

規格私案

再生製品等に含まれる無機物質を対象とする 上向流カラム通水試験方法

1. 序文

この規格は、廃棄物や副産物等の循環資源、および、それらを材料とする再生製品の、人及び環境への安全性を評価するために適用できる統一的な試験方法を規定したものである。

この規格は、以下の規格を参考に、試験操作の追加や変更を施して作成した。

CEN TS 14405

ISO TS 21268-3

2. 適用範囲

この規格は、廃棄物や副産物等の循環資源、および、それらを材料とする再生製品からの化学物質の溶出特性を、ある一過型の移流条件において把握するための試験方法について規定する。この試験方法が対象とする化学物質は、鉛、カドミウム、水銀、ヒ素、フッ素、ホウ素などの無機物質である。

3. 引用規格

次に掲げる規格は、この規格に引用されることによって、この規格の規定の一部を構成する。これらの引用規格は、その最新版（追補を含む。）を適用する。

JIS A 1125	骨材の含水率試験方法及び含水率に基づく表面水率の試験方法
JIS K 0102	工場排水試験方法
JIS K 8541	硝酸
JIS K 8576	水酸化ナトリウム
JIS M 8100	粉塊混合物—サンプリング方法通則—
JIS Z 8801-1	試験用ふるい—第1部：金属製網ふるい
JIS Z 8802	pH 測定方法

上向流カラム通水試験方法（私案）

4. 用語と定義

- 4.1 実験室試料 (laboratory sample) 実験室へ届いた試料 [IUPAC, 1997]
- 4.2 試験試料 (test sample) 実験室試料から試験用に分取した試料 [IUPAC 1998]
- 4.3 試験画分 (test portion) 実際に試験に適用するために、試験試料から分取し、質量等を把握した試料[IUPAC 1990]
- 4.4 溶媒 試験画分と混合される液体
- 4.5 液固比 (L/S) 液相の体積 (L) と固相の質量 (kg) との比 (L/kg)
- 4.6 懸濁液 試験画分と溶媒を混合した液
- 4.7 平衡状態 pH の変化が、チェック期間の間にある値よりも小さくなった際の状態
- 4.8 固液分離 液相と固相の分離操作。ろ過、遠心分離、等
- 4.9 残渣 固液分離後の試料で、主に固相から成り、少量の液相を含む
- 4.10 ろ液 固液分離後の液層を主体とする画分
- 4.11 検液 分析に供するために、ろ液に保存用の試薬を添加した溶液
- 4.12 溶出濃度 目的成分の検液中の濃度 (mg/L)
- 4.13 溶出量 溶出濃度を乾燥試料重量当たりに換算した値 (mg/kg)

5. 試験方法の概要

- 5.1 試験画分を充填したカラムに鉛直上向きに所定の速度範囲で溶媒を連続通水する。
- 5.2 試験画分は、粒度調整したものをを用いて良い。
- 5.3 カラムへの試験画分の充填はこの試験で示す一定の手順で行う。
- 5.4 試験開始前に、カラム上端まで水を導入し、2日間以上静置する。
- 5.5 所定の液固比または時間に達するまでカラム内に規定の流速で溶媒を透過させる。
- 5.6 流出液は所定の液固比または時間に分けて、適切に採取・保存し、目的とする無機物質の溶出濃度 (mg/L) を測定する。
- 5.7 試験の結果は液固比または時間の関数として[mg-成分/L-流出液] または[mg-累積溶出量/kg-乾燥試料] で表す。
注記⁽¹⁾ この試験は、飽和透水係数が 10^{-7} m/s から 10^{-8} m/s で、カラム内で形状が保持される試料を対象とする。
注記⁽²⁾ 過剰のガスや熱を発生する試料は適用できない。

6. 試薬および装置・器具等

- 6.1 共通事項
 - 6.1.1 材質 懸濁液や検液と直接接触する部分は、それ自体から目的成分を溶出し
ないものを使用する。目的成分に応じて、PTFE 製やガラス製などを適宜使
い分けること。
 - 6.1.2 洗浄 懸濁液や検液と直接接触する部分は、あらかじめ濃度 1 mol/L 以上の
硝酸を用いて洗浄した後に、水で十分にすすぎを行い、清澄な状態で乾燥・
保管したものであること。

