

平成21年度産業廃棄物の検定方法等検討事業
報 告 書

平成 22 年 3 月

一般社団法人 廃棄物資源循環学会

目次

第1章 業務概要	1
1. 業務名称	1
2. 業務目的	1
3. 業務実施期間	1
4. 業務内容	1
(1) 試験方法検討委員会の設置及び運営	1
(2) 関連情報の収集及び整理及び分析調査	2
第2章 産業廃棄物の検定方法に係る背景と検討内容	3
1. 背景・検定方法の過去の改定・検討経緯	3
2. 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」制定及び検討経緯	4
(1) 制定当時の考え方	4
(2) 制定以後の改定及び検討	5
3. 廃棄物及び他の媒体の溶出試験方法の比較	12
(1) 国内の溶出試験方法の比較	12
(2) 海外の溶出試験方法の比較	12
4. 産業廃棄物の検定方法に係る検討内容	16
(1) 検定方法の課題	16
(2) 産業廃棄物の検定方法の課題に関する廃棄物の分析	23
(3) 産業廃棄物の検定方法に関するアンケート調査	24
第3章 産業廃棄物の検定方法の課題に関する廃棄物の分析結果	25
1. 対象試料と分析方法	25
(1) 対象試料	26
(2) 分析方法	27
2. 分析結果	26
(1) 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」による分析結果	26
(2) 溶出操作についての検討分析結果（揮発性有機化合物以外）	28
(3) 溶出操作についての検討分析結果（揮発性有機化合物）	29
(4) ICP 質量分析法による溶出液中の砒素及びセレンの分析結果	30
3. 検討課題に対する分析結果のまとめ	31
(1) 振とう容器と溶媒量（溶媒/容器容積比）	31
(2) 振とう時間	31

(3) ろ紙の種類及び孔径	31
(4) 遠心分離後のろ過操作	32
(5) 揮発性有機化合物のろ過操作	32
(6) 揮発性有機化合物の土壌溶出試験における検討結果	32
(7) ICP 質量分析の適用	34
第4章 産業廃棄物の検定方法に関するアンケート調査結果	35
1. 産業廃棄物の検定方法に関するアンケート内容	35
2. 産業廃棄物の検定方法に関するアンケート調査結果	36
産業廃棄物の検定方法に関するアンケート調査結果（詳細）	40
第5章 産業廃棄物の検定方法の改定に向けた課題整理と残された課題	73
1. 検定方法の改定に向けた課題整理	73
2. 今後の課題	76
第6章 まとめ及び今後の課題	80
■ 巻末資料	83
1. 産業廃棄物の検定方法等検討委員会議事録概要	84
2. 産業廃棄物の検定方法に関連する参考文献等	90

第1章 業務概要

1. 業務名称

平成 21 年度産業廃棄物の検定方法等検討事業

2. 業務目的

産業廃棄物を適正に処理するには、環境への有害物質の排出（水系・大気系・土壌系）を管理することが必要であり、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（昭和 48 年環境庁告示第 13 号（以下、環告 13 号と略す））によって公共用水域への有害物質の汚染を未然に管理する目的で、管理型最終処分場へ搬入する廃棄物からの有害物質の溶出量の規制が行われている。

この検定方法は、産業廃棄物を最終処分する際に、陸上・海上埋立及び海洋投入処分における廃棄物からの水溶性有害物質濃度に対して基準値を設定した検定方法であり、制定後、36 年経過している。その期間に当該検定方法に関連した法律や分析法の改定、国際的な整合性など、様々な課題が生じている。

これらに対して、本業務では、以下の内容を検討し、廃棄物の検定方法の改訂に際して考慮すべき事項と方向性を示すことを目的とする。また専門家による検討会を開催し、検討課題への対応について意見をとりまとめる。

- (1) 産業廃棄物の溶出毒性に関する定義と、その評価試験法の整合に関する検討
- (2) 検定方法の操作の詳細を規定するための検討
- (3) 上記の検討に必要な、実試料の分析による基礎データの収集と評価
- (4) 溶出試験に関連する国内試験法（土壌汚染対策法、海洋汚染防止法等）及び海外規制試験法（特に国際標準規格 ISO 及び欧州規格の試験方法、北米の規制試験法）と比較し、溶出毒性の評価試験の方向性を検討する。
- (5) 地方研究機関及び民間分析機関のアンケート調査による検定方法改定への要望・課題整理

3. 業務実施期間

契約締結日から平成 22 年 3 月 31 日まで

4. 業務内容

本業務の内容は以下のとおりである。

(1) 試験方法検討委員会の設置及び運営

① 検討委員会の構成

「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」の改正等に係る検討を行うに当たり、廃棄物処理、土壌汚染、化学分析等に関し専門的知識を有する学識経験者等からの意見を聴取するため、以下の構成員からなる「産業廃棄物検定方法等検討委員会」（以下「検討委員会」という。）を設置し、運営した。

(委員)

小野 雄策 日本工業大学 ものづくり環境学科 教授
○酒井 伸一 京都大学 環境保全センター 教授
肴倉 宏史 (独)国立環境研究所 循環型社会・廃棄物研究センター 研究員
水谷 聡 大阪市立大学 大学院工学研究科都市系専攻 教授
細見 正明 東京農工大学 工学部化学システム工学科 教授
門木 秀幸 鳥取県生活環境部衛生環境研究所 環境化学室 主任研究員
王 寧 (株)環境管理センター 環境基礎研究所 副所長

○：検討会委員長

(オブザーバー)

藤森 英治 環境省 環境調査研修所 教官
(事務局)

一般社団法人 廃棄物資源循環学会

②検討委員会の開催

第1回検討委員会 平成21年10月21日(水) 14:00～16:30
法曹会館(東京都千代田区霞ヶ関1-1-1)
第2回検討委員会 平成22年1月19日(火) 14:00～16:30
航空会館(東京都港区新橋1-18-1)
第3回検討委員会 平成22年3月8日(月) 17:30～20:00
航空会館(東京都港区新橋1-18-1)

(2) 関連情報の収集及び整理及び分析調査

①産業廃棄物の検定方法に係る背景と検討内容の整理

昭和48年度の制定以降「産業廃棄物の検定方法」の改正及び本件に関する検討会での検討内容を整理する。

また本業務の検討委員会において俎上に挙げられた検討内容に関する調査を行い、課題として取り上げる。

②産業廃棄物の検定方法の課題に関する廃棄物の分析

③産業廃棄物の検定方法に関するアンケート調査

国内の地方環境研究所及び民間分析機関で、本検定方法を実施している担当者へのアンケートにより、環告13号試験の各操作をどのように認識し、どのように実施しているか、同様の溶出試験との整合をどのように考えているか、現在の検定方法の精度管理はどれほどであるか、環告13号試験で必要な事項(例えば詳細な条件を記載する等)、改定における要望について把握する。

④産業廃棄物の検定方法の改定に向けた課題整理

第2章 産業廃棄物の検定方法に係る背景と検討内容

1. 背景・検定方法の過去の改定・検討経緯

産業廃棄物の検定方法の位置づけは次のように考えられる。

環告 13 号は、産業廃棄物の埋立処分を行う上で、有害な産業廃棄物を指定するために用いる試験法である。有害な成分（水溶性）について、本検定方法により基準値を超える溶出量がある廃棄物は、遮断型以外の産業廃棄物最終処分場以外での埋立処分は不可とされ、基準値以下にするために、適切な処理（溶融や不溶化処理等）が義務づけられている。また海洋投入が可能な廃棄物（無機性汚泥、廃酸、廃アルカリ）については、本検定方法による含有量基準値を超えないものについて海洋投入処分が認められている。

本検定方法は、特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法（平成 4 年厚生省告示第 192 号）にも引用されており、廃棄物の発生時と最終処分時に分析が義務付けられた廃棄物の有害性の判定試験法と位置づけられている。これらのことから、本検定方法による産業廃棄物の分析では、分析値の定量精度は担保されなければならない。

一方で、検定方法により産業廃棄物の試験を実施している分析機関において、この検定方法における記載事項の不十分さ（操作の取り扱いに自由裁量がある）により、また廃棄物試料のばらつきによって、試験値が異なってくることが指摘されている¹⁾。検定方法による試験値は規制基準と比較され、基準値以上では不溶化処理等の対策が必要となり、処理費用の増加につながるため、検定方法における精度の向上が求められている。

産業廃棄物の検定方法について、現状では以下のような課題が挙げられている。

- (1) 試験法の詳細が規定されていないため、ろ紙、遠心分離操作の採用等が分析機関によって統一されておらず、結果として、分析値のばらつきが大きくなる場合があることが指摘されている。
- (2) 土壤汚染対策法（平成 15 年）に基づく土壤環境基準は溶出試験による測定法であり、産業廃棄物の試験法と類似している。しかし、操作の詳細が異なるため、例えば残土等の受け入れに関して、土壤溶出基準は満たすが、海面埋立基準を満たさない等、データの不整合が生じ、検定結果の評価に支障を来す場合がある。現在、東京都埠頭公社等においては、海面埋立を目的とした残土の受け入れについて、この環告 13 号（固液比 3%での溶出試験）での評価を求められており、ろ過条件の違い（GFP ろ紙使用の場合に溶液への微粒子混入の可能性あり）などが原因で、環境基準を満たしている試料でも環告 13 号に基づく分析では基準超過するケースも多く見られる。
- (3) 個別リサイクル法の制定により廃棄物の再生製品が増加し、利用にあたり環境安全性を評価する試験法（主に溶出試験）のニーズが高まっていることから、(1)の土壤環境基準の測定方法に準じた取り扱いがなされる場合が多い。しかし、環告 13 号に基づく検定方法との整合性について、評価に支障を来す場合がある。
- (4) 有害物質の測定方法として引用している日本工業規格（JIS K0102）が 2008 年に改定され環境分析法では既に採用されているが、環告 13 号においては採用されていない（1995 年版及び 1998 年版の JIS を採用している）。
- (5) 海外の産業廃棄物の溶出毒性に関する試験法と整合していない。

このような現状をふまえて産業廃棄物の検定方法の検討に至ったものであるが、まず環告 13 号の制定以来の検討内容について経緯を整理した上で、現在の課題をまとめた。

なお、参考にした論文及び報告書の概要は、章末の参考文献^{2)~5)}に示した。

2. 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」制定及び検討経緯

(1) 制定当時の考え方

環告 13 号の制定当時の考え方については、現在確認することができない。そこで制定に関与された専門家からヒアリング²⁾した内容について、以下にまとめて示す。

ヒアリング内容では、試験内容の実験的検討が行われていなかったこと、溶出操作については、当時入手しうる器具・器材（振とう装置、ろ紙等）を考慮したこと、液固比は 10 倍希釈を想定したこと等がわかった。

① 試料粒径

ヒアリングの結果からは、明確な根拠・議論は得られなかった。

② 溶媒の調整

「海水の pH と酸性土壌の pH をそれぞれ考慮して決定した。」

③ 試料と溶媒の混合割合（液固比）

「試験法策定当時は海洋投入処分が主要な処分方法であった。溶出試験は海洋汚染を防止する機運から策定されたものであり、海洋投棄であれば 100 倍には希釈されるだろうことから、安全側を見込んで 10 倍希釈を想定し、液固比 10 とした。陸上埋立における液固比はこれをそのまま採用した。」（注：海面埋立処分しようとする燃え殻・汚泥・ばいじんや海洋投入処分しようとする無機性汚泥については、試験の際に試料をむやみに希釈することを防止するため¹⁾、固形分を重量体積比 3 % 含ませることとしているので、正確には整合しない。）

④ 振とう時間

6 時間とした根拠は得られなかった。処分場に埋めたたられた期間（例えば 10 年）といった長期的期間を考えたものではないとのことであった。「当時、長期データが無い状況では長期間を考慮できなかった。期間が限定された委員会では難しく、将来の検討課題とした。」「1982～83 年の検討では試験時間短縮を図ったが、これは作業性を考慮してのものであった。」

⑤ 振とう方法

「振とう強度 200 回／分、振幅 4～5 cm の振とうを行える装置のみが各分析機関に普及していたためそのままとした。」（1983 年頃の検討会当時についてのコメントと思われる）

⑥ 固液分離

「当時の定量ろ紙のなかで最もろ紙孔径が小さいものとして、5C ろ紙を採用した。」「ただし、当時は遠心分離が主流となり、ろ紙はほとんど使われなかった。」「その後、ろ紙孔径が同じ（同程度？）1 μm GFP が採用された。」「メンブランフィルターについての考察は行われたが、同じ孔径であったとしても、メンブランフィルターは孔の開いている面積が小さいため目詰まりが生じやすいと考えられ、却下された。」「遠心分離については、当時、3000 rpm 以上の遠心分離を行える装置が各分析機関に普及していなかったため、3000 rpm とした。」

⑦大幅な改正が少なかった理由

「改正によりデータが大きく変わり、データの連続性が確保できなくなることから、相当の理由が無ければ困るとの意見が強かったことが一因である。」

(2) 制定以後の改定及び検討³⁻⁵⁾

これまでの主な改定は以下の2回である。

昭和49年(1974年)

試料と溶媒混合後にpH調整していた操作を、混合前に溶媒のpH調整をすることとした。

昭和51年(1976年)

- ①pH調整試薬の変更：“CO₂”“Na₂CO₃”“NaHCO₃”の削除
- ②最低混合液量の変更：100mL→500mL
- ③ろ過条件の変更：5Cろ紙でろ過、または5000rpm以下・20分の遠心分離
→1µmGFPでろ過、または3000rpm・20分の遠心分離

これらは、環告13号の制定後、数年に行われたもので、前述した課題ではなく、溶出溶媒の選定、最低溶媒量(廃棄物試料量)の規定、ろ過操作の規定等、個別課題に関する内容であった。

制定から10年経過した昭和58年(1983年)に本検定方法の検討委員会が設置され、溶出操作及びろ過操作に関する検討が議論された⁵⁾。ただし、当該内容についての改正は行われなかった。

その際の検討内容を以下に示す⁵⁾。

①振とう容器の容量と混合液の比率が溶出値に与える影響について(表2-1)

容器容量1L及び2Lについて、混合液/容器容量の比率を0.5、0.66、0.75、1と変えて溶出試験を行い、結果を比較した。結果は以下のとおりである。

- (ア) いずれの容器についても混合液の比率が大きい場合に溶出値が低くなる傾向を示した。また、混合液の比率が著しく大きい場合に溶出値のばらつきが大きい。
- (イ) 容器容積に対する混合液量の比が同じであっても、容器容積の違いによる影響がみられる。

②振とう容器の形状が溶出濃度に与える影響について(表2-2)

形状は、円筒型の1ℓポリビン、角型の1ℓポリビンで、振とう容器1ℓ及び2ℓを検討した結果いずれの容器でも溶出値に有意差はみられなかった。

③振とう容器の材質が溶出濃度に与える影響について(表2-3)

0.11ppmの水銀溶液500mlを用い1ℓのポリビン及び硬質ガラスビンの場合における振とう前後の溶出値を比較した結果、硬質ガラスびんでは溶出値がわずかに低下した。

表 2-1 容器容量と混合液量が溶出濃度に及ぼす影響 (単位 mg/ℓ)

(1) 容器容量 1ℓ

試料	測定項目	平均値	混合液量 (ℓ)			
		標準偏差	0.5	0.66	0.75	1.0
ガラス切粉	Pb	Av	35.3	27.7	21.9	21.9
		SD	1.59	2.19	0.86	0.42
下水汚泥	Pb	Av	0.90	0.87	0.89	0.62
		SD	0.11	0.053	0.07	0.008
メッキ スラッジ	Zn	Av	0.48	0.46	0.35	0.28
		SD	0.022	0.017	0	0.015
EP 灰 (ばいじん)	Cr(VI)	Av	0.07	0.10	ND	ND
		SD	0.017	0.014	—	—
コンクリート 固型化物	Zn	Av	0.05	0.07	0.04	0.05
		SD	0.008	0.008	0.008	0.017

(2) 容器容量 2ℓ

試料	測定項目	平均値	混合液量 (ℓ)			
		標準偏差	0.5	0.75	1.0	1.5
ガラス切粉	Pb	Av	35.3	32.2	37.2	28.2
		SD	0.94	3.81	1.50	1.55
下水汚泥	Cu	Av	0.92	0.86	0.69	0.60
		SD	0.045	0.026	0.029	0.012
メッキ スラッジ	Zn	Av	0.46	0.55	0.48	0.35
		SD	0.008	0.037	0.005	0.008
EP 灰	Cr(VI)	Av	0.17	0.20	0.18	ND
		SD	0.042	0.009	0.019	—
コンクリート 固型化物	Zn	Av	0.05	0.05	0.05	0.05
		SD	0.005	0	0	0.014

表 2-2 容器形状が溶出濃度に及ぼす影響 (単位 mg/ℓ)

試料	測定項目	平均値	水平振とう		垂直振とう	
		標準偏差	円筒型	角型	円筒型	角型
ガラス切粉	Pb	Av	16.4	17.0	20.2	20.9
		SD	0.21	0.36	1.31	0.75
メッキ スラッジ	Zn	Av	0.27	0.30	0.15	0.12
		SD	0.019	0.052	0.017	0.009
コンクリート 固型化物	Zn	Av	0.05	0.06	0.06	0.07
		SD	0.0047	0	0.008	0.012

表 2-3 容器材質が溶出濃度に及ぼす影響 (単位 $\mu\text{g}/500\text{ml}$)

試料	処理/n	無処理*	振とう		静置
			硬質ガラス	ポリびん	
0.01mg/l 水銀溶液	1	5.00	4.70	5.02	5.03
	2	5.01	4.90	5.00	5.01
	3	5.00	4.75	5.01	5.01
	Av	5.00	4.78	5.01	5.02
	SD	0.0047	0.084	0.0082	0.0094
	SD%	0.09	1.78	0.16	0.19

