

S5-09 石油系炭化水素汚染土壌によるリスクの評価に関するISO規格化の動き

○中島 誠¹・王 寧¹・保高徹生²・ISO/TC190部会¹

¹一般社団法人土壌環境センター・²独立行政法人産業技術総合研究所

1. はじめに

ISO/TC 190 (Soil quality: 地盤環境) では、ここ数年、石油系炭化水素で汚染された土壌によるリスクを評価するためのISO規格化の検討が行われており、日本からもエキスパートを派遣してその審議に参画してきている。検討は、SC 3 (第3分科会: 化学的方法と土の特性) / WG 6 (有機汚染) と SC 7 (土および現地評価) / WG 4 (人への曝露) で分けられて進められている。SC 7 / WG 4 では全石油系炭化水素 (TPH) の炭素数レンジによる画分の方法やリスク評価で取り上げる曝露経路等についてISO規格が整理したところであり、SC 3 / WG 6 ではそのリスク評価のために用いるTPH試験法について審議が続けられているところである。

本発表では、SC 7 / WG 4 で審議され成立したISO 11504の概要およびSC3/WG6で審議中のISO 16558-1、ISO 16558-2の草案の概要を紹介する。

- ISO 11504 Soil quality- Assessment of impact from soil contaminated with petroleum hydrocarbon (地盤環境-石油系炭化水素で汚染された土壌からの影響のアセスメント)
- ISO/CD 16558-1 Soil quality- Risk based petroleum hydrocarbons- Part 1: Determination of aliphatic and aromatic fractions of volatile petroleum hydrocarbons using gas chromatography (static headspace method) (地盤環境-リスクに基づく石油系炭化水素-パート1: ガスクロマトグラフィーを用いた揮発性石油系炭化水素の脂肪族および芳香族画分の測定(ヘッドスペース法))
- ISO/CD 16558-2 Soil quality- Risk based petroleum hydrocarbons- Part 2: Determination of aliphatic and aromatic fractions of semi-volatile petroleum hydrocarbons using gas chromatography with flame ionisation detection (GC-FID) (地盤環境-リスクに基づく石油系炭化水素-パート2: 水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフィー (GC/FID)を用いた半揮発性石油系炭化水素の脂肪族および芳香族画分の測定)

2. ISO規格化の背景

2005年のISO/TC 190総会においてSC 3/WG 6でオランダから鉱油の毒性評価方法(炭素数5~10(C₅~C₁₀)の脂肪族炭化水素の新規検討項目(NWI)が、SC 7/WG 4でデンマークから鉱油に対する人の健康リスク評価についての規格化の検討がそれぞれ提案され、2006年のISO/TC 190総会において両WG共同で鉱油汚染土による人の健康への影響の評価をNWIとすることが決定し、2007年11月にNWIとして承認された。その後、2007年~2011年のISO/TC 190総会でのWG会議や投票を経て2012年6月にISO 11504が発行された。一方、分析方法については、いずれも2012年6月にCD(分科会草案)が出された段階であり、各国の投票結果を受けて同年9月のISO/TC 190総会SC 3/WG 6会議でも継続審議されている。

3. 石油系炭化水素で汚染された土壌によるリスクアセスメントに関するISO規格 (ISO 11504)

堆積物を含む土壌、土質材料および関連する材料中の石油系炭化水素について、人の健康、環境および他の潜在的受容体へのリスクを評価するために分析を行うときの石油系炭化水素画分や個々の化合物の選択方法の提案を規格化。石油系炭化水素に基づく多くの製品に含まれる炭化水素以外の化合物も包含。

● 人の健康および環境に関するリスク評価で使用するために提案された石油系炭化水素画分 (表-1)

- EC: equivalent carbon (等価炭素、炭素等量) 数に基づき設定
- 提案されたそれぞれの画分について、法的な要求がある場合を除き、附属書Aで情報提供されている物理化学特性、附属書Bで情報提供されている相対的毒性の使用を推奨
- Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group (TPHCWG)による方法(EC35まで)を米国石油協会(API: American Petroleum Institute)が修正し、提案。イギリスで用いられている方法と同じ