上向流カラム通水試験方法（私案）

- 6.2 カラム 内径 5cm (小径カラム) または 10cm (大径カラム) のガラスまたはプラスチック製 (例えば、PMMA、PTFE) で、充填部の高さは 30 ± 5 cm とし、頂部と底部にフィルター (ク) を充てる。カラム全体の流れを適正なものとし、かつ、プレフィルターを固定するために、カラムの頂部と底部には多孔板または非反応性の細かい粒子の薄層 (例：細粒の石英砂) を設置する。
- 6.3 ポンプ 流量調整可能なペリスタポンプ等で、カラムでの線速度を 15 cm/day とするために、小径カラム用では流量 10~15 mL/h の間で調節可能なもの、大径カラム用では流量 40~60 mL/h の間で調節可能なものとする。
- 6.4 天秤 10 mg 単位以下まで測定できるもの
- 6.5 電気伝導度計 測定精度 0.1mS/s
- 6.6 破砕装置
- 6.7 水 JIS K 0557 に規定する A3 の水、又はそれと同等の品質のもの。
- 6.8 ガラスまたはプラスチック製容器； 材質は HDPE、PP、PTFE、PET のいずれかで、ねじ込み蓋付きのもの。流出液の採取や保存に用いる。
- 6.9 ろ紙 孔径 0.45 μm のメンブランフィルター
- 6.10 硝酸 0.1mol/L、標定済みのもの
- 6.11 pH 電極 JIS Z 8802 pH 測定方法に基づいて校正されていること。
- 6.12 チューブ類 プラスチック製のもの
- 6.13 プレフィルター 孔径 1.5 μm ~8 μm のもの
- 6.14 ORP メーター

7. 試料

7.1 試料準備

- 7.1.1 実験室試料は、小径カラム (直径 5cm) 用には 2.5 kg 以上、大径カラム (直径 10cm) 用には 10 kg 以上を用意することが望ましい。実験室試料は密封保存すること。
注記(1) 質的变化を極力避けるために、低温 (4℃) で保存することが望ましい。
- 7.1.2 実験室試料の篩い分けを行い、破砕の必要性と使用するカラムを検討する。カラムは表 1 に示すように試料の粒径により決定される。

表 1 使用するカラム

4 mm 未満画分の重量割合	10 mm 以上画分の重量割合	使用カラム (有姿または破砕必要性)
95%以上	—	小径 (有姿)、または大径 (有姿)
80~95%	5%以下	小径 (4 mm 以上画分を破砕)、または大径 (有姿)
80%以下	5%以下	大径 (有姿)
—	5%以上	大径 (10 mm 以上画分を破砕)

- 7.1.3 試験試料は、サンプル分取器または四分法により、実験室試料から取り分ける。試験試料は、実験室試料と同じ状態 (粒径、含水率など) であることが望ましい。

上向流カラム通水試験方法（私案）

- 7.1.4 大粒径の試料を破砕する際は、破砕機を用いて対象画分を全てを破砕する。ただし、微粉砕してはならない。
- 7.1.5 試験試料中のナットやボルトなど金属製不破砕物は除去し、重量と種類を記録する。
- 7.1.6 湿潤であるために篩い分けや破砕ができない試料は乾燥してもよいが、それ以外は乾燥してはならない。乾燥の際は、乾燥温度は 40℃以下とすること。
- 注記(2) 最大粒子径の値によっては、試料分取時に粗破砕しても良い。
- 注記(3) 破砕・篩い分け作業による汚染に注意する。例えば、タングステンカーバイドを用いた破砕機からの Co と W、ステンレススチール機器を用いた機器からの Cr, Ni, Mo, V が挙げられる。
- 注記(4) 繊維やプラスチックの試料は凍結粉砕が有効である。
- 注記(5) 乾燥によって酸化、炭酸化等が進行する可能性がある。これを避けるためには不活性ガス雰囲気乾燥を行う必要がある。
- 7.2 試験画分 試験画分は、サンプル分取器または四分法により 2 画分以上を分取する。分取量は、カラム充填後に 0.6 L (小径カラム) または 2.4 L (大径カラム) 相当量となる。
- 7.3 乾燥残留率 JIS A 1125 に基づき含水率を測定し、乾燥残留率を式(1)に基づき計算する。

$$w_{dr} = 100 m_d / m_r \quad (1)$$

ここで

w_{dr}	試料の乾燥残留率 [%]
m_r	乾燥前の質量 [g]
m_d	乾燥後の質量 [g]

