

3 有機物調査(廃棄物土)について

底質調査方法

平成 13 年 3 月

※本報告書の取り扱い等については、環境省水環境部水環境管理課にお問い合わせください。

【 目 次 】

I	底質採取法	1
	1. 採取時期	
	2. 採取地点	
	2.1 概況調査	
	2.2 精密調査	
	3. 採取方法	
	4. 採取時に実施すべき事項	
	5. 採取時の試料の調製	
	6. 採取フローシート	
II	分析方法	
	1. 結果の表示	5
	2. 精度管理	9
	3. 分析試料の調製	
	3.1 湿試料	16
	3.2 風乾試料	17
	3.3 乾燥試料	18
	3.4 凍結乾燥試料	19
	4. 一般項目	
	4.1 乾燥減量	20
	4.2 強熱減量	21
	4.3 硫化物	22
	4.4 過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 (COD _{sed})	26
	4.5 窒素	
	4.5.1 全窒素	29
	4.5.1.1 中和滴定法	
	4.5.1.2 インドフェノール青吸光光度法	
	4.5.2 アンモニア態窒素	37
	4.5.2.1 中和滴定法	
	4.5.2.2 インドフェノール青法	
	4.5.3 亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素	40
	4.5.3.1 亜硝酸態窒素	
	4.5.3.2 硝酸態窒素	
	4.6 全りん	45
	4.7 全有機炭素 (TOC)	49
	4.8 シアン化合物	52
	4.8.1 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法	
	4.8.2 ピリジン-ピラゾロン吸光光度法	
	4.9 ふっ素化合物	60
	4.9.1 ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	
	4.9.2 イオン電極法	
	4.9.3 イオンクロマトグラフ法	
	4.10 ヘキサン抽出物質	69
	5. 金属	
	5.1 カドミウム	71
	5.1.1 電気加熱原子吸光法	
	5.1.2 フレーム原子吸光法	
	5.1.3 ICP質量分析法	
	5.1.4 ICP発光分光分析法	
	5.2 鉛	85
	5.2.1 電気加熱原子吸光法	
	5.2.2 フレーム原子吸光法	
	5.2.3 ICP質量分析法	

5.2.4	ICP発光分光分析法	
5.3	銅	93
5.3.1	フレイム原子吸光法	
5.3.2	ICP発光分光分析法	
5.3.3	ICP質量分析法	
5.3.4	電気加熱原子吸光法	
5.4	亜鉛	101
5.4.1	フレイム原子吸光法	
5.4.2	ICP発光分光分析法	
5.4.3	ICP質量分析法	
5.4.4	電気加熱原子吸光法	
5.5	鉄	109
5.5.1	フレイム原子吸光法	
5.5.2	ICP発光分光分析法	
5.5.3	ICP質量分析法	
5.5.4	電気加熱原子吸光法	
5.6	マンガン	117
5.6.1	フレイム原子吸光法	
5.6.2	ICP発光分光分析法	
5.6.3	ICP質量分析法	
5.6.4	電気加熱原子吸光法	
5.7	ニッケル	125
5.7.1	フレイム原子吸光法	
5.7.2	ICP発光分光分析法	
5.7.3	ICP質量分析法	
5.7.4	電気加熱原子吸光法	
5.8	モリブデン	133
5.8.1	ICP質量分析法	
5.8.2	電気加熱原子吸光法	
5.8.3	ICP発光分光分析法	
5.9	ひ素	140
5.9.1	水素化物発生原子吸光法	
5.9.2	水素化物発生ICP発光分析法	
5.9.3	ICP質量分析法	
5.9.4	電気加熱原子吸光法	
5.9.5	ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法	
5.10	セレン	153
5.10.1	水素化合物発生原子吸光法	
5.10.2	水素化合物発生ICP発光分析法	
5.10.3	電気加熱原子吸光法	
5.11	アンチモン	159
5.11.1	水素化物発生原子吸光法	
5.11.2	水素化物発生ICP発光分析法	
5.11.3	電気加熱原子吸光法	
5.11.4	ICP質量分析法	
5.12	クロム	
5.12.1	総クロム	168
5.12.1.1	ICP発光分光分析法	
5.12.1.2	ICP質量分析法	
5.12.1.3	電気加熱原子吸光法	
5.12.1.4	アルカリ融解-吸光光度法	
5.12.2	6価クロム(吸光光度法)	182
5.13	ほう素	185
5.13.1	ICP発光分光分析法	
5.13.2	炭酸ナトリウム融解-メチレンブルー吸光光度法	
5.13.3	ICP質量分析法	

5.14	水銀	
5.14.1	総水銀	197
5.14.1.1	硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解法	
5.14.1.2	硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法	
5.14.1.3	硝酸・塩化ナトリウム分解法	
5.14.2	アルキル水銀(II)化合物	206
5.14.2.1	アルカリ処理・トルエン抽出法	
5.14.2.2	アルカリ処理・ジチゾントルエン抽出法	
6.	有機化合物	
6.1	揮発性有機化合物 (VOC)	215
6.1.1	パージトラップ・ガスクロマトグラフ質量分析法	
6.1.2	ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析法	
6.2	農薬	
6.2.1	農薬	228
6.2.2	有機塩素系農薬、ポリ臭化ビフェニル及びベンゾ[a]ピレン	235
6.3	界面活性剤等	
6.3.1	陰イオン界面活性剤	243
6.3.1.1	メチレンブルー吸光光度法	
6.3.1.2	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS)	
6.3.2	非イオン系界面活性剤	253
6.3.2.1	非イオン系界面活性剤をトータルで評価する方法 (臭化エチレン分解法)	
6.3.2.2	ノニルフェノールエトキシレート (高速液体クロマトグラフ法)	
6.4	PCB	262
6.4.1	パックドカラム・ガスクロマトグラフ(ECD)法	
6.4.2	キャピラリーカラム・ガスクロマトグラフ(ECD)法	
6.4.3	キャピラリーカラム・ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法	
6.4.4	キャピラリーカラム・ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法	
6.5	有機スズ (TBT、TPT)	292
6.6	ベンゾ[a]ピレン、スチレン2量体及びスチレン3量体	299
6.7	ベンゾフェノン、4-ニトロトルエン	306
6.8	フタル酸エステル類	312
6.9	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHA)	306
6.10	フェノール類	326
6.10.1	フェノール類	
6.10.2	参考法：エチル誘導体化法	
6.11	エストラジオール類	339
6.11.1	メチル誘導体化・GC/MS-SIM法	
6.11.2	ペンタフルオロベンジル誘導体化・GC/NCI-MS法	
III	溶出試験	352
1.	溶出率の算定法	
2.	総水銀	

別添 ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル

II 4.4 過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 (CODsed)

4.4 過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 (CODsed)

(1) 測定方法の概要

試料をはかり取り、アルカリ性溶液とし、沸騰水浴中で 30 分間加熱により消費される過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)の量から、CODsed 値を求める。

(2) 試薬

- 過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L) : JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3.2g を平底フラスコにとり、水 1,050~1,100mL を加えて溶かす。これを 1~2 時間静かに煮沸した後、16 時間以上放置する。上澄液をガラスろ過器 G4 を用いてろ過する(ろ過前後に水洗いしない)。ろ液は約 30 分間蒸気洗浄した着色びんに入れて保存する。
- しゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L) : JIS K 8528 に規定するしゅう酸ナトリウム 6.7g を水に溶かして 1L とする。
- でんぷん溶液(10g/L) : JIS K 8659 に規定するでんぷん(溶性) 1g を水約 10mL に混ぜ、熱水 100mL 中にかき混ぜながら加え、約 1 分間煮沸した後、放冷する。使用時に調製する。
- よう化カリウム溶液(100g/L) : JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 10g を水に溶かして 100mL とする。使用時に調製する。
- 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 : JIS K 8637 に規定するチオ硫酸ナトリウム五水和物 26g 及び JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.2g を水に溶かして 1L とし、気密容器に入れて少なくとも 2 日間放置する。標定は使用時に行う。