④混合液調整から振とう開始までの放置時間が溶出濃度に与える影響について (表 2-4)

混合液作成から振とうを開始するまでの放置時間を、30分、1時間、3時間、6時間、12時間として溶出濃度を比較した結果、特定の傾向はみられなかったが、EP灰の六価クロムは3時間以上で不検出となった。

表 2-4 容器材質が溶出濃度に及ぼす影響 (単位 mg/ℓ)

試料	測定項目	平均値 標準偏差	放置時間 (Hr)				
			0.5	1.0	3.0	6.0	12.0
ガラス切粉	Pb	AV	15.8	16.0	15.5	15.8	14.9
		SD	0.29	0.38	0.17	0.33	0.28
下水汚泥	Cu	AV	0.66	0.96	0.79	0.98	0.66
		SD	0.037	0.016	0.050	0.108	0.033
メッキ スラッジ	Zn	AV	0.28	0.31	0.36	0.33	0.35
		SD	0.005	0.005	0.014	0.025	0.008
EP灰	Cr(VI)	AV	0.10	0.09	ND	ND	ND
		SD	0.022	0.008	—	—	—
コンクリート 固型化物	Zn	AV	0.07	0.07	0.08	0.07	0.08
		SD	0.014	0.016	0.005	0.012	0.006

⑤振とう方向が溶出値に与える影響について (表 2-5)

水平振とう及び垂直振とう (いずれも振幅 45mm、振とう数 170 回/分、振とう時間 6 時間) を行い溶出濃度を比較したが、10 試料中 8 試料で有意差が認められたが、特に一定の傾向はみられなかった。

表 2-5 振とう方向が溶出濃度に及ぼす影響 (単位 mg/ℓ)

試料	測定項目	平均値 標準偏差	振とう方向	
			水平	垂直
塗料工場 汚泥	Cr(VI)	AV	2.490	2.863
		SD	0.010	0.015
"	Cd	AV	0.002	0.0013
		SD	0	0.0006
塗料工場 燃えがら	Cd	AV	0.0077	0.0053
		SD	0.0006	0.0006

"	Cu	AV	0.133	0.127
		SD	0.015	0.006
清掃工場 焼却灰	Pb	AV	0.677	0.297
		SD	0.049	0.015
"	Zn	AV	0.430	0.633
		SD	0.056	0.032
メッキスラッ ジ (Cu 系)	Cu	AV	3.367	3.900
		SD	0.626	0.063
"	Zn	AV	0.500	0.563
		SD	0.122	0.012
メッキ工場 汚泥	Cr(VI)	AV	1.490	1.497
		SD	0.017	0.040
"	CN	AV	0.050	ND
		SD	0.010	-
ガラス 研磨汚泥	As	AV	0.343	0.357
		SD	0.035	0.042
"	Pb	AV	2.877	3.413
		SD	0.040	0.315
鉄鋼業 ばいじん	Hg	AV	0.00333	0.00143
		SD	0.00021	0.00050
"	Pb	AV	5.430	3.890
		SD	0.261	0.642
メッキ業 汚 泥	Cd	AV	0.0340	0.0350
		SD	0.0017	0.0010
"	CN	AV	0.540	0.257
		SD	0.061	0.015
"	Hg	AV	0.00147	ND
		SD	0.00029	-
下水処理場 汚泥	Cu	AV	1.793	2.010
		SD	0.040	0.020
"	Zn	AV	0.253	0.289
		SD	0.023	0.045
ガラス切粉	As	AV	0.133	0.190
		SD	0.012	0.036
"	Zn	AV	11.93	9.71
		SD	0.666	0.130

⑥振とう時間が溶出濃度に与える影響について（表 2-6-1、表 2-6-2）

水平振とう及び垂直振とう 2 時間、4 時間、6 時間を比較した結果、時間により、溶出値に有意差の出るものがみられたが、4 時間溶出と 6 時間溶出で一定の傾向はみられなかった。2 時間の場合は低値になった。

表 2-6-1 振とう時間が溶出濃度に及ぼす影響（水平振とう）（単位 mg/l）

試料	測定項目	平均値	振とう時間		
		標準偏差	2	4	6
塗料工場 汚泥	Cr(VI)	AV	2.243	2.377	2.490
		SD	0.042	0.040	0.010
"	Cd	AV	0.002	0.002	0.002
		SD	0	0	0
塗料工場 燃えがら	Cd	AV	0.006	0.007	0.0077
		SD	0	0	0.0006
"	Cu	AV	0.063	0.100	0.133
		SD	0.006	0.010	0.015
清掃工場 焼却灰	Pb	AV	0.510	0.867	0.677
		SD	0.035	0.058	0.049
"	Zn	AV	0.613	0.533	0.430
		SD	0.093	0.210	0.056
メッキスラッ ジ (Cu 系)	Cu	AV	3.740	3.623	3.367
		SD	1.010	0.491	0.626
"	Zn	AV	0.617	0.517	0.500
		SD	0.150	0.032	0.122
メッキ工場 汚泥	Cr(VI)	AV	1.517	1.507	1.490
		SD	0.021	0.025	0.017
"	CN	AV	0.063	0.057	0.050
		SD	0.021	0.015	0.010
ガラス 研磨汚泥	As	AV	0.363	0.353	0.343
		SD	0.031	0.035	0.035
"	Pb	AV	4.113	4.180	2.877
		SD	0.350	0.304	0.040
鉄鋼業 ばいじん	Hg	AV	0.00357	0.00327	0.00333
		SD	0.00036	0.00012	0.00021
"	Pb	AV	8.643	6.230	5.430
		SD	0.325	0.489	0.261
メッキ業 汚泥	Cd	AV	0.0317	0.0310	0.0340
		SD	0.0038	0	0.0017
"	CN	AV	0.283	0.473	0.540
		SD	0.031	0.029	0.061
"	Hg	AV	0.00127	0.00123	0.00147
		SD	0.00006	0.00021	0.00029
下水処理場 汚泥	Cu	AV	1.523	1.653	1.793
		SD	0.055	0.064	0.040
"	Zn	AV	0.174	0.180	0.253
		SD	0.073	0.020	0.023
ガラス切粉	As	AV	0.183	0.157	0.133
		SD	0.061	0.023	0.012
"	Zn	AV	11.17	10.99	11.93
		SD	0.929	0.996	0.666

表 2-6-2 振とう時間が溶出濃度に及ぼす影響（垂直振とう）（単位 mg/ℓ）

試料	測定項目	平均値	振とう時間		
		標準偏差	2	4	6
塗料工場 汚泥	Cr(VI)	AV	2.633	2.760	2.863
		SD	0.015	0.036	0.015
"	Cd	AV	0.0013	0.0017	0.0013
		SD	0.0006	0.0006	0.0006
塗料工場 燃えがら	Cd	AV	0.0047	0.0057	0.0053
		SD	0.0006	0.0006	0.0006
"	Cu	AV	0.073	0.097	0.127
		SD	0.015	0.006	0.006
清掃工場 焼却灰	Pb	AV	0.190	0.250	0.297
		SD	0	0.010	0.015
"	Zn	AV	0.553	0.630	0.633
		SD	0.031	0	0.032
メッキスラッ ジ (Cu 系)	Cu	AV	3.563	4.180	3.900
		SD	0.174	0.182	0.063
"	Zn	AV	0.577	0.657	0.563
		SD	0.040	0.046	0.012
メッキ工場 汚泥	Cr(VI)	AV	1.493	1.500	1.497
		SD	0.015	0.017	0.020
ガラス 研磨汚泥	As	AV	0.313	0.297	0.357
		SD	0.025	0.038	0.042
"	Pb	AV	3.277	3.753	3.413
		SD	0.685	0.275	0.315
鉄鋼業 ばいじん	Hg	AV	0.0016	0.0016	0.00443
		SD	0.0004	0.00017	0.00050
"	Pb	AV	5.893	5.883	3.890
		SD	0.058	0.040	0.643
メッキ業 汚泥	Cd	AV	0.0303	0.0297	0.0350
		SD	0.0015	0.0029	0.0010
"	CN	AV	0.207	0.167	0.257
		SD	0.015	0.023	0.015
下水処理場 汚泥	Cu	AV	1.680	1.883	2.010
		SD	0.089	0.055	0.020
"	Zn	AV	0.280	0.393	0.289
		SD	0.046	0.015	0.045
ガラス切粉	As	AV	0.170	0.183	0.190
		SD	0.046	0.032	0.036
"	Zn	AV	10.35	10.28	9.71
		SD	0.423	0.400	0.130

⑦振とう終了からろ過開始までの放置時間が溶出濃度に与える影響について（表 2-7）

振とう終了後、ろ過操作開始までの放置時間を、30分、1時間、3時間、6時間、12時間と変え、溶出濃度を比較した結果、放置時間の違いが溶出値に与える影響は特定できなかったが、放置時間により有意差のみられるものもあった。

表 2-7 振とう終了後のろ過開始までの時間が溶出濃度に及ぼす影響 (単位 mg/ℓ)

試料	測定項目	平均値	放置時間 (Hr)				
		標準偏差	0.5	1.0	3.0	6.0	12.0
ガラス切粉	Pb	AV	16.2	16.1	15.7	13.9	10.6
		SD	0.57	0.26	0.29	0.19	0.56
下水汚泥	Cu	AV	0.66	0.81	0.86	0.61	0.50
		SD	0.065	0.063	0.098	0.046	0.074
メッキスラッジ	Zn	AV	0.29	0.34	0.39	0.54	0.50
		SD	0.009	0.012	0.012	0.017	0.005
Ep 灰	Cr(VI)	AV	0.13	0.16	0.17	0.19	0.18
		SD	0.012	0.012	0.014	0.005	0.012
コンクリート 固化物	Zn	AV	0.05	0.07	0.09	0.06	0.06
		SD	0.005	0.014	0.005	0.017	0.019

⑧ろ過量が溶出濃度に与える影響について (表 2-7)

振とう終了後、ろ過または遠心分離によって得られた検液について 50ml を 1 区画として、5～7 区画分を採取して溶出濃度を比較した結果、ろ過量による影響は認められなかった。

表 2-8 ろ過量が溶出濃度に及ぼす影響 (単位 mg/ℓ)

試料	測定項目	平均値	ろ液画分						
		標準偏差	1	2	3	4	5	6	7
ガラス切粉	Pb	AV	16.3	16.8	16.3	16.5	16.1	15.6	15.2
		SD	0.29	0.82	0.71	0.67	0.87	0.66	0.62
下水汚泥	Cu	AV	0.67	0.64	0.64	0.67	0.68		
		SD	0.038	0.058	0.036	0.017	0.012		
EP 灰	Cr(VI)	AV	0.13	0.13	0.13	0.13	0.12	0.14	0.13
		SD	0.008	0.005	0.005	0.009	0.012	0.021	0.009

以上の廃棄物実試料による検討結果をふまえ、検討委員会にて以下のまとめを行い、報告した。

- (1) 容器については、その容量による影響が認められるので、統一することが望ましいが、分析機関の実情を考慮して 1ℓ 容 (公称) 及び 2ℓ 容とするのが適当。
- (2) 容器の容量と混合液量との比については、0.5 付近とするのが適当。
- (3) 容器の形状 (円筒型と角型ビン) による差は認められなかったなので、統一の必要なし。
- (4) 容器の材質については、硬質ガラス製、ポリエチレン製のいずれでもよい。但し、フッ化物の検定はポリエチレン製、有機物の検定にはガラス製を用い、内面が著しく損傷したものは用いない。
- (5) 混合液調整から振とうを経て検液の作成に至る操作は、
 - ①振とう前の放置時間が長い場合は一部の項目で検出されなくなる場合があること。
 - ②振とう後の放置時間が長い場合は測定値が安定しない場合があること。

③混合液調整から検液作成までを連続した操作で行うことが望ましいことから、以下のとおりが望ましい。

(ア) 混合液調整後、30分以内に振とうを開始する。

(イ) 振とう終了後、速やかに孔径 $1\mu\text{m}$ のグラスファイバーフィルターペーパー(GFP)を用いて吸引ろ過する。ろ過が著しく困難な場合は毎分3000回転で20分遠心分離した後、上澄液を孔径 $1\mu\text{m}$ のGFPを用いて吸引ろ過する。

また、ろ過については、ろ過開始時から採取するものとし、ろ過速度が極端に落ちた場合はGFPを交換して差し支えない。

なお、振とう時間については短縮を図る方向で検討したが、実験結果によれば、振とう時間の相違により有意の差が認められるものはあるものの、具体的な時間を規定するにあたっては今回の実験結果のみでは判断し兼ねることから成案を得るに至らなかった。

(6) 振とう方向は水平振とうが一般的と思われるが、振とう条件(振とう幅、振とう回数)が同じであれば、いずれでも差し支えない。

3. 廃棄物及び他の媒体の溶出試験方法の比較

(1) 国内の溶出試験方法の比較

国内には「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」他にもいくつかの溶出試験方法が定められている。土壌の環境基準、スラグ再生品の評価基準がそれにあたる。これらの検液作成方法を合わせて表2-9に示す。

各溶出試験ともほぼ同様の操作手順であるが、試料の姿(有姿、風乾)、粒径、使用するろ紙等の条件が異なり、これらの違いが、場合によっては各物質の溶出量へ大きな影響を及ぼすことが予想される。

併せて、表2-10に産業廃棄物に係る有害物質の基準値を示す。

(2) 海外の溶出試験方法の比較

欧米の溶出試験方法の比較を表2-11に示す。

海外と比較では次のような違いがある。

【試料粒径】

日本は有姿を基本とし、5mm以上のものは粉碎後0.5~5mmとしているが、欧米では4mm、10mm、9.5mm以下が採用されている。

【振とう時間】

日本は6時間であるが、18時間あるいは24時間と長時間である。

【振とう回数】

日本は200回転/分であるが、10回転/分あるいは30回転/分と緩やかである。

【固液分離】

日本は $1\mu\text{m}$ のガラス繊維ろ紙を用いてろ過するが、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターが採用されている。

表 2-9 国内の各種溶出試験方法の比較

区分	廃棄物			
	環境庁告示13号試験(陸上埋立)(S48.2.17)		環境庁告示13号試験(海面埋立)及び環境庁告示14号試験(S48.2.17)	
試験名	VOC以外	VOC	VOC以外	VOC
試料調製	燃え殻・汚泥・ばいじんは有姿 それ以外は<5mmは有姿、 >5mmは0.5~5mmに粉碎	有姿	燃え殻・汚泥・ばいじんは有姿 それ以外は<5mmは有姿、 >5mmは0.5~5mmに粉碎	有姿
溶媒	純水 (HCl、NaOHでpH5.8~6.3)	純水 (HCl、NaOHでpH5.8~6.3)	純水 (HCl、NaOHでpH7.8~8.3)	純水 (HCl、NaOHでpH7.8~8.3)
液固比[L(ml)/S(g)]	10	10	100/3(固形分は乾重量ベース)	100/3(固形分は乾重量ベース)
溶出時間(h)	6	4	6	4
振とう方法	平行振とう (振り幅4~5cm、200回/分)	マグネチックスターラーで攪拌	平行振とう (振り幅4~5cm、200回/分)	マグネチックスターラーで攪拌
固液分離(ろ過)	1μmガラス繊維ろ紙でろ過	1μmガラス繊維ろ紙でろ過	1μmガラス繊維ろ紙でろ過	1μmガラス繊維ろ紙でろ過
溶出回数	1	1	1	1

区分	土壌			
	環境庁告示46号試験(H3.8.23)		環境省告示18号試験(H15.3.6)	
試験法	VOC以外	VOC	VOC以外	VOC
試料調製	風乾、<2mm	有姿	風乾、<2mm	有姿
溶媒	純水 (HCl、NaOHでpH5.8~6.3)	純水 (HCl、NaOHでpH5.8~6.3)	純水 (HCl、NaOHでpH5.8~6.3)	純水 (HCl、NaOHでpH5.8~6.3)
液固比[L(ml)/S(g)]	10	10	10	10
溶出時間(h)	6	4	6	4
振とう方法	平行振とう (振り幅4~5cm、200回/分)	マグネチックスターラーで攪拌	平行振とう (振り幅4~5cm、200回/分)	マグネチックスターラーで攪拌
固液分離(ろ過)	遠心分離(3000rpm)後、 0.45μmメンブランフィルターでろ過	0.45μmメンブランフィルターでろ過	遠心分離(3000rpm)後、 0.45μmメンブランフィルターでろ過	0.45μmメンブランフィルターでろ過
溶出回数	1	1	1	1

区分	土壌		再生品(スラグ類)	
	環境庁告示13号試験(海面埋立)及び環境庁告示14号試験(S48.2.17)*		JIS K 0058-1①(2005)	JIS K 0058-1②(2005)
試験法	VOC以外	VOC	—	—
試料調製	有姿	有姿	利用有姿	風乾、<2mm
溶媒	純水 (HCl、NaOHでpH7.8~8.3)	純水 (HCl、NaOHでpH7.8~8.3)	純水 (HCl、NaOHでpH5.8~6.3)	純水 (HCl、NaOHでpH5.8~6.3)
液固比[L(ml)/S(g)]	100/3(固形分は乾重量ベース)	100/3(固形分は乾重量ベース)	10	10
溶出時間(h)	6	4	6	6
振とう方法	平行振とう (振り幅4~5cm、200回/分)	マグネチックスターラーで攪拌	攪拌(200回転/分)	平行振とう (振り幅4~5cm、200回/分)
固液分離(ろ過)	1μmガラス繊維ろ紙でろ過	0.45μmメンブランフィルターでろ過	0.45μmメンブランフィルターでろ過	0.45μmメンブランフィルターでろ過
溶出回数	1	1	1	1

