

## 土壌溶出試験(揮発性有機化合物)のばらつきの要因調査

### ー 検液作成におけるろ過操作の影響についてー

水質・土壌技術委員会

#### 1.はじめに

揮発性有機化合物(VOC)の土壌溶出試験について、試験を実施している会員から「土壌の種類によっては測定値にばらつきが多く、信頼性確保に苦慮している。」との意見が聞かれる。特に、ろ過操作に手間がかかるシルト質土壌について、ばらつきを生じやすい傾向にあるとの指摘がある。

VOC の土壌溶出試験において、平成 3 年環境庁告示第 46 号では、VOC 測定用の検液調製方法は、溶出液を調製した後、以下の操作を行うよう規定されている。

「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  $\mu$ m のメンブランフィルターを装着したろ紙ホルダー(用いるメンブラ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。」

この方法では、土壌の種類によってろ過操作に要する時間が大きく異なり、シルト質土壌では、フィルターを数度にわたって交換するなどの操作も加わり、ばらつき発生の要因のひとつとなるであろうことは容易に推測できる。

本検討と時期を同じくして、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)の改訂に関する検討が実施され<sup>1)2)</sup>、パブリックコメントを経て平成 25 年 6 月 1 日より改定された方法が適用となっている。この改訂では、産業廃棄物の VOC 測定では、ろ過操作を経ずに遠心分離によって検液を得ることが規定されている。この検定方法改訂の検討の中で、VOC については、ろ過操作を行わない場合には溶出濃度の変動幅が小さくなる傾向が報告されている<sup>2)</sup>。

本報告では、土壌溶出試験(VOC)のばらつきの要因として、検液調製におけるろ過操作の影響に着目し、ろ過操作の有無、操作方法によるデータのばらつきを検討した。

#### 2.検討方法の概要

本検討は、実際の土壌ではなく、土壌と標準試料の混合物を調製し試料とした。従って、標準試料の構成成分によっては土壌への吸着等により回収率が低くなるため、回収率の値そのものには有意性を期待していない。

ろ過操作条件としては、ろ過時間の影響を見るために、通常方法と大面積フィルターを用いた迅速なるろ過方法を比較し、ろ過操作自体の影響を見るために、ろ過操作無しの遠心分離後にろ過を行う方法を比較した。それぞれの方法で VOC 量を測定して回収率を求め、ばらつき要因検討のデータとした。なお、ろ過操作によるばらつきは、回収率に着目して評価した。また、ろ過操作環境

の多様性もばらつき要因として考えられるため、検討は同一の土壌試料を用いて 4 事業所で実施した。

### 3. 試験方法

#### 3.1 土壌試料

土壌試料として検討した土壌を表 1 に示す。ろ過操作に要する時間がばらつきの要因と考え、各種土壌のろ過に要する時間を検討した。直径 25mm のメンブランフィルター(通常フィルター)を用いたろ過では、陶芸用粘土 A は石礫の実土壌 B の 20 倍の操作時間を要し、直径 50mm のメンブランフィルター(大面積フィルター)を用いたろ過では、石礫の実土壌 B と同等な操作時間であった。この検討結果から、本検討に使用する共通土壌試料に「土壌試料 A」を用いることとした。

表 1 土壌試料

土壌		フィルター種類	ろ過時間(秒)
A(本検討で使用)	陶芸用粘土(購入品を乾燥、粉碎し 500 $\mu\text{m}$ 以上をふるい分け)*	通常	600
		大面積	40
B	石礫の実試料	通常	30
C	シルト質土壌の実試料	通常	300
D	川砂(購入品)	通常	15
E	荒木田土(購入品)	通常	50

\*試料 A の粒度: 細砂分 9.3%、シルト分 55.0%、粘土分 35.1%

#### 3.2 溶出液の作成および分析方法

溶出液の作成および分析の条件概略を表 2 に示し、操作フローを図 1 に示す。

表 2 溶出操作・分析操作の条件

模擬溶出操作	標準試料、純水、土壌 60g を混合して 4 時間かくはんし、30 分間静置
メンブランフィルター	通常フィルター: ADVANTEC 25CS045AN (孔径 0.45 $\mu\text{m}$ ) 大面積フィルター: ADVANTEC 50CP045AN (孔径 0.45 $\mu\text{m}$ )
ろ過方法	①通常フィルターによるろ過 ②大面積フィルターによるろ過 ③遠心分離(ろ過操作なし) ④遠心分離後ろ過操作
分析	JIS K0125 5.2 HS-GC-MS による分析

