

H16年度環境測定分析統一精度管理  
ブロック会議（九州）における主な質問と回答

- 1 日時 平成16年8月10日（火）
  - 2 場所 くまもと県民交流館パレア（熊本県熊本市）
  - 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）

分析結果の精度管理は重要。行政サイドにいても結果は行政処分等の根拠になる。フリーな立場での議論をお願いしたい。平成15年度の調査結果等への質問あるいは参加された立場からの意見等何かありませんか。

（参）

ダイオキシンの抽出について、K県ではASE（高速溶媒抽出）で、抽出溶媒に比べて若干差が出ているが、この差はどこから出ているのか。また、抽出条件（抽出温度等）について溶媒等の影響についての情報があればありがたい。

（助）

ASEの前に一般的なソックスレー抽出のこととしてお話ししたい。昨日の内容と重複するが、土壌試料10g位であれば300mlのトルエン（bp115）でソックスレー抽出で16時間以上抽出する。その時の抽出温度は温度をかけるほど回転数（ソックスレー抽出フラスコに300mlのトルエンが抽出部から落下する速度のサイクル）は早く、300mlの場合、通常温度であれば1時間に3～4回の回転数で、16時間では4回/時間として80～90回転。温度を上げて強くすると16時間で90～100回転する。

回転数でなく温度を上げることで、抽出部の温度は20℃位変わり、結構熱い。A県のFさんが実際に20℃違った時に、外れ値ではないが、自分たちのデータが平均値より低いところに収まっている。もう一度温度を高くしてソックスレー抽出を行うと平均値とピッタリ一致した。それはソックスレー抽出時の温度のかけ方が弱かった。一般的抽出であっても、温度のかけ方によって抽出効率が変わる。

ASEはステンレスのシリンダーには30mlまたは100mlの容積がある。30mlの容積には試料1～10gを入れ、溶媒（アセトン、トルエン等）を入れる。

ASEは170～200℃前後で圧力をかけて、20分位で3回位で1時間半～2時間で抽出が終わる。170～200℃で有機溶媒も少なくとも3回分で100ml位のトルエン）。ASEは圧力と温度をかけるので抽出効率はよい。

本編117頁の抽出方法とクリーンアップの項をみていただくと、大部分はソックスレー抽出法であるが、ASE等もあった。高くでたからASEが悪いのではなく、ASEが抽出効率はよい。ASEが大きい値になる傾向がある。今後、同じ抽出方法での検討が必要との検討委員の意見がある。問題としてはASEは抽出効率がよいので他の妨害物質のマトリックスも沢山抽出されてくることである（島

津テクノ高沢氏の環境化学討論会のデータあり)。抽出効率で一番効いているのは温度，次に圧力である。

( 参 )

ASEでやって，外れ値を出したが，精度管理上はASEだけを別扱いでよいが，実際の業務でASEで土壌分析をやった場合のルーチンでの評価はどのように行うべきか？環境省の見解は？

( 助 )

公定法として扱えるか否かの議論になるかと思うが，・・・担当課で聞いてみたところ，現在JIS改訂作業が行われ，JISではASEを取り込む方向で検討。ただし，作業自体は遅れている。今年中，場合によっては来年になるのでは？環境省は現在どうするかスタンスはまだ決めていない。JIS改訂をみて検討の予定。そういう点で公定法として扱えるかどうかであるが，自分のところで実施した時の参考データとして使うのは差し支えないが，規制がらみでやるのはまだ早いのでは？

( 参 )

スタンスは決めていないので参考データというのは分かるが，環境省への報告の扱いは？

( 助 )

担当に確認する。(ブロック会議後の回答を参照)

( 座 )

事務局あてに回答してもらうことで良いか。

( 参 )

真値はどこらへんにあるかについて，誰か検討しているのですか？

( 助 )

ダイオキシンのデータについては当初から真値をどうするか，真値として決まったものがあるのかと言われると・・・。真値は例えば100の試験機関が参加して，正規分布で出した値がピークトップとしてくるところのデータを当面の真値であろうとして扱ってきている。

