

平成 16 年度環境測定分析統一精度管理
ブロック会議（関東・甲信・静）における主な質問と回答

- 1 日時 平成 16 年 7 月 21 日（水）
- 2 場所 プラザ菜の花（千葉県千葉市）
- 3 ディスカッション

（座）：座長 （参）：参加機関 （助）：助言者または有識者

（座）

環境測定分析統一精度管理調査について。

（参）

調査計画では、今年でダイオキシン類調査が終わるとのことであるが、今後これまでに築いてきた技術が維持できるのか懸念している。

昨日の話では、MLAP を取っている事業所ととっていないところであまり差がないとのことであれば、MLAP は委託分析の精度管理の場合の担保にならないのではないかと。このような精度管理を年 1 回やることにより、技術的なものが維持できると思っている。GC-MS については高度の技術と施設の維持管理が要求されてくるのではないかと。そういう意味で調査が途絶えると委託分析しても心配だ。

（助）

17 年度、18 年度に有害大気汚染物質の調査を計画しているので、年度始めに内容の審議をする委員会へ、強い要望があったことを伝え議論してもらいたい。（ブロック会議後の回答を参照）

（座）

平成 15 年度環境測定分析統一精度管理調査結果について。

（参）

測定回数 3 回の根拠を教えて欲しい。

（助）

6 回から 7 回が統計的には安心な回数だが、現実的にできる回数ということで 3 回としたものと思われる。

（参）

ASE について伺いたい。本編の資料 128 頁についてソックスレーとの比較データがあるが、4 つのデータの特徴的なものは分かったのか。

（助）

本編 117 頁の 5 に分析方法にまとめたものがある。ASE で行われた抽出の分析結果では、どの異性体も高めに報告されている。ここではソックスレーと ASE の結果がどう違うのかを評価している。

（参）

ASE を導入しようかどうか悩んでいる。ASE の将来性について伺いたい。

（助）

先々週の環境科学討論会(静岡)で380の報告の中でASEについても報告されたが、最近では飛灰や食品などいろいろな環境媒体におけるASEの使用が多くなっている。JISの改定についても検討されており、これについて経済産業省から9月ごろパブリックコメントを求める公表がある。このパブリックコメントに基づいて是非について検討される。決定は早くても年末頃とのことである。有機溶媒の量、抽出時間、扱いの簡便さを考え合わせると、ASEのほうが便利である。ソックスレーと比べても申し分ない、ASEはこれからも使われていくものと考えている。

(助)

先ほど、民間と公的機関との間に違いがあったか否かの質問があったが、資料編の94頁から見ていただくと、ダイオキシン類の例であるが民間と公的機関との違いはない。全般的にも違いはないものと考えている。

(座)

G県から出ている質問について回答願いたい。

質問： 模擬大気試料の分析はほぼ全自動化されており、人為的なミスが比較的少ないと思われる。そのため、極端な外れ値は見られないが、一方で設定濃度と比較して20～30%のはずれは多くの機関で生じている。この原因は何によるものが大きいのか、ずれを最小限に抑えるには具体的にどうしたらいいのか。

(助)

昨日のM先生の大気試料の説明にもあったように、グラフ値で外れていたのは、共通の操作で外れたのではなくて、個々の物質ごとによって変わっていたため、そこでのはずれがあった。4物質が同じように大きくはずれるのではなくて、大きくなったり小さくなったりバラバラにはずれず。ひとつの検量線で計っていると検量線の誤差があったときに大きくはずれるそれが一番大きい。そのような説明がM先生からあったし、確認している。

(参)

高濃度まで引いた検量線で低濃度のものを測ればそういうことも起こりうると思うが、昨日のものは真中あたりのいいところの濃度のもので、あれだけでは説明できないのでは。この分析方法をとる限り、2重測定の精度管理では30%があるが、それぐらいの誤差は仕方ないとのコメントであればそれがかまわないが、もう少し良くなるということであれば、検量線だけでは説明できないのでは。

(助)

先ほどののは、もう少し大きい10個ぐらいの話である。

M先生は、室間精度が10何%位は仕方ないとのイメージを持っている。ただ、要因別にすると、試料量の多い部分が数%大きくなる。分類分けをすると、その点は、注意点ということで、機器によっては違うので、厳密にはいえないということであった。

(参)

400～500mlの試料量が多く1000～2000mlの試料量を濃縮した例はなかった。500mlはメーカーが言っている標準の試料量で、100mlと

か試料量が少ない方がマスフローの関係で誤差が大きいというのが通説で、400～500mlが一番良いところではないか。もう少し技術的なところが解明されないか。

(座)

K県から出ている意見について回答願います。

意見：簡易測定法についても統一精度管理調査を実施して欲しい。

(助)

どういう試験方法を使うか、年度始めに委員の先生方に議論していただいた。今のタイミングでいうと来年度に織り込めるかどうかである。具体的に描いている測定法や物質があれば教えて欲しい。来年の検討会に諮りやすいのだが。

(参)