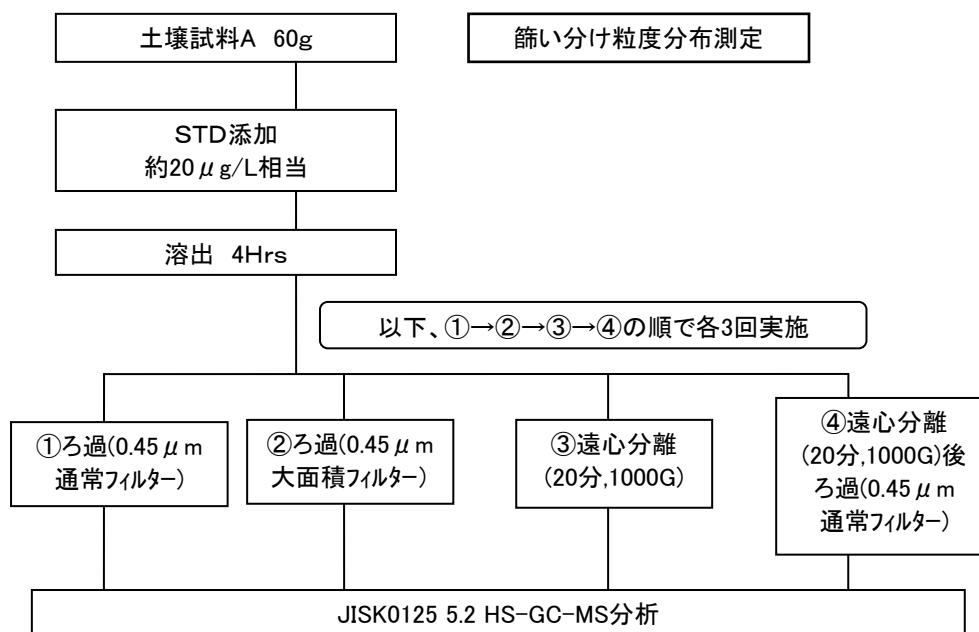


図1 操作フロー

### 3.2.1 模擬溶出操作

模擬溶出液の調製は、土壌と標準試料を予め調整した水とを混ぜてかくはんするという模擬溶出操作により実施した。これは、ろ過以外のばらつき要因を排除するためである。純水に上水試験用22成分混合溶液を投入し2.5mg/mLの標準液を作成し、60gの土壌を入れた500mL共栓三角フラスコにヘッドスペースができないよう注ぎ込み、マグネチックスターラーで4時間かくはんした後、20分間静置した。この模擬溶出液を用いて操作条件①から④の操作を、この順番でそれぞれ3回実施した。

### 3.2.2 ろ過操作

20mLのガラス製シリンジに模擬溶出液の上澄みを10mL以上分取し、所定のメンブランフィルターを装着してろ過し、操作条件①②の検液とした。

### 3.2.3 遠心分離

模擬溶出液を遠沈管(16.5mmOD×130mmL×10mmID)にヘッドスペースがないように入れて密栓し、重力加速度1000Gで20分間連続して遠心分離を行い、上澄み液を操作条件③の検液とした。また、同様の遠心分離操作後に上澄み液を20mLのガラス製シリンジに入れ、ろ過操作を行い、操作条件④の検液とした。

### 3.2.4 分析

各検液に、内部標準液(p-ブロモフルオロベンゼン 40mg/L)5μLとメタノール5μLを添加し、JIS

K 0125 5.2 に従い HS-GC-MS 測定を行った。

#### 4. 検討結果と考察

##### 4.1 ろ過時間と使用フィルター枚数

表 3 に事業所ごとのフィルターの使用枚数、表 4 に要したろ過時間を示す。①の操作条件の通常サイズのフィルターでは2枚から4枚必要とした。②の操作条件で用いた大面積フィルターは全ての事業所で1枚の使用であった。