*: 海面埋立に使用される建設残土等に適用

区分	再生品(スラグ類)**		土壌**	
	JIS K 0058-2(2005)		環境省告示19号試験(H15.3.6)	
試験名	Cr6+以外	Cr6+	Cr6+以外	Cr6+
試料調製	風乾、<2mm	風乾、<2mm	風乾、<2mm	風乾、<2mm
溶媒	塩酸1mol/L	炭酸ナトリウム0.005mol/L 炭酸水素ナトリウム0.01mol/L	塩酸1mol/L	炭酸ナトリウム0.005mol/L 炭酸水素ナトリウム0.01mol/L
液固比[L(ml)/S(g)]	100/3	100/3	100/3	100/3
溶出時間(h)	2	2	2	2
振とう方法	平行振とう (振り幅4~5cm、200回/分)	平行振とう (振り幅4~5cm、200回/分)	平行振とう (振り幅4~5cm、200回/分)	平行振とう (振り幅4~5cm、200回/分)
固液分離(ろ過)	0.45μmメンブランフィルターでろ過	0.45μmメンブランフィルターでろ過	0.45μmメンブランフィルターでろ過	0.45μmメンブランフィルターでろ過
溶出回数	1	1	1	1

** : 含有量試験の検液作成方法

表 2-10 産業廃棄物に含まれる有害物質判定基準

種類	陸上埋立		海面埋立		海洋投入			参考		
	対象	汚泥	燃え殻 ばいじん 鉱さい	水底土砂	廃酸 廃アルカリ	有機性 汚泥	廃酸 廃アルカリ	非水溶性無 機性 汚泥	排水基準	水質 環境基準
試験方法	溶出量	溶出量	溶出量	含有量	含有量	含有量	溶出量	含有量	含有量	溶出量
単位	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/kg	mg/kg	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
アルキル水銀化合物	不検出	-	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出
水銀又はその化合物	0.005	0.005	0.005	0.005	0.025	0.025	0.0005	0.005	0.0005	0.0005
カドミウム又はその化合物	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.1	0.01	0.01
鉛又はその化合物	0.3	0.3	0.1	0.1	1	1	0.01	0.1	0.01	0.01
有機磷化合物	1	-	1	1	1	1	不検出	1	-	不検出
六価クロム化合物	1.5	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.05	0.5	0.05	0.05
砒素又はその化合物	0.3	0.3	0.1	0.1	0.15	0.15	0.01	0.1	0.01	0.01
シアン化合物	1	-	1	1	1	1	不検出	1	不検出	不検出
PCB	0.003	-	0.003	0.003	0.003	0.003	不検出	0.003	不検出	不検出
トリクロロエチレン	0.3	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.03	0.3	0.03	0.03
テトラクロロエチレン	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.1	0.01	0.01
ジクロロメタン	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	0.2	0.02	0.02
四塩化炭素	0.02	-	0.02	0.02	0.02	0.02	0.002	0.02	0.002	0.002
1,2-ジクロロエタン	0.04	-	0.04	0.04	0.04	0.04	0.004	0.04	0.004	0.004
1,1-ジクロロエチレン	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	0.2	0.02	0.02
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.4	-	0.4	0.4	0.4	0.4	0.04	0.4	0.04	0.04
1,1,1-トリクロロエタン	3	-	3	3	3	3	1	3	1	1
1,1,2-トリクロロエタン	0.06	-	0.06	0.06	0.06	0.06	0.006	0.06	0.006	0.006
1,3-ジクロロプロペン	0.02	-	0.02	0.02	0.02	0.02	0.002	0.02	0.002	0.002
チウラム	0.06	-	0.06	0.06	0.06	0.06	0.006	0.06	0.006	0.006
シマジン	0.03	-	0.03	0.03	0.03	0.03	0.003	0.03	0.003	0.003
チオベンカルブ	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	0.2	0.02	0.02
ベンゼン	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.1	0.01	0.01
セレン又はその化合物	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.1	0.01	0.01
有機塩素化合物	-	-	40 ¹⁾	-	4	4	1	-	-	-
銅又はその化合物	-	-	3	-	10	10	0.14	3	-	-
亜鉛又はその化合物	-	-	2	-	20	20	0.8	2	-	-
弗化物	-	-	15	-	15	15	3	8(15 ²⁾)	0.8	0.8
ベリリウム又はその化合物	-	-	2.5	-	2.5	2.5	0.25	-	-	-
クロム又はその化合物	-	-	2	-	2	2	0.2	2	-	-
ニッケル又はその化合物	-	-	1.2	-	1.2	1.2	0.12	-	-	-
バナジウム又はその化合物	-	-	1.5	-	1.5	1.5	0.15	-	-	-
フェノール類	-	-	-	-	20	20	0.2	5	-	-
ほう素	-	-	-	-	-	-	-	10(230 ²⁾)	1	1

¹⁾: 単位mg/kg

²⁾: 海域に排出される場合

表 2-11 諸外国の廃棄物及び土壌の溶出試験方法概要比較

対象	欧州 廃棄物			国際標準 土壌		アメリカ 廃棄物		日本 土壌	
	EN 12457-1	EN 12457-2	EN 12457-3	EN 12457-4	ISO/ TS 21268-1	ISO/ TS 21268-2	TCLP	環告 13 号	環告 46 号
試験名称									
試料粒径	<4 mm (95%, 粉砕可)			<10 mm (95%, 粉砕可)	< 4 mm (95%, 粉砕可)		< 9.5 mm	<5 mm は有姿、 その他は 0.5~5 mm に粉砕	< 2 mm
試料量	175±5 g	90±5 g	175±5 g	90±5 g	175±5 g	90±5 g	100 g	50 g 以上	
溶媒	純水 (<0.5 mS/m)				1mM CaCl ₂ 溶液		高アルカリ 試料: pH 2.88 酢酸溶液 その他: pH 4.93 酢酸ナ トリウム溶液	純水 (HCl または NaOH で pH 5.8~ 6.3 に調整)	純水 (HCl または NaOH で pH 5.8~6.3 に調整)
溶出操作 回数	1	2	1	1	1	1	1	1	1
液固比	2 L/kg ±2%	10 L/kg ±2%	2 in 1 st step 8 in 2 nd step	10 L/kg ±2%	2 L/kg	10 L/kg	20 L/kg	10 L/kg	10 L/kg
固液接触 時間	24±0.5 時間	6 h for 1 st step 18 h for 2 nd step	24±0.5 時間	24±0.5 時間 (6 時間も可)			18 時間		6 時間
温度	20±5°C				20±5°C		22.3±3°C		常温
攪拌方法	回転または転倒 10 rpm				回転または転倒 10 rpm		回転 30±2 rpm		平行振とう 200 回/分
ろ紙	0.45 μm MF				0.45 μm MF		0.6~0.8 μm GF	1 μm GF	0.45 μm MF

大迫政浩、肴倉宏史：再生製品の環境安全管理に関する現状と今後の展望、廃棄物学会誌、17（4）、206-133(2006)をもとに一部改定。

4. 産業廃棄物の検定方法に係る検討内容

(1) 検定方法の課題

検定方法の課題の概要を表 2-12 に示し、表 2-13 は環告 13 号の本文と共に課題を示した。本業務においては、これらの内容について検討委員会において課題への対処を議論した。

検討委員会において、固液分離のろ過操作における粒子径 $1\mu\text{m}$ の意味を確認すること（巻末資料、検討委員会議事録概要（第 2 回委員会）参照）が挙げられ、魚類の鰓との関係を調査することとした。調査結果については、第 5 章及び巻末資料 2 を参照。

表 2-12 産業廃棄物に含まれる金属等の検定法に係る検討内容（概要）

	項目	課題
1	試料粒径	土壌との違い (残土、安定型廃棄物等と異なる)
2	検液の作成 (1) 溶出溶媒 (2) 溶出時間 (3) ろ過操作 ろ紙材質 ろ紙孔径 遠心分離 容器の空隙率	(1)溶媒の初期 pH の設定が必要か (2)6 時間のままでよいか (3)・グラスファイバーフィルターでは $1\mu\text{m}$ 以上の粒子が通過する場合がかなりある ・溶出毒性を評価するのであれば、 $0.45\mu\text{m}$ のろ紙の使用が適当ではないか ・ろ過困難の場合遠心分離操作を行うが、ろ過操作を行わず、上澄み液を検液とするため、浮遊する粒子が検液に混入する可能性がある ・ろ過方法（吸引ろ過）によって微粒子が通過する可能性がある ・溶出液の pH は測定することが望ましいのではないか ・溶媒/容器比により振とうの状態が異なるので規定すべきか ・VOC についてはろ過作業による損失があるのではないか
3	検定方法	・日本工業規格 K0102 は 2008 年に改定されており、これに対応していない分析項目がある 特に、ICP 質量分析、イオン電極法が採用され、これを検定方法として選ぶかどうか検討が必要 ・有機塩素化合物の検定方法（付表）はチオシアン酸第二水銀を使用している。有害物質を使用しない分析法を選択した法がよいのではないか ・揮発性物質は、11 項目すべてを測定する方法以外に、トリクロロエチレン等 5 物質の測定方法が規定されている
4	石綿含有廃棄物の無害化処理物に対する溶出試験	・粒径は 2mm 以下に粉砕することでよいか
5	廃棄物、処理物、残土、汚染土壌、再生材、再生製品に対する溶出毒性の考え方	

表 2-13 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（昭和 48 年環境庁告示第 13 号）と課題

	本文	課題
有害な産業廃棄物に係る検定方法を次のように定め、昭和 48 年 3 月 1 日から適用する	<p>有害な産業廃棄物に係る検定方法を定める総理府令（昭和 48 年総理府令第 5 号）第 3 条に基づき、環境庁長官が定める産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法を次のように定め、昭和 48 年 3 月 1 日から適用する</p> <p>一 理立処分を行おうとする燃え殻、汚泥（揮発性物質を除く）、鉱さい、若しくはばいじん若しくはこれら産業廃棄物を含有する燃え殻、汚泥又はばいじん若しくはこれら産業廃棄物の調整及び当該産業廃棄物の抽出の操作を行って得られた試験液を孔径 1 μm のガラスファイバーフィルター（GFP）を用いてろ過した後の溶液（ろ過が著しく困難な場合は、当該試験液を毎分三千回転で 20 分間遠心分離した後の上澄み液）から検定に必要な量を正確に計りとりつつ作成するものとする。</p>	<p>課題</p> <p>1-1 ろ過操作におけるろ紙材質、ろ紙孔径 1-2 ろ過困難の判断 1-3 遠心分離後の上澄み液でよいか？ろ過しなくてよいか。 ●土壌溶出基準に係るろ過操作と異なる。遠心分離後、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターを用いてろ過する。</p>
一の表	<p>燃え殻、汚泥又はばいじんには有姿のまま採取し、小石等の異物を除去したものとする。 燃え殻、汚泥又はばいじん以外の産業廃棄物のうち、粒径 5mm 以下のものには有姿のまま採取したものとし、それ以外には有姿のまま採取し、粉砕した後、日本工業規格 Z8801(1994) に定める網ふるい（目開きが 0.5mm のものおよび 4.75mm のもの）を用いて粒径が 0.5mm 以上 5mm 以下となったものとする。</p>	<p>1-4 鉱さい及び処理物で粒径 5mm メートル超過のものは、粉砕後 0.5~5mm としてよいか。 ●土壌汚染対策法の試験粒径は 2mm 以下である。</p>
第一 検液の作成	<p>試験液 イ 理立処分（海面理立処分を除く。）を行おうとする燃え殻、汚泥、鉱さい、ばいじん又はこれらの産業廃棄物を処分するために処理したものには、試験液（純水に水酸化ナトリウム又は塩酸を加え、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 以上となるものとする。 ロ 海面理立処分を行おうとする燃え殻、汚泥、鉱さい、ばいじん若しくはこれら産業廃棄物を処分したものであるものを除く）にあっては、試験液（純水に水酸化ナトリウム又は塩酸を加え、水素イオン濃度指数が 7.8 以上、8.3 以下となるようにしたもの）（単位 ml）とを重量体積比 10 パーセントの割合で混合し、かつその混合液が 500ml 以上となるものとする。 ハ 海面理立処分を行おうとする燃え殻、汚泥、ばいじん若しくはこれら産業廃棄物を処分したものであるものを除く）にあっては、試験液（純水に水酸化ナトリウム又は塩酸を加え、水素イオン濃度指数が 7.8 以上、8.3 以下となるようにしたもの）（単位 ml）とを重量体積比 10 パーセントの割合で混合し、かつその混合液が 500ml 以上となるものとする。</p>	<p>1.5 溶媒の pH 調整は必要か ●試験液/溶媒の混合液の pH は廃棄物から溶出する陽イオン、陰イオンによって決まる。陸上埋立の 5.8-6.3、海面理立の 7.8-8.3 は無意味ではないか。 ●諸外国の溶出操作では、純水となっている。</p>
	<p>溶出 常温（おおむね摂氏 20 度）常圧（おおむね一気圧）で振とう機（あらかじめ振とう回数を毎分二百回に、振とう幅を 4cm 以上 5cm 以下に調整したもの）を用いて、六時間振とうする。</p>	<p>1.7 振とうの条件 1.8 6 時間振とうは適切か ●諸外国では 16 時間又は 24 時間が多い</p>
	<p>備考 この表の試験液の項のハに規定する産業廃棄物に含まれる固形分の重量比は次により求めるものとする。 当該産業廃棄物 20g 以上 100g 以下 (ag) を平均はかりびん (容量 50ml 以上のもので、あらかじめ乾燥したもの) 又は蒸発ざら (容量 100ml 以上のもので、あらかじめ乾燥したもの) に正確に計り取り、沸騰しないように蒸発器呼し、摂氏百五度以下で二時間乾燥した後、デシケーター中で十分放冷する。この結果平敲はかりびん又は蒸発ざらに残留した物質の重量 (bg) を正確に求め、これを固形分の重量とし、次の式により求める。固形分の重量比 (パーセント) = (b/a) x 100</p>	
二	<p>海洋投入処分を行おうとする有機性の汚泥 (PCB、揮発性物質、チウラム、シマジン、チオベンカルブ及び有機塩素化合物の検定に係るものを除く) に係る検液は、有姿のまま採取した試験液 (容量 500ml のもの) に採り、金属製以外のへらを用いて小塊をつぶして、均一な状態としたものを 2mm 目の合成繊維製ふるい (金属製枠のものを除く) にかけて、通過したものから必要な量 (200g 以上とする。) を正確に計り取り、共栓付きメスシリンダー (容量 1L のもの)</p>	<p>1-9 六価クロムの検液についてのろ過操作のろ紙材質とろ紙孔径 ●1-3 と同様、特に六価クロムは比色法を検</p>