PRTR や工場等の自主測定で簡易測定法が開発されてきているが、それについてもどれくらい精度があるのか把握しておく必要がある。特にこれという物質はないが、例えば、ダイオキシン類のイムノアッセイや簡易測定のきちっとしたものができたときには、これらについてもやってもらえないかということです。

(座)

もう1つの意見についても説明願いたい。

意見：試料採取時の精度管理も重要である。

(参)

ダイオキシンや大気排出のサンプリングの経験から、採取時における誤差が大きいので、そのことは承知しておいたほうが良いという意味で意見を出した。

(参)

先ほどのM先生の講義の中で、内標準液の中にもネイティブが入っているとのことであるが、かなりそういうことはあるのか。

(助)

ウエリントンの会社が、製品として出しているものにも0.03%のネイティブが入っていると、4年前の環境科学討論会の時にこの会社が研究者を集めて報告した。原液のままではと内標準物質以外にネイティブのものが出てくる。濃度の高いものを原液で打つことはないが、低濃度に希釈されたものは、ネイティブも薄くなるからピークも見られなくなる。

ただし、IS を添加する、例えば血液の場合などは、25ml、50mlのものをCG-MSに移すには20 μ lに濃縮する。この時点でクリナップスパイクをしっかり管理しないと、濃縮されたものが多くなる。その場合に、内標準液の原液を打ったようなかたちになる。その時点でネイティブのものが被さるとプラスアルファとして血中濃度が計算されることがある。一般的にはほとんど影響はないが、低濃度試料を分析している場合、最終濃縮量をもものすごく厳しい状況で濃縮した時点で、添加したスパイクがどこまで濃縮されたか考慮しないと内標準物の中に元々入ってるネイティブのものが計算される。もうひとつは、クリナップスパイクとかサンプリック

スパイクを添加する時点で、蓋を開け閉めするその時に何らかのきっかけでネイティブのものが内標準物に混ざってしまうことがある。そういった場合汚染されることがある。そういう点でも気をつけなければならない。マイクロシリンジで吸うときに失敗した場合は、戻したりする人がいるが、そのものは別のところに捨てて、マイクロシリンジで新たに正確に吸うこと。元々マイクロシリンジが汚れていたら、汚れが混ざってしまう。こういうのも、教育訓練で細かく教える必要がある。こういう状況も含んで内標準物質の中にネイティブが入ったりする。

(参)

溶媒の蓋を開けていると、PCBなどは濃度が濃くなりブランク値がでてしまうと聞くが、蓋を閉めていれば大丈夫か。1年間倉庫に置いていたものでも。

(助)

瞬間的な蓋の開け閉めでも少しずつ入ってくる。建屋が古いほどまた蓋を空けている時間が長いほど、室内空気からの溶け込みがある。特に、一塩素、二塩素のPCBのブランク値は無茶苦茶出る。普通の有機溶媒を100倍濃縮して、GC-MSで一塩素、二塩素のPCBの222, 224のマスペクトルで打ってみるとたくさん出るので試してみてもどうか。

(参)

一度蓋を開けたものは、やり取りをしないほうがいいということですね。

(助)

そうです。

(参)

ダイオキシンの水試料の分析について質問したい。

前処理として固相抽出と液々抽出があるが、固相抽出どちらが良いのかあまり議論がなく、JISでは抽象的なことしか書いていない、そのあたりはいかがか。

(助)

液々抽出については、ジクロロメタンであれば3回振る。何十Lもやればたくさんジクロロメタンが出る。ジクロロメタンは発ガン性の溶媒として扱わないような方向にもってきているはずだが、便利なものだから使ってしまう。化学分析で問題となるのは、有機溶剤による健康被害で、ダイオキシンは少ししか扱わないので溶媒に比べれば問題とはならないと個人的には思っている。JIS作成の人たちが、固相抽出一本に決めてもらえばいいのではないかとも思ってる。固相抽出でお金がかかるのはフィルターをはめ込むホルダーが高いが、それを1, 2個買っておけば、長く持つ。後は、抽出して固相抽出のフィルター部分をソックスレー抽出にもっていくから、ジクロロメタンから離れることができる。水の分析については、ディスク型固相抽出が一番溶媒を使わないので、健康的である。また、使いはじめると手軽であり皆さんにもお勧めします。液々抽出は労力が必要となる。いろいろのことを考えると、これからは固相抽出法がメインになるのではないかと思っている。

(参)

報道では、簡易測定法は来年度から実施とのことであるが、実際発生源についてはどの方向なのか。

(助)

環境省から昨年の5月に飛灰の簡易分析法について報告書が出ている。今年は国土交通省から河川の底質における簡易分析法について、ホームページの中に、エライザ法イムノアッセイとGC-MS法の結果の違いなどが報告されている。簡単にいうとイムノアッセイ法は、まだ随分いい加減な方法かなと思っているが、ただスクリーニングなどに使うと非常に便利な方法なので、底質などでいえば、150ピコグラム以内なのか以外なのかのスクリーニング的に見るのであれば、エライザ法で数時間見ていくのは便利かと思っている。今後いろいろな省庁でダイオキシンの調査を行う時に、どういう方法がいいのかといった内容がホームページなどで発表されていると思うので、それをにらんで物事を見ていただいたらよいのではないか。