標定 : JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のよう素酸カリウムを 130°C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。その約 0.72g を 0.001g の桁まではかりとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL を共栓三角フラスコ 300mL に入れ、JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 2g 及び硫酸(1+5)5mL を加え、直ちに密栓して静かに混ぜ、暗所に約 5 分間放置する。

水約 100mL を加え、遊離したよう素をこのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の黄色が薄くなってから、指示薬としてでんぷん溶液(10g/L)1mL を加え、生じたよう素ででんぷんの青い色が消えるまで滴定する。

別に、水について同一条件で空試験を行って補正した mL 数から、次の式によって 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.003567}$$

ここで、 a : よう素酸カリウムの量(g)

b : よう素酸カリウムの純度(%)

x : 滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(補正した値)(mL)

0.003567 : 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL のよう素酸カリウム相当量(g)

(3) 前処理操作及び測定

- 3.1 湿試料⁽¹⁾の適量⁽²⁾を三角フラスコ 300mL⁽³⁾に 0.01g の桁まではかり取り、過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)を正確に 100mL、水酸化ナトリウム溶液(300g/L)5mL を加え、良く振り混ぜる。
- 沸騰水浴中に入れ、30 分間加熱する⁽⁴⁾。
- 加熱終了後、直ちにしゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L)⁽⁵⁾を正確に 100mL、硫酸(3+7)10mL を加えて過マンガン酸カリウムの色を褪色させ、室温まで冷却する。
- 三角フラスコの内容物を共栓付メスシリンダー 500mL に水で洗い流し、水を標線まで加え、良く振り混ぜる。

II 4.4 過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 (CODsed)

- e) 乾燥ろ紙を用いてろ過し、ろ液 100mL を三角フラスコ 300mL にとり、過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)を正確に 10mL 加え、かき混ぜながら数分間放置する⁽⁶⁾。
- f) よう化カリウム溶液(100g/L)5mL を加えて振り混ぜる。
- g) 遊離したよう素を 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の色が薄い黄色になったら、指示薬としてでんぷん溶液 1mL を加え、よう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定を続ける。
- h) 空試験は試薬だけを用いて、a)~g)の操作を行う。
- i) 別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの CODsed の濃度 (mgO/g) を算出する。

$$\text{CODsed} = (b-a) \times f \times 0.800 \times \frac{500}{100} \times \frac{1}{W}$$

ここで、CODsed：過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(mgO/g)

a：試料の滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

b：空試験の滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

f：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

W：試料採取量 (乾燥試料に換算した量) (g)

0.800：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の酸素相当量(mg)

注(1) 乾燥により CODsed 値が変化するおそれのない試料では、3.2 風乾試料を用いてもよい。

注(2) 試料の採取量によって分析値が大きく変動するため、試料は最初に加えた過マンガン酸カリウムの 40~60%が加熱中に消費されるように採取する。このため、あらかじめ試料を段階的にとり、予備試験を実施する。被酸化性物質の量が少ない場合の採取量は最大 10g でよい。

また、試料が塊状である場合は、少量の水を加えガラス棒で良く解きほぐし、均一に分散させる。

注(3) 三角フラスコの容量、形状により分析値が変化するので、注意する。

注(4) 試料加熱時の水浴は常に沸騰状態を維持し、試料の液面は沸騰水浴の水面下で、かつ、三角フラスコが水浴の底に直接接しないように保つ。

注(5) 過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)よりしゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L)の濃度を、やや濃くしておく。

注(6) 過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)10mL を加えても全部消費されて、過マンガン酸カリウムの色が消失した場合には、更に 10mL 追加する。この場合、空試験においても過マンガン酸カリウム(20mmol/L)20mL を用いる。

備考 1. c)以下の操作を次のように行ってもよい。ただし、滴定の終点が不鮮明な場合は、この方法は用いない。

操作

b)で得られた加熱終了後の溶液に、直ちにより化カリウム溶液(100g/L)25mL を加えて振り混ぜた後、室温まで冷却する。

次に、硫酸(3+7)10mL を加えて振り混ぜた後、遊離したよう素を 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。滴定操作は、溶液の茶褐色が薄くなったら指示薬としてでんぷん溶液を 2mL 加え、よう素でんぷんの青色が消え、灰色となった点を終点とする。

空試験は試薬だけを用いて同様に操作をする。

II 4.4 過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 (CODsed)

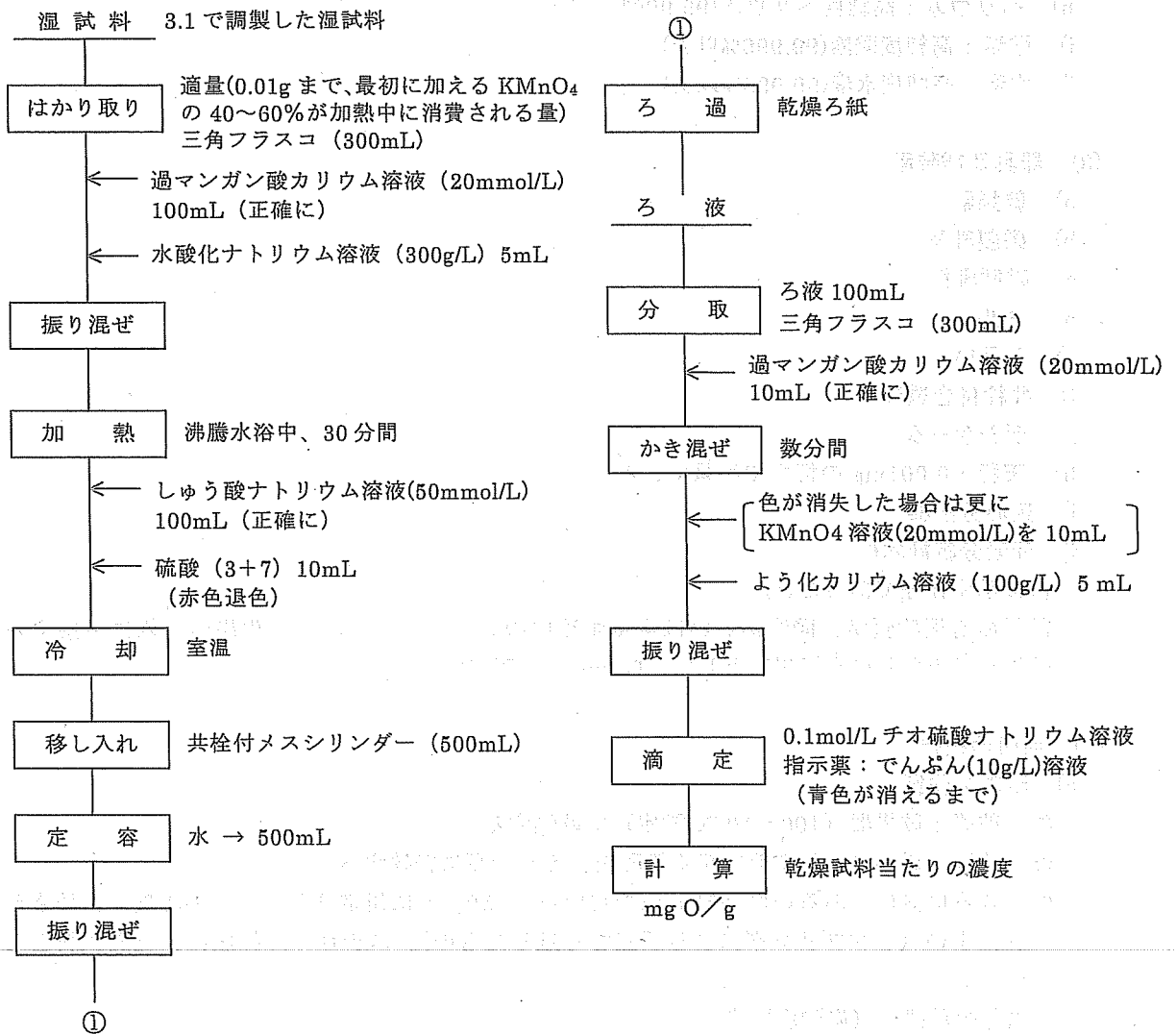
別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの CODsed の濃度(mgO/g)を算出する。

$$\text{CODsed} = (b-a) \times f \times 2.00 \times \frac{1}{W}$$

- ここで、 a : 試料の滴定に要した 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
 b : 空試験の滴定に要した 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
 f : 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター
 W : 試料採取量 (乾燥試料に換算した量) (g)
 2.00 : 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の酸素相当量(mg)

