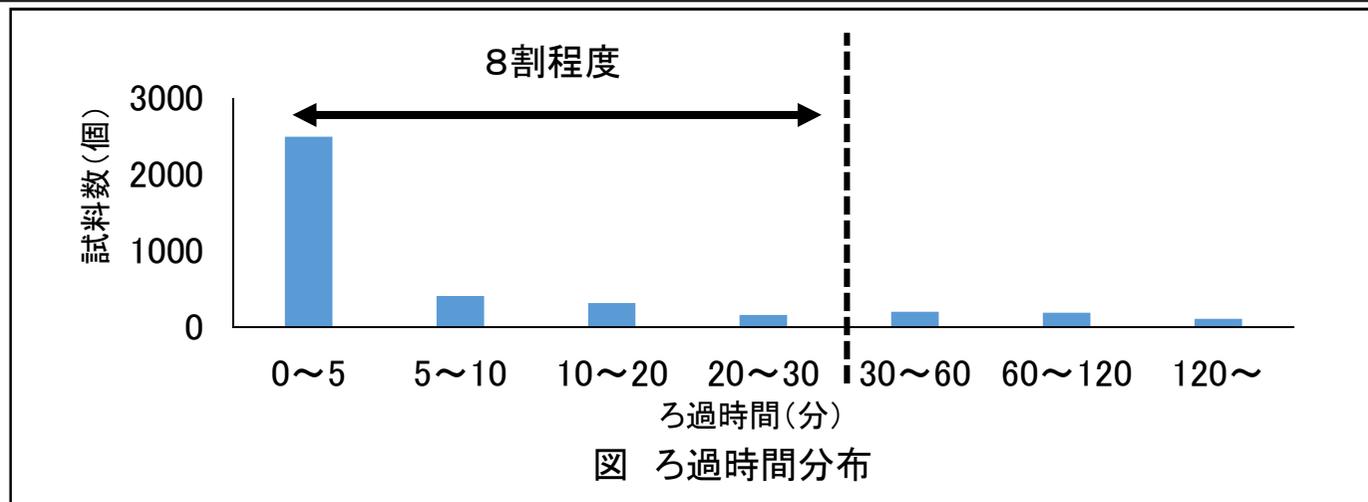
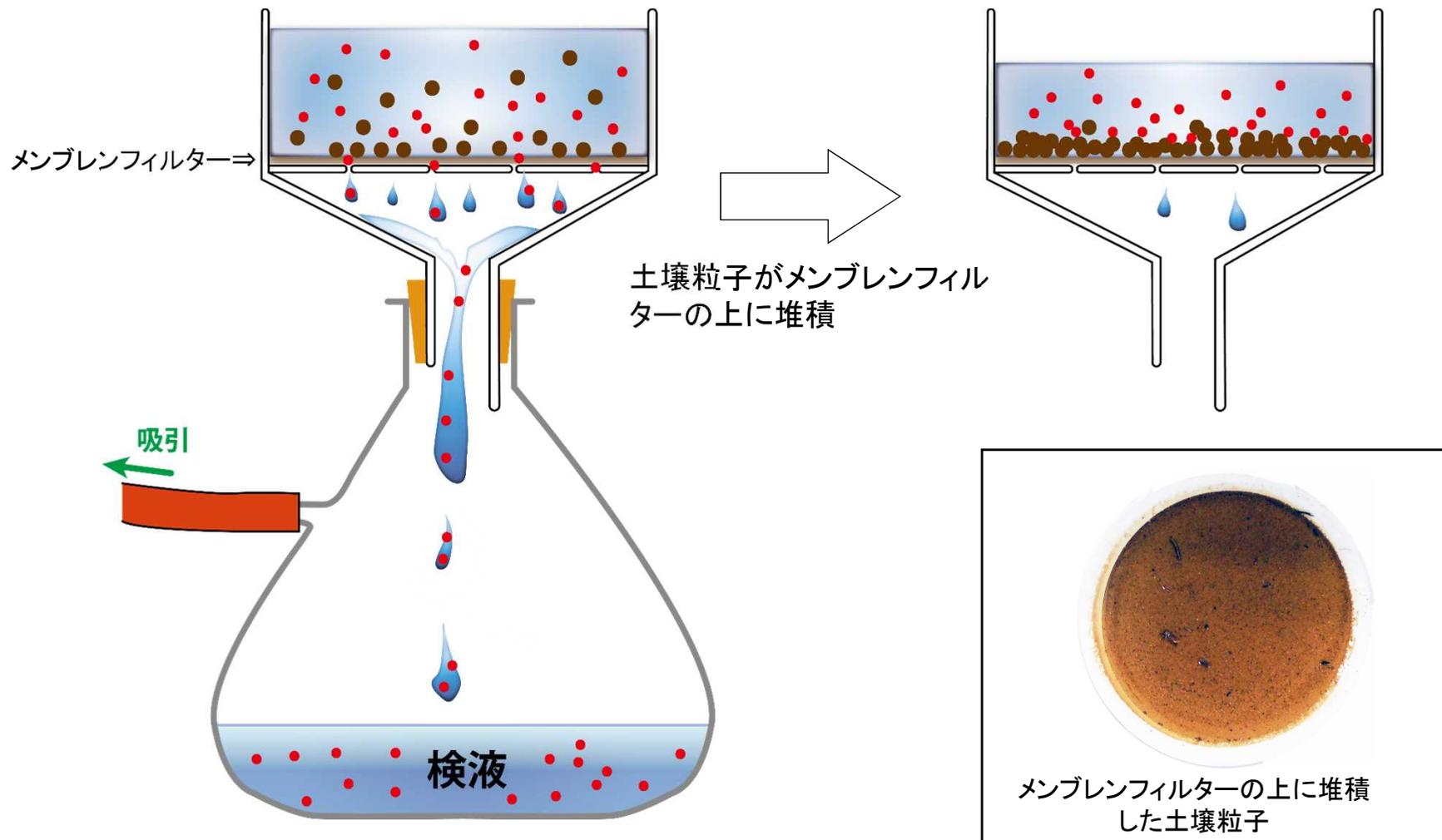