また、ろ過に要する時間は、同一の土壌、同一のフィルターであるにも関わらず、事業所ごとに大きな差があり、最大で 10 倍程度の差が認められた。

表 3 事業所ごとのフィルターの使用枚数

ろ過操作条件	フィルター使用枚数			
	A 事業所	B 事業所	C 事業所	D 事業所
①ろ過 通常サイズ	3-4	2	3	3
②ろ過 大面積フィルター	1	1	1	1
③遠心分離	-	-	-	-
④遠心分離+ろ過	1	2	2	2

表 4 事業所ごとのろ過時間

ろ過操作条件	ろ過時間(秒)			
	A 事業所	B 事業所	C 事業所	D 事業所
①ろ過 通常サイズ	600	200	540-680	460-550
②ろ過 大面積フィルター	300	20-40	50-60	300
③遠心分離	-	-	-	-
④遠心分離+ろ過	180	100-120	190-250	410-480

##### 4.2 ろ過操作条件による回収率の比較

図2に VOC 各成分の回収率を示した。4 事業所の回収率全てを平均した値である。

回収率は、遠心分離のみでろ過操作を行わない場合(操作条件③)でも 80%程度であった。これは、本検討で使用した土壌の強い吸着性等、種々の要因が推測された。

操作条件①②および④で行った、ろ過操作がある場合では、全ての成分について遠心分離のみの操作(操作条件③)よりも低い回収率となり、ジクロロメタンを除いて 70%以下であった。