備考 2. CODsed 試験は反応条件により分析値が変動するので注(2)~(4)を守らなければならない。その場合でも、一定した分析値が得にくい試料もある。

(4) 分析フローシート
 [よう素滴定法]



II 4.7 全有機炭素 (TOC)

4.7 全有機炭素 (TOC)

(1) 測定方法の概要

試料の前処理は、塩酸(1+11)を添加し、無機の炭酸塩と炭酸水素塩を二酸化炭素に換えて除去した後、全有機炭素を元素分析装置(CHN分析計)①で測定する。

注(1) 試料を熱分解し、有機物を構成する主要元素である水素、炭素、窒素を定量的に水、二酸化炭素、窒素に変換し、これらを熱伝導度法によって検出する。検出方法には大きく分けて自己積分方式とガスクロマトグラフ方式がある。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定するA3の水または同等品。
- b) 塩酸(1+11)：JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製する。
- c) アセトアニリド(C:71.09%、N:10.36%)：元素分析用
- d) p-ニトロアニリン(C:52.17%、N:20.28%)：元素分析用
- e) スルファニル酸(C:41.6%、N:8.1%)：元素分析用
- f) 酸化銅 (ワイヤー)：元素分析用
- g) 還元銅 (ワイヤー)：元素分析用
- h) ヘリウム：高純度ヘリウム(99.999%以上)
- i) 酸素：高純度酸素(99.999%以上)
- j) 水素：高純度水素(99.999%以上)

(3) 器具及び装置

- a) 乾燥器
- b) 磁製乳鉢
- c) 磁製乳棒
- d) ミル
- e) ふるい
- f) 共栓付き遠沈管
- g) デシケーター
- h) 天秤：0.001mgの桁まで秤量できる天秤
- i) 遠心分離器
- j) 元素分析計本体

次に示す仕様であること。

試料の有機物質が、酸素あるいは空気気流中の燃焼炉で完全に二酸化炭素と水に分解すること。乾燥重量当たりの有機炭素として、0.1mg/gを測定できること。

(4) 前処理操作

a) 試料の作製

- ① 乾燥：乾燥器(100~105℃設定)で乾燥する。
- ② 粉碎：磁製の乳鉢を使い粗く粉碎後、ミルで更に粉碎する。
- ③ ふるい分け：ふるいは250 μ mを用いる。250 μ mに規定はなく、その程度に粉碎されていればよい(サンプリングによる誤差を考慮したもの)。スチロール棒瓶に、乾燥試料として保管する。

b) 試料の前処理(炭酸塩除去)⁽²⁾

- ① (4)a)で作製した乾燥試料約1gを磁製乳鉢、次にメノウの乳鉢で良くすりつぶし、10mLの共栓付遠沈管に入れ、再び100~105℃で乾燥させた後、0.01mgの桁まではかり取る。あら

II 4.7 全有機炭素 (TOC)

はじめ共栓付遠沈管の重量を測定しておく。

- ② 塩酸(1+11) 5mL を注意深く加え、超音波発生装置などを利用して良く混合する。フィルムシートでふたをして一晩放置する。無機態のものが飛散(例: 貝中の炭酸カルシウムが二酸化炭素となる)、完全に有機態のみが残るまで、繰り返す。泡が出なくなるのを目安とする。
- ③ 放置後、二酸化炭素が発生しないことを確かめた後、遠心分離(2,500rpm、10分)を行い、上澄水を捨てる。3mLの水を加え、振り混ぜて、遠心分離(2,500rpm、10分)を行い、上澄水を捨てる。この操作を2~3回行い、塩酸を除去する。
- ④ 沈殿している泥を100~105℃で乾燥した後、秤量し、塩酸処理による重量の減少量分を求める。乾燥した試料を良く混合し、測定に供する。

注(2) 炭酸カルシウムは825℃で分解して二酸化炭素を発生する。内湾・外洋などの底質試料の場合は試料をあらかじめ希塩酸またはリン酸処理をして、無機性の炭酸塩を除去しておく必要がある。

(5) 測定

a) 測定条件

[装置]

分析装置は数種類あり、操作方法はそれぞれ異なっているので、それぞれの機種についての構造を良く理解したうえで、添付されている使用説明書に従って、測定前の諸調整、測定操作を行う。流路のガス漏れは直ちに測定に異常をもたらす。絶えず、ガス漏れに留意し、特に燃焼管、還元管または吸収管の交換した際は必ずガス漏れテストを行う。

30分間はウォーミングアップする。

b) 検量線

装置の取扱説明書に従って、検量線(ブランクと標準物質)を作成する。例えば、アセトアニリド0.1~6.0mgを0.001mgの桁まで正確にはかり取り、測定を行って炭素量と指示値との関係線を作成する。底質の炭素量と窒素量の比率に近い標準物質を使用する。

c) 試料の測定

(4b)の前処理試料の適量(10~100mg程度)を0.001mgの桁まで、サンプルボードまたはカプセルにはかり取る。

サンプルボードを、オートサンプラーに設置し、あるいは手動で分析装置により測定する。

カプセルの場合は、ピンセットを用いて、試料を包み込む。なるべく空隙に窒素が残らないようにし、オートサンプラーに設置し測定する。感度変化チェックサンプル、ブランク、(空試験)、試料10検体、3重測定用試料、感度変化チェックサンプル、ブランクの順に測定を行い、感度変化チェックサンプルの変動が20%以内であることを確認する。

3重測定で測定した場合は3回の平均値を報告値とする。

d) 計算

炭素量のパーセント値と、別に、4.1乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料1g当たりの全有機炭素の濃度(mg/g)を算出する(全有機炭素の場合、酸処理における消失分も計算に組み込む)。

$$\text{全有機炭素(mg/g)} = (a-b) \times 10 \times \frac{W2}{W1}$$

ここで、a: 前処理試料中の全有機炭素 (%)

b: 空試験の全有機炭素 (%)

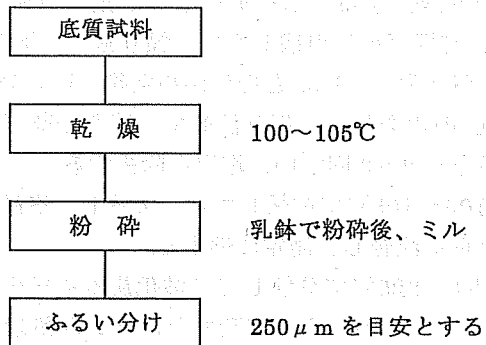
W1: 前処理にかけた試料量(g)

W2: 前処理後の試料量(g)