(参)

水質の測定法の中で、通常の河川水であればガロン瓶6本、正常なものは12本との話があったが、サンプルの量としては20L、40Lとなり、環境基準を評価するサンプル量の10分の1で果たして定量できるのかどうか。

(助)

あるマニュアルには目標下限値の計算方法が指示されている。GC-MSの感度から考えると、20L採れば目標下限値はクリアできる。基準値の30分の1ができるような形でやってくださいというのが出ている。そういう点で試験機関がもたれるGC-MSの維持管理、普段の感度の出方を考慮されながら決めていただけたらよいのではないか。

(参)

実際にマニュアルに従うと、試料はPCB用とダイオキシン用とに分けてしまうということもあるし、最終的に評価すべき数字の10分の1を定量できること、30分の1を検出できることというのは、個々の異性体について30分の1が検出できればいいという考え方と、評価すべき値は環境基準でありそれがTEQ値であるので、検出下限値濃度にTFを掛けて求めたTEQの総計が30分の1にならなければいけないと考えるとものすごい量になるが。

(助)

TEQの30分の1であればそんなに問題は無いと思うが。

(参)

行政の方から出ているJISの解説の中にもそのようなことが書いてあったが、トータルTEQで30分の1を検出できるように計算すると条件にもよるが、200L近い試料量が必要と計算される。一方、個々の異性体について1pgの10分の1、0.1pgが測ればよいとして計算すると、20L程度でよいというようにでているが、特に地下水の場合試料量をどの程度にすればよいか。固相抽出がマニュアル上は5Lまでとの制限が入っているが、試料量を増やすことでデスクの枚数がものすごく増え1件あたり高い経費の分析となるが、よい案があれば教えて欲しい。

(助)

もっともなことと思う。いつもJIS作成者に聞けというのが、20Lの採水量において一般的には20μL濃縮でGC-MSに1μないし2μを注入しているところが

多いようだ。そのことの割合から考えてみると、TEQ の30分の1の検出は可能である。感度がよければよいが、GC-MSなどはコンディションによっていうことを聞かないことが多い、それは試験研究機関に任されている状態である。20 L 採水して20 μ L 濃縮で1 μ L 打ちすると、大体がNDという形でその2分の1の数値を用いてTFを掛けて出した値0.069 pg/Lが水の検出できる濃度ということになっている。JISが現実的ではないというのは良く分かる。我々もJIS作成者に言っているが、それは今後のJISの改定に任されているものなので、今の話を経済産業省まで持っていったらえれば、よいのでは。

(参)

検出下限値に2分の1を掛けるのも問題があるのではないか。

サンプルもPCB用とダイオキシン用に分けるのかそうでないのかによって倍量必要になるかということになるので厳しい状況である。

固そう抽出したときはジクロロメタンを使わなくても済むということであるが、試料瓶を最後にはすすがなければならないので、ジクロロメタンを使うことになり、河川水については苦労している。

(助)

液々抽出の場合、トルエンを用いた場合は30回、ジクロロメタンの場合3回とこのがある。瓶の内壁面についているものについては、ジクロロメタン以外の有機溶媒でもよい。

(参)

底質のマニアルの中では、ソックスレー抽出でなくて湿泥直接抽出法が2つ欄外に乗っているものがあるが、その場合の試料量は水分測定をして補正をかけるしかないと思うが、風乾の場合と水分含量を測定してしまった場合とでは、数字が変わるが。

(助)

風乾含量は、別に分析するものではなくて、別に採って風乾量を測定しておいて分析しておいた湿泥の水分含量を掛け合わせればよい。

(参)

普通にやる水分測定のやり方(オープンで105)ではないということか。

(助)

試料一部を風乾用で出せばよいのではないか。

(参)

あくまでも風乾値で出すということですか。

(助)

そうです。アルカリを入れたとき返しが悪いというのはアルカリで壊れる。アルカリでも熱をかけ過ぎるとまた熱アルカリで壊れる。アルカリも熱もほどほどにやればそれなりの回収率はでる。底質にアルカリを混ぜてある程度有機物を壊している状態でやると、アルカリの状態にすると硫黄はメルカプタルのマイナスイオンで水の側に入っていくので有機溶媒には硫黄は抽出されない。その場合には便利である。底質はアルカリで処理すれば硫黄の影響は結構抑えられる。そういう点でも、アル

カリの方法は濃度やアルカリの量または熱の具合で結構いい回収また硫黄の妨害も抑えられていい方法であるのでその辺検討されてはどうか。

(助)

特に、8塩素化物はアルカリで壊れやすい。ただ、アルカリも1規定以内で抑えられれば、8塩素化物でもそんなに壊れない状況である。どれくらい熱をかけてどれくらい抽出時間を置いておくかという問題にもなるが、それぞれ検討されればいいデータが出るのではないか。

(助)

確かにアルカリでPCBも壊れる。それはアルカリの程度をどれくらいにするかという問題。