● 評価の対象とされるべきとされている個々の化合物

- 同じ画分に含まれる他の化合物よりも毒性が高い石油系炭化水素混合物について、曝露と有害性の評価を別途行うことを提案 (表-2)
- 石油系炭化水素混合物に認められる窒素、硫黄および酸素を含む化合物(NSO化合物)や添加物(高溶解性、低生分解性あるいは低い嗅覚・味覚上の検出閾値をもつ)についても、リスク評価で考慮すべきものをリストとして提案 (表-3)

※ 全てのサイトこれら全ての化合物が関係しているわけではなく、鉛添加剤や燃料染料のように特定のサイトでは他の化合物が関係してくるかもしれないことに注意が必要であること等も記載。必ずこれらの物質全てを測定し評価しなければならないということではない

● 附属書C: 各国で提案されているTPH画分の方法 (表-4)

- 人の健康や環境に関するリスクを評価するために設定されたものではないが、日本の「油汚染対策ガイドライン」に示されている画分方法も記載

表-1 提案されたEC数に基づく石油系炭化水素画分 (ISO 11504)

脂肪族画分	芳香族画分
>5~8	>5~7
>6~8	>7~8
>8~10	>8~10
>10~12	>10~12
>12~16	>12~16
>16~35	>16~21
>35~44	>21~35
	>35~44
>44~70	

表-2 評価に含まれるべき個々の化合物の提案 (これら全てではない) (ISO 11504)

画分のない化合物	画分のある化合物
ベンゼン	n-ヘキサン
ペンジ[α]ヒレン	トルエン
ペンジ[β]アントラセン	エチルベンゼン
ペンジ[β]フルオランテン	キシレン
ペンジ[β]フルオランテン	スチレン
ペンジ[gh]ペリレン	ナフタレン
クリセン	メチルナフタレン
コロネン	アントラセン
ジベンゾ[ah]アントラセン	フルオランテン
インデ[1,2,3-c,d]ヒレン	フェナントレン
	ビレン

表-3 評価に含まれるべき個々の化合物の提案 (ISO 11504)

NSO化合物	添加物
ベンゾ[β]イオプアネン	エチル・ターシャリー・ブチル・エーテル (ETBE)
メチルフルラン	メチル・ターシャリー・エーテル (MTBE)
ジベンゾチナフェン	ジイソプロピルエーテル (DIPE)
アクリジン	メタノール
カルバゾール	エタノール
アノリン	ブタノール
ジメチルジシロルフィド	ターシャリー・ブチル・アルコール (TBA)
4-メチルアクリン	脂肪族炭化水素エチル (FAME)
4-メチルクリン	脂肪族・アミン・メチル・エーテル
チオフェン	アミノ・エチル・エタノラミン
クノリン	ジエチレントリアミン (DETA)
	エチレンジアミン
	テトラエチレンベンタミン (TEPA)
	1,2-ジクロロエタン
	1,2-ジクロロエタン

表-4 各国で提案されている石油系炭化水素画分 (ISO 11504)

国	非分割画分	脂肪族画分	芳香族画分	揮発性物質グループ	炭素数範囲
オーストラリア		6 5-6,6,8,8-10,12,12-16,16-35	7 5-7,7,8,8-10,10-12,12-16,16-21,21-35		5-35
ベルギー		7	8	なし	6->44
カナダ	4 (6-10,10-16,16-34>34)			なし	6-34
ドイツ		5 6-8,8-10,10-12,12-16,16-34	3 9-10,10-12,12-15	揮発性物質 PAH	6-16
デンマーク	3 (6-10,10-25,25-40)			NSOs	6-40
日本	3 (6-12,12-28>28)			なし	6-44
オランダ		6 ⁹⁰ 5-6,6,8,8-10,10-12,12-16,16-21	7 ¹⁰⁰ 5-7,7,8,8-10,10-12,12-16,16-21,21-35		5-40
ニュージーランド	4			なし	7-36
スウェーデン		5 5-8,8-10,10-12,12-16,16-35	6 8-10(2グループ), 10,35(4グループ)	あり	6-35
イギリス	1 (>44)	7 5-6,6-8,8,8-10,10-12,12-16,16-35,35-44	8 5-7,7,8,8-10,10-12,12-16,16-21,21-35,35-44		5->44
アメリカ (AP)	6 (>44)	6 5-6,6-8,8-10,10-12,12-16,16-21	7 5-7,7,8,8-10,10-12,12-16,16-21,21-35		6->44
アメリカ (M&DEP)		6 5-8,8-18,18-35	2 9-10,10-22	あり	5-36
アメリカ (TPHCWG)		6 5-6,6-8,8-10,10-12,12-16,16-21	7 5-6,6-8,8-10,10-12,12-16,16-21	なし	5-35