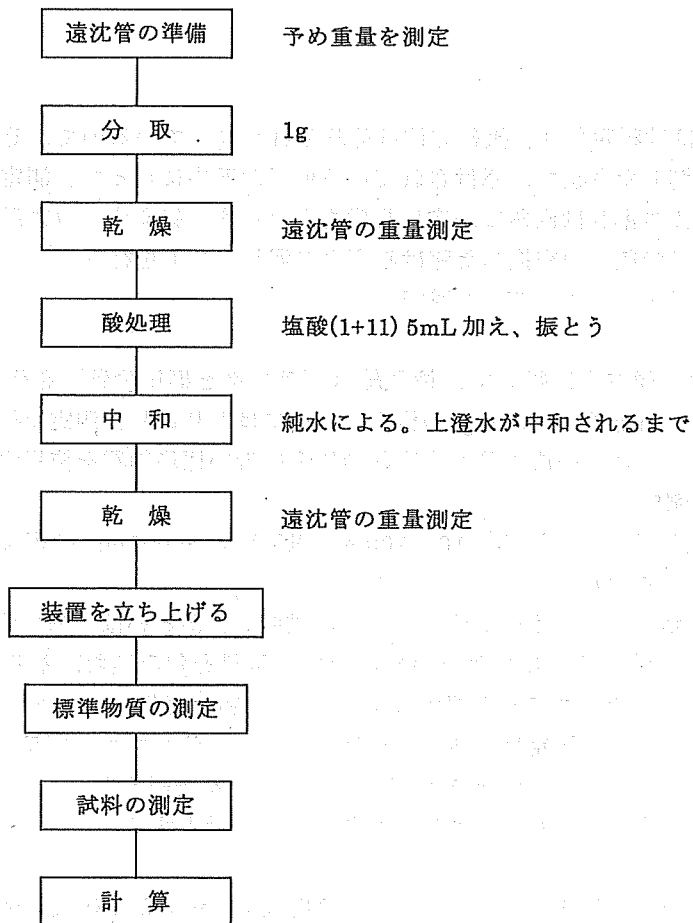
II 4.7 全有機炭素 (TOC)

(6) 分析フローシート

a) 有機炭素 (TOC) 試料調製



b) 前処理・測定



4 油分分析について

ドラム缶内容物の分析結果

○溶出試験結果

確認日	H17.9.30	H17.9.30	H17.9.30	H17.9.30	H17.9.30	H17.12.16	H17.12.17	H17.12.17	H17.12.19	H17.12.20	H17.12.20	H17.12.21	—	検出限界
位置	H	H	H	H	H	F	H	L	G	EF	F	C	—	
検体番号	0930-1	0930-2	0930-3	0930-4	0930-5	1216F5	1217H18	1217L20	1219G16	1220EF10	1220F7	1221C21	51	
性状	燃え殻	燃え殻	燃え殻	燃え殻	燃え殻	鋳さい	コルタル	燃え殻	燃え殻	廃塗料	鋳さい	コルタル	廃塗料	
カドミウム mg/l	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.013	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.001
鉛 mg/l	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.049	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.005
砒素 mg/l	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.005
総水銀 mg/l	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0005
PCB mg/l	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0005
フッ素 mg/l	—	—	—	—	—	0.23	0.18	0.89	0.3	ND	0.67	ND	0.36	0.08
ホウ素 mg/l	1.0	0.7	0.8	0.5	1.5	ND	ND	0.5	0.5	ND	0.7	ND	ND	0.1

○含有試験結果

確認日	H17.9.30	H17.9.30	H17.9.30	H17.9.30	H17.9.30	H17.12.16	H17.12.17	H17.12.17	H17.12.19	H17.12.20	H17.12.20	H17.12.21	—	検出限界
位置	H	H	H	H	H	F	H	L	G	EF	F	C	—	
検体番号	0930-1	0930-2	0930-3	0930-4	0930-5	1216F5	1217H18	1217L20	1219G16	1220EF10	1220F7	1221C21	51	
性状	燃え殻	燃え殻	燃え殻	燃え殻	燃え殻	鋳さい	コルタル	燃え殻	燃え殻	廃塗料	鋳さい	コルタル	廃塗料	
カドミウム mg/kg	ND	ND	ND	ND	ND	ND	19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	15
鉛 mg/kg	200	380	380	540	260	ND	36	33	ND	45	ND	ND	120	15
砒素 mg/kg	ND	ND	ND	ND	ND	16	ND	ND	ND	ND	22	ND	ND	15
総水銀 mg/kg	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.5
PCB mg/kg	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.89	ND	ND	ND	0.64	1.2	0.02	0.01
フッ素 mg/kg	—	—	—	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	400
ホウ素 mg/kg	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	400
ダイキシン類 PE-TEQ/g			720			—	—	2200	500	—	—	—	—	
強熱減量 %	32.5	26.1	16.8	25.7	17.3	—	—	—	—	—	—	—	—	

このガイドラインは、油類の漏れや流出による土壌汚染の防止、油類の除去、油類の処理等に関する技術的指針を示すものである。油類の漏れや流出による土壌汚染の防止については、油類の貯蔵・取扱いの安全管理、油類の漏れ防止設備の設置、油類の流出防止設備の設置等を行うことが重要である。油類の除去については、油類の吸着剤の投与、油類の抽出、油類の焼却等を行うことが有効である。油類の処理については、油類の焼却、油類の埋没等を行うことが有効である。

油汚染対策ガイドライン

一 鉆油類を含む土壌に起因する油臭・油膜問題への

土地所有者等による対応の考え方

油類を含む土壌に起因する油臭・油膜問題は、土地所有者等による対応が求められる。油類を含む土壌に起因する油臭・油膜問題の発生は、油類の貯蔵・取扱いの安全管理、油類の漏れ防止設備の設置、油類の流出防止設備の設置等を行うことが重要である。油類の除去については、油類の吸着剤の投与、油類の抽出、油類の焼却等を行うことが有効である。油類の処理については、油類の焼却、油類の埋没等を行うことが有効である。

平成18年3月

中央環境審議会 土壌農薬部会
土壌汚染技術基準等専門委員会

このガイドラインをお読みになる方に

このガイドラインは、油そのもの、油臭や油膜といった問題、あるいは土壤汚染の対策技術などに関する知識や技術情報に日ごろ触れることがない多くの事業者の皆さんに、油漏れなどで油を含む土ができ、その場所が油臭いとか敷地内の井戸水に油膜があるとかいうときに、どのように考え、どのような調査や対策を行えばよいかを検討する際に参考となるものとするを意図して作りました。

石油は産業の米ともいわれ、様々な分野でわれわれの生活を支えています。例えば原料として、燃料として、機械をうまく動かす潤滑油としていろいろな工場に使われていますし、自動車の燃料や家庭の暖房にも使われています。

油はとても幅広い用途に使われているものですし、また私たちの普通の生活にも大変身近なものです。そのため、油を取り扱っている人には、製油所で働いている油のプロもいるし、石油といえばストーブ用の灯油しか縁がないという人もいます。油を取り扱っている人イコール油のことを何でも良く知っている人というわけではないのです。

例えば地面が油臭い、あるいは井戸水に油膜があるというときに、日ごろから油を扱っているプラントや設備の状況を知っている技術者なら、すぐに調べなければならぬことがいくつも頭に浮かぶことでしょう。一方、油を日常的に使っている人たち、例えば工場の中でよく油をさした機械を使って表面に薄く油を塗った鉄板を切っている人とか、整備工場での一日の仕事を終えて戻ってきた車にエンジンオイルを足している人とかであっても、地面に油臭がある、さあ何をどうすればよいのか分からない、ということになるかもしれません。また、昔工場の油タンクから油漏れがあったあたりを宅地にして貸すのだけど、どうやったら住んでいても油くさくないようにできるか知りたい、という人もいらっしゃるでしょう。

油を使う工場は様々、使っている油の種類も様々、さらに油は土に漏れてから変化しますから、土地の油臭などの油汚染問題の処方箋は、どんな現場でも全国共通画一のものでよいというようなことはありません。地形などの状況、土に含まれている油の状態、地面のにおいに敏感にならざるをえない土地の使い方かどうか、使っている井戸水があるかどうかなどをみて、現場にあった対応策をとることになります。

このため、このガイドラインに何らかの基準値や規制値のようなものが決められているわけではありません。油臭とか油膜とかは感覚的に分かるものであり、人の感覚は土壤に含まれている油の状況の多様性にかかわらず油臭や油膜を総体としてとらえることができますから、このガイドラインでは人が感じるかどうかには基本を置いています。

このガイドラインには、油汚染問題に対応する際の考え方や、油汚染問題が生じている現場で調査や対策を行う際に参考となる事項を取りまとめています。また、技術的な参考資料として、現時点で得られている様々な技術情報を収録していますので、調査や対策工事を実施する場面では大いに参考にして頂きたいと思えます。

このガイドラインが様々な場面で、油臭や油膜の問題に直面した人たちに、それぞれの実情に応じて適切に利用されることを願っています。

なお、ガイドラインは対応の考え方などをまとめた第一編と、その技術的な資料である第二編とで構成しております。第一編については各章のポイントを枠に囲って示してあります。