標準物質は民間会社自体がいくつかの分析機関でNMR等の機器を使って標準物の濃度を確定して，民間を通してこれこれの濃度として提出している。

( 助 )

データ基準値についてのオーバーした，しないと判断するのは私達の問題でない。データ確定する時，一つの異性体がTEQにどの程度寄与しているかによる。例えば8塩化ダイオキシンが全体のTEQに対して1%の寄与であれば，元の濃度の10倍になったとしても全体のTEQに関しては全く変わらないことには8塩化ダイオキシンの回収率が49%であったとすれば，8塩化ダイオキシンが全体のTEQに対してどの程度寄与しているかを判断し，49%が仮に100%になったとしても全体のTEQは変わらないので，他の回収率が範囲内に入っているので，8塩化ダイオキシンの回収率49%は目をつぶってデータとして受け入れましょうと，分析者と分析依頼者間との協議によってデータを確定することがある。基

準をオーバーする，しないはシビアなものなので国の基準を参考にして受け入れる。

(座)

他の件について何かありませんか，排ガス，底質，VOC等についてでも。

(参)

昨年は底質のフタル酸ジエチルヘキシルであったが，フタル酸ジエチルヘキシルは分析法が難しいということで，予想されたのがブランク(コンタミ?)等が入ってくるだろうということで単純な方がよいだろうと希釈しないままでやった。クリーンアップせずに，コンタミが少なくて，その時の差があるか?解析された時のクリーンアップの有無でどの程度差があったのか?

また，検量線作成時に立ち上がりが遅く，二次曲線に近くになったのだが，直線性が得られるところで対応した。報告された中で検量線が原点を通るものがあったのかどうか?

(助)

クリーンアップの件は資料編69頁に書いてある。87件のうち25件がクリーンアップを実施していない。他のブロック会議でも結構実施していない。検討会議の意見では，フタル酸のみの時は影響がないが，基本的にはクリーンアップをしないと他の分析項目も一緒にする時に必要あればするべきではないか。(クリーンアップを)しないといけないという方針で対応するべきではないか。対応したものについて調査をしたいということで今年度は計画している。方法としてはGPCがある。今年度(16年度)はクリーンアップしたもののみ受け付ける。

検量線についてははっきり覚えていないが，(検量線は)直線に乗っているものが多い。

(座)

検量線を引かれた方はありますか?

(参)

ブランクは高かったと聞いている。ただ，直線性はよかったと聞いている。

(参)

ブランク値はどれくらいですか?

(助)

例えば資料編72頁では，ブランクと試料の指示値の比として20%超過は11で，5%未満が多い。他のこのような物質では無機，有機にかかわらず5%未満が多い。100%超えるデータは少ない。140~80%位の回収率なので提出しなくてよいですかとの問い合わせが結構あったが，提出の有無はあくまで自主判断である。

(参)

先ほどのダイオキシンの説明で，光分解の話があったが，実際ダイオキシン分析を行う時の光分解についての必要な注意は?

(助)

光分解については森田らの報告があり，環境化学会誌に報告がある。一般の

蛍光灯からのUVは250～320nmであり，280nm以下はガラスを透さない。300～320nmのUVはガラスを通る。ソックスレー抽出装置に近い蛍光灯などはUVカットに付け直して測っている。そのほかアルミホイルで全体を覆う（光分解からの保護とソックスレー抽出装置全体の温度を下げない状況での操作を行う）。窓ガラスはUVカットシートを貼る等の対応をして，実験室に紫外線が入ってこない状況での測定を推奨している。

（余談）

臭素化物ダイオキシン分析実施時のソックスレー抽出器は全部茶色のガラスである。日本食品分析センターでは，部屋を暗くして懐中電灯下で抽出操作を実施し，光分解を防ぐ。臭素化物は光分解に弱く，またGC注入部の温度でも分解する。環境省の全国調査では臭素化物は数年前から大半がNDである。臭素化物でも数種類の異性体しか測定対象項目になっていない。大半がNDである。臭素化物ダイオキシンは環境にでると光で分解してしまう。環境中にはほとんどない。一部底質中では測定された例はあるが数ピコ程度と低濃度で大半はNDである。臭素化物ではジフェニルエーテルが今後問題となる。人体内での血中濃度が高い。臭素と塩素の混じったダイオキシン，PCB，ジフェニルエーテル等が環境中に沢山ある。分析法がまだ確立されていない。環境省から臭素化ダイオキシンの分析法マニュアルは公表されている。