		<p>に入れ、これに純水を加えて全量を1Lとし、この試料液を激しく振り混ぜて均一な状態にした後、速やかに検定に必要な量を正確に計り取って作成するものとする。ただし、六価クロムを含む汚泥に係る検液は、その試料液を孔径1μmのガラスファイバフィルター（GFP）を持ち手ろ過した後の溶液（ろ過が著しく困難な場合は当該試料液を毎分三千回転で20分間遠心分離した後の上澄み液）から検定に必要な量を正確に計り取って作成するものとする。</p> <p>海洋投入処分を行うとする廃酸又は廃アルカリに係る検液は、有姿のまま採取した試料から必要量（200g以上とする。）を正確に計り取り、共栓付きメスシリンダー（容量1Lのもの）に入れ、これに純水を加えて全量を1Lとし、この試料液を激しく振り混ぜて均一な状態にした後、速やかに検定に必要な量を正確に計り取って作成するものとする。ただし、揮発性物質の検定に係る廃酸、廃アルカリについては、有姿のまま採取した試料（別表二（三）に規定する試料の取り扱いに準じて取り扱う）を検液とする。</p>	<p>定方法とするため、濁り・着色は避けるべき</p>																																				
第三		<p>海洋投入処分を行うとする廃酸又は廃アルカリに係る検液は、有姿のまま採取した試料から必要量（200g以上とする。）を正確に計り取り、共栓付きメスシリンダー（容量1Lのもの）に入れ、これに純水を加えて全量を1Lとし、この試料液を激しく振り混ぜて均一な状態にした後、速やかに検定に必要な量を正確に計り取って作成するものとする。ただし、揮発性物質の検定に係る廃酸、廃アルカリについては、有姿のまま採取した試料（別表二（三）に規定する試料の取り扱いに準じて取り扱う）を検液とする。</p>																																					
第二	検定の方法	<p>検定は第一の検液、揮発性物質の検定に係る汚泥及び汚泥を処分するために処理したものと並びに海洋投入処分を行うとするPCB、チウラム、シマジン、チオベンカルブ及び有機塩素化合物の検定につき、次の表の各号上欄に掲げる金属等の種類ごとにそれぞれ当該各号下欄に掲げる方法により当該検液又は当該汚泥若しくは当該揮発性有機物質の検定に係る汚泥を処分するために処理したものに含まれる金属等の重量（単位 mg）を求めめるものにより行うものとする。</p>																																					
	第二の表	<table border="1"> <tr> <td>一</td> <td>アルキル水銀化合物</td> <td>昭和46年12月環境庁告示第59号（以下水質環境基準という）付表2及び昭和49年9月環境庁告示第64号（以下排水基準告示という）付表3に掲げる方法</td> </tr> <tr> <td>二</td> <td>水銀又はその化合物</td> <td>水質環境基準付表1に掲げる方法</td> </tr> <tr> <td>三</td> <td>カドミウム又はその化合物</td> <td>日本工業規格 K0101(1998)の55に定める方法</td> </tr> <tr> <td>四</td> <td>鉛又はその化合物</td> <td>日本工業規格 K0102(1998)の54に定める方法</td> </tr> <tr> <td>五</td> <td>有機燐化合物</td> <td>排水基準告示付表1に掲げる方法又は日本工業規格 K0102(1998)の31.1に定める方法のうちガスクロマトグラフ法以外のもの（メチルジメトロンにあっては排水基準告示付表2に掲げる方法）</td> </tr> <tr> <td>六</td> <td>六価クロム化合物</td> <td>日本工業規格 K0102(1998)の54に定める方法</td> </tr> <tr> <td>七</td> <td>砒素又はその化合物</td> <td>日本工業規格 K0102(1998)の61に定める方法</td> </tr> <tr> <td>八</td> <td>シアン化合物</td> <td>日本工業規格 K0102(1998)の38.1.1に定める方法</td> </tr> <tr> <td>九</td> <td>PCB</td> <td>水質環境基準告示付表3に掲げる方法又は日本工業規格 K0093(1995)に定める方法（海洋投入処分を行うとする有機性の汚泥にあっては、両方法の試験操作のうち、ヘキササン抽出、アルカリ分解及び抽出液の濃縮を別表第一に掲げる方法により行うものとし、シリカゲルカラムクロマトによる妨害物質の除去操作を行った後の溶液は検定が可能な定量限界が得られる量（例えば2ml）まで濃縮するものとする。</td> </tr> <tr> <td>十</td> <td>トリクロロエチレン</td> <td>イ 第一の三に掲げる検液にあっては、日本工業規格 K0125(1995)の5.1、5.2、5.3、5.4.1又は5.5に定める方法 ロ 埋立処分を行うとする汚泥及び汚泥を処分するために処理したものにあっては、別表第二に掲げる方法又は日本工業規格 K0125(1995)の5.1、5.2、5.3.2若しくは5.4.1に定める方法 ハ 海洋投入処分を行うとする無機性の汚泥にあっては、別表第二に掲げる方法又は日本工業規格 K0125(1995)の5.1、5.2、5.3.1若しくは5.4.1に定める方法 ニ 海洋投入処分を行うとする有機性の汚泥にあっては、別表第三に掲げる方法又は日本工業規格 K0125(1995)の5.1に定める方法</td> </tr> <tr> <td>十一</td> <td>テトラクロロエチレン</td> <td>十 トリクロロエチレンに同じ</td> </tr> <tr> <td>十二</td> <td>ジクロロメタン</td> <td>イ 第一の三に掲げる検液並びに埋立処分を行うとする汚泥及び汚泥を処分するために処理したものにあっては、別表第二に掲げる方法又は日本工業規格 K0125(1995)の5.1、5.2、5.3.2又は5.4.1に定める方法</td> </tr> </table>	一	アルキル水銀化合物	昭和46年12月環境庁告示第59号（以下水質環境基準という）付表2及び昭和49年9月環境庁告示第64号（以下排水基準告示という）付表3に掲げる方法	二	水銀又はその化合物	水質環境基準付表1に掲げる方法	三	カドミウム又はその化合物	日本工業規格 K0101(1998)の55に定める方法	四	鉛又はその化合物	日本工業規格 K0102(1998)の54に定める方法	五	有機燐化合物	排水基準告示付表1に掲げる方法又は日本工業規格 K0102(1998)の31.1に定める方法のうちガスクロマトグラフ法以外のもの（メチルジメトロンにあっては排水基準告示付表2に掲げる方法）	六	六価クロム化合物	日本工業規格 K0102(1998)の54に定める方法	七	砒素又はその化合物	日本工業規格 K0102(1998)の61に定める方法	八	シアン化合物	日本工業規格 K0102(1998)の38.1.1に定める方法	九	PCB	水質環境基準告示付表3に掲げる方法又は日本工業規格 K0093(1995)に定める方法（海洋投入処分を行うとする有機性の汚泥にあっては、両方法の試験操作のうち、ヘキササン抽出、アルカリ分解及び抽出液の濃縮を別表第一に掲げる方法により行うものとし、シリカゲルカラムクロマトによる妨害物質の除去操作を行った後の溶液は検定が可能な定量限界が得られる量（例えば2ml）まで濃縮するものとする。	十	トリクロロエチレン	イ 第一の三に掲げる検液にあっては、日本工業規格 K0125(1995)の5.1、5.2、5.3、5.4.1又は5.5に定める方法 ロ 埋立処分を行うとする汚泥及び汚泥を処分するために処理したものにあっては、別表第二に掲げる方法又は日本工業規格 K0125(1995)の5.1、5.2、5.3.2若しくは5.4.1に定める方法 ハ 海洋投入処分を行うとする無機性の汚泥にあっては、別表第二に掲げる方法又は日本工業規格 K0125(1995)の5.1、5.2、5.3.1若しくは5.4.1に定める方法 ニ 海洋投入処分を行うとする有機性の汚泥にあっては、別表第三に掲げる方法又は日本工業規格 K0125(1995)の5.1に定める方法	十一	テトラクロロエチレン	十 トリクロロエチレンに同じ	十二	ジクロロメタン	イ 第一の三に掲げる検液並びに埋立処分を行うとする汚泥及び汚泥を処分するために処理したものにあっては、別表第二に掲げる方法又は日本工業規格 K0125(1995)の5.1、5.2、5.3.2又は5.4.1に定める方法	<p>1-10 K0102(1998)は、2008年版のバージョンと異なる必要があるか。変更されたJISで産廃廃棄物の検定方法として適当であるかどうか、</p> <p>●2008年版のJISでは、Cd、Pb、Se、As、Be、Cu、Zn、Ni、Vについて、ICP質量分析が追加された。またAs及びSeについて水素化物発生ICP発光分光分析が追加された。弗オンクロマト法には3.2イオン電極法、3.3イオンクロマト法が採用されているが、廃棄物で測定可能か、</p> <p>(全シアン)の測定法が微修正（妨害物）、フエノール類の測定法の内容が追加（妨害物）</p> <p>1-11 有機塩素化合物の測定法は、水銀（チオシアン第二水銀）を用いているのはこのままよいか。</p> <p>●JISでは試験法に有害物質を試薬として用いない方向で検討されているが、このままよいか、</p> <p>1-12 トリクロロエチレン等5項目のVOCに対して別表二及び別表三が定められているが、このままよいか、</p> <p>●</p>
一	アルキル水銀化合物	昭和46年12月環境庁告示第59号（以下水質環境基準という）付表2及び昭和49年9月環境庁告示第64号（以下排水基準告示という）付表3に掲げる方法																																					
二	水銀又はその化合物	水質環境基準付表1に掲げる方法																																					
三	カドミウム又はその化合物	日本工業規格 K0101(1998)の55に定める方法																																					
四	鉛又はその化合物	日本工業規格 K0102(1998)の54に定める方法																																					
五	有機燐化合物	排水基準告示付表1に掲げる方法又は日本工業規格 K0102(1998)の31.1に定める方法のうちガスクロマトグラフ法以外のもの（メチルジメトロンにあっては排水基準告示付表2に掲げる方法）																																					
六	六価クロム化合物	日本工業規格 K0102(1998)の54に定める方法																																					
七	砒素又はその化合物	日本工業規格 K0102(1998)の61に定める方法																																					
八	シアン化合物	日本工業規格 K0102(1998)の38.1.1に定める方法																																					
九	PCB	水質環境基準告示付表3に掲げる方法又は日本工業規格 K0093(1995)に定める方法（海洋投入処分を行うとする有機性の汚泥にあっては、両方法の試験操作のうち、ヘキササン抽出、アルカリ分解及び抽出液の濃縮を別表第一に掲げる方法により行うものとし、シリカゲルカラムクロマトによる妨害物質の除去操作を行った後の溶液は検定が可能な定量限界が得られる量（例えば2ml）まで濃縮するものとする。																																					
十	トリクロロエチレン	イ 第一の三に掲げる検液にあっては、日本工業規格 K0125(1995)の5.1、5.2、5.3、5.4.1又は5.5に定める方法 ロ 埋立処分を行うとする汚泥及び汚泥を処分するために処理したものにあっては、別表第二に掲げる方法又は日本工業規格 K0125(1995)の5.1、5.2、5.3.2若しくは5.4.1に定める方法 ハ 海洋投入処分を行うとする無機性の汚泥にあっては、別表第二に掲げる方法又は日本工業規格 K0125(1995)の5.1、5.2、5.3.1若しくは5.4.1に定める方法 ニ 海洋投入処分を行うとする有機性の汚泥にあっては、別表第三に掲げる方法又は日本工業規格 K0125(1995)の5.1に定める方法																																					
十一	テトラクロロエチレン	十 トリクロロエチレンに同じ																																					
十二	ジクロロメタン	イ 第一の三に掲げる検液並びに埋立処分を行うとする汚泥及び汚泥を処分するために処理したものにあっては、別表第二に掲げる方法又は日本工業規格 K0125(1995)の5.1、5.2、5.3.2又は5.4.1に定める方法																																					

	備考	<p>1 汚泥及び汚泥を処分するために処理したものを（海洋投入処分を行おうとする有機性汚泥を除く。）の検定に係る第10号から第19号まで及び第23号の下欄に掲げる方法（別表第二に掲げる方法を除く。）の試験操作については、試験の取り扱い、試料の作成及び検液の調整を別表第二（3）イ、ロ、及びハの規定を行うものとし、試験操作に用いる水は日本工業規格 K0125(1995)の5.1に定めるものとする。</p> <p>2 海洋投入処分を行おうとする有機性汚泥の検定係数第10号から第19号まで及び第23号の下欄に掲げる方法（別表第三に掲げるものを除くものとする。）の試験操作については、試料の取り扱い及び試料の作成を別表第三（3）イ及びロの規定により行うものとし、当該試料を別表第八に掲げる方法により調整して得られたメタノール抽出液（10～100μLとする。）を、日本工業規格 K0125(1995)の5.1に定める方法において用いることとされている試料の量と同僚の水（日本工業規格 K0125の2の（8）に定めるものをいう、以下この項において同じ。）にマイクログリッジを用いて加えたものを試験操作の試料に用いることとし、試験操作に用いるガスクロマトシリッジを用いて加えたものを試験操作の試料に用いることとし、「試験操作に用いるガスクロマトシリッジを揮発性物質の定量限界が0.05～0.1ngであるものとし、検量柱の作為性については、試験操作において用いたメタノール抽出液と同僚の原料検標準液を水に加えてものを用いることとする。ガスクロマトグラフ質量分析計において、メタノールによる支障が認められる場合はメタノールが吸着されにくいトランプ管充填剤を用いるものとする。</p>									
第三	濃度の算出	<p>濃度の算出は次の表の各号上段に掲げる廃棄物の種類ごとにそれぞれ当該各号下欄に掲げる算式によるものとする、</p> <table border="1" data-bbox="632 701 1289 1724"> <tr> <td data-bbox="632 909 679 1724">一 埋立処分（水面埋立処分場を除く）を行おうとする汚泥（含水率85%以上のものに限り）</td> <td data-bbox="632 701 679 909">$C1 = \frac{A}{V} \times 15 / (100 - P) \times 103$</td> </tr> <tr> <td data-bbox="679 909 759 1724">二 第一の1に規定する産業廃棄物、揮発性有機物の検定に係る汚泥及び当該汚泥を処分するために処理したもの（前号および次号に掲げるものを除く）</td> <td data-bbox="679 701 759 909">$C1 = \frac{A}{V} \times 100 - P \times 103$</td> </tr> <tr> <td data-bbox="759 909 839 1724">三 第一の2に規定する汚泥並びに海洋投入処分を行おうとするPCB、揮発性物質、チウラム、シマジン、チオベンカルブ及び有機性塩素化合物の検定に係る有機性の汚泥（含水率95%以上のものに限り）</td> <td data-bbox="759 701 839 909">$C2 = \frac{A}{V \times W} \times 5 / (100 - P) \times 106$</td> </tr> <tr> <td data-bbox="839 909 887 1724">四 前3号に掲げる産業廃棄物以外の産業廃棄物</td> <td data-bbox="839 701 887 909">$C2 = \frac{A}{V \times W} \times 106$</td> </tr> </table> <p>備考</p> <p>1 算式においてA、C1、C2、P、V、及びWは、それぞれおれおれの数値を表すものとする。</p> <p>A： 検出された金属等の濃度（単位mg） C1： 金属等の濃度（検液1Lに含まれるmg数） C2： 金属等の濃度（試料1kgに含まれるmg数） P： 試料の含水率（単位%） V： 検液の体積（mL） W： 試料の重量（単位g）又は体積（mL） 検液を作成しないで試料を直接検定したものの濃度の算出に当たっては算出中「V」とあるのは「103」とする</p> <p>2 第一の表の備考の規定は、この表において試料の含水率を求める場合において準用する。この場合において、同表の備考中「この表の試料液の項のハハに規定する産業廃棄物に含まれる固形分の重量比」とあるのは「この表の第一号上欄又は第三号上欄に掲げる汚泥の含水率」と、「固形分の重量比（%）＝（b/a）x100」とあるのは「含水率（%）＝100-（b/a）x100」とする。</p>	一 埋立処分（水面埋立処分場を除く）を行おうとする汚泥（含水率85%以上のものに限り）	$C1 = \frac{A}{V} \times 15 / (100 - P) \times 103$	二 第一の1に規定する産業廃棄物、揮発性有機物の検定に係る汚泥及び当該汚泥を処分するために処理したもの（前号および次号に掲げるものを除く）	$C1 = \frac{A}{V} \times 100 - P \times 103$	三 第一の2に規定する汚泥並びに海洋投入処分を行おうとするPCB、揮発性物質、チウラム、シマジン、チオベンカルブ及び有機性塩素化合物の検定に係る有機性の汚泥（含水率95%以上のものに限り）	$C2 = \frac{A}{V \times W} \times 5 / (100 - P) \times 106$	四 前3号に掲げる産業廃棄物以外の産業廃棄物	$C2 = \frac{A}{V \times W} \times 106$	
一 埋立処分（水面埋立処分場を除く）を行おうとする汚泥（含水率85%以上のものに限り）	$C1 = \frac{A}{V} \times 15 / (100 - P) \times 103$										
二 第一の1に規定する産業廃棄物、揮発性有機物の検定に係る汚泥及び当該汚泥を処分するために処理したもの（前号および次号に掲げるものを除く）	$C1 = \frac{A}{V} \times 100 - P \times 103$										
三 第一の2に規定する汚泥並びに海洋投入処分を行おうとするPCB、揮発性物質、チウラム、シマジン、チオベンカルブ及び有機性塩素化合物の検定に係る有機性の汚泥（含水率95%以上のものに限り）	$C2 = \frac{A}{V \times W} \times 5 / (100 - P) \times 106$										
四 前3号に掲げる産業廃棄物以外の産業廃棄物	$C2 = \frac{A}{V \times W} \times 106$										

第四 別表 第一	ダイオキシン類に係る検定方法 (PCBの検定方法の補完)	ダイオキシン類(ダイオキシン類対策特別措置法(平成11年法律105号第2条第1項に規定するダイオキシン類をいう)に係る燃え殻、汚泥、廃酸、廃アルカリ及びばいじん並びにこれらの廃棄物を処分するために処理したものの検定方法は、平成4年7月厚生省告示第192号第1号に定める方法とする。 有姿のまま採取した試料をビーカーにとり、金属製以外のへらを用いて小塊をつぶし、均一な状態としたものを2mm目の合成繊維製ふるいにかき、通過したものから必要な量(20g以上30g以下)を正確に計り取り、これを選流冷却器付フラスコに入れ、水酸化カリウムのエチルアルコール溶液50mLを加え、約1時間水浴上で加熱分解を行い、約50℃になるまで放冷し、ヘキサンの50mLを加えて振り混ぜる。静置して室温まで放冷し、グラスウール又はグラスファイバーフィルター(GF)を強いローターを用いてろ過し、分液ロートに入れる。フラスコの内容物をヘキサン20mLずつで3回洗い、染液をろ過して分液ロートに合わせる。分液ロート中の水の量が約50mLになるようhに、純水を加えて緩やかに振り混ぜた後、ヘキサンが十分分離するまで静置する。(エマルジョンを生ずる場合は、エチルアルコール数mLを加えて緩やかに振り混ぜる。)ヘキサン層を分離し、水層を他の分液ロートに移し入れ、再びヘキサン50mLを加えて同様に抽出を行い、ヘキサン層を先の分液ロートに合わせる。更にヘキサン層を純水100mLずつで緩やかに振り混ぜながら3回水洗いし、十分に水を分離する。ヘキサン層に無水硫酸ナトリウム約10gを加えて脱水した後、濃縮器を用いて全量が約5mLになるまで濃縮する。 備考 本表における用語その他の事項で本表に定めのないものについては、水質環境基準告示付表3又は日本工業規格K0093(1995)に定めるところによる。
別表 第二	(海洋投入処分に係る無機性汚泥を対象とする、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、1,1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタンの検定方法)	(概略) (1) 試薬、(2) 器具及び装置 (GCECD)、 (3) 試験操作 イ 試料の取り扱 ロ 試料の作成 ハ 検液の調整 (溶出操作は) ニ 検定方法 ろ液の一部を共栓付試験管にヘキサン10mLを加えて密栓し、10秒から20秒激しく振り混ぜた後静置する。ヘキサン層の一部を一定量マイクロシリンジを用いて採り、直ちにガスクロマトグラフに注入し、ガスクロマトグラムを記録する。GCECDによる
別表 第三	(海洋投入処分に係る有機性汚泥を対象とする、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、1,1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタンの検定方法)	(概略 別表第二とほぼ同様で、異なる点は試験操作の検定方法。) イ 試料5gを共栓付三角フラスコ(容量100mL)に正確に計り取り、これにアセトン100mLを加えて密栓し、30秒程度振り混ぜた後、超音波洗浄器の洗浄層に入れ、10分間抽出し、静置する。 ロ アセトン層2mLを共栓付試験管(10mL)に分取し、ヘキサン2mL及び水2から3mLを加えて密栓し、30秒程度激しく振り混ぜた後静置する。 ハ ヘキサン層1mLをととり、グラスウールを敷き硫酸ナトリウム(無水)約1gをのせたローターを用いて脱水ろ過する。 ニ ろ液の一定量(例えば5μL)をマイクロシリンジを用いてとり、直ちにガスクロマトグラフに注入し、ガスクロマトグラムを記録する。
別表 第四	(チウラム、シマジン、チオベンカルブの検定方法)	(省略)