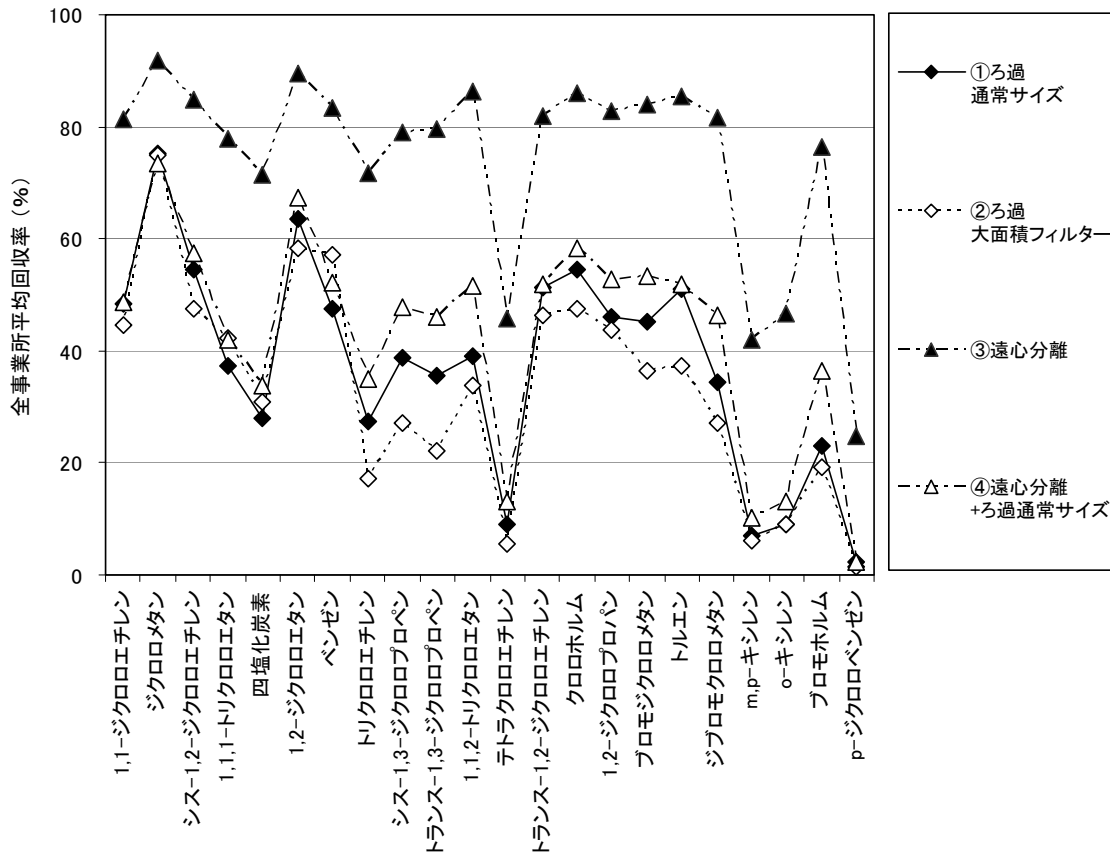


図2 ろ過操作条件による回収率の比較

#### 4.3 ろ過操作条件による回収率のばらつき

図3は、4事業所で得られたろ過操作条件による回収率のばらつき(CV%)の平均値を示したものである。遠心分離のみの方法(操作条件③)が最もばらつきが少なく、ろ過操作のみの方法(操作条件①および②)は、フィルター面積の大小に関係なくばらつきが大きいことが認められた。遠心分離後にろ過操作を行った操作条件④では、回収率としてはろ過のみの方法(操作条件①および②)と大差ないものの、ばらつきの減少が見られた。

表5には、主要な成分について、事業所ごとの回収率のばらつき(CV%)を示した。遠心分離のみの操作条件③では、いずれの事業所、いずれの成分についてもばらつきが少なく、事業所間の差がない。一方ろ過のみの方法(操作条件①および②)では、遠心分離のみの操作条件③と比較し、ばらつきが大差なく少ない事業所(B事業所)があるものの、他の3事業所ではいずれもばらつきが増大している。また、遠心分離後にろ過操作を行った操作条件④では、通常サイズろ紙でのろ過(操作条件①)とほぼ同等のばらつきが見られた。この結果からろ過によるばらつき発生が示唆される。

また、トリクロロエチレン、シスおよびトランス 1,3-ジクロロプロペン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジブromokロロメタン、キシレン類は、他の化合物に比べてろ過のみの操作ではばらつきが大きく、物質としての吸着性の相違が示唆された。