話を戻すが，そのほかアルミホイルで全体を覆うことで光分解からの保護とソックスレー抽出装置全体の温度を下げない状況での操作を行う。窓ガラスはUVカットシートを貼る等の対応をして，実験室に紫外線が入ってこない状況での測定を推奨している。

（参）

飛灰処理について，塩酸処理して乾燥するが，乾燥のやり方等について，どういう方法があって，どれが一番良いかの検討は？

（助）

塩酸処理した後，ブフナーロート等でろ過するが，ろ過残渣に塩酸が残っていると，後のトルエン抽出の時にろ紙が黄色くなるので，水洗いをしっかりして，塩酸を落として，乾燥して，ソックスレー抽出へ持って行く。乾燥しないままではトルエンが水をはじいてダイオキシンを抽出できない。ろ紙の水洗を十分に行い，塩酸を除去しておくこと。ろ紙をアセトンでまんべんなく洗い落としホットプレート上で十分乾燥して水分も除去しておくこと。乾いてソックスレー抽出に持って行く。

アセトンを使わないでも水だけでしっかり塩酸を落として，ホットプレート上でろ紙をゆっくり乾燥する。早くしたければ濡れていても，アセトンで4～5時間抽出後，このフラスコをトルエン入りのフラスコに換えてトルエンで16時間抽出する方法がある。

水気を取るのにどの段階でアセトンを使うかであるが，アセトン抽出は液液抽出として，アセトンの5倍量の水を入れてヘキサンに転溶しないと，ヘキサンにアセトンが入ったり，アセトン-水相とヘキサンが分かれなくなったりす

るので注意が必要。

( 参 )

水 ( 環境水 ) のダイオキシンで、液液抽出と固相抽出とを何回かやるが、桁違いの差がある。排ガス、排水については行政処分を伴うので自前で分析している。自主検査データではどちらの方法でやったのかははっきり見えていない。両方の違いは。

間違えてASEを使ってスクリーニングとして使っているが、オーバーすれば公定法でやるが、エンポアディスクを使ってやってみると、ある排水の事例でトルエン抽出とアセトン抽出とで、例えば100倍くらい差がある。何故このような現象が起こるのか。しかし一般の環境水では差がない。これらの情報について何かあれば？

( 助 )

あとの質問について、トルエンとアセトンでの違いがあることについては、底質分析時の乾燥が甘いと、湿気が邪魔してトルエンによる抽出が悪くなる。従来の底質PCBの分析など、土壌の分析でも、まずどうするかといえば、アセトン、エタノール等の有機溶媒に浸した後、トルエン抽出を行うと効率がよくなる。恐らく、土壌中の間隙水があり、前もって水 - エタノールと仲良くしているので水とトルエンとの抽出がよくなるのが特別な例としてあったのではないか。そうすることで仲の悪い有機溶媒と抽出されてくるのではないか。アセトンとトルエンとで差が出る特殊な排水ではないか。

水の液液抽出と固相抽出はJISで公定法としてどちらを使ってもよいとして扱われる。

恐らく、データとしての違いがでたのは、固相抽出の方がエンポアディスクのフィルターに水を接触させる流速が早すぎたのではないか。

( この間、固相抽出は注意深く行う必要性と、従来サンプリングスパイクを加えていた例などについて説明があっているが、内容不明瞭 )

液液抽出はジクロロメタン3回、トルエン30回抽出などの指示があるが、ジクロロメタンを液液抽出として用いる溶媒効率がよいのではないかと思う。公定法を使う時に検討をして改善点を示して、申し出ていただければよいのでは。

( 参 )

固相抽出がかなり高くなる。液液抽出が低い。同じくらいになるのが当然と思うが。液液抽出が低くでるのが疑問。

( 助 )

排水のSSはどの程度か。

( 参 )

SS 1 未満。特殊な排水と思うか？

( 助 )