目 次

第一編 鉱油類を含む土壤に起因する油臭・油膜問題への土地所有者等による対応の考え方

第一	本ガイドラインの基本的考え方	1
1.	本ガイドラインが対象とする油汚染問題	1
2.	本ガイドライン策定の背景とねらい	8
3.	本ガイドラインの活用場面と留意事項	9
第二	油汚染問題に対する対応の考え方	12
1.	油汚染問題に対する対応の目的	12
2.	対応のフロー	13
3.	油汚染問題であるか否かの確認と油汚染問題の程度の把握	13
4.	土地利用の目的や方法に応じた対応	14
第三	状況把握調査	16
1.	現場確認と資料等調査	16
2.	油含有土壤の存在範囲の把握等	17
3.	対策を検討するスキームの設定	17
4.	状況把握調査結果の取りまとめと保存	18
第四	対策	19
1.	対策方針の策定	19
2.	対策計画の作成	20
3.	対策の実施と完了確認	21
4.	対策の記録の作成・保存等	21

第二編 技術的資料

第一部	基礎編	基礎編調査— 1
第1章	状況把握調査	基礎編調査— 1
I	総論	基礎編調査— 1
II	油臭や油膜の原因が鉱油類か否かの確認	基礎編調査— 3
III	調査地における鉱油類の取扱いの履歴等について把握するために 行う資料等調査	基礎編調査— 4
IV	油汚染問題の発生状況の把握	基礎編調査— 5
V	油含有土壤の存在範囲の把握等	基礎編調査— 7
VI	対策を検討するスキームの設定	基礎編調査— 13
VII	状況把握調査結果の取りまとめと保存	基礎編調査— 14

資料A 油臭や油膜の原因が鉱油類か否かの確認方法の概要

資料B TPH試験法の概要

第2章 対策	基礎編対策— 1
I 総論	基礎編対策— 1
II 対策方針の策定	基礎編対策— 1
III 対策目標の設定	基礎編対策— 4
IV 対策方法の選定	基礎編対策— 8
V 対策調査の実施	基礎編対策— 9
VI 対策計画の作成	基礎編対策—11
VII 対策の実施と対策工事完了確認	基礎編対策—12
VIII 対策の記録の作成・保存等	基礎編対策—12

第二部 専門編	専門編調査— 1
第1章 状況把握調査	専門編調査— 1
1. 総論	専門編調査— 1
2. 油臭や油膜の原因が鉱油類か否かの確認	専門編調査— 3
3. 調査地における鉱油類の取扱いの履歴等について把握するため を行う資料等調査	専門編調査— 4
4. 油汚染問題の発生状況の把握	専門編調査— 6
5. 油含有土壌の存在範囲の把握等	専門編調査— 8
6. 対策を検討するスキームの設定	専門編調査—19
7. 状況把握調査結果の取りまとめと保存	専門編調査—20

- 資料1 表層部土壌試料採取方法
- 資料2 井戸水等の試料採取方法
- 資料3 GC-FID法によるTPH試験法
- 資料4 油臭及び油膜の測定方法
- 資料5 深層部土壌試料採取方法
- 資料6 TPH試験法の概要

第2章 対策	専門編対策— 1
1. 総論	専門編対策— 1
2. 対策方針の策定	専門編対策— 2
3. 対策目標の設定	専門編対策— 7
4. 対策方法の選定	専門編対策—12
5. 対策調査の実施	専門編対策—22
6. 対策計画の作成	専門編対策—26
7. 対策の実施と対策工事完了確認	専門編対策—28
8. 対策の記録の作成・保存等	専門編対策—30

資料7 対策技術

巻末資料

- 1. 中央環境審議会土壌農薬部会土壌汚染技術基準等専門委員会委員名簿
- 2. 審議経過
- 3. 油汚染対策ガイドラインにおける用語集
- 4. 「油汚染」サイトにおける土壌汚染調査・対策事例について
(平成17年10月5日開催 土壌汚染技術基準等専門委員会 資料3)

1. 確認方法の概要

油臭や油膜の原因が鉱油類であるか否かの確認は、GC-FID 法による TPH 試験で得られるチャート(クロマトグラム)の形状、及び TPH 画分毎の濃度組成による推定で行うとよい。

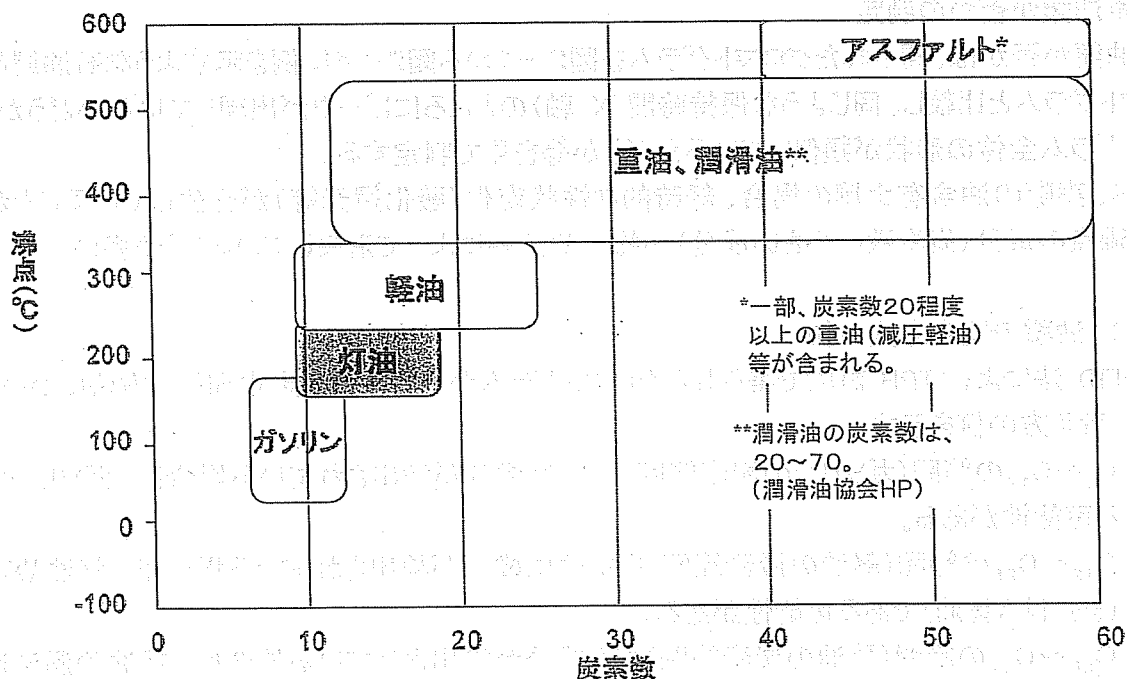
具体的には、GC-FID 法により分析結果として得られるクロマトグラムのパターンを標準とする鉱油類のクロマトグラムのパターンと比較し、ピークパターン(検出成分を示すピークの出現の仕方)や炭素数(C)の検出範囲の類似性を見て鉱油類か否かを判定する。

このとき、 $C_6 \sim C_{12}$ (ガソリンの炭素範囲)、 $C_{12} \sim C_{28}$ (軽油の炭素範囲)、 $C_{28} \sim C_{44}$ (残油の炭素範囲)の3つの炭素範囲(画分)に区分し、炭素範囲毎にクロマトグラムのピークパターンや濃度を比較すると油種の同定を行うことも可能である。

(備考)

- ここでいう「残油の炭素範囲」とは、常圧残油(原油を常圧蒸留してガス、ガソリン留分、灯油留分及び軽油留分を留出させた残りの油)に相当する成分として、 $C_{28} \sim C_{44}$ の炭素範囲のことを指す。