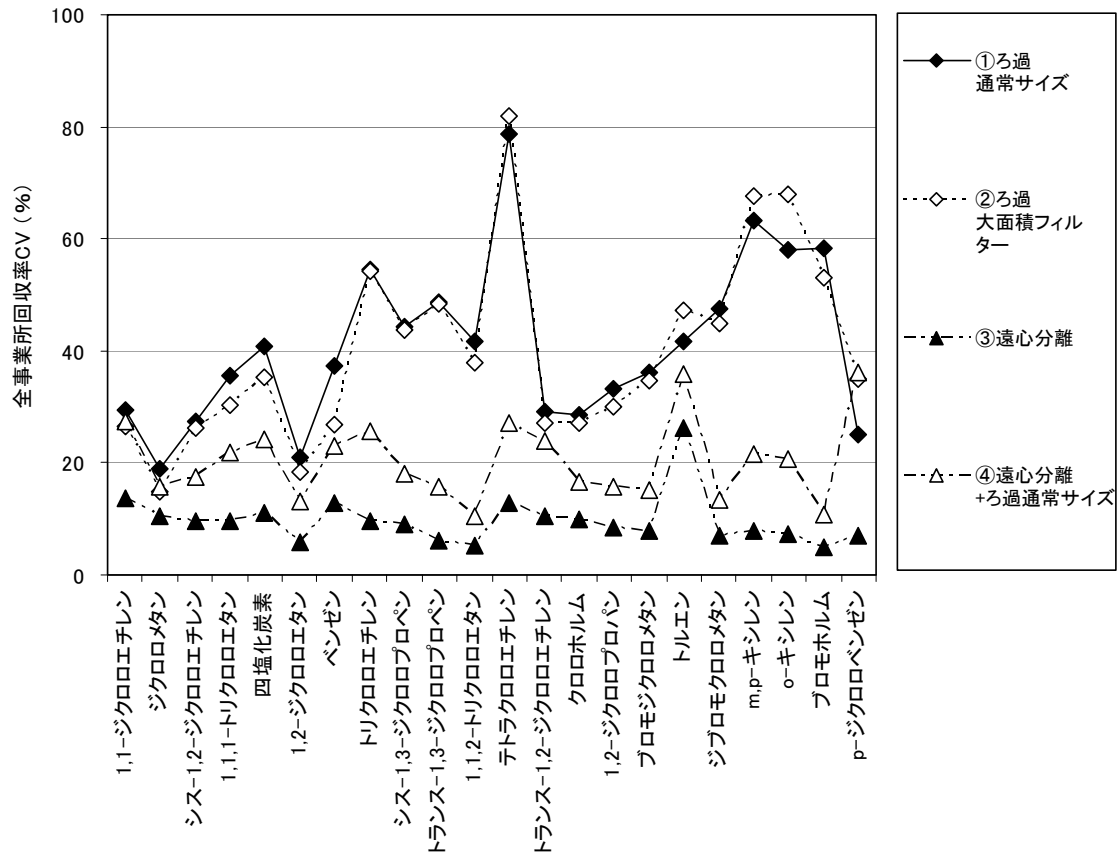


図3 ろ過操作条件による回収率のばらつき(CV%)

表5 各事業所の操作条件による主要成分の回収率ばらつき(CV%)

ろ過操作条件 事業所	①ろ過 通常サイズ				②ろ過 大面積フィルター				③遠心分離				④遠心分離 +ろ過通常サイズ			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
1,1-ジクロロエチレン	7.5	5.1	14.8	1.8	10.7	7.1	22.2	2.8	3.1	9.3	6.1	1.6	9.9	5.5	18.8	12.1
ジクロロメタン	1.3	1.9	5.0	2.9	8.1	1.7	4.3	2.7	1.3	4.8	5.8	1.3	6.6	2.2	6.5	5.3
シス-1,2-ジクロロエチレン	7.0	2.3	6.2	3.4	10.2	3.4	7.6	3.5	1.9	5.4	5.8	0.4	8.5	2.8	7.0	5.5
1,1,1-トリクロロエタン	4.6	3.1	16.5	5.6	10.7	7.1	23.8	4.0	3.1	7.1	10.4	0.7	11.7	3.1	13.2	8.2
四塩化炭素	6.4	2.9	19.5	7.1	12.1	9.8	30.4	7.7	3.3	8.3	12.6	0.7	14.7	3.5	16.3	9.2
1,2-ジクロロエタン	3.9	3.0	4.5	2.3	9.5	1.9	6.4	3.4	1.0	3.2	6.7	3.9	7.3	1.9	8.8	3.1
ベンゼン	10.3	2.5	9.0	3.3	6.9	4.8	10.8	1.0	2.4	5.7	6.8	0.7	10.8	2.3	7.3	6.1
トリクロロエチレン	24.6	3.0	13.6	5.2	15.9	12.7	32.9	5.8	2.9	6.8	6.6	1.7	18.0	2.8	12.0	5.9
シス-1,3-ジクロロプロペン	16.8	2.8	4.4	4.3	13.8	6.0	11.6	3.9	1.3	3.8	6.0	4.8	14.3	3.4	6.8	1.6
トランス-1,3-ジクロロプロペン	20.7	4.4	7.1	5.0	15.3	5.6	19.7	4.3	0.9	2.7	4.9	7.1	16.4	4.5	8.0	1.4
1,1,2-トリクロロエタン	12.5	2.3	6.8	6.3	15.0	6.7	17.8	7.3	1.0	3.5	2.9	1.5	16.7	1.1	4.4	2.8
トランス-1,2-ジクロロエチレン	6.8	2.3	9.7	3.1	10.1	4.1	13.6	3.4	2.7	6.3	7.8	0.6	9.1	2.9	10.7	10.0
クロロホルム	7.2	2.7	8.0	3.2	9.8	5.4	12.9	3.3	2.0	5.5	6.8	0.6	8.6	2.7	8.6	4.4
1,2-ジクロロプロパン	7.9	2.1	7.8	4.5	11.1	5.9	17.1	0.8	1.9	5.2	5.9	1.6	11.3	2.3	6.5	2.9
プロモジクロロメタン	11.9	2.8	6.8	4.3	12.3	6.5	16.6	2.6	1.5	5.3	6.5	1.3	11.8	2.3	7.5	2.2
ジブロモクロロメタン	15.7	2.8	9.1	6.5	16.4	9.4	22.9	7.9	1.1	4.1	5.8	0.8	17.8	1.4	6.8	3.4
プロモホルム	16.3	2.3	13.4	9.8	21.8	12.1	28.7	16.3	1.2	3.2	5.1	0.9	25.2	3.1	6.8	9.7