SSは無くて恐らく特殊な排水と思う。

( 助 )

研究者の間で、高濃度のものについて社会に告発する者があるが、予想して

低濃度のものが見つかった時に、何で低濃度となったのかを検討するのが、ダイオキシン削減の次の解決に結びつく。高いものを告発するものが多いが本末転倒であり、先ほどのように抽出してもデータが出てこなかったという違いを突き詰めていくと、ダイオキシンの削減に繋がるヒントになっていくので頑張ってもらいたい。低濃度の排水は貴重な試料で大事にして欲しい。

(座)

ダイオキシンが続いているが他にありませんか。

(参)

精度管理と直接関係ないかもしれないが、キャニスターで大気分析しているが、精度管理上、機器整備が重要と思うが、オーバーホール等の定期点検について、思った時期にできないことがある。キャニスターで分析している機関で、定期的に点検を行っているか、あるいはトラブルがあった時に、または修理の必要な時に対応しているのかをおたずねしたい。

(座) キャニスターの整備の状況について、各県の状況等について、コメント等あれば。

(参)

年1～2回の点検を実施している。キャニスターについては県内4ヶ所で測定しているが、ブランクは別としてそれぞれ独自のキャニスターを使用し、何回も使うが他の地点へは転用しない。地点専用でやっている。大牟田のベンゼンオーバーあり、調査した時も別途キャニスターを購入して結果的に使い捨てとなった。

(参)

別にキャニスターにジョイントみたいなものを入れて使っているか？

(参)

弁を閉めて、流量調整機能しかついていない。シンプルなものを使っている。

(参)

キャニスター(民間委託)は中間にマスフローを一段加えている。コンタミを生じた時の交換が安全と思っている。(委託業者は)キャニスターとジョイント一体の洗浄で送ってきている。(キャニスターは焼くなりして洗浄している。)

(座)

先生方からのコメントはありますか？

(助言者側からはとくに発言はなし)

(参)

土壌の鉛の分析について、指定された振とう条件(振とう幅及び回転数等)では最初うまく混ざらなかった。集計結果(資料編359-369頁)にも混ざらなかったとあるが、うまくいかなかった点についてのコメントを？

底質調査方法の改訂の状況を教えていただきたい。(平成14年度の会議で、16年に改訂予定と聞いていたが、3月に書店で尋ねたが発行されていないとのことであった。)

(助)

混ぜ方について、よくそう言う質問があるが、容器については振とう方向に対しては細長い容器を使うよりも、底の広いものがよい。試料がなるべく広がった状態がよい。混ぜ方は容器の形態にもよるのではないか。振とう方向等を工夫して混ぜるようにする。形状等を検討したが、多分鉛の場合には、最後の結果にはあまり効いていない。試料が固化しない限り、鉛は酸に溶けやすいので、混ぜられないように見えても酸が浸透していれば結果には差はないのでは。いろんな条件についてサンプルと酸が十分混ざって接していれば、多少条件が変わっても結果に影響はない。

(助)

底質調査方法の改訂といわれるが、ダイオキシンか、それ以外のものか？直接の担当でないので、進行状況について担当部署に確認する。

(ブロック会議後の回答を参照)

(参)

ダイオキシンは、今年度JISが改訂されるといわれているが、16年はソックスレー抽出法が取り上げられている。全くASEが出てこない可能性があるがその点は？

(助)

昨年はボランタリー的に両方を出してもらった。若干高く出る傾向がある(抽出効率の問題であろうとの見解)。計測法として、どうみたらということである。両方やって欲しいと押しつけることは、忙しい中なので強制できない。事務局の意識の表れとご理解いただきたい。

今年は分けて検討してみたいということで、ソックスレー抽出法の結果とその他の方法の結果もデータを集めてみたい。比較検討してみたい。

(助)

ソックスレー抽出と他の抽出方法のデータを集めたい。押しつけないけど、可能な限りデータを集めたいとのことでご協力を。

(座)

ゆくゆくはASEを使っただけの分析の効率化ということであるので、できるだけご協力を。

(助)

特に民間はASEを持っているが、まだデータが出てこなかった。

(座)

少し早めであるが、これで終了としたい。