表 ろ過時間に対するメンブレンフィルターの使用枚数

ろ紙使用枚数	ろ過時間(分)							計(%)
	0~5	5~10	10~20	20~30	30~60	60~120	120~	
1	1665	140	79	35	50	24	17	2010 (51.9)
2	500	90	102	70	85	72	25	944 (24.4)
3	302	133	59	22	36	55	7	614 (15.9)
4	18	29	54	27	18	21	25	192 (4.96)
5	2	16	12	4	8	9	9	60 (1.55)
6	2	0	3	2	4	6	9	26 (0.67)
7	1	1	3	0	2	0	7	14 (0.36)
8	0	0	1	0	0	1	2	4 (0.1)
9	0	0	0	0	0	1	1	2 (0.05)
10	0	0	0	0	0	0	2	2 (0.05)
11	0	0	0	0	0	0	2	2 (0.05)
12	0	0	0	0	0	0	0	0 (0)
13	0	0	0	0	0	0	2	2 (0.05)
								合計 3872 (100)

(参考) 土壌の溶出試験に関するろ過の模式図

- メンブレンフィルターの上に堆積した土壌粒子は、ろ過に要する時間を長くさせるだけでなく、メンブレンフィルターの性能以上に土壌粒子が分離されうる。
- メンブレンフィルター1枚あたりの負荷に係る要素(メンブレンフィルターの直径や交換の頻度)を規定することで、分析機関ごとの検液中濃度の差を抑制することが期待される。



(例) ブフナーロートを使用した場合

3-4 検液の作成に係る明確化(2) 【物質群:2】

<現状>

環告46号付表 2. (5)検液の作成

(1)から(4)の操作を行って得られた試料液を10分から30分程度静置後、ガラス製注射筒に静かに吸い取り、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを装填したろ紙ホルダー(用いるメンブレンフィルターの直径に適合するものであってステンレス製又はこれと同等以上の材質によるもの)を接続して注射筒の内筒を押し、空気及び初めの数mlを排出し、次に共栓付試験管にろ液を分取し、定量に必要な量を正確に計り取って、これを検液とする

<論点>

- ろ過操作によって揮発性有機化合物は揮発するのではないか。

<方向性>

- ろ過操作に関する規定を削除する。
(理由) 揮発性有機化合物を揮発させないようにするため。なお、廃棄物に係る溶出試験(環告13号)においても同様の見直しがなされている(平成25年施行)。