8. 操作

- 8.1 温度 試験における温度は 20±5℃とする。実験室の温度と溶媒、カラムその他器具の温度を管理する。
- 8.2 準備 カラム一式（頂部、底部、多孔板を含む）と容器を硝酸と水で十分に洗浄する。カラム一式の重量を測定し、0.1 g 単位まで記録する。
- 8.3 試料の充填
- 8.3.1 カラム底部に、多孔板または非反応性粒子（高純度ケイ素などの 1 cm 薄層）およびプレフィルターを設置する。カラムに試験画分を 30±5 cm 程度充填する。
- 8.3.2 充填作業は、次の要領で少なくとも 5 層に分けて行う。各層は、さらに 3 つのサブ層に分けて入れる。各サブ層は平らにする。小径カラムの場合は 125 g の、大径カラムの場合は 500 g のランマーで各層を締め固める。試料の上に円盤を置き、円盤の中央にランマーが当たるように、棒をガイドとして、高さ約 20 cm からランマーを 3 回落とす。最後の層は、残りの高さを調べ、30±5 cm の充填高さを得るために必要な量に調整する。各層に必要な試料重量を予め求めておく。例えば、カラムに 7~8 cm の高さに試料を充填して突き固め、約 6 cm の層を得るための試料重量を把握する。充

上向流カラム通水試験方法（私案）

填作業を行うために必要に応じてガイドを用いる。

8.3.3 カラム頂部に、多孔板または微細な非反応性物質（高純度ケイ素などの1cm 薄層）およびプレフィルターを取り付ける。溶液がフィルターを迂回したり、デッドスペースが残ったりしないよう、頂部にプレフィルターを固定する。

8.3.4 充填後のカラム全体の重量を1g 単位まで測定する。式(2)に従って、充填試料の乾燥重量 (m_0) を計算する。

$$m_0 = (m w_{dr}) / 100 \quad (2)$$

ここで、

m_0 カラムに充填した試料の乾燥重量 [kg]

m カラムに充填した試料の湿潤重量 [kg]

w_{dr} 乾燥残留物 [%]

8.3.5 チューブをカラム頂部および、インラインフィルターを用いる場合にはフィルターに取り付ける。

8.4 試験開始

8.4.1 チューブをカラム頂部および、インラインフィルターを用いる場合にはフィルターに取り付ける。

8.4.2 ポンプまたは静水圧により、カラム上端まで浸潤させる。浸潤状態となったらポンプを停止する。このとき、出側チューブはまだ空であること。平衡状態にするために、カラムを2日間以上放置する。その間、溶媒（流出液）の循環を行っても良い。

8.4.3 ポンプを始動し、線速度 15 ± 2 cm/d となるようにポンプ流量を設定する。ポンプ流量は式(3)から計算する。

$$\phi = 0.0104 V_L \pi d^2 \quad (3)$$

ここで、

ϕ 流出液流量 [mL/h]

V_L 空のカラムの線速度 [cm/d]

d カラム内径 [cm]

注記(1) 線速度 15 cm/d は、小径カラムでは 12 mL/h、大径カラムでは 48 mL/h の流量に対応する。

8.4.4 最初の 15 mL 程度以下の流出液（初期流出画分と呼ぶ）を採取し、pH を記録する。初期流出画分は別に保存する。

8.4.5 出口側のチューブと流出液採取容器を接続する。初期流出画分の pH が 9 より大きい場合や、pH の上昇が予想される場合は、炭酸化や沈殿生成を防ぐために容器をアルゴンまたは窒素を充填して不活性雰囲気を保つ。以降同様にして、容器ごとに不活性ガスを充填してから接続する。

注記(2) 不活性ガスを満たした場合、容器内の圧力が上がりカラム内の背圧が高くなることを防ぐために、容器を水封する。

注記(3) 還元性の試料を試験する場合も、酸化を防ぐために容器中を不活性雰囲気を保つことが望ましい。

8.5 流出液の採取

8.5.1 <液固比準拠法>

(1) ポンプを稼動し、pH を測定した流出液を含め試料重量 (m_0) \times (0.1 ± 0.02) の流出液が得られたら容器を交換する。この流出液の pH を記録する。