注: 本情報は本ISO規格のためのISOワーキンググループのメンバーからの方法に基づき編纂している。
* 7種類の特定の芳香族と種類の添加物と同一。 * TNRCと同一し、より多い画分。

4. リスク評価のための土壌中の石油系炭化水素化合物の分析方法に関するISO規格草案 (ISO/CD 16558-1, 16558-2)

4.1 土壌サンプリング

- ISO 10381-1 (サンプリング計画の設計に関する指針) および ISO 10381-2 (サンプリング技術の指針) に従う
- 土壌の揮発性化合物分析 (ISO 10381-1) に関して、揮発性化合物の揮発損失を最小限に抑えるために二つの土壌サンプリング方法を強く推奨

4.2 揮発性石油系炭化水素化合物分析法の概要 (図-1)

- メタノールを用いた現場で処理した土壌サンプルは実験室での溶出操作不要
- コアチューブ等でサンプリングした場合は、実験室にて液固比2倍のメタノールで土壌を30分水平振とう抽出し、抽出液を分析(メタノール量が足りない場合は適宜メタノール量を増やし、抽出操作を実施)
- 機器分析では、ヘッドスペースを装着したGC/MSで、対象となる個別の芳香族化合物および脂肪族化合物およびC₆~C₁₀の画分を定量
- 定量範囲は提示されておらず、分析条件例を記載

4.3 半揮発性石油系炭化水素化合物分析法の概要 (図-1)

- 採取した土壌を液固比2倍のアセトンで抽出し、まず抽出液のTPHをGC/FIDで分析
- TPH含有量が認められた場合、抽出液中の脂肪族と芳香族の石油系炭化水素化合物を分離して分析
 - 脂肪族化合物に関して、アセトン抽出液をシリカゲルカラムに分離し、n-ヘキサン溶液で脂肪族炭化水素化合物を分離回収
 - 芳香族化合物に関して、ジクロロメタン溶液を用いて芳香族石油系炭化水素をシリカゲルカラムから分離回収
- 分離精製した溶液をGC/FIDで分析し、脂肪族、芳香族それぞれのC₁₀~C₄₀画分を定量。主な分析条件例を附録に記載

4.4 規格草案の制定に関わるいくつかの議論点

- 揮発性石油系炭化水素化合物の抽出方法 当初はGC/FIDを採用。その後の精度管理データにより、GC/FID法は定量下限値に問題はないものの、脂肪族と芳香族を分けることが困難で、回収率を過剰に評価する可能性があることが判明したため、GC/MSを用いる定量法に切り替えられた
- 半揮発性のTPHのアセトンによる抽出時間 一現案では30分。30分のみ抽出では回収率が悪いという既存情報があり、回収率や操作の実現性を考慮し、最終案では2時間に修正される予定
- 半揮発性芳香族の石油系炭化水素化合物の抽出溶媒 一現案では半揮発性芳香族の石油系炭化水素化合物の分離にジクロロメタン使用。ジクロロメタンとヘキサンの混合溶媒も使用可能であることから、最終案にはこれらも盛り込まれる可能性が高い
- 半揮発性TPHの定量範囲 当初はC₁₀~C₄₄。分析時間が長くなることC40以上の画分の化合物のリスク評価への寄与が小さいことを考慮し、現案ではC₁₀~C₄₀(ただし、GC/FIDの分析チャートよりC₄₀以上の画分が確認される場合は報告書に明記する必要あり)となっている

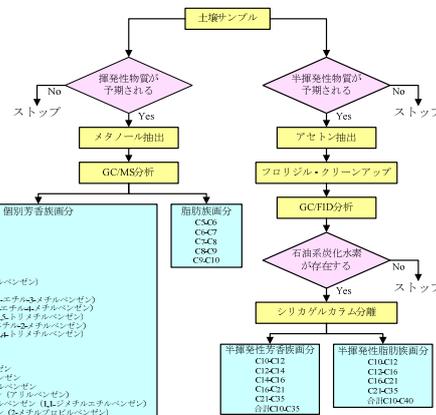


図-1 揮発性・半揮発性の芳香族・脂肪族石油系炭化水素化合物の分析法の概要