#### 4.4 ろ過操作時間の影響

回収率のばらつきについて、「ろ過時間」に着目し、ろ過操作条件による回収率のばらつきと事業所ごとの回収率のばらつきを合わせて検討した。

図4は、ジクロロメタンと1,2-ジクロロエタンについてろ過時間と回収率の関係をプロットしたものである。ろ過時間としては各事業所ごとの平均値を用いた。

2成分共に同様な傾向である。すなわち全体としては有意な関係はないものの、それぞれのろ過操作条件ごとには、ろ過時間が短いほど回収率が高い傾向が見られる。しかし、大面積のフィルターを用いて時間短縮したものと、通常フィルターを用いたもの相互の差は見られず、回収率の低下は単に時間経過による揮散だけの要因ではないことも分かる。

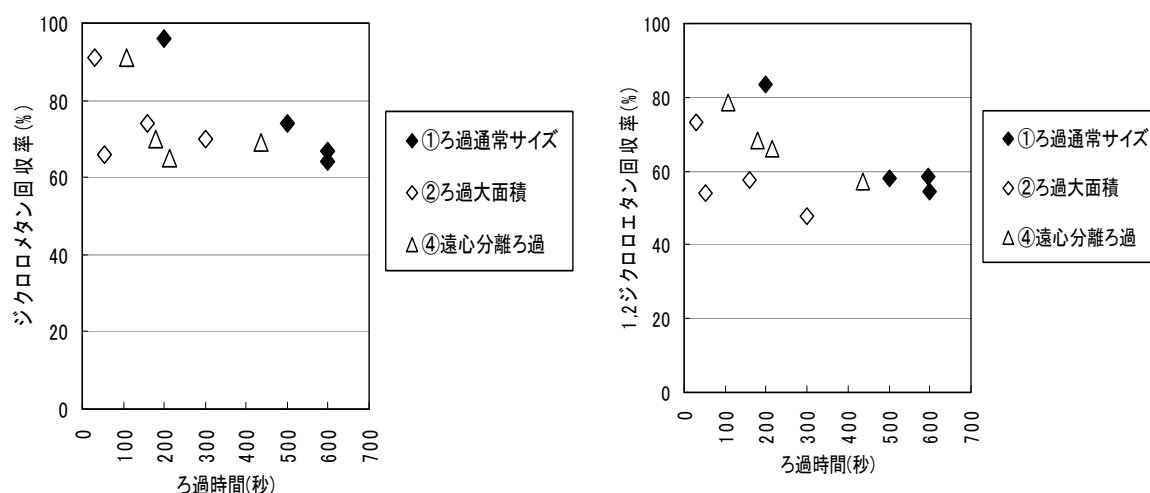


図4 ろ過時間と回収率の関係

#### 5. 結論

揮発性有機化合物(VOC)の土壌溶出試験における要因調査として、検液調製におけるろ過操作の影響を検討した。回収率のばらつき(CV%)結果から、ろ過操作が大きな要因となっていることがわかった。しかし、各事業所ごとのろ過時間が大きく異なるにもかかわらず、具体的な相関が見られないことや、フィルターサイズを変えた検討(操作条件①と②)でも大きな差異が見られなかったことから、このろ過操作によるばらつき原因は、単にろ過時間やろ紙交換によるものだけではないことがわかった。

また、ろ過によるばらつきの傾向は、全ての事業所で一致したものの、ほぼばらつきのない結果を出す事業所もあり、事業所の努力によってばらつきを回避できることも示された。ただし、どの事業所においても同一の結果が出るためには、事業所の努力だけではなく、ばらつきの少ない方法の標準化が望まれる。

なお、本検討は、実際の汚染土壌について実施したものではなく、模擬溶出操作によって実施

したものであり、今後実試料を用いての確認検討が必要であることは言うまでもないが、ばらつき低減について悩んでいる事業所の検討の一助となれば幸いである。

-----  
1)2)

1)環境省ホームページ等、2)一般社団法人 廃棄物資源循環学会「平成 21 年度産業廃棄物の  
検定方法等検討事業報告書」