

# (0043) ISO/TC 190(地盤環境)で規格化されている溶出試験について

○肴倉宏史<sup>1</sup>・川端淳一<sup>2</sup>・ISO/TC190 部会<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 国立環境研究所・<sup>2</sup> 土壤環境センター

## 1. はじめに

わが国の土壌の溶出試験として平成3年8月環境庁告示第46号(環告46号)試験が公定法とされており、土壤汚染対策法にも、平成15年3月環境省告示第18号として環告46号が引用されている。この溶出試験は中性水(ほぼ純水)を用いたバッチ式の溶出試験であり、実務上、基準値と比較することを目的に実施されることが多い。一方ISO/TC 190委員会(Soil quality:地盤環境)では、SC 7/WG 6(溶出ワーキンググループ)で、4種類の溶出試験方法が規格化されており、これらをISO/TS 21268としてとりまとめ、制定している(表-1参照)。本稿では、これら試験方法の制定に関する背景や経緯、各試験方法の内容等を概説する。なお、TS 21268は“Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials”という規格名からもわかるように、生態毒性評価試験のための検液を作るための試験に位置づけられている。

表-1 ISO/TS 21268の構成

規格番号	名称	類型
ISO/TS 21268-1	Part 1: Batch test using a liquid to solid ratio of 2 l/kg dry matter	判定試験
ISO/TS 21268-2	Part 2: Batch test using a liquid to solid ratio of 10 l/kg dry matter	判定試験
ISO/TS 21268-3	Part 3: Up-flow percolation test	特性化試験
ISO/TS 21268-4	Part 4: Influence of pH on leaching with initial acid/base addition	特性化試験

さらに、TS 21268の序文では、溶出試験の階層的な取扱いについて、次のように記述している。

「ある材料(materials)を使用中または処分後の、環境に対する潜在的リスクとしては、水との接触による構成成分の放出は主要なメカニズムと認識される。本試験方法の趣旨は、材料の溶出特性を捉えることである。(中略)溶出挙動に関係のある特性の全てを一つの規格で扱うことはできない。物体の挙動を特性化するための試験は、一般に、次の3類型に分類可能であり(EN 12920; EN 12457-2)、ISO 18772で取り扱っている。これらの試験類型の関係は次のように要約される。

- (1) 特性化試験(Basic characterization test) – 短期/長期溶出挙動や各種特性に関する基本的な情報を得るための試験で、溶出特性に影響する液固比、溶媒組成、pH、酸化還元条件、錯形成能等の要因や物理的要因のうち幾つかの項目に絞って影響を明らかにしようとするための試験。
- (2) 判定試験(Compliance test) – 評価対象物が特定の参照値に適合するかどうかを判定するための試験。判定試験は、事前に特性化試験で解明された影響因子や溶出挙動に注目して行われる。
- (3) 現場確認試験(On-site verification test) – 受け入れ先で、受け入れ物が判定試験に合格したものと同等程度の性質を有しているかについて確認するための迅速な検証作業であり、溶出試験とは限らない。」<sup>1)</sup>

## 2. 判定試験 TS 21268-1 および TS 21268-2 における攪拌時間の取り扱い

表-1には、各試験方法の類型を併せて示した。TS 21268-1 および TS 21268-2 は判定試験に分類され、あらかじめ定められた基準に適合するかどうかを判定するために用いられることを想定し制定されている。当然のことながら、ISO/TS 21268 制定以前からISO/TC 190メンバー各国内で規格化されている特性化試験や判定試験もあり、その整合を図ることが各国の重要な課題となる。液固比の異なる判定試験が2種類規格化されたのはその理由によるところが大きいと推察される。