上向流カラム通水試験方法（私案）

- (2) 最初に測定した pH と次に測定した pH に 0.5 以上の差がなければ、2 つの流出液を混合する。混合した流出液は液固比 0.1 [L/Kg]の時の流出液とみなし、試験を継続する。
- (3) 平衡状態に到達していない場合（2 つの pH に 0.5 以上の差がある場合）、報告書にその旨記載し、平衡に到達させるために付属書 B.4 ”循環法” などの方法を試みる（つまり、試験をいったん中止し、平衡に達するよう努力を重ねる）。
- (4) インラインフィルターを使用していない場合は、流出液を 0.45 μ m のメンブレンフィルターでろ過する。
- (5) 1 週間に 3 回以上、溶媒の流速、および（使用している場合は）インラインフィルターの目詰まりを確認し、線速度を 15±2 [cm/d]に調節する（小径カラム：12±1.6 mL/h、大径カラム：48±6.4 mL/h）。目詰まりが起きている場合など、必要に応じてフィルターを交換する。
- (6) 試料によっては線速度 15cm±2 [cm/d] の保持が困難な場合がある。そこで、ある流出液画分の線速度について、平均値 10[cm/d] 以上かつその画分の終了時に 5 [cm/d] 以上であれば、その画分は規格に適合しているとみなす。
- (7) 表 2 に示す流出液量に到達したら、速やかに新しい容器に交換し、画分 2 から 7 の流出液を順次採取する。このとき、流出液の体積と液固比が表 2 の範囲内にあることを必ず満たすようにする。インラインフィルターを使用していない場合は、各流出液を孔径 0.45 μ m のメンブレンフィルターでろ過する。
- (8) 各画分液を採取する際には、採取時刻、画分液体積、実線速度を記録する。液固比とその画分の平均線速度を計算し、報告書に記入する。
- (9) 流出液の累積 L/S 比が 10 に到達した時点で試験を終了する。

表 2 画分液の採取表

画分番号	画分体積 [L] (= L/S 比 × 試料乾燥重量)	累積 L/S 比 (L/kg 乾燥試料)
1	$(0.1 \pm 0.02) \times m_0$	0.1 ± 0.02
2	$(0.1 \pm 0.02) \times m_0$	0.2 ± 0.04
3	$(0.3 \pm 0.05) \times m_0$	0.5 ± 0.08
4	$(0.5 \pm 0.1) \times m_0$	1.0 ± 0.15
5	$(1.0 \pm 0.2) \times m_0$	2.0 ± 0.3
6	$(3.0 \pm 0.2) \times m_0$	5.0 ± 0.4
7	$(5.0 \pm 0.2) \times m_0$	10.0 ± 0.1

注記(1) 最終処分場のトップカバーなどを想定したシナリオでは、L/S=2 [L/kg]程度の溶出特性を把握すれば十分である。このような場合は 5 つの画分を採取した時点で試験を終了しても良い。

注記(2) オートサンプラーを持たない場合は、線速度 15±2 cm/d の範囲内で、作業時間内に採取できる画分（表 2 参照）について、流出液を採取する。

注記(3) 試験の所要時間は式(4)を用いて計算できる。

$$t = (1000 \text{ L/S } m_0) / (24 \phi)$$

上向流カラム通水試験方法（私案）

ここで

- t 試験所要時間 [d]
 L/S 最終液固比 [L/kg 乾燥試料]
 m_0 試験試料画分の乾燥重量 [kg]
 ϕ 溶媒流量 [mL/h]

カラム長さ 30 cm、線速度 15 cm/d、かさ密度 1500 kg/m³ の場合、 $L/S=10$ までの所要時間はおよそ 30 日間となる。

8.5.2 <累積時間準拠法>

- (1) ポンプを稼動し、pH を測定した流出液を含め試料重量 (m_0) $\times(0.1\pm 0.02)$ の流出液が得られたら容器を交換する。この流出液の pH を記録する。
- (2) ポンプを稼動し、1 週間に 3 回以上、溶媒の流速、および (使用している場合は) インラインフィルターの目詰まりを確認し、線速度を 15 ± 2 [cm/d] に調節する (小径カラム : 12 ± 1.6 mL/h、大径カラム : 48 ± 6.4 mL/h)。目詰まりが起きている場合はインラインフィルターを交換する。
- (3) 表 3 の採取時刻に容器を交換する。採取した流出液の重量と pH を記録する。