別表 第五	(海洋投入処分に 係る有機性汚泥に ついての有機塩素 化合物の検定方法)	<p>(試験操作概略)</p> <p>イ 無機性の汚泥は検液25mL、磷酸・磷酸・腐アルカリは125mLを分液ロートにとり、ヘキサン50mLを加え、10分間振り混ぜ、静置後ヘキサン層を分離後、再度ヘキサンで抽出する。ヘキサン層を水で3-5回洗浄し、その後ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水する。</p> <p>ロ ヘキサン抽出液10mLを取り、ソジウムピフェニル有機溶媒溶液10mLを加え、室温で5分間放置する。ヘキサン層に水10mLを加え、無機化した塩素を水層に逆抽出する。</p> <p>ハ 空試験</p> <p>ニ ロの抽出液20mLに硫酸第二鉄アンモンニウム溶液2mLを加えて振り混ぜ、チオシアン酸第二水銀エタノール溶液2mLを加え、25mLにメスアップする。10分放置後、純水を対照液として、波長460nmの吸光度を測定する。</p>	<p>1-13 塩素イオンを吸光度法で測定するが、チオシアン酸第二水銀を用いる方法であり、変更の必要はないか、</p> <p>●JISでは有害物を使用するため採用されていない。</p>
別表 第六	(海洋投入処分に 係る弗化物の検定 方法)	イオンクロマト法	<p>1-14 この別表は必要がなくなるか。</p> <p>●JISK0102(2008)にイオンクロマト法が採用された。</p>
別表 第七	(海洋投入処分に 係るベリリウムの 検定方法)	<p>第一 フレーム原子吸光法</p> <p>第二 電気加熱原子吸光法</p> <p>第三 ICP発光分析法</p>	<p>1-15 ICP質量分析法は採用するか (BeはJISK0102にはない)</p> <p>JIS規格を2008年版に修正</p>

(2) 産業廃棄物の検定方法の課題に関する廃棄物の分析（検定方法の結果に及ぼす影響要因についての検討）

環告 13 号における溶出濃度に影響を及ぼす要因について検討するため、表 2-14 に示す廃棄物を分析対象候補とし、表 2-15 に示す要因の影響について分析を行った。地方環境研究所及び民間分析機関の協力を得て廃棄物試料を収集したが、すべての試料を収集できなかったため、実施に分析したのは表 2-15 に示す試料群である。

表 2-14 分析対象の廃棄物の候補

1	汚泥または処理物
①	メッキ汚泥
②	表面処理汚泥
③	排水処理汚泥
④	メッキ汚泥固化物
⑤	産業廃棄物焼却飛灰の薬剤(キレート、リン酸)処理物
⑥	産業廃棄物焼却飛灰のセメント処理物
2	燃え殻
①	塗料かすの燃え殻
②	廃プラ焼却灰
③	木くず焼却灰
④	廃タイヤ焼却灰
3	はいじん
①	産業廃棄物焼却飛灰
②	下水汚泥焼却飛灰
③	一般廃棄物焼却飛灰
4	鉱さい
①	銅スラグ
②	鋳物砂
③	サンドブラスト
④	ショットブラスト
5	溶融スラグ
①	一般廃棄物溶融スラグ
②	産業廃棄物溶融スラグ
③	下水汚泥溶融スラグ
6	その他
①	ブラウン管ガラスカレット
②	鉛ガラス
③	塗料かす(道路ライン黄色塗料)
④	建設残土
⑤	廃酸
⑥	廃アルカリ

揮発性有機化合物（以下VOC）については、対象となる廃棄物の入手ができなかったため土壌に標準物質を添加した模擬試料で試験を実施した。

PCBについては廃棄物の入手が困難なため、汚染土壌を対象に試験を実施した。

また、農薬類（チウラム、シマジン、チオベンカルブ）については、汚染試料の入手が困難なこと及び実際に汚染された廃棄物の事例が少ないことから、今回の試験対象からは除外した。

収集した廃棄物試料のうち、溶出試験（環告第 13 号）で基準超過あるいは高濃度で検出された検体及び項目を対象に影響要因に係る実験を行った。なお、分析数量は計画と（）内に実際の作業個数を併記した。

表 2-15 環告 13 号の試験結果に及ぼす影響要因の検討
— 廃棄物試料の検討項目と分析数量 —

溶出試験の検討項目	汚泥 または処理物	燃え殻	ばいじん	鉱さい	熔融スラグ	その他	計
溶出試験方法の種類							
環告13号	2(5)	2(4)	2(5)	2(2)	2(2)	4(2)	14(20)
環告46号	2(5)	2(4)	2(5)	2(2)	2(2)	4(2)	14(20)
スラグ等の化学試験法(成型体の再生材)	1(0)	-	-	2(0)	2(0)	2(0)	7(0)
溶出試験方法の検討項目							
振とう容器と溶媒量	1(2)	1(3)	1(5)	1(1)	1(1)	1(2)	6(14)
振とう時間(6時間、24時間)	1(2)	1(3)	1(5)	1(1)	1(1)	1(0)	6(12)
ろ紙の種類(ガラスファイバーろ紙孔径1 μ m、メンブランフィルター孔径0.45 μ m)	1(4)	1(2)	1(5)	1(1)	1(1)	1(9)	6(22)
遠心分離(3000rpm)のみ	1(2)	1(3)	1(5)	1(1)	1(1)	1(2)	6(14)
遠心分離+ろ過	1(2)	1(3)	1(5)	1(1)	1(1)	1(2)	6(14)
ろ過の有無	0(2)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(2)
試験項目	金属(2)	金属(3)	金属(5)	金属(1)	金属(1)	金属(7)	
	農薬(0)					農薬(0)	
	PCB(0)					PCB(2)	
	VOC(2)					VOC(0)	
分析法の検討項目							
砒素	吸光度法	2(0)	2(0)	2(0)	2(0)	2(0)	12(0)
	水素化物発生原子吸光法	2(4)	2(4)	2(4)	2(2)	2(2)	12(18)
	水素化物発生ICP発光法	2(0)	2(0)	2(0)	2(0)	2(0)	12(0)
	ICP質量分析法	2(4)	2(4)	2(4)	2(2)	2(2)	12(18)
セレン	水素化物発生原子吸光法	2(4)	2(4)	2(4)	2(2)	2(2)	12(18)
	水素化物発生ICP発光法	2(0)	2(0)	2(0)	2(0)	2(0)	12(0)
	ICP質量分析法	2(4)	2(4)	2(4)	2(2)	2(2)	12(18)

()内の数値は試験を実施した数量
VOCに関しては汚泥(土壌)に標準品を添加した模擬廃棄物で実施
PCBは汚染土壌で実施

()内の数量は、環告13号は検体数を、それ以外は分析項目数を示す。

砒素、セレンのICP質量分析法の検討については、入手した廃棄物の溶出液に基準値付近の濃度となるように標準品を添加し、分析を実施した。

各項目の分析方法の詳細、分析結果については第3章に示す。

(3) 産業廃棄物の検定方法に関するアンケート調査

産業廃棄物の検定方法を利用している地方環境研究所及び民間分析機関を対象にしたアンケート調査を行った。前者は全国環境研究所協議会を通じて、また後者は(社)日本環境分析測定協会を通じて調査を依頼した。

第3章 産業廃棄物の検定方法の課題に関する廃棄物の分析結果

1. 対象試料と分析方法

(1) 対象試料

廃棄物試料（土壌、模擬汚染物を含む）について環告13号による溶出試験を実施し、基準超過あるいは高濃度で検出された項目について各種検討を実施した。

今回試験対象とした試料とその分析項目を表3-1に示す。

表3-1 対象試料と検討項目

検討項目 対象試料	13号溶出	検討対象 項目	46号溶出	スラグ等の 化学試験法	振とう容器と 溶媒量	振とう時間	ろ紙の種類	遠心分離	ろ過の有無	ICP-MS法 (As,Se)
汚泥①	○	-	○	-	-	-	-	-	-	○
汚泥②	○	-	○	-	-	-	-	-	-	○
汚泥③	○	-	○	-	-	-	-	-	-	○
下水汚泥①	○	T-Hg,As	○	-	○	○	○	○	-	○
燃え殻①	○	Pb,Cr ⁶⁺	○	-	○	○	○	○	-	○
燃え殻②	○	-	○	-	-	-	-	-	-	○
燃え殻③	○	As	○	-	○	○	○	○	-	○
燃え殻④	○	-	○	-	-	-	-	-	-	○
処理灰①	○	-	○	-	-	-	-	-	-	○
ばいじん①	○	-	○	-	-	-	-	-	-	○
ばいじん②	○	-	○	-	-	-	-	-	-	○
ばいじん③	○	As	○	-	○	○	○	○	-	○
ばいじん④	○	-	○	-	-	-	-	-	-	○
ばいじん⑤	○	Pb,Cr ⁶⁺ , T-Hg,Se	○	-	○	○	○	○	-	○
鉱さい①	○	Cr ⁶⁺	○	-	○	○	○	○	-	○
鉱さい②	○	-	○	-	-	-	-	-	-	○
溶融スラグ①	○	-	○	-	-	-	-	-	-	○
溶融スラグ②	○	Pb	○	-	○	○	○	○	-	○
土壌①	○	-	-	-	-	-	○	-	-	-
土壌①	○	-	-	-	-	-	○	-	-	-
ガラスカレット洗浄済 0.5-5mm	-	Pb	-	-	-	-	○	-	-	-
ガラスカレット未洗浄 0.5-5mm	-	Pb	-	-	-	-	○	-	-	-
ガラスカレット洗浄済 50-60mm	-	Pb	-	-	-	-	○	-	-	-
ガラスカレット未洗浄 50-60mm	-	Pb	-	-	-	-	○	-	-	-
カレットモルタル粉砕物 未洗浄0.5-5mm	-	Pb	-	-	-	-	○	-	-	-
ガラスカレット洗浄済 0.5-5mm(pH12)	-	Pb	-	-	-	-	○	-	-	-
ガラスカレット未洗浄 0.5-5mm(pH12)	-	Pb	-	-	-	-	○	-	-	-
模擬汚泥A	○	トリクロロエチレン	○	-	-	-	-	-	○	-
模擬汚泥B	○	トリクロロエチレン	○	-	-	-	-	-	○	-

(2) 分析方法

各項目の分析は以下に示す方法で実施した。

分析法と定量下限値を表 3-2 に示す。

表 3-2 分析法と定量下限値

項目	分析方法	定量下限値
水素イオン濃度 (pH)	JIS K 0102 12.1(2008) ガラス電極法	-
鉛又はその化合物 (Pb)	JIS K 0102 54.4(1998) 酸分解 ICP質量分析法	0.001 mg/L
カドミウム又はその化合物 (Cd)	JIS K 0102 55.4(1998) 酸分解 ICP質量分析法	0.001 mg/L
六価クロム化合物 (Cr6+)	JIS K 0102 65.2(1998) ジフェニルカルバジド吸光光度法	0.005 mg/L
水銀又はその化合物 (T-Hg)	水質環境基準告示付表1 硫酸・硝酸・過マンガン酸分解 還元気化冷原子吸光法	0.0005 mg/L
砒素又はその化合物 (As)	JIS K 0102 61.2 (1998) 酸分解 水素化物発生原子吸光法	0.001 mg/L
	JIS K 0102 61.4 (2008) 酸分解 ICP質量分析法	0.001 mg/L
セレン又はその化合物 (Se)	JIS K 0102 67.2 (1998) 酸分解 水素化合物発生原子吸光法	0.001 mg/L
	JIS K 0102 67.4 (2008) 酸分解 ICP質量分析法	0.001 mg/L
シアン化合物 (CN)	JIS K 0102 38 (1998) 蒸留後 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法	0.1 mg/L
PCB (PCB)	JIS K 0093 (1995) n-ヘキサン抽出 ガスクロマトグラフ(ECD)法	0.0005 mg/L
トリクロロエチレン (TCE)	JIS K 0125 (1995) ヘッドスペース ガスクロマトグラフ質量分析法	0.003 mg/L
	JIS K 0125 (1995) パージ&トラップ ガスクロマトグラフ質量分析法	0.003 mg/L

対象項目、検討内容にあわせて分析法を選択した。

2. 分析結果

(1) 環告 13 号「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」による分析結果

今回対象とした廃棄物試料（模擬汚染物除く）の溶出試験結果を表 3-3 に示す。

表 3-3 分析法と定量下限値

搬入日	H21.11.13	H21.11.13	H21.11.20	H21.12.5	H21.11.13	基準値	定量 下限値
採取日	H21.11.9	H21.11.9	-	-	H21.11.9		
採取時間	13:30	13:30	-	-	13:30		
検体	汚泥	汚泥	汚泥	下水汚泥	燃え殻		
項目	①	②	③	①	①		
pH	8.0	7.5	6.8	5.2	11.8	-	-
Pb	<0.001	<0.001	<0.001	0.005	0.089	0.3mg/L以下	0.001mg/L
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.3mg/L以下	0.001mg/L
Cr6+	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.17	1.5mg/L以下	0.005mg/L
T-Hg	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.0029	<0.0005	0.005mg/L以下	0.0005mg/L
As	<0.001	<0.001	0.002	0.050	<0.001	0.3mg/L以下	0.001mg/L
Se	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.3mg/L以下	0.001mg/L
CN	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	1mg/L以下	0.1mg/L
PCB	-	-	-	-	-	0.003mg/L以下	0.0005mg/L

搬入日	H21.11.17	H21.11.17	H21.11.20	H21.11.13	H21.11.17	基準値	定量 下限値
採取日	-	-	-	H21.11.9	-		
採取時間	-	-	-	13:30	-		
検体	燃え殻	燃え殻	燃え殻	処理灰	ばいじん		
項目	②	③	④	①	①		
pH	11.1	8.9	11.2	10.4	8.7	-	-
Pb	0.002	0.001	<0.001	0.002	<0.001	0.3mg/L以下	0.001mg/L
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.3mg/L以下	0.001mg/L
Cr6+	<0.005	0.014	0.010	0.010	<0.005	1.5mg/L以下	0.005mg/L
T-Hg	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.005mg/L以下	0.0005mg/L
As	<0.001	0.034	<0.001	<0.001	0.003	0.3mg/L以下	0.001mg/L
Se	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.3mg/L以下	0.001mg/L
CN	<0.1	-	-	-	-	1mg/L以下	0.1mg/L
PCB	-	-	-	-	-	0.003mg/L以下	0.0005mg/L

搬入日	H21.12.5	H21.12.5	H21.12.5	H22.2.5	H21.11.13	基準値	定量 下限値
採取日	-	-	-	-	H21.11.9		
採取時間	-	-	-	-	13:30		
検体	ばいじん	ばいじん	ばいじん	ばいじん	鉱さい		
項目	②	③	④	④	①		
pH	11.3	5.6	4.6	12.1	11.2	-	-
Pb	<0.001	<0.001	0.004	390	0.002	0.3mg/L以下	0.001mg/L
Cd	<0.001	0.002	0.044	0.002	<0.001	0.3mg/L以下	0.001mg/L
Cr6+	0.007	<0.005	<0.005	0.060	0.064	1.5mg/L以下	0.005mg/L
T-Hg	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.13	<0.0005	0.005mg/L以下	0.0005mg/L
As	0.018	2.5	4.9	0.002	<0.001	0.3mg/L以下	0.001mg/L
Se	0.002	0.005	0.002	0.016	<0.001	0.3mg/L以下	0.001mg/L
CN	-	-	-	-	-	1mg/L以下	0.1mg/L
PCB	-	-	-	-	-	0.003mg/L以下	0.0005mg/L

搬入日	H21.11.17	H22.2.5	H22.2.5	H22.1.18	H22.1.18	基準値	定量 下限値
採取日	-	-	-	H19.5.28.	H19.5.28		
採取時間	-	-	-	-	-		
検体	鉱さい	溶融スラグ	溶融スラグ	土壌	土壌		
項目	②	①	②	①	②		
pH	8.1	8.7	8.9	-	-	-	-
Pb	0.004	0.008	0.28	-	-	0.3mg/L以下	0.001mg/L
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	-	-	0.3mg/L以下	0.001mg/L
Cr6+	<0.005	<0.005	<0.005	-	-	1.5mg/L以下	0.005mg/L
T-Hg	<0.0005	<0.0005	<0.0005	-	-	0.005mg/L以下	0.0005mg/L
As	<0.001	<0.001	<0.001	-	-	0.3mg/L以下	0.001mg/L
Se	<0.001	<0.001	0.001	-	-	0.3mg/L以下	0.001mg/L
CN	-	-	-	-	-	1mg/L以下	0.1mg/L
PCB	-	-	-	0.064	0.012	0.003mg/L以下	0.0005mg/L