日本においても、土壌の汚染に係る環境基準を参照するための、環告 46 号との整合を図ることが極めて大きな課題となった<sup>2)</sup>。すなわち、SC 7/WG 6における溶出試験の規格化は 1999 年に本格的検討が開始され、同年にその原案が参加各国に回覧された。原案は蘭、独、仏によって作成されたもので固液比（試料と水の重量比）2 および 10 の二つの方法に分かれていたが、いずれも（平衡または擬平衡となるまでの）攪拌時間として 24 時間が提案されていた。この攪拌時間は欧州各国において採用されてきたものである。一方、環告 46 号は 6 時間に規定されており、欧州原案が ISO 化された場合には日本に大きな影響が及ぶことが懸念された。この欧州原案に対して、日本は、6 時間を溶出試験の攪拌時間として採用しても規格試験としては問題がないことを主旨とするコメントを送付し、その後、WG6 にて大きな論点となった。第 3 回会議においては、日本と欧州各国で共通の土壌（日本の火山灰質土と欧州の標準土）を用いた国際比較試験の実施が決定し、その後 1 年間にわたって、攪拌時間と溶出濃度との関係を把握するための試験が参加各国で実施された。これらの試験より、6 時間での溶出濃度は 24 時間での値の 80~100% となっていること、等を客観的なデータとして得ることができた。溶出試験における平衡、擬平衡という概念を規格試験に取り入れることの困難さが浮き彫りにされたが、攪拌という物理的動作が溶出に与える影響は限定的であり、溶出濃度は他の様々な条件（生化学的条件等）に支配されると見なされることから、討議の結果、標準の攪拌時間としては 24 時間が採用されたが、必要な場合には 6 時間でも可能とすることを規格本文中に明記された。この取組は、ISO では参加各国は等しく権利を与えられており、根拠となる客観的な情報を発信し共有することにより自分の主張する方向へ議論を導く一つのモデルケースとなった。

### 3. 特性化試験の国際的な動向

特性化試験を駆使して土壌等の特性を捉えた上で、ある程度のまとまりごとに判定試験によって品質管理を行おうとするのが、前述の、ISO や CEN の提唱する 3 種類の考え方である。TS 21268-3 および TS 21268-4 は、特性化試験に分類される。ISO で規格化された特性化試験は、現在、これら 2 種類のみであるが、他の規格化団体を含めると、表-2 に示すように、様々な種類の特性化試験が規格化されている<sup>3)</sup>。これらはいずれも、H. van der Sloot、O. Hlelmar や D. Kosson らが中心的に規格化に取り組んだもので、評価対象は土壌や廃棄物等異なるものの、試験条件の主要部分は共通のものであり、特性の比較という点で極めて有効と考えられる。日本では学術団体の規格案段階で提案される段階に留まっているが<sup>4)</sup>、先述のように単独の判定試験では長期的な評価は難しいとされ、今後、汚染土壌や廃棄物の分野での横断的な取組が必要であると思われる。

表-2 様々な分野における試験方法の基本的なアプローチの共通化<sup>3)</sup>

	土壌、底質、コンポストおよび汚泥	廃棄物	鉱業廃棄物	建設製品
カラム通水試験	ISO/TS 21268-3 EPA 1314	CEN/TS 14405 EPA 1314	CEN/TS 14405 EPA 1314	CEN/TC 351/TS-3 EPA 1314
拡散溶出試験	EPA 1315	CEN/TS 15683 EPA 1315	EPA 1315	CEN/TC 351/TS-2 EPA 1315
圧縮粒状物溶出試験	EPA 1315	NEN 7347 EPA 1315	EPA 1315	CEN/TC 351/TS-2 EPA 1315
pH 依存性試験	ISO/TS 21268-4 EPA 1313	CEN/TS 14429 CEN/TS 14497 EPA 1313	CEN/TS 14429 CEN/TS 14497 EPA 1313	CEN/TS 14429
酸化還元容量試験		NEN 7348		NEN 7348
酸性岩排水試験			PrEN 15875	
地球科学モデルパラメータ用構成成分の測定方法	ISO/CD 12782-1, -2, -3, -4, -5	Vienna Agreement		