表 3

画分番号	採取時刻	備考
1	1 ± 0.05 [日]	さらに小さい画分に分けて良い (例 : 3 時間、6 時間など)
2	2 ± 0.1 [日]	
3	4 ± 0.2 [日]	
4	8 ± 0.4 [日]	
5	16 ± 0.8 [日]	
6	32 ± 1.6 [日]	$L/S10\pm 0.1$ に達した時点で代替して良い
7		

注記(1) 液固比準拠法では、採取日・採取時刻は試料の充填量に依存するため、実施計画や、オートサンプラーが無い場合の夜間・休日の容器交換など困難となる可能性があるが、本方法では計画的に採取できる。

8.6 流出液の分析のための前処理

- 8.6.1 採取後直ちに各流出液の pH と電気伝導度を測定する。(任意で、酸化還元電位 E_h [mV] を測定する)。流出液の電気伝導度が 7500 mS/m 以上の場合、流出液の体積または密度を測定し、電気伝導度が 7500 mS/m 以下になるまで希釈する。このとき希釈倍率は 10 以下とする。
- 8.6.2 ろ液を保存容器に取り分け、硝酸で pH 2 以下に調整し、検液とする。

上向流カラム通水試験方法（私案）

10. 空試験

- 10.1 試験環境や試験装置・器具などによる目的成分の汚染が生じていないことを確認するために、空試験を適切な頻度で実施する。
- 10.2 サンプルの前処理を除いて、全ての手順に対して 2 倍量の溶媒 (2 volume of leachant) を用意する。頂部、底部、チューブ類を本実験と同じように備えた空のカラムにポンプで溶媒を送り、完全に満たす。2 日後に、ポンプをカラムから外し底部から流出液を抜きブランク流出液を採取する。再度ポンプを接続し、空のカラムに新しい溶媒を満たす。2 日後に同様の方法で流出液を抜き、採取する。この 2 つのブランク流出液の電気伝導度と目的とする成分の濃度を測定する。
- 10.3 空試験の流出液は以下の要件を満たすこと：
- －空試験の最初の流出液中の各成分濃度は、（設定がある場合は）基準値の 10%以下であること。
 - －2 番目の流出液の電気伝導度は 0.2 mS/m 以下であること。
- これらの要件が満たされない場合は、汚染を低減する対策をとる。

11. 計算

全ての流出液画分について、各成分の流出量を式(5)を用いて計算する。

$$U_i = (V_i c_i) / (m_0) \quad (5)$$

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する。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 2 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 (ΣU_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。

12. 報告事項

報告書には少なくとも以下のデータを記載すること。

- a) 一般事項
- 参照した規格
 - 実験室試料の受領日時
 - サンプルング報告
 - 実験室試料の特性

上向流カラム通水試験方法（私案）

- エージング状態（関係ある場合）
- 前処理（破碎、乾燥、分取の方法など）
- b) 試験条件
 - 試験の開始、終了の日時
 - 試験試料の乾燥残留物 [w_{dr}]
 - カラム中の試料の乾燥重量 [m_0]
 - 充填方法
 - カラムの直径（5 cm または 10 cm）を含めた、試験に用いた装置、器具の詳細
 - 試験中の実線速度および流速の変化
 - 各流出液画分採取時の累積 L/S 比
 - 試験中の温度範囲
 - 試験開始時および平衡到達時の pH
 - 試験結果に影響を与えるような、試験方法からの逸脱箇所およびその理由
- c) 分析結果報告
 - 各画分の pH および電気伝導度
 - 希釈の実施、およびその倍率
 - 各流出液画分の保存方法（8.6 準拠）
 - 各流出液画分を保存する際に添加した液の液量（100 mL 中 1 mL 以上の場合）
 - 成分の測定濃度
- d) 試験結果
 - 各成分の画分あたりの測定濃度 [mg/L]（L/S に対しプロットするのが望ましい）
 - 各成分の画分あたりの流出量 U_i [mg/kg 乾燥試料]（定量下限以下の場合、下限値と上限値を示す）
 - 各成分の累積流出量 ΣU_i [mg/kg 乾燥試料]（定量下限以下の場合、下限値と上限値を示す）