

平成17年度環境測定分析統一精度管理
ブロック会議（東海・近畿・北陸）における主な質問と回答

1. 日時 : 平成17年7月27日(水)

2. 場所 : 福井県教育センター

3. ディスカッション

(座): 座長 (参): 参加者 (助): 助言者又は有識者

・廃棄物試料(重金属類分析用)について

(座)

まず、産業廃棄物試料についてですが、今日出席した自治体関係者の1/3の方が廃棄物担当の方で、重金属分析に参加されているが、質問やご意見があったらお願いしたい。

(参)

産業廃棄物を担当しているが、今回統一精度に参加しなかった。たまに、不法投棄の分析をするが、この場合主に浸透水や浸出水の分析を行っているので、底質調査法を必要としないからである。

みなさんのところは、底質調査法を用いて廃棄物調査を行っているのかお聞きしたい。

(参)

行政依頼として、不法投棄した廃棄物の含有量試験がある時は、底質調査法で行っている。今回、塩酸・硝酸の湿式分解法だが、圧力分解法があると聞いたがどうか。

(参)

今年度は参加していない。昨年度は、硫酸ピッチの関係で行ったが、その他では底質調査法で行っていない。

(座)

廃棄物試料を底質調査法で行ったことについて、コメントをお願いしたい。

(助)

なるべく広くバラエティに富んだいろんな試料で調査実施ということで、底質、廃棄物と水、大気関係を交互に行っている。

水質だけを行っている人は、試料の分解に苦労したというコメントがあった。溶液中に夾雑物が多く、水質に比べて分析が難しい。そういう中で、腕を磨くという点で、水と底質等を交互に行っている。出来れば参加をお願いしたい。

(助)

廃棄物だと溶出試験は水試料だが、法的根拠はないが、Pb、Cdなど底質調査法で行っている。

底質でないのに、底質調査法で行うという問題はあるが、まず、一般的となっている。

圧力分解法はあるが、昭和 63 年から底質調査法は改訂されていない。底質調査法の改訂案はあるが、今回の調査では環境省の通知されている底質調査方法で行った。

(参)

含有試験は底質調査法と同じ方法でやっていたので違和感なし。

・模擬ガス試料(臭気分析用)について

(座)

悪臭については、このブロック会議の参加者には 1 県しかいないので、この担当者から気づいたことなどお願いしたい。

(参)

本県では条例で臭気指数規制方式を採用しているが、実際には、そんなに数多くテストを行っているわけではない。

そこで、統一精度に参加したが、施設としては、空気清浄機は設置している。パネルの部屋は換気が無く、窓を開けて試験したので結果を心配したが、平均値と同じ値となった。

なお、悪臭苦情の現場で採取する試料は、複合臭が多い。今回の試料では各機関で大きな差がなかったが、今後、臭気指数の精度試験を実施する場合は、単一物質による臭気試料でなく、複合臭で実施していただけないか。

(助)

試料は時間がたっても安定なものでなければいけない。その意味で、複合臭だとしても、2 物質くらいの濃度の濃い安定性が確認されたものに限定されると考えられる。今回、臭気物質を酢酸エチルにしたのは、簡単・安定な物質ということで選んでいる。

(座)

統計処理のところ、データのばらつきが小さく、一見うまくいっているようだが、これは臭気指数が、重金属濃度などと違ってすでに対数処理されているため、統計値が見かけ上良くなったということではないのか。

(助)

対数になったからということで、そのとおりだと思う。

なお、公的機関の参加が極端に少ないのは、臭気指数の分析を行っている所が少ないのではないか。

・底質試料(フタル酸エステル分析用)について

(座)

まず、助言者からコメントをいただきたい。

(助)

フタル酸エステルの「外れ値」についてですが、2 機関が該当した。

検討委員会からのアンケートの回答では「洗浄不充分的汚染でないか」とのコメントが多かった。検討委員会では、誤差要因を検討したが、数値やクロマトグラフから判断すると、

計算上のミスはなかったのですが、原因は分からない。つまり、推測内容から原因が分からないということで、極端に計算値が違う場合を除いては分からないということになる。

(参)

今のコメントで気になったが、2機関が大きな値であったことについて推測すると、最終段階でフタル酸エステル汚染があったのではないかと思います。

一昨年水質から昨年は底質に変更され、濃い濃度となった。この底質試料は、フタル酸エステル量が多く、試料からの汚染の可能性があった。

(助)