注) ISO 以外の規格制定団体等は次のとおり：EPA - 米国、CEN - 欧州標準化機構、NEN - オランダ標準化団体。その他略称等は次のとおり：TS - 技術仕様 (Technical Specification)、TC - 技術委員会 (Technical Committee)、PrEN - プレ規格、CD - 委員会ドラフト (Committee Draft)。EPA 1313、1314、1315 は、SW846 へのドラフトとして準備中。

溶出濃度の時間変化を捉えるための特性化試験として、カラム通水試験、拡散溶出試験、圧縮粒状物溶出試験、等が挙げられる。カラム通水試験は、試料をカラムに充填して、溶媒を連続的に通水し、得られる流出液を測定する。試験装置や準備が大がかりにはなるが、バッチ試験よりも明らかに実環境に近い室内試験として重要である。拡散溶出試験は溶液の置換操作を繰り返すバッチ試験で、各分面の溶出濃度の変化からフラックスを計算し長期的な挙動を予測評価することが可能である。圧縮粒状物溶出試験は、土壌のような粒状物からのフラックスを求めるために一定容器に充填し試験を行う。

上述の3種類の試験は溶媒として純水やイオン強度を調整した水を用いるが、pH依存性試験、酸化還元容量試験、酸性岩排水試験、反応性表面試験等は、外部環境要因として影響の大きいpH（酸やアルカリ）や酸化還元状態について条件を与え、その影響を調べるための試験である。表-2に示すほか、アベイラビリティ試験や逐次抽出試験は試料中に含まれる注目物質の化学形態を捉えようとする試験と見なすことができる<sup>5)</sup>。地球科学モデルパラメータ用構成成分の測定方法も同様で、遊離鉄、遊離アルミニウム、フミン酸等を測定するためのものである。

#### 4. カラム通水試験 TS 21268-3 の概要

TS 21268-3 は水飽和で行うカラム通水試験であり、水飽和の条件を保つために、カラムの下端から水を流入させて上端から流出させる方法を採用。カラム通水試験の、環告 46 号等のバッチ試験に対する長所は、実環境により近い条件で行われること、液固比の小さい段階から経時的に評価できることである。短所は、カラムごとにポンプ等の装置が必要であり、また、試料量が多く、試験時間も長いので、多数の試料を迅速に評価するのが困難なことである。そのため、より実環境に近い条件での現象を評価するためにカラム通水試験を実施して安全性を確認した上で、迅速に多数の試料の評価が必要な段階では、バッチ試験を適用するという階層的な評価を導入することが重要と思われる。

試験方法の概要を表-3に示す。参考として、廃棄物を対象とする CEN/TS 14405 の概要を併記した。方法はほぼ共通であり、様々な土質材料や廃棄物へ共通的に適用可能であることがわかる。

カラムへの充填高さ 300±50 mm で、内径 50 mm または 100 mm のガラスまたはプラスチック製のものを用いる。上下端にはろ紙（プレフィルター）を設置するが、孔径は 1.5~20 μm で良い。試料とプレフィルターの間には珪砂などを入れる。試料は 95%以上（質量割合）が 4 mm 以下のものを通過したもの（過度の破砕は行わない）を充填する。充填方法は、予備充填の結果からあらかじめ充填量を見積もり、これを 5 等分し、1 層あたり 3 回に分けてカラムに入れ、1 回毎に突き固めて行く。

表-3 ISO/CEN 規格カラム通水試験の概要

	ISO/TS 21268-3	CEN/TS 14405
	ISO 規格 (土および地盤材料)	欧州規格 (廃棄物)
試料径	<4 mm(80%以上) <10 mm(95%以上)	<4 mm(95%以上)
カラム内径	50mm* 100mm**	100 mm
溶媒	0.001M CaCl <sub>2</sub>	
試料充填高さ	300±50 mm	
線速度	150±20 mm/d	