参考として、図1-1に石油製品の沸点範囲と炭素数を、図1-2にTPHの炭素範囲の概念図を示す。



PEC-2002I-07「石油汚染土壌の浄化に関する技術開発報告書」の図3. 1-1をもとに作成

※ 図1-1にはアスファルトが表示されているが、アスファルトは本ガイドラインの対象となる鉱油類としては考えていない。

図1-1 石油製品の沸点範囲と炭素数

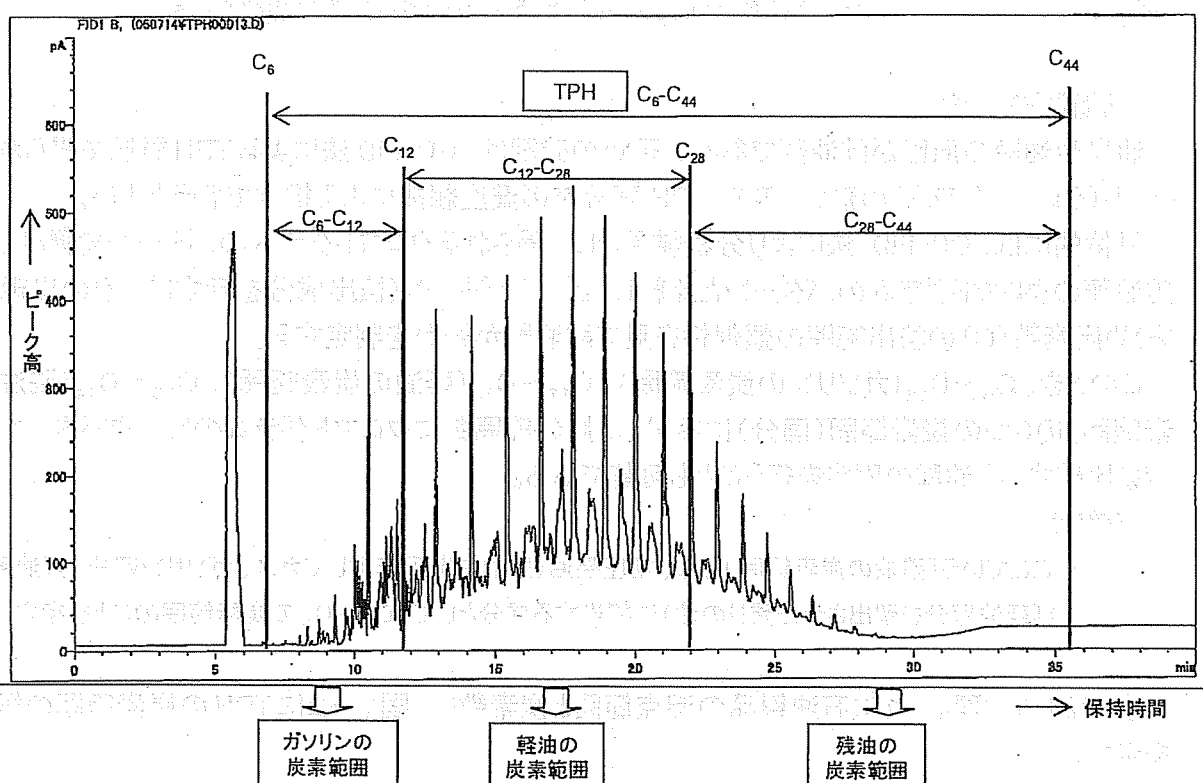


図1-2 クロマトグラム上のTPHの炭素範囲の概念図

2. 鉱油類か否かの判定

鉱油類か否かは、得られたクロマトグラムを図2-1から図2-4に例を示すような石油製品のクロマトグラムと比較し、同じような保持時間(X 軸)のところにピークが出現しているかどうか、クロマトグラム全体の形状が類似しているかどうか等を見て判定する。

なお、実際の油含有土壌の場合、経時的な性状変化(酸化還元等)が発生していることが多く、低沸点の成分(炭素数の小さい成分)が揮発や分解によって消失していることも多い。

(参考) 油種の同定方法の例

GC-FID 法による TPH 試験で得られるクロマトグラムから油種を同定する方法について、以下に考え方の例を示す。

- 1) $C_6 \sim C_{12}$ の範囲(ガソリンの炭素範囲)にのみ成分が検出されている場合は、ガソリンである可能性がある。
- 2) $C_{12} \sim C_{28}$ の範囲(軽油の炭素範囲)を主体に成分が検出されている場合は、灯油や軽油(またはA重油)である可能性がある。
- 3) $C_{28} \sim C_{44}$ の範囲(残油の炭素範囲)でも成分が検出されている場合は、重油や潤滑油である可能性がある。
- 4) ガソリンの炭素範囲、軽油の炭素範囲、残油の炭素範囲の全ての炭素範囲で成分が検出された場合は、複数の油種が混合したものである可能性がある。

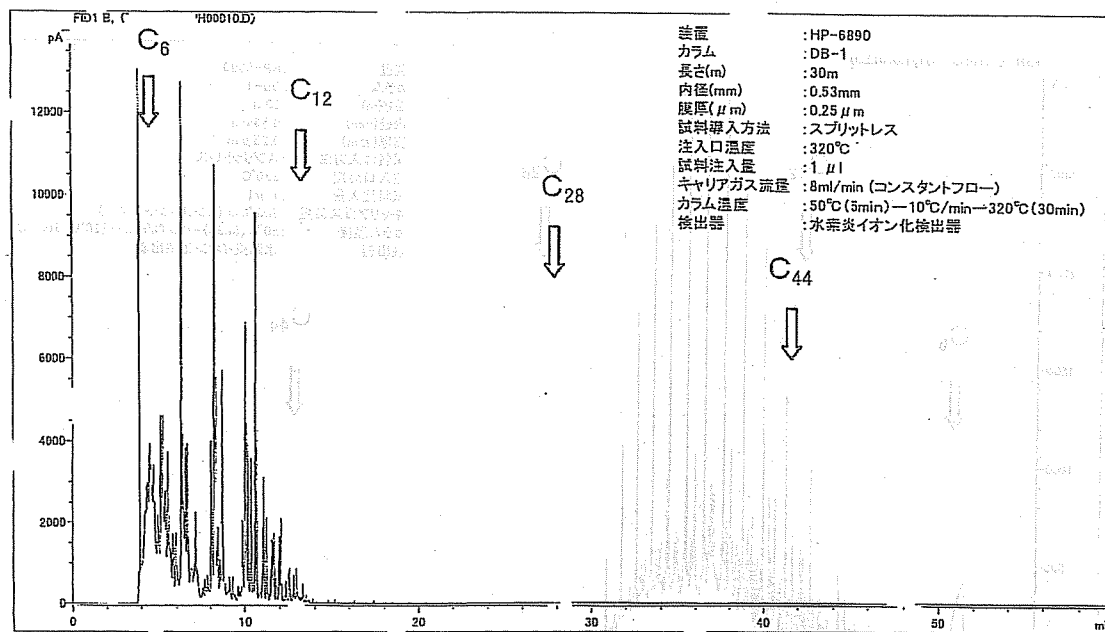


図2-1 ガスクロマトグラム例 (ガソリン)