(2) 溶出操作についての検討分析結果（揮発性有機化合物以外）

表 3-3 の太字の検体及び項目についての検討分析を実施した。

検討内容の詳細及び分析結果を表 3-4 に示す。

また、ブラウン管ガラスについて実施したろ紙の種類（孔径）による比較分析結果を表 3-5 に示す。

表 3-4 溶出操作についての検討分析結果（その 1）

検討項目	条件	下水汚泥 ①		燃え殻 ①		燃え殻 ③	ばいじん ③
		As	T-Hg	Cr6+	Pb	As	As
環告13号	-	0.16	0.0029	0.10	0.012	0.034	2.2
環告46号	-	0.62	0.0031	0.055	0.012	0.043	2.1
スラグ等の化学試験法(成型体の再生材)	-	-	-	-	-	-	-
振とう容器と溶媒量 (溶媒/容器容積比)	溶媒/容器容積比86% 30g/300mL(350mL)	0.092	0.0014	0.084	0.009	-	1.8
	溶媒/容器容積比60% 30g/300mL(500mL)	0.16	0.0029	0.10	0.012	0.034	2.2
	溶媒/容器容積比30% 30g/300mL-1L容器	0.17	0.0021	0.093	0.016	0.034	2.3
振とう時間	6時間	0.16	0.0029	0.10	0.012	0.034	2.2
	24時間	0.15	0.0014	0.025	<0.001	0.038	2.4
ろ紙の種類	ガラスファイバーろ紙孔径1 μ m	0.18	0.0025	0.094	0.028	-	2.1
	メンブランフィルター孔径0.45 μ m	0.11	0.0016	0.091	0.021	-	2.1
遠心分離(3000rpm)	上澄み分析	0.13	0.0083	0.10	0.098	0.034	2.2
	ろ過作業有り	0.14	0.0026	0.091	0.025	0.033	2.3

単位:mg/L

検討項目	条件	ばいじん ⑤				銻さい ①	溶融スラグ ①
		Cr6+	Pb	T-Hg	Se	Cr6+	Pb
環告13号	-	0.060	390	0.13	0.016	0.10	0.28
環告46号	-	0.051	240	0.12	0.019	0.10	0.26
スラグ等の化学試験法(成型体の再生材)	-	-	-	-	-	-	-
振とう容器と溶媒量 (溶媒/容器容積比)	溶媒/容器容積比86% 30g/300mL(350mL容器)	0.045	290	0.098	0.008	0.086	0.19
	溶媒/容器容積比60% 30g/300mL(500mL容器)	0.060	390	0.13	0.016	0.10	0.28
	溶媒/容器容積比30% 30g/300mL(1L容器)	0.062	440	0.21	0.014	0.12	0.28
振とう時間	6時間	0.060	390	0.13	0.016	0.10	0.28
	24時間	0.044	190	0.0076	0.021	0.091	0.16
ろ紙の種類	ガラスファイバーろ紙孔径1 μ m*	-	-	-	-	(0.10)	-
	メンブランフィルター孔径0.45 μ m*	-	-	-	-	(0.083)	-
	ガラスファイバーろ紙孔径1 μ m	0.076	320	0.16	0.016	0.11	0.26
	メンブランフィルター孔径0.45 μ m	0.074	260	0.14	0.011	0.10	0.21
遠心分離(3000rpm)	上澄み分析	0.062	890	0.47	0.017	0.11	0.45
	ろ過作業有り	0.055	480	0.18	0.017	0.093	0.33

単位:mg/L

検討項目	条件	土壌 ①	土壌 ②
		PCB	PCB
環告13号	-	0.064	0.012
環告46号	-	0.025	0.0008
スラグ等の化学試験法(成型体の再生材)	-	-	-
振とう容器と溶媒量 (溶媒/容器容積比)	溶媒/容器容積比83% 50g/500mL(600mL容器)	0.043	0.012
	溶媒/容器容積比50% 50g/500mL(1L容器)	0.064	0.012
振とう時間	6時間	-	-
	24時間	-	-
ろ紙の種類	ガラスファイバーろ紙孔径1 μ m*	0.071	0.014
	メンブランフィルター孔径0.45 μ m*	-	-
	ガラスファイバーろ紙孔径1 μ m	0.071	0.014
	メンブランフィルター孔径0.45 μ m	0.011	0.0009
遠心分離(3000rpm)	上澄み分析	0.14	0.025
	ろ過作業有り	0.088	0.0091

単位:mg/L

表 3-5 溶出操作についての検討分析結果（その 2）

ガラス試料の種類		試料粒径	溶媒	溶出方法	ろ紙	Pb mg/L	pH
ガラスカレット	洗浄済み	0.5-5mm	純水	振とう	MF0.45	0.19	7.3
					GFF1.0	1.9	7.5
	未洗浄	0.5-5mm	純水	振とう	MF0.45	0.26	8.9
					GFF1.0	2.7	9.2
	洗浄済み	50-60mm	純水	振とう	MF0.45	0.20	8.4
					GFF1.0	1.6	8.7
未洗浄	50-60mm	純水	振とう	MF0.45	0.18	9.1	
				GFF1.0	3.3	9.2	
カレットモルタル粉砕物	未洗浄	0.5-5mm	純水	振とう	MF0.45	7.4	12.5
					GFF1.0	7.5	12.5
ガラスカレット	洗浄済み	0.5-5mm	pH12	振とう	MF0.45	22.7	11.9
					GFF1.0	24.1	12.0
	未洗浄	0.5-5mm	pH12	振とう	MF0.45	20.0	11.9
					GFF1.0	22.5	11.9

MF0.45:0.45 μmメンブランフィルター
GFF1.0:1 μmグラスファイバーフィルター

(3) 溶出操作についての検討分析結果（揮発性有機化合物）

揮発性有機化合物については、トリクロロエチレンを添加した模擬汚染試料を対象に以下の試験を実施した。

試験内容および分析結果を表 3-6 に示す。

表 3-6 溶出操作についての検討分析結果（揮発性有機化合物）

検討項目	条件	模擬汚泥 (土壌:砂質)A	模擬汚泥 (土壌:シルト)B	
		トリクロロエチレン	トリクロロエチレン	
環告13号	1回目	0.38	0.16	
	2回目	0.31	0.17	
	3回目	0.24	(0.88)	
	4回目	0.51	0.19	
	5回目	0.45	0.33	
	平均	0.38	0.21(0.35)	
	CV(%)	28.4	37.3(88.5)	
環告46号	1回目	0.28	0.12	
	2回目	0.41	0.11	
	3回目	0.27	0.094	
	4回目	0.29	0.14	
	5回目	0.33	(0.41)	
	平均	0.32	0.17(0.12)	
	CV(%)	18.1	16.6(75.8)	
ろ過無し	1回目	0.33	0.24	
	2回目	0.42	0.31	
	3回目	0.51	0.33	
	4回目	0.46	0.25	
	5回目	0.39	0.19	
	平均	0.42	0.26	
	CV(%)	16.2	21.4	
溶出試験方法の検討項目		-	-	
ろ過の有無とろ紙の種類	ろ過有り	ガラスファイバーろ紙孔径1 μm	0.38	0.21(0.35)
		メンブランフィルター孔径0.45 μm	0.34	0.12(0.17)
	ろ過無し	上澄み分析	0.42	0.26

単位:mg/L

(4) ICP 質量分析法による溶出液中の砒素及びセレンの分析結果

砒素、セレンについて、現行の環告 13 号に規定されている水素化物発生原子吸光法と ICP 質量分析法の測定値を比較した。

溶出濃度の高い試料を除いては、入手した廃棄物の溶出液に基準値付近の濃度となるように標準品を添加し分析を実施した。

砒素の分析結果を表 3-7、セレンの分析結果を表 3-8 に示す。

表 3-7 水素化物発生原子吸光法と ICP 質量分析法の比較 (砒素)

項目 分析方法等	As				
	標準添加前 溶液濃度 (mg/L)	標準添加後 溶液想定濃度 (mg/L)	A	B	B/A
			水素化物発生 原子吸光法 (mg/L)	ICP-MS法 (mg/L)	
対象試料					-
汚泥①	<0.001	0.300	0.288	0.291	101.0%
汚泥②	<0.001	0.300	0.280	0.275	98.2%
汚泥③	0.002	0.302	0.275	0.256	93.1%
下水汚泥①	0.050	0.350	0.278	0.294	105.8%
燃え殻①	<0.001	0.300	0.303	0.301	99.3%
燃え殻②	<0.001	0.300	0.287	0.292	101.7%
燃え殻③	0.034	0.334	0.306	0.320	104.6%
燃え殻④	<0.001	0.300	0.287	0.302	105.2%
処理灰①	<0.001	0.300	0.297	0.288	97.0%
ばいじん①	0.003	0.303	0.310	0.302	97.4%
ばいじん②	0.018	0.318	0.305	0.312	102.3%
ばいじん③	2.52	2.52	2.38	2.60	109.2%
ばいじん④	4.88	4.88	4.44	4.51	101.6%
ばいじん⑤	0.002	0.302	0.279	0.311	111.5%
鉱さい①	<0.001	0.300	0.289	0.302	104.5%
鉱さい②	<0.001	0.300	0.275	0.311	113.1%
熔融スラグ①	<0.001	0.300	0.302	0.302	100.0%
熔融スラグ②	<0.001	0.300	0.300	0.303	101.0%
				平均	102.6%

表 3-8 水素化物発生原子吸光法と ICP 質量分析法の比較 (セレン)

項目 分析手法等	Se				
	標準添加前	標準添加後	C	D	D/C
	溶液濃度	溶液想定濃度	水素化物発生 原子吸光法	ICP-MS法	
対象試料	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	-
汚泥①	<0.001	0.300	0.274	0.289	105.5%
汚泥②	<0.001	0.300	0.268	0.295	110.1%
汚泥③	<0.001	0.300	0.278	0.281	101.1%
下水汚泥①	<0.001	0.300	0.268	0.288	107.5%
燃え殻①	<0.001	0.300	0.298	0.302	101.3%
燃え殻②	<0.001	0.300	0.288	0.306	106.3%
燃え殻③	<0.001	0.300	0.295	0.277	93.9%
燃え殻④	<0.001	0.300	0.294	0.301	102.4%
処理灰①	<0.001	0.300	0.301	0.293	97.3%
ばいじん①	<0.001	0.300	0.299	0.301	100.7%
ばいじん②	0.002	0.302	0.288	0.306	106.3%
ばいじん③	0.005	0.305	0.263	0.311	118.3%
ばいじん④	0.002	0.302	0.233	0.296	127.0%
ばいじん⑤	0.016	0.316	0.277	0.334	120.6%
鉱さい①	<0.001	0.300	0.291	0.300	103.1%
鉱さい②	<0.001	0.300	0.277	0.311	112.3%
溶融スラグ①	<0.001	0.300	0.302	0.301	99.7%
溶融スラグ②	0.001	0.301	0.300	0.305	101.7%
				平均	106.4%

3. 検討課題に対する分析結果のまとめ

(1) 振とう容器と溶媒量 (溶媒/容器容積比)

- ①振とう時の溶媒/容積比 30%と 60%では溶出量に大きな差異は見られなかった。溶媒容積比 86% (PCBについては 83%) では全体に低値となり、廃棄物と溶媒の十分な混合が行われていないと考えられた。
- ②総水銀については、下水汚泥①では溶媒/容積比 30%の方が溶出濃度が低く、ばいじん⑤では溶出濃度が高い値となった。

(2) 振とう時間

- ①鉱さい、燃え殻、溶融スラグ、下水汚泥、ばいじんの六価クロム、鉛、総水銀については 6 時間溶出と比較して 24 時間溶出の溶出量が低くなる傾向がみられた。
- ②燃え殻、下水汚泥、ばいじんの砒素、セレンについては、ほぼ 6 時間と 24 時間は同じ値か、若干、24 時間が高めの濃度であった。

(3) ろ紙の種類及び孔径

- ①”1 μm ガラスファイバーろ紙>0.45 μm メンブランフィルター”の傾向が見られたのは、下水汚泥の砒素、総水銀、ばいじんの鉛、セレン及び土壌の PCB、ブラウン管ガラスカレット (水溶媒) であった。ろ紙を通過した微粒子の影響で差異がでたものと推測された。
- ②六価クロムについてはどちらの種類ろ紙を用いてもほぼ同じ値であった。六価クロム

は溶解性部分を測定するため影響はないと考えられる。

- ③ブラウン管ガラスの鉛については、アルカリ溶媒の場合はどちらのろ紙を用いてもほぼ同じ値であった。これはガラスが溶解し、微粒子の影響を受けなかったためと考えられた。

(4) 遠心分離後のろ過操作

遠心分離後にろ過操作を行わない(上澄み分析)場合、ろ過操作を行った場合に比べて溶出濃度が高くなったのは、土壤のPCB、下水汚泥の総水銀、ばいじんの鉛、総水銀であった。これらは遠心分離操作後、液中に微粒子が浮遊していることが原因と考えられた。

(5) 揮発性有機化合物のろ過操作

①揮発性有機化合物については、他の項目と比較して、溶出濃度の変動が大きかったが、ろ過操作がない場合は溶出濃度の変動幅が小さくなる傾向が見られた。

②模擬汚染物(汚泥に標準物質添加)について、ろ過操作を行わなかった場合、ろ過操作を行った場合の溶出濃度より1~2割程度高い値を示す傾向が見られた。

(6) 揮発性有機化合物の土壤溶出試験における検討結果

アンケート調査の結果、揮発性有機化合物の溶出操作において、ろ過操作を行わない機関がかなりあった。汚染土壤を用いた検討結果の報告例⁷⁾によれば、ろ過操作によって2割程度低い値となることが示されているが、簡易・迅速でもあることからろ過操作を行わない方法が推奨されている。

汚染土壤を用いた分析検討の結果((株)環境管理センター提供)についても、同様の結果が報告されている。遠心分離操作及びろ過操作を検討している結果を以下に紹介する。

【実験方法】

試料は土壤汚染サイトで採取したVOC汚染土壤30検体。

土壤溶出試験(環境庁告示第46号)に準じて溶出操作を行い、得られた混合液を22℃常圧で30分程度静置した。その後、A~Dの4通りの方法で検液を調製した。調製した検液は適宜希釈し、パーミアンドトラップーガスクロマトグラフ質量分析法により測定を行った。遠心分離操作は、溶出液をバイアル瓶に密閉し1500rpmで10分間行った。

A: 環告46号の検液作成時にろ過操作を行わない(以下ろ過無し(A))

B: 環告46号の検液作成時にろ過操作を実施する(以下公定法(B))

C: 遠心分離後ろ過操作を行わない(以下遠心ろ過無し(C))

E: 遠心分離後ろ過操作を実施する(以下遠心ろ過有り(D))

【実験結果】

表3-9にA~Eの操作に対する分析値及びろ過操作に要した時間を示す。結果から、ろ過操作によって、対象の揮発性有機化合物の測定値が低くなる傾向が確認された。

表 3-9 ろ過操作および遠心分離操作の VOC 濃度への影響

Sample No.	物質名	ろ過なし (A)	ろ過あり(公定法)		遠心分離				ろ過作業時間(B)(min)	遠心分離後ろ過作業時間(D)(min)
			(B)	(%)	ろ過なし(C)	(%)	ろ過あり(D)	(%)		
1	TCE	0.00455	0.00372	81.8					21	
2	TCE	0.00394	0.00278	70.6					3	
3	TCE	0.124	0.0823	66.4	0.129	104.0	0.0928	74.8	12	6
4	TCE	0.0763	0.0606	79.4	0.0755	99.0	0.0608	79.7	2	2
	Cis-1,2-DCE	0.0468	0.0395	84.4	0.0466	99.6	0.0399	85.3		
5	TCE	0.00753	0.00735	97.6	0.00827	109.8	0.00726	96.4	2	1
6	TCE	0.0381	0.0349	91.6	0.0388	101.8	0.0312	81.9	1	1
7	TCE	0.00413	0.00372	90.1	0.00428	103.6	0.00405	98.1	4	1
8	TCE	0.00837	0.00536	64.0	0.00841	100.5	0.00671	80.2	6	2
9	TCE	0.00346	0.00284	82.1	0.0034	98.3	0.00317	91.6	1	1
10	BZ	0.0017	0.00112	65.9	0.00205	120.6	0.00124	72.9	5	5
11	TCE	0.00593	0.00448	75.5					12	
12	TCE	0.00741	0.00495	66.8					6	
13	TCE	0.337	0.277	82.2	0.333	98.8	0.258	76.6	1	0.5
14	TCE	0.191	0.124	64.9	0.15	78.5	0.174	91.1	1	1
15	TCE	0.237	0.168	70.9	0.238	100.4	0.192	81.0	2	1
16	TCE	0.268	0.169	63.1	0.259	96.6	0.215	80.2	1	1
	Cis-1,2-DCE	0.0387	0.0306	79.1	0.0379	97.9	0.0332	85.8		
17	TCE	0.00202	0.00231	114.4	0.00202	100.0	0.00253	125.2	0.5	0.5
18	TCE	0.0719	0.0549	76.4	0.065	90.4	0.0561	78.0	1	1
	Cis-1,2-DCE	0.0176	0.0148	84.1	0.0165	93.8	0.0151	85.8		
19	TCE	0.0174	0.0157	90.2	0.0159	91.4	0.0145	83.3	1	2
20	TCE	0.00929	0.00795	85.6	0.00901	97.0	0.00794	85.5	4	1
21	TCE	0.00933	0.00835	89.5	0.00982	105.3	0.0087	93.2	1.5	1
22	TCE	0.00978	0.00896	91.6	0.0104	106.3	0.00894	91.4	1	1
23	TCE	0.307	0.211	68.7	0.306	99.7	0.223	72.6	4	3
24	TCE	0.0121	0.0101	83.5	0.0116	95.9	0.010	82.6	1	1
25	TCE	0.0272	0.0228	83.8	0.0262	96.3	0.0238	87.5	0.5	1
26	TCE	0.00795	0.00683	85.9	0.00807	101.5	0.00699	87.9	0.5	0.5
27	TCE	0.00409	0.00387	94.6	0.00462	113.0	0.00387	94.6	0.5	0.5
28	TCE	(0.0458)	0.035	76.0	(0.0425)	93.0	0.0292	64.0	1	1
29	TCE	0.00323	0.00312	96.6	0.00276	85.4	0.0027	83.6	1	1
30	TCE	0.040	0.0341	85.3	(0.0419)	105.0	0.034	85.0	1	1
	Cis-1,2-DCE	0.0356	0.0316	88.8	0.0373	104.8	0.0321	90.2		