注) 上限以上の径の試料は上限に入るよう粒子を粉砕する。試料の乾燥は行わない。試料を充填し溶媒で満たした後、2 日間静置する。\*4 mm 以上の試料が 5%未満の場合のみ使用可。\*\*いずれの試料も使用可。

表-4 採取画分と採取液の液固比 (L/kg)

画分 No.	採取液固比	累積液固比
1	0.1±0.02	0.1±0.02
2	0.1±0.02	0.2±0.04
3	0.3±0.05	0.5±0.08
4	0.5±0.01	1.0±0.15
5	1.0±0.2	2.0±0.3
6	3.0±0.2	5.0±0.4
7	5.0±0.2	10.0±0.1

カラムへ試料を充填後、溶媒は濃度 0.001 mol/l の CaCl<sub>2</sub> 溶液をカラムの下側から上側に通水させる。CaCl<sub>2</sub> 溶液を用いるのは、コロイドの分散による目詰まり等を防止するためである。試料を充填後、徐々に水位を上げ上端に達したら 2 日間以上静置する。その後、線速度 150±20 mm/day で通水する。流出液を採取する溶液を表-4 に示す間隔で新たな容器と交換することにより合計 7 画分の流出液を得る。流出液は基本的に遠心分離を行った後、0.45 μm メンブランフィルターでろ過を行い、各分析項目について測定する。

全ての流出液画分について、各成分の流出量を次式を用いて計算する。

$$U_i = (V_i c_i) / (m_0)$$

ここで

- $i$  流出液画分の番号(1、2、...)
- $U_i$  試料量あたりの成分流出量 [mg/kg 乾燥試料]
- $V_i$  画分の体積 [L]
- $c_i$  画分中の成分濃度 [mg/L]
- $m_0$  カラム中の試料乾燥重量 [kg]

$c_i$  は元々の流出液中の濃度とし、流出液を希釈した場合や、保存用の添加試薬量が体積の 1%を超えた場合は測定値を補正する。測定濃度が定量下限以下の場合、次の二つの計算を行うこととする。

$c_i = [\text{定量下限値}]$  として計算を行い  $U_i$  の上限値を求める。

$c_i=0$  として計算を行い  $U_i$  の下限値を求める。

各成分の累積流出量 ( $\Sigma U_i$ ) は、各画分で測定された成分の流出量を積算する。いくつかの画分で流出濃度が定量下限以下の場合は、前述の上限と下限を求め、対応する。

なお、日本で TS 21268-3 をベースに規格化を検討する際には、試料のカラムへの充填方法と透水性等、様々な角度から検討を行う必要があると思われる。

## 5. pH 依存性試験 TS 21268-4 の概要

先述のように、重金属等が土から溶出する特性に対する pH の影響は大きく、溶出液の pH の値が溶出量の変化に及ぼす特性を把握することは、現象を科学的に判断する上では基本的な事項である。TS 21268-4 は、自然材料も含む土壤一般に対して、溶出液の pH 変化が溶出量の変化に与える影響を一般的に評価する手法として位置づけられている。なお実際には、注入する酸や塩基の量による pH の変化量は土壤の性質によって異なり、常に一定の条件を再現することは難しい。そのため、TS 21268-4 では pH の調整方法等についても複数の手法を認め、溶出液の pH が溶出量に及ぼす影響についてある程度一般的に評価できる手法を示している。なお対象物質については、有機物、無機物の両方を対象としているが、揮発性物質等溶出条件の安定しない物質については対象外とされている。

試験方法の概要は次のようである。基本的には、目標とする溶出液の pH を 4~12 の間で 8 段階に設定し、pH を一定範囲に保ちながら、液固比 10 L/kg で 48 時間の振とうを行うことが基本とされている。その他、事前の滴定試験等によって加える酸もしくは塩基の量を予め設定し、それを 3 ステップに分けて加える方法の 2 種が提示されている。後者の方法については、目標の pH 最下値である pH 4 を達成するのに必要な酸の量を決めて、あとはその量を等分にふる方法等（塩基の場合も同様）も提示されている。その他、TS 21268-4 の特徴を以下に挙げる。