確かに、今回、前回とも底質試料の濃度が高いので汚染の可能性があり、指摘のこともありうる。底質を測るということであるが、カラムやガラス器具からの汚染というより、底質からの汚染の方が、はるかに大きい。よって、このことから、「外れ値」を出すこともありうる。

推測は難しいが、試料が汚染源になることはある。

(座)

今回参加された機関の方で、コンタミ対策やブランク低減について、どう対処されたか、お話し願えますか。

(参)

ブランクは2本とし、洗浄や加熱など一定条件で行い、濃度を差し引き答えを出した。ブランク2本のバラツキは無かったのでよかった。

(参)

確かにいろんなところからコンタミがあり、昨年はブランクが試料より高かった。暗中模索状態であった。

今回の底質は初めてだったが、分析の工程が多く、工程間でのコンタミが多いと思う。直前に器具はアセトン-ヘキサンで洗った。環境からは出来るだけ汚染が無いようにということで、実験室を開放(オープン)にした。

(参)

数年前、水試料のときに、器具の汚染で苦労した経験がある。今回、試料が「底質」であるということで、難しかったということはないと、同僚から聞いている。

今回、気を付けたので、スムーズに結果を出せた。

(参)

洗浄をよくする。加熱するなどの対策をとった。当所では、クリーンルームがないので、準クリーンルームで分析した。濃縮行程において、ロータリーエバポレーターで圧抜きした時、汚染したと聞いている。そこで、活性炭を取り付け、除去した。

(参)

分析工程が長く、苦労が多い。クリーンアップにGPCと含水フロリジルについて、「または」と書かれているが、GPCは高額であるので、なかなか選択できない。分析者は選択に迷うこと

になる。どう考えてよいのか。

(助)

GPCが精度的に良い。出来ればGPCを使った方が良いと思う。装置が高いので難しいところもあると思う。分析法としては「必ず」とは言えないので「または」ということになる。

実際に使う機関で最適な方法を使うのが良いと思う。

・土壌試料(ダイオキシン類等分析用)について

(座)

次に、土壌試料のダイオキシン、コプラナーPCBに移る。

(参)

今回は、公定法によるソックスレー抽出法とそれ以外の抽出法を回答させて結果を比較しており、報告書84ページに回答数が掲載されているが、本県では公定法以外にソックスサムを使った方法も併せて分析した。ソックスサムではソックスレー法の全体集計結果(平均値)と非常に近い値で、むしろ本県のソックスレー法が2割程度低い値となった。

本県以外にも1機関がソックスサム法で回答しているが、その機関は公定法での回答がなかったということで集計対象からはずしているのか。そのソックスサム法の結果がどの程度であるか分かれば教えてほしい。

(助)

13の機関がソックスレー以外の抽出法(公定法以外)で行っており、高速溶媒抽出(ASE)など他の公定法以外も含めた集計結果として24ページに載せている。そのため、13データすべての中に含まれてしまっている。112ページの表は公定法と併せて回答があった機関のみの分析結果を集計している。

(参)

本県でもソックスサムを用いているが、昨年、環境省主催の研究発表会で宮城県が取りまとめて報告したなかで、ソックスサムとソックスレーを比較すると、ソックスサムが2割程度高い結果だった。半日くらいで抽出できるメリットがあり、ソックスレー法と同等以上の結果はだせると認識している。

(参)

公定法以外の方法は別の用紙で回答するようにしたが、公定法以外の回数が充分集まらなかったと思っている。

ASE(高速溶媒抽出)の方が高くなる傾向があると思うが、充分データが集められなかったと思う。1つの機関で2つの抽出法を多く実施して欲しかったが、残念に思う。

(参)

数年前からASEについて検討しているが、ソックスレー法よりASEの方が値は高くなる場合が多い。ただし、温度や溶媒の種類などによってかなり影響を受け、高塩素化物と低塩素化物では違いもみられ、条件によっては塩素が脱離することもあるようで、適切な条件で抽出する必要がある。

JIS改正への対応として、データをとっておけば、抽出法として採用可能になるようなので、現在検討中である。

(参)

公定法では時間がかかるので、ASEのように、短時間で抽出できる方法は魅力的である。

(参)

いろんなGCカラムが各機関で使用されていると思うが、本県ではSP-2331、DB-17、HT8-PCBの3カラムで測定した。

SP-2331の場合、PeCDFsの1,2,3,7,8-とHxCDFsの1,2,3,4,7,8-の2異性体が独立定量できない問題があるが、一般的な環境試料であれば分離できない非2,3,7,8-塩素置換異性体の検出レベルは無視でき、定量しても差し支えないとみられる。