(7) ICP 質量分析の適用

ヒ素及びセレンについて、水素化物原子吸光法と ICP-MS 法を検討した結果、測定値に大きな差はみられなかったが、一部試料で ICP-MS 法が高い傾向がみられた。

第4章 産業廃棄物の検定方法に関するアンケート調査結果

1. 産業廃棄物の検定方法に関するアンケート内容

各種検定方法により産業廃棄物の試験を行っている地方環境研究所及び民間分析機関に対して、検定方法をどのように理解し、どのように実施しているか、どの操作過程でばらつきがあると考えているか、また環告13号に関する意見等について調査した。

実施時期は、平成21年12月～平成22年1月末である。地方環境研究所（地研と略す）は、全国環境研究所協議会（全環研と略す）を通じて、民間分析機関（民間と略す）は日本環境分析測定協会（日環協と略す）を通じてアンケートを配布した。

配布機関数は表4-1に示すとおり、地研66機関、民間531機関で、回答数は地研52機関、民間96機関であり、全体として回答率は25%であった。地研及び民間でも廃棄物の分析を行っていない機関があり、回答が得られなかった機関の中には、廃棄物分析を行っていない機関もあるものと思われる。

送付したアンケート調査表は巻末資料に示す。

表4-1 アンケート回答数、回答率

		民間 (日本環境測定分析協会員)	地研 (全国環境研協議会員)	計
(1) アンケート配布部数		531	66	597
(2) 回答数	分析をしていると回答した団体	95	41	136
	分析をしていないと回答した団体	1	11	12
	計	96	52	148
(3) 回答率		18%	79%	25%

2. 産業廃棄物の検定方法に関するアンケート調査結果

アンケート調査結果の概要を表 4-2 に示す。

アンケートの結果から次のような点が指摘できる。

- ① 検定方法の不十分な記述によって自由裁量となる操作手順があり、溶出溶媒、振とう溶出後の固液分離方法等で、機関により異なる操作が見受けられる。またろ紙の種類については、1 μ m を使用していない機関があった。
- ② 分析対象として、廃棄物試料と土壌や再生材・再生製品の区別をしている機関とそうでない機関がある。
- ③ 揮発性有機物質については、ろ過操作を行わずに混合液をそのまま分析試料としている機関が 1/2 あった。理由はろ過操作によって揮発するためとの回答であった。
- ④ 環告 13 号の操作のうち、溶出濃度の変動が大きくなると考えられている操作は、試料調整及び固液分離操作であった。
- ⑤ 環告 13 号による分析値の精度は 20%程度と考えている機関が多いが、一方で 100%を超えると回答している機関があった。この程度のばらつきを経験した可能性がある。
- ⑥ 廃棄物の分析のうち困難と感じていることとして、粉碎困難な試料があること、溶出液の着色により分析が難しいこと等の回答が多かった。

表 4-2 産業廃棄物の検定方法に係るアンケート結果のまとめ

項目	集計結果	課題、対応策等
回答機関数	全体 148/597 (25%) 地方研究機関 41/52(79%)、民間分析機関 96/531(18%)	
1-3 廃棄物の試験担当者数	全体として 10 名以下 1 名以下の併任の機関も多い	
2-1 対象試料	本来産業廃棄物（安定 5 品目以外）を対象としているが、実際には一般廃棄物、安定型廃棄物、及び再生材の分析にも用いられている。	
2-2 分析の目的	本来、排出源又は最終処分の段階での有害性判定を目的とした試験であるが、再生材の安全性確認にも適用されている。	再生材の安全性確認の試験法が必要とされている。
2-4 行政検査の実施機関	地研 35/(41)、民間 38/(95)機関で行われており、廃棄物の分析においても民間委託がかなりある。	行政検査の民間委託では、各自治体で精度管理の必要性有り
3.分析項目	規制対象物質以外に、金属・非金属元素、陰イオン、ジオキサン、PAH、COD、フェノール類、ヘキサン抽出物質等が分析されている。 民間、地研を問わず約 90%が規制以外の物質を分析 pH は 90/(136)機関(66%)で分析されている。	pH の分析を義務づけても支障はない？

4.使用容器と容積比	<p>容器容積は、ガラス、ポリ容器共に 1L または 2L。</p> <p>容積比は、中央値 50%であるが、75%と空隙率の少ない機関も相当数ある。</p> <p>VOC の容器は、三角フラスコ 500mL が 2/3 を占めるが、その他様々な形状が用いられている。</p>	<p>振とう溶出において、試料と溶媒の混合が十分に行われるよう記述が必要</p> <p>告示では容積比を規定する必要あり。</p>
5.溶出溶媒	<p>陸上埋立ではイオン交換水をそのまま用いる場合が 1/2 ある。</p> <p>海面埋立では pH 調整水が 70%を占める。</p>	<p>陸上埋立はイオン交換水又は純水の pH が範囲内であることを確認すればよしとする。</p>
6.溶出操作振とう方向	<p>横置き水平振とうと、縦置き垂直振とうが 40%ずつを占める。</p>	
7.振とう前の放置時間	<p>30 分以内の機関が 60%、タイマーを用いて夜振とうするケースもかなりある。</p>	<p>規定すべきかどうか、検討要</p> <p>(実試料での検定未実施、規定は難しいのではないかと(事務局))</p>
9.振とう後固液分離までの放置時間	<p>1 時間以内が約 1/2</p> <p>一定していない機関も 1/4 あり、振とう前の時間に比べて、放置時間の幅が広い。</p>	<p>マニュアル等での記述</p>
10.振とう時間 (6 時間)	<p>適当と考えている機関が 70%。統一されていればよい、との考えが多い。</p> <p>実務上、1 日の分析時間を考えて、より短くした方がよいと考えている機関が 28%ある。</p> <p>平衡に達するまでの長期間が必要と考えている機関が 1 あった</p> <p>振とう前後の時間について告示で記述すべき 43%、必要なし 57%、</p>	<p>アンケート結果は、実務的な観点での意見である。平衡状態を想定した試験法でない限り、一定の時間設定が必要 (変更しない)</p>
11.固液分離法	<p>方式は吸引ろ過が 60%、遠心分離後吸引ろ過が 51%と多い (複数回答)。</p> <p>遠心分離における回転数は規定の 3000rpm が最も多いが、6000rpm という機関もあった。</p> <p>ろ紙は規定のガラス繊維ろ紙 87%以外に、メンブランフィルター14%、ろ紙 5C 7%が使用されていた。</p> <p>ろ紙孔径は規定の 1μm 以外に、0.8~0.11μm を使用している機関があった。土壤環境基準と</p>	<p>規定通りのろ過操作が行われていないため、固液分離法は明確に記載すべき。</p> <p>(ろ紙の種類と孔径についての影響は資料 3 参照)</p> <p>ろ紙孔径については、検討要 (参考資</p>

	<p>混同されているのか、メンブランフィルター 0.45μm のろ紙と回答されている機関が相当数あった。</p> <p>ろ紙の大きさは、47mmϕ、90mmϕ が多く用いられている。</p> <p>ろ液が濁っている場合、そのまま分析する機関が 48+9% (+遠心分離) であるが、再ろ過等、微粒子分を除く操作を加えている機関が 33% ある。</p>	<p>料 1, 2 参照)</p> <p>分析機関に十分理解されるような記述、マニュアル説明</p>
	<p>VOC の固液分離法は規定の注射等による方法 49%、ろ過を行わず分析が 56% と拮抗。</p> <p>ろ過操作による分析対象物質の損失が懸念されている。</p>	<p>VOC の固液分離を行う必要があるかどうか検討要</p> <p>ろ過の有無による分析値の比較は資料 3 参照</p>
12. 試料調整	<p>鉱さいと (固化) 処理物の粉碎後粒径について、規定の 0.5~5mm としているのが 50%、5mm 以下が 42%、有姿が 8%</p> <p>(意見) 粉碎が困難な試料の粉碎法についての質問が多くあった。0.5mm 以下をカットすることの疑義もある。最終処分場の現場を考えるとできるだけ有姿がよい。等</p>	<p>規定どおりに行われてため、基本的考え方の説明が必要</p> <p>(試料粒径は変更なし、0.5mm 以下をカット)</p> <p>粉碎が困難な場合の対応策説明が必要</p> <p>マニュアル記載等</p>
13. 精度管理	<p>精度管理に参加したことのある機関は 67%</p> <p>環境省環境測定分析統一精度管理、協会、学会、県、自社内精度管理等、溶出試験結果のばらつきについて、全体として、20%程度以下と回答した機関が 40~50% であったが、50%~100%以上との回答機関も 10%以上あった。</p> <p>廃棄物の種類について、全体としては種類ごとの違いはないようであるが、汚泥、燃え殻、一般廃棄物焼却灰で大きい (50%以上) ばらつきがあるとの回答数が他の種類より多い傾向にあった。</p> <p>経験した、ばらつきの原因として回答数が多かったのは、①排出段階での不均一性 (61%)、②試料の粒度 (45%)、③固液分離法の違い (43%)、④試料のサンプリング (42%)、⑤分析操作における妨害 (23%) であった。</p>	<p>環告 13 号に関係して、試験精度の悪くなる原因は、試料粒度と固液分離方法であり、検討要。</p> <p>規定粒度の合理性の説明、精度向上を考慮した固液分離法の適用</p>

<p>14.環告 13 号で 困難と感じる 事項</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・粉砕困難な試料 ・ろ過困難な試料（特に汚泥） ・固液分離法の記載があいまいで、データのばらつき原因となる ・VOC のろ過操作は揮発のおそれ ・ろ液が着色→六価クロムの分析ができない ・チウラムの分析 	
<p>15.環告 13 号へ の改善点</p>	<p>アンケート結果本文参照</p>	

第5章 産業廃棄物の検定方法の改定に向けた課題整理と残された課題

1. 検定方法の改定に向けた課題整理

2章において、環告13号に関する制定後の検討(昭和58年)を整理した。それによれば、実試料の分析結果をふまえて、推奨される詳細な操作方法が報告されている。

以下再掲する。

- (1) 容器の容量については、影響が認められるので、統一することが望ましい
- (2) 容器の容量と混合液量との比は、0.5付近とするのが妥当。
- (3) 容器の形状は統一の必要なし
- (4) 容器の材質については、硬質ガラス製、ポリエチレン製のいずれでもよい。但し、フッ化物の検定にはポリエチレン製、有機物の検定にはガラス製を用い、内面が著しく損傷したものは用いない。
- (5) 混合液調整から振とうを経て検液の作成に至る操作は、実試料分析の結果、
 - ① 混合液調整後、30分以内に振とうを開始する。
 - ② 振とう終了後、速やかに孔径 $1\mu\text{m}$ のグラスファイバーフィルターペーパー(GFP)を用いて吸引ろ過する。ろ過が著しく困難な場合は毎分3000回転で20分遠心分離した後、上澄液を孔径 $1\mu\text{m}$ のGFPを用いて吸引ろ過する。
また、ろ過については、ろ過開始時から採取するものとし、ろ過速度が極端に落ちた場合はGFPを交換して差し支えない。
- (6) 振とう時間は短縮の方向で検討したが、成案を得るに至らなかった。
- (7) 振とう方向は振とう条件(振とう幅、振とう回数)が同じであれば、いずれでも差し支えない。

以上の結果は、「産業廃棄物分析マニュアル」(環境省監修、平成8年発行)にも掲載されており、公表されているとはいえ、公式な通知は出されていない。この結果も考慮しつつ、2章で検定方法の課題(表2-12、表2-13)として挙げた項目について、検討委員会での専門家意見、3章の廃棄物実試料の分析結果、及び4章のアンケート結果をふまえて、改定の方角を整理し、表5-1に示した。

改正の方角性について、以下、検定方法の結果に影響を与える因子について項目ごとにまとめて述べる。

(1) 試料粒径

廃棄物と土壌は媒体が異なり、環境影響の評価も異なる。土壌は礫・異物を除く意味で 2mm 以下とされている。産業廃棄物の検定方法は、最終処分場に搬入する廃棄物が一定濃度以上に有害物を溶出しないことを担保するための試験法であるため、基本を有姿とし、塊状廃棄物(鉱さい、固化処理物)については、風化を想定した粒度とすることとする。

これは環告13号の試料調整を変更しないことを意味するが、現状で土壌溶出基準の試験方法や再生材・再生製品との違いを明確にする必要があるために再確認する。塊状廃棄物の風化については、 5mm 程度以下の粒子になる可能性があること、ただし 0.5mm 以下の

細かい粒子にまではならないことを想定して、0.5～5mm の粒径とすることと考えることが妥当と考えられる。

(2) 溶出溶媒

アンケート調査によれば、陸上埋立ではイオン交換水又は純水をそのまま (pH を確認している場合もある) 用いている機関が多い。専門家意見及びアンケート意見として、廃棄物から溶解する成分によって溶出液 pH が決まるので、溶媒の pH 設定は意味がないとの指摘もある。海面埋立についても検討が必要との指摘もある。

海外の溶出試験方法では純水をそのまま用いていることが多い。

総合的にみて、溶出溶媒の pH 設定は溶出濃度への影響が小さいと考えられるため、本業務においては、純水 (又はイオン交換水) でよいとする案を提出するものである。

(3) 溶出時間

検定方法の過去の検討 (昭和 58 年) においては、6 時間より短い時間を検討しているが、妥当性が見いだせなかったとしている。海外の溶出試験では 18 時間、24 時間が採用され、日本よりも長時間である。これは最終処分場からの溶出量を、平衡状態のものとして考えているためと考えられる。今回の実試料分析による結果では、六価クロムや鉛等については、6 時間に比べ、24 時間と溶出時間が長くなると濃度低下が生じており、ヒ素やセレンは若干濃度が高くなる傾向にあった。平衡状態を再現するため、という基本的な考えに立つならば溶出時間を長くすることの妥当性はあるが、6 時間がよいか、24 時間がよいか、の議論については、いずれの考え方も容認できる。そのため、本業務の提案においては、溶出時間は変更しないこととした。

(4) 廃棄物の混合液作成から溶出操作までの時間及びろ過操作までの時間

(3) の溶出時間と同様に、項目によって廃棄物と溶出溶媒の接触時間全体 (混合液作成からろ過操作まで) が溶出濃度に影響を及ぼすことは起こりうると考えられる。昭和 58 年の検討委員会報告でも、混合液から 30 分以内に振とう開始、振とう後は速やかにろ過操作を行うことが推奨されている。一方で、アンケート結果によれば、多量の廃棄物の溶出試験を行うのに、実務的理由 (夜に振とう、勤務時間にろ過操作を開始) で溶出操作前後の時間を長くしている機関がある。今回の実試料分析において、この項目についての検討を行っていないが、考え方として時間を規定することまでしないが、速やかに実施する規程が必要と考える。

(5) ろ過操作

検定方法の制定時に、ろ過操作についての考え方として、次のようであったとされる。

「当時の定量ろ紙のなかで最もろ紙孔径が小さいものとして、5C ろ紙を採用」、「ただし、当時は遠心分離が主流となり、ろ紙はほとんど使われなかった」が、「その後、ろ紙は、遠心分離と同程度の粒径を除くものとして孔径 $1 \mu\text{m}$ GFP が採用された」。また「メンブランフィルターについての考察は行われたが、同じ孔径であったとしても、メンブランフィルターは孔の開いている面積が小さいため目詰まりが生じやすいと考えられるため、却下された。」「遠心分離については、当時、3000 rpm 以上の遠心分離を行える装置が各分析機関に普及していなかったため、3000 rpm とした。」

制定時は、遠心分離を優先的に考えおり、実務上ろ過操作に時間がかかるため、メンブランフィルターを不採用とし、遠心分離と同じ固液分離の孔径 $1\mu\text{m}$ ガラス繊維ろ紙が採用されたことがわかる。

昭和 58 年の検討委員会での報告によると、「孔径 $1\mu\text{m}$ のグラスファイバーフィルターペーパー(GFP)を用いて吸引ろ過する。ろ過が著しく困難な場合は毎分 3000 回転で 20 分遠心分離した後、上澄液を孔径 $1\mu\text{m}$ の GFP を用いて吸引ろ過する。」ことを推奨する操作としている。

アンケート調査結果によれば、ろ紙材質及びろ紙孔径で $1\mu\text{m}$ のグラスファイバーろ紙を用いていない機関があった。また「ろ過困難の判断ができない、あるいはろ過しにくい混合液でろ紙の交換枚数は濃度に影響するが、分析者の自由判断にゆだねられている」という意見がかなりあった。

汚泥等、細かい粒子を多く含む廃棄物では固液分離操作において、ろ液中に存在する粒子の多さによって溶出濃度が異なってくることは容易に理解できる。このような場合では、制定当時の考え方、すなわち遠心分離を基本とすることが重要と考えられる。ろ過操作における自由裁量に比べて、遠心分離操作を加えることによって、機関間の溶出濃度の変動は押さえられることが期待できる（ろ液中の微粒子量の変動がろ過主体よりも低減される）。但し、遠心分離のみでは微粒子の浮遊が問題となることから、遠心分離後にろ過操作を行う方法を提案する。

結果として、環告 13 号の試験精度は、これにより向上することが期待できる。

(6) ろ紙の材質・孔径

制定当時のろ過操作に関する考え方で、ろ紙材質については「メンブランフィルターは目詰まりしやすい」ことから不採用となり、ガラス繊維ろ紙が採用になったとされている。環告 13 号の試験精度の観点からすれば、ガラス繊維ろ紙よりメンブランフィルターを使用の方が、ろ液中の微粒子量の変動は小さいと考えられる。従って、ろ紙材質としてはメンブランフィルターが推奨される。