- ・ 容器はガラス製もしくは PTFE 容器とする。液固比は 10 とされているが、できるだけヘッドスペースを少なくする観点から概ねの土量として、60 g の土壤に対しては 1 L 以下の容器の使用が、また土壤量 15~30 g に対しては 250~500 mL の容器の使用が推奨されている。
- ・ 溶出操作は振とう装置とローラー式の装置の 2 種類が認められている。
- ・ 対象土壤の粒径としてはその 95%以上が 4 mm 以下とすることが推奨されており、それを上回る分がどうしても多くなってしまう場合には破碎してもよいとされている。
- ・ 溶出液には有機物の溶出を安定化させるために塩化カルシウム 0.001 mol/l の添加が推奨されている。
- ・ 接触時間（振とう時間）は、全 48 時間で行うが、以下の三つ時間を定義している：Period A：酸/塩基の添加を行う時間。浸漬後 4 時間、Period B：平衡状態とするための時間。浸漬後 4~44 時間、Period C：平衡状態を確定するための時間。浸漬後 44~48 時間。最低限、それぞれの期間の最後の pH を測定すべきとしている。
- ・ Period A における酸/塩基の添加方法として、最初に 1/3、30 分後に次の 1/3、2 時間後に 1/3 と分けて添加し、それぞれの添加前後の pH 値を測定すべきとされている。

ISO 規格においては、複数の評価手法を認め、それをどのように使うかが使用者に委ねられている例が多く、本規格を通してそれを垣間見ることができる。ここで pH を一定に保つ前者の方法については、一般に pH 緩衝能の小さい土壤等、pH による溶出特性に大きな変化がある場合には有効であると述べられている。

なお、日本においても pH 依存性試験について検討はなされるべきであるが、規格はまだない。関連する試験方法として、土壤環境センターの技術標準「重金属等不溶化処理土壤の pH 変化に対する安定性の相対的評価方法—硫酸添加溶出試験法・消石灰添加溶出試験法—」<sup>9)</sup>がある。これは不溶化処理土の pH を一定条件で変化させたときの重金属等の溶出量を相対的に評価するためと位置づけられた試験であり、酸性雨が 100 年間降った場合を想定した総酸量や、近くに人工構造物があることを想定した総アルカリ量を与えて溶出試験を実施し、その溶出量が安定しているかどうかを判断するためのものである。

- 1) International Organization for Standardization (2007) ISO/TS 21268-1, -2, -3, -4 Soil quality — Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials — Part 1, 2, 3, 4
- 2) 地盤工学会 ISO 検討委員会 (2002) 第 29 回 ISO/TC190 (地盤環境) SC7 (土とサイトのアセスメント) WG6 (Leaching: 土の溶出試験) 第 5 回会議出席報告、土と基礎、Vol.50、No.8、p.31
- 3) Hans van der Sloot, David Kosson, Ole Hjelmar, Rob Comans (2011) Recent Developments in Testing, Modeling and Environmental Impact Assessment Applicable to Landfilled Waste, Treated Waste and Waste Considered for Beneficial Use, Proceedings 13th International Landfill and Waste Management Symposium

- 4) 肴倉宏史、大迫政浩 (2007) 建設系再生製品を対象とした環境安全性評価試験システムの廃棄物学会規格化への取り組み、廃棄物学会誌、Vol.18、 No.6、 pp.321-329.
- 5) 大迫政浩、肴倉宏史 (2006) 再生製品の環境安全管理に関する現状と今後の展望－建設資材系再生製品に関する評価方法と許容基準－、廃棄物学会誌、Vol.17、 No.4、 p.206-233.
- 6) 土壤環境センター (2011) GEPC・TS-02-S1 重金属等不溶化处理土壤の pH 変化に対する安定性の相対的評価方法、土壤環境センター