(解説A) 検出器で検出されたピーク

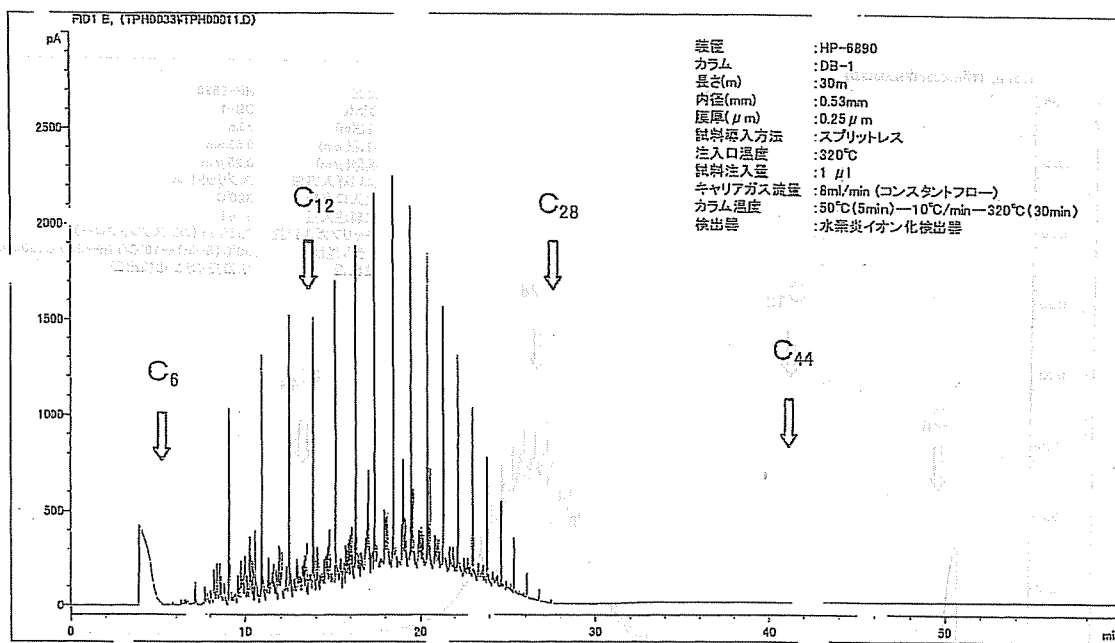


図2-2 ガスクロマトグラム例 (軽油)

(解説A) 検出器で検出されたピーク

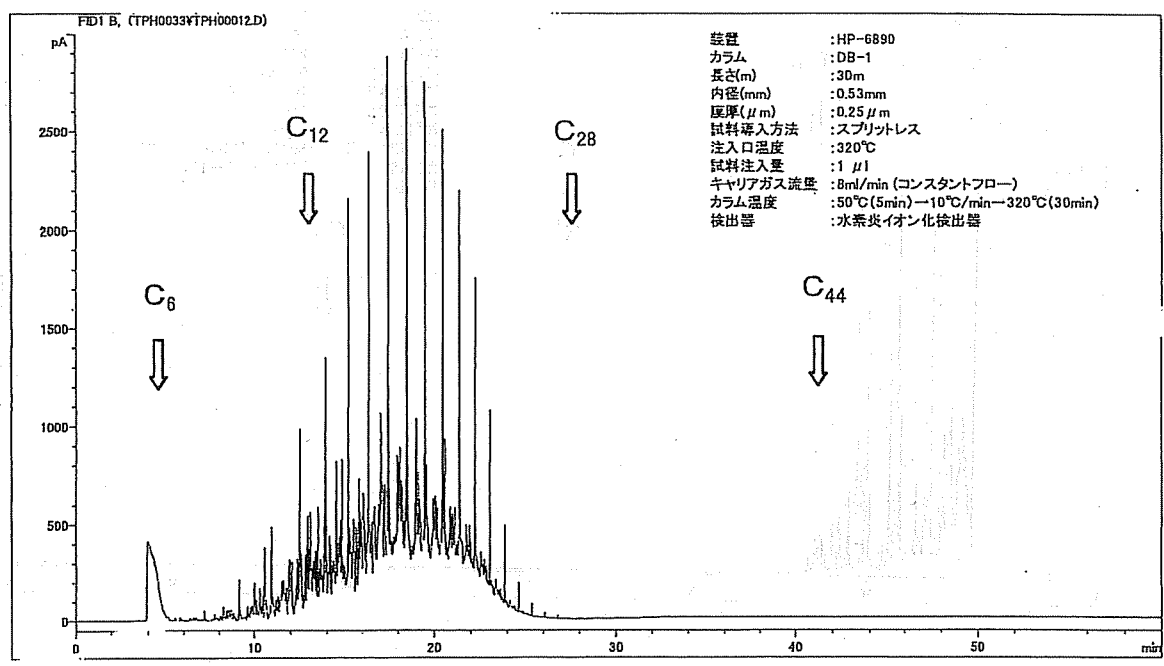


図 2-3 ガスクロマトグラムの例 (A重油)

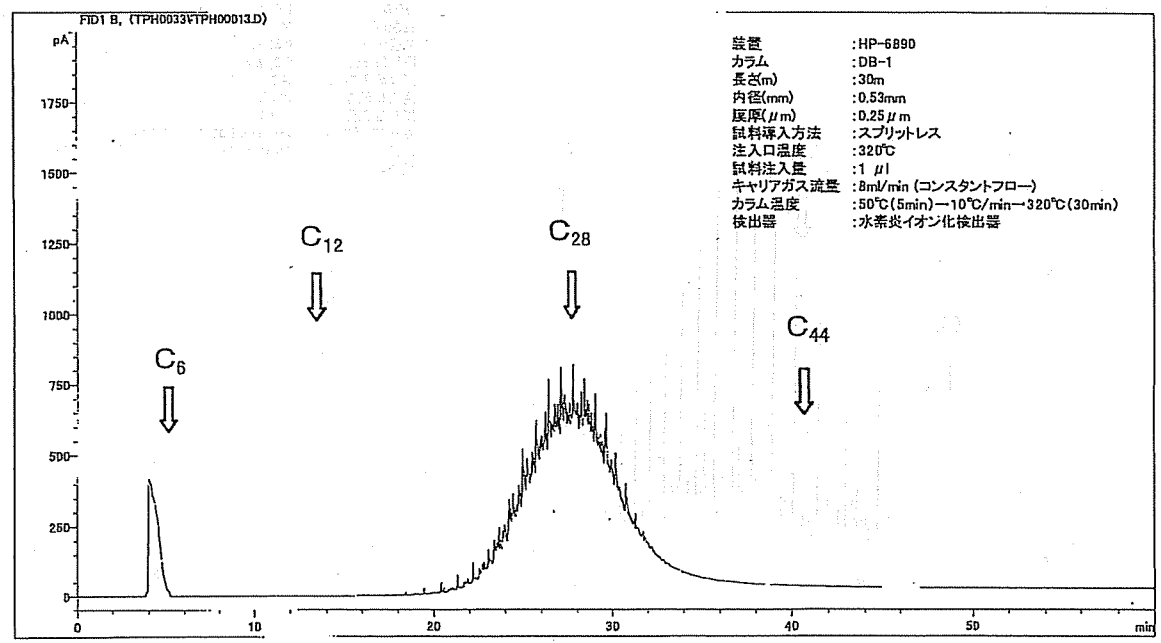


図 2-4 ガスクロマトグラムの例 (モーターオイル)

資料B

TPH 試験法の概要

本ガイドラインで TPH 試験を行う場面には以下の4場面があり、ここでは、油臭や油膜の発生に関係する鉱油類について試験することができる方法について取りまとめた。

なお、全ての方法が全炭素範囲をカバーしている訳ではない。

- ① 油臭や油膜の原因が鉱油類か否かの確認及び油種の同定
- ② 油含有土壌の平面及び深度方向の存在範囲の把握
- ③ 対策範囲の把握
- ④ 対策完了確認

主なTPHの試験法としては、水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ(GC-FID 法)、赤外分光分析法(IR 法)、重量法(ノルマルヘキサン抽出法)がある。