ろ紙孔径について、 $1\mu\text{m}$ と $0.45\mu\text{m}$ が議論された。国内では土壌溶出試験で、また海外では廃棄物の溶出試験に $0.45\mu\text{m}$ ろ紙が用いられている。溶出毒性の考え方として、廃棄物の環境影響をどうとらえるか、検討委員会で議論した。その中で、魚類の鰓を経由した影響について検討することとなり、巻末資料 2 に掲載した及び魚類のエラに関する情報 (pp.86-92) を入手し検討した。

収集情報によれば、魚類は摂食するエサの大きさによって、鰓の形状が異なっていること、エサを漉しとる器官としての鰓（鰓耙）では、最も小さい植物プランクトン ($5\mu\text{m}$ 程度) をろ過する能力があればよいこと、水中のエサを漉しとったあとは鰓弁で酸素を吸収するが、酸素と二酸化炭素のガス交換が主体で、水中の有害物質が鰓弁から吸収される量は極めて少ないことが分かった。

魚類のエラに関する別の論文 (D. W. Matens and J. A. Servizi: Suspended Sediment Particles Inside Gills and Spleens of Juvenile Pacific Salmon (*Oncorhynchus* spp), Cana. J. Aquat. Sci., Vol. 50, 586-590(1993); 概要は p. 85) によれば、鰓弁の細胞に $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子が取り込まれることが報告されている。

これまでに収集した情報によれば、環告 13 号の試験で用いる $1\mu\text{m}$ の孔径に関して、魚類への影響との関連について希薄である可能性が高いが、更に専門家のヒアリングを通じ

て、影響の有無を確認する必要がある。

ろ紙孔径については、1 μ m を使用する妥当性は見いだせていないため、現状では変更することについては、ペンディングとした。

(7) 揮発性有機物質に対するろ過操作

アンケート調査結果から、回答数の約半数の機関が揮発性有機物質のろ過操作を行っていないことが分かった。これは、揮発性有機物質の土壌溶出試験に関して、ろ過操作の有無による分析値の比較を報告した論文（文献7（星純也ら、土壌中VOCの簡易迅速測定手法の評価、東京都環境科学研究所年報2007、55-62（2007））及び文献8（佐々木裕子、東京都における土壌中の重金属やVOC等の簡易迅速分析技術の選定と活用、水環境学会誌、31（8）、415-418（2008））による内容を、分析機関が承知し、廃棄物にも適用しているものと考えられた。ろ過を行わないことが、迅速であり、かつ揮発による損失を防ぐという2つのメリットがあるために採用されており、本業務における実試料による分析結果でも同様に、ろ過を行った方が低値を示す傾向が確認された。

ろ過操作なしを規定することについては、現状ではデメリットを確認していないが、更に専門家意見を聴取することにより、変更について検討する必要性がある。

(8) ICP 質量分析の採用

廃棄物の実試料分析において、ヒ素及びセレンについて、水素化物原子吸光法とICP質量分析法を比較したところ測定値に大きな差はみられなかった。一部試料でICP質量分析法が高い傾向がみられたが、逆に水素化物法におけるヒ素の予備還元が不十分であった可能性も考えられた。ICP質量分析法によるヒ素の分析は、塩素の共存により測定質量数の妨害があり、装置によっては十分な補正ができていないかどうかの確認をした上で採用するかを検討する必要がある、追加実験が必要と考えられた。

(9) その他

溶出液のpHの測定は、環告13号に規定はないが、データの評価に情報を与える項目であり、アンケート調査結果からも2/3の機関で測定されていることが分かった。そのため、pHの測定を推奨する記載を提案する。

2. 今後の課題

今年度の検討は、環告13号の主要な課題について検討し、改定にむけた方向性は示すことができたが、いくつかの課題を残している。

(1) 検液作成の操作

- ① 試料粒径については、廃棄物試料に関する基本的考え方は整理した。塊状廃棄物についての試料調整（粉砕・粒度調整）は、風化を想定したときの崩壊程度に関する情報収集、及び0.5mm、5mm等の粒度が溶出濃度に及ぼす影響について、実験的検討等が必要と考えられる。
- ② ろ過等の固液分離操作では、遠心分離操作を含めた操作方法を提案するにあたり、遠心分離後、ろ過操作を実施した場合の試験データの精度についての実験的検討が必要

である。

- ③ ろ紙孔径は重要なポイントであるが、現在の $1\mu\text{m}$ と $0.45\mu\text{m}$ の選択の妥当性について更なる議論と情報収集が必要である。
- ④ ICP 質量分析の適用については、共存物質の影響についての実験的検討が必要である。また分析装置のメーカーごとに、塩素の妨害除去方法についての装置設備に限定的要因があるかどうかを確認する。また海洋投入処分に係る廃棄物の Be の分析法として、ICP 質量分析が適用できるかどうかの確認も今後の課題である。
- ⑤ 海洋投入に係る廃棄物の有機塩素化合物の分析で、現在水銀を使用する分析法であるが、これを改定する場合に、イオンクロマト法が第一候補となる。有機塩素化合物を溶媒中で脱塩素化し、水溶液にして測定するにあたり、共存物質の影響があり得るため、実験的検討により、イオンクロマト法を適用してよいかどうか確認する必要がある。
- ⑥ 検定方法の試験に関する精度について、複数機関による共同分析によって、機関間の精度管理を行い、環告 13 号改定に向けた判断をする必要がある。また提案する方法が現在の方法に比べて精度がよいことを確認することが必要である。
- ⑦ アンケート調査によれば、告示法の操作手順が詳細規定されていないため、自由裁量で異なる操作が行われている実態がある。また粉碎困難な試料の取り扱いや着色した試験液の分析をどうおこなうか等疑問や情報提供の希望もある。廃棄物の検定方法について解説書が必要である。

表 5-1 産業廃棄物の検定方法等の検討内容について

項目	課題	改定に向けた事務局案	実試料分析・アンケート結果
1 試料粒径	土壌との違い (残土、安定型廃棄物等と異なる)	現状の告示そのまま ただし、考え方を明確にする。→ 基本的に有姿、鉱さい及び処理物等の塊状廃棄物は粉碎後、0.5~5mm。 (塊状廃棄物の風化の程度が0.5mm以下までならならい、また分析精度は5mm以下とするより向上)	【実試料分析】 - 【アンケート】 5mm以下とする意見もある。0.5mm以下をカットすることと疑義を持つ機関もあり、説明が必要(マニュアル等)
2 検液の作成			
(1) 溶出溶媒	pHの設定が必要か	純水とする (海面埋立も同様とするかどうか検討要)	【アンケート】 陸上埋立ではイオン交換水又は純水をそのまま用いている機関が多い。廃棄物から溶解する成分によって溶出液pHが決まるので、溶媒のpH設定は意味がないという意見もある。逆に溶出液pHを決めるべきとの意見もある。
(2) 溶出時間	6時間のままでよいか	現状の告示そのまま	【実試料分析】 24時間の方が6時間より溶出濃度が低くなる項目(Cr6+、Pb、Hg)がある一方、24時間で溶出量は若干多くなる項目もあるが、ほぼ等しい。 【アンケート】 1日の作業スケジュール等、実務的な観点から6時間以下の短時間とする要望がかなりある。
(3) ろ過操作	<ul style="list-style-type: none"> ・ガラスファイバークラスフィルターの通過がある。 ・溶出毒性を評価するのであれば、0.45μmのろ紙の使用が適当 ・ろ過困難の判断が難しい ・ろ過困難の場合、遠心分離操作を行うが、上澄み液を検液とすると浮遊粒子が検液に混入する。 ・吸引ろ過によって微粒子が通過する可能性がある。 	<p>ガラスファイバークラスフィルターはメンブランフィルターとする。 (孔径は0.45μmとするか、1μmか。その妥当性についてはまだ検討不足)</p> <p>遠心分離(3000G)後、ろ過操作を行う。</p>	<p>【実試料分析】 ろ紙孔径0.45μmの方が1μmよりも溶出濃度は低くなつたのは、下水汚泥のAs、T-Hg、ばいじんのPb、Se及び土壌のPCB、ブラウン管ガラスカレットのPb。遠心分離後にろ過を行わないと、浮遊する微粒子の影響があり、溶出濃度が高くなつた(下水汚泥等)。 試料種類と項目によって、影響が顕れないものもある。 【アンケート】 規定通りのろ過操作を行っていない機関がかなりありつた。固液分離法は明確に記載すべき。</p> <p>【アンケート】 pHは66%の機関で測定されている。</p>
	検液のpHは測定することが望ましいのではないか。	pHの測定を義務づけるあるいは、pH測定が望ましい旨の記載をする。	

		VOCの溶出操作で、ろ過操作をしない方が揮発しないのではないか	VOCのろ過操作は行わない	<p>【実試料分析】</p> <p>分析値の変動が多かったが、ろ過無しの方が溶出濃度が1～2割程度高い傾向。またろ過なしの方が濃度の変動も小さかった。</p> <p>【アンケート】</p> <p>VOCの固液分離法は規定の注射等による方法49%、ろ過を行わず分析が56%と拮抗。ろ過操作による分析対象物質の損失が懸念されている。</p>
3	検定方法	<ul style="list-style-type: none"> 日本工業規格 K0102 は 2008 年に改定されており、これに対応していない ICP 質量分析、イオン電極法が採用され、これを検定方法として選ぶかどうか。 	<p>(2008 年版 JIS で追加された分析法をすべて採用するには更に実試料分析が必要)</p>	<p>【実試料分析】</p> <p>As 及び Se の ICP 質量分析の結果は、概ね水素化物発生原子吸光法と同等であったが、ICPMS の分析値が若干高い（あるいは水素化物発生原子吸光法が低い）傾向にあった。（追加実験（試料数を増やす）が必要。妨害元素についての検討を追加すべき。（分析検討要）</p>
		<ul style="list-style-type: none"> 有機塩素化合物の検定方法（付表）はチオシアン酸第二水銀を使用している。有害物質を使用しない分析法を選択した法がよいのでは。 揮発性物質は、11 項目すべてを測定する方法以外に、トリクロロエチレン等 5 物質の測定方法が規定されている。 	<p>(前処理法（有機塩素化合物の無機塩素化）は同じで、塩素イオンの分析法を 2008 年版 JIS に対応させる)</p>	
		<ul style="list-style-type: none"> 粒径は 2mm 以下に粉砕することよいか 	5 項目の方法を削除	
4	石綿含有廃棄物の無害化処理物に対する溶出試験			
5	廃棄物、処理物、残土、汚染土壌、再生材、再生製品に対する溶出毒性の考え方			

第6章 まとめ及び今後の課題

「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（昭和48年環境庁告示第13号）は、陸上・海上埋立及び海洋投入処分を行う際の産業廃棄物の水溶性有害物質濃度に対する検定方法であり、制定後、36年経過している。その期間に当該検定方法に関連した法律の制定や分析法の改定、国際的な整合性についての議論、さらに分析現場では、室間精度が非常に悪いなど様々な課題が生じている。

これをふまえて、廃棄物の検定方法の改訂に際して考慮すべき事項と方向性を示すことを目的として以下の内容を検討した。

- (1) 産業廃棄物の溶出毒性に関する定義と、その評価試験法の整合に関する検討
- (2) 検定方法の操作の詳細を規定するための検討
- (3) 上記の検討に必要な、実試料の分析による基礎データの収集と評価
- (4) 溶出試験に関連する国内試験法及び海外規制試験法と比較し、溶出毒性の評価試験の方向性を検討する。
- (5) 地方研究機関及び民間分析機関のアンケート調査による検定方法の実態及び改定への要望・課題整理

まず、検定方法の制定時の考え方について及び制定後の検討について整理した（第2章）。昭和48年の制定時は、溶出操作を行う機器・器材が現在とは違っており、当時採用しうるものをふまえて決定されたようである。その後、昭和58年に検討委員会が開催され、実試料の分析結果をふまえて、推奨される操作方法の詳細について報告されている。それらは、容器容量と混合液量を0.5付近とすること、混合液調整後30分以内に振とう操作を始めること、振とう後はすみやかにろ過操作を行うこと、振とう方向は水平・垂直いずれでもよいこと、などが示されている。

この検討委員会の報告は、検定方法の改定まで至らず、検討結果についても通知等も行われていない。

本業務では、昭和58年の検討委員会報告内容も考慮しつつ、2章で検定方法の課題（表2-12、表2-13）として挙げた項目についての検討委員会意見、3章の廃棄物実試料の分析結果、及び4章のアンケート結果をふまえ、改定の方角を整理した（表5-1）。

改正の方角性について、検定方法の結果に影響を与える因子についてまとめた結果は以下のとおりである（第5章抜粋）。

(1) 試料粒径

有姿を基本とするが、大きな塊状廃棄物（鉱さい、固化処理物）については、風化を想定した粒度とする。この試料粒径についての考え方は、環告13号は最終処分場に搬入する廃棄物が一定濃度以上に有害物を溶出しないことを担保するための試験法であるため、試料は有姿のままとするが、塊状廃棄物については、0.5mm以上5mm以下程度にまで風化すると想定し検定を行うというものである。

(2) 溶出溶媒

溶出溶媒のpHは、溶出濃度への影響は小さいと考えられるものの、積極的に、純水に統一すべきという意見には集約できなかった。しかし、本業務の検討結果としては、純水（又はイオン交換水）でよいとする案を提出するものである。

(3) 溶出時間

6時間より短い時間については、過去に検討しているが、妥当性が見いだせなかったとしている。海外の溶出試験では18時間、24時間が採用されている。これは、最終処分場からの溶出量を、平衡状態のものとして考えているためと考えられる。実試料分析による結果によれば、溶出時間が長くなると濃度低下が生じる項目がある一方、ヒ素やセレンは若干濃度が高くなる傾向があった。平衡状態を再現する基本の方針を採用するのでなければ、溶出時間は項目によって挙動が異なることから、積極的に溶出時間変更を支持する結果は得られず、6時間を支持する方向である。ただし、項目によっては濃度低下があることの周知は必要と考えられる。

(4) ろ過操作

制定時は、最もろ紙孔径が小さいもの（ろ紙5C）によるろ過操作を採用した。当時の分析現場では遠心分離が主流であったこと、遠心分離と同程度の粒子の除去が行えるものとして孔径1 μm ガラス繊維ろ紙でのろ過操作が採用された。

アンケート調査結果によれば、ろ紙材質及びろ紙孔径で1 μm のグラスファイバーろ紙を用いていない機関があること、ろ過困難の判断が難しいこと、ろ紙の交換枚数やろ液の濁りの程度について分析者の自由判断にゆだねている機関もあることがわかった。

試験法の精度を向上させることも考慮すると、遠心分離ーろ過操作が適していると考えられる。

(5) ろ紙の材質・孔径

制定当時、メンブランフィルターは目詰まりしやすいことから、ガラス繊維ろ紙が採用に至った。環告13号の試験精度の観点からすれば、ガラス繊維ろ紙より、ろ液中の微粒子量の変動が小さくなるメンブランフィルターを使用する方法が推奨される。

ろ紙孔径について、1 μm と0.45 μm が議論された。国内では土壤溶出試験で、また海外では廃棄物の溶出試験に0.45 μm ろ紙が用いられている。廃棄物の環境影響をどうとらえるかの議論の中で、魚類の鰓を経由した影響について検討の必要性が指摘され、巻末資料2に示す情報をもとに検討したが、孔径1 μm 又は0.45 μm のろ紙を使用する妥当性は見いだせず、現状ではペンディングとした。

(6) 揮発性有機物質に対するろ過操作

溶出操作後のろ過操作の有無による濃度比較を行った論文（土壤を対象）によれば、ろ過しない方が揮発損失が少なく、2割程度濃度が高いことが報告されている。またアンケート調査でも回答数の約半数の機関がろ過操作を行っていなかったという結果であった。本業務における実試料による分析結果でも同様に、ろ過を行った方が低値を示す傾向が確認された。ろ過操作なしを規定することについては、現状でデメリットは認められておらず、更に専門家から意見を聴取することにより、採用・改定する可能性があるものと思われる。

(7) ICP 質量分析の採用

廃棄物の実試料分析において、ヒ素及びセレンについて、水素化物原子吸光法とICP質量分析法を比較したところ測定値に大きな差はみられなかった。一部試料でICP質量分析法が高い傾向がみられたが、逆に水素化物法におけるヒ素の予備還元が不十分であった可能性もあった。ICP質量分析法によるヒ素の分析は、塩素の共存により測定質量数の妨害があり、装置によっては十分な補正ができているかどうかの確認が必要であることから、追加実験が必要と考えられた。

今年度の検討は、環告 13 号の主要な課題について検討し、改定にむけた方向性は示すことができたが、いくつかの課題を残している。今後必要な検討課題について以下に示す。

- 固液分離操作において、遠心分離操作を含めた操作方法と現行操作方法の精度等に関する情報収集が必要。
- ICP 質量分析法の採用について、共存物質の影響についての検討が必要。塩素等の妨害物質除去方法がメーカーにより異なるため、装置設備に起因する影響がないか、海洋投入処分に係る廃棄物の Be の分析法として適用可能かどうか確認が必要。
- 有機塩素化合物の分析にイオンクロマト法が採用可能かどうか検討が必要。
- ろ紙孔径を現在の $1\mu\text{m}$ から $0.45\mu\text{m}$ へ変更する可否について更なる検討が必要。
- 試料粒径について、風化による崩壊程度に関する情報収集、及び粒度が溶出濃度に及ぼす影響について更なる情報収集が必要。
- 検定方法の改正案においても十分な精度が得られることを複数の分析機関により変更前に十分確認しておくことが必要。
- 告示法の操作手順を詳細に規定するため、検定方法に係る解説書等の作成について検討が必要。