表1にこれらの試験法の比較を示す。

表1 主な TPH 試験法の比較

名称	水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ(GC-FID 法)	赤外分光分析法(IR 法)	重量法(ノルマルヘキサン抽出法)
原理	試料中の油分を溶媒で抽出した後、熱をかけて測定成分を気化させる。気化成分はカラム内で分離して各成分を定量する方法。水素炎イオン化検出器により水素炎中で油分が燃焼時にイオン化し、電極間に流れる電流の量が TPH 成分量に比例することを利用して TPH 濃度を求める。	試料中の油分を溶媒に抽出した後、油分の持つC-H伸縮振動を、3000cm ⁻¹ 前後の赤外線吸収強度を測定することによってTPH濃度を求める。	有機溶媒(ノルマルヘキサン)に試料中の油分を抽出した後、ノルマルヘキサンを揮発させて残ったものの重量を測定し、TPH 濃度を求める。
概要	土壌試料を無水硫酸ナトリウムで脱水後、二硫化炭素等で振とう抽出し、これを GC-FID に導入して分析する。なお、妨害成分の影響がある場合はカラム処理で鉱油類を分離する。	土壌試料を測定域に吸収をもたない溶媒(S316 など)で振とうまたはソックスレー抽出し、カラム処理で鉱油類を分離し、一定量を定容する。これを IR に導入して分析する。	土壌試料をノルマルヘキサンで振とうまたはソックスレー抽出した後、フロリジルカラムで鉱油類を分離し、加熱して脱溶媒した上で残留成分を TPH として秤量する。
定量下限	100mg/kg (土壌)	10mg/kg (土壌)	100mg/kg (土壌)
特徴及び TPH 試験における留意事項	<ul style="list-style-type: none"> ・ 定性法では、標準と試料のクロマトグラムを比較することにより、鉱物油であるか否かの判定や油種の判別ができる。 ・ 定量法では、クロマトグラムとして得られた対象範囲の面積を合計して求める。 ・ 高沸点の TPH 成分は、高温側で分離性が悪化する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 振とう法は簡便である。 ・ 混合油の場合は炭素範囲毎に分けて定量できない。 ・ 鉱油類の油種の判別はできない。 ・ 赤外線の吸収がある C-H 結合をもつ溶媒は抽出溶媒として使用できない。 ・ 測定対象物質の組成に沿った標準を用いる必要がある。 ・ TPH 成分以外の影響は、カラム処理により軽減できる。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 振とう法は簡便である。 ・ 混合油の場合は炭素範囲毎に分けて定量できない。 ・ 鉱油類の油種の判別はできない。 ・ 80℃で加熱して脱溶媒するため、この温度以下で揮発するガソリン等の低沸点成分は揮散し、測定できない。 ・ ヘキサン可溶性の有機物や硫黄化合物は正の誤差となるが、このうち動植物油類はフロリジルカラム処理により軽減できる。

各試験法の特徴と適用に当たっての留意点は以下のとおり。

なお、各試験法においては、乾燥、抽出といった前処理により誤差が生じることがあり、前処理方法を分析結果に明示するなどの注意が必要である。

(1) GC-FID法

GC-FID法は、炭素数(C)により、 $C_6 \sim C_{12}$ (ガソリンの炭素範囲)、 $C_{12} \sim C_{28}$ (軽油の炭素範囲)、及び $C_{28} \sim C_{44}$ (残油の炭素範囲)の3つの炭素範囲(画分)で区分されるTPH画分毎の濃度を求めることにより、油種および経時的な性状変化の程度を大まかに把握することができる。複数の油種が土壤に含まれている場合には、それぞれの油種を区別することも可能である。また試験結果として得られるクロマトグラムのパターン等からも鉱油類であるかどうかの判定や油種を同定することが可能である。

本ガイドラインでは、鉱油類のうち、油臭や油膜の発生に関係するガソリン相当分から重油相当分までをほぼカバーできる範囲のTPHを対象としていることから、溶媒抽出GC-FID法では、 $C_6 \sim C_{44}$ までの範囲を測定の対象とする。なお、 $C_6 \sim C_{12}$ の低沸点の炭化水素類の分析にあつては、ページ&トラップガスクロマトグラフ法(U. S. EPA Method 5035A, 5030C等)を用いることもできる。

(備考) ここでいう「残油の炭素範囲」とは、常圧残油(原油を常圧蒸留してガス、ガソリン留分、灯油留分及び軽油留分を留出させた残りの油)に相当する成分として、 $C_{28} \sim C_{44}$ の炭素範囲のことを指す。

(2) IR法

IR法は、これまで昭和51年環境庁告示第3号(海洋投入処分を行うことができる産業廃棄物に含まれる油分の検定方法)として産業廃棄物等に含まれる油分を測定する際に使われてきた試験法である。なお、溶媒抽出-IR法では、従来から使用されてきた四塩化炭素や代替品のフロン-113も使用を止める方向にあることから、新たな抽出溶媒の選択が課題となっている。IR法においては、揮発性の低い C_{44} を超える炭素数の範囲の炭化水素類も含んだより広い範囲の鉱油類の濃度が測定されること、また、土壤中の鉱油類以外の有機化合物の影響もあることがあることに留意する必要がある。

(3) 重量法

重量法は、これまで昭和46年環境庁告示第59号付表10(n-ヘキサン抽出物質(油分等)の測定方法)として海域等で油分を測定する際に使われてきた試験法である。低沸点成分の油が揮散するため、油汚染問題の原因となっている油にガソリンが含まれている場合には、誤差が生じることがある。また、土壤や石油製品に含まれている硫黄化合物や土壤中に含まれるヘキサン可溶性有機物の影響で測定値に正の誤差が生じることがあるため、試験結果の評価においてはそれらの影響に留意する必要がある。

上記以外のTPH濃度を測定する方法として各種簡易測定法がある。これらのうち、主なものを表2に示す。簡易測定法は、測定原理や適用範囲、測定精度等が方法や機器により様々であることから、その適用を検討する場合は、それらの特徴をよく考慮した上で、適用可能な場面において適切なかたちで使用すべく、専門家に相談することが望ましい。

表2 主な簡易測定法

測定対象	測定法名称	検出器等	特徴
ガス成分	検知管法	ガソリン用、 炭化水素用、 ベンゼン用等	目的成分と反応して発色する単体を封入したガラス管。検知管用ガス採取器に取り付けて一定量の試料ガスを通過させ、担体の発色量の目盛りを読み取って濃度を把握する。干渉物質が存在するため、物質の同定は不可能。
	ガスモニター法	光イオン化検出器(PID)	バッテリー駆動で携帯式であり、測定時間も数秒と短い。常温でガス化した成分を検出対象物質の総量として検知するものであり、測定値は校正対象物質の濃度に換算した相対的な濃度である。
		水素炎イオン化検出器(FID)	
		赤外分光検出器(IR)	
		干渉増幅反射式検出器(IER)	
	ポータブルガスクロマトグラフ(GC)法	光イオン化検出器(PID)	携帯型又は可搬型の GC で、個別成分毎の濃度を定量する。ガス成分を直接測定する場合と、吸着剤に捕集したガス成分を熱脱着又は溶媒抽出して測定する場合がある。
水素炎イオン化検出器(FID)			
質量分析計(MS)			
抽出油分	抽出比濁法	濁度計	土壌中の鉱油類を専用の試薬で水へ抽出し、ミセル(コロイド粒子)となった油成分の濁度を測定して油分濃度を把握する。成分抽出から測定まで 20~30 分程度を要し、測定器キットは使い捨てである。油種により測定感度が異なることに注意が必要である。
	イムノアッセイ法	特定成分毎に分析キットあり	土壌中又は水中の鉱油類を溶媒抽出し、抗原抗体反応の原理を応用して発色させて吸光度分析する。
直接探査 (ダイレクトセンシング)	蛍光センサー法	ランプ式誘導蛍光センサー	センサープローブを土壌中に挿入することにより、芳香族炭化水素に誘導される紫外光の蛍光反応を測定し、土壌中の油分濃度の状況を連続的に把握する。
		レーザー式誘導蛍光(LIF)センサー	
	膜界面サンプリング分析法	各種ガス検出装置 ・光イオン化検出器(PID) ・水素炎イオン化検出器(FID) ・質量分析計(MS) ・電子捕獲型検出器(ECD) 等	センサープローブを土壌中に挿入することにより、土壌ガスや地下水に含まれている揮発性物質をセンサープローブのポリマー・メンブレンを介してプローブ内に拡散させ、キャリアーガスに取り込んで地上の検出器まで運搬し、揮発性物質の成分や濃度を測定する。
リボン NAPL サンプラー法(RNS法)	なし(視覚による確認)		疎水性の染料を充填した反応性のライナー(リボン)を掘削孔の孔壁に接触させ、リボンの変色範囲を目視で確認することにより原液状の油分の存在の有無や分布範囲を把握する。油分以外に有機塩素化合物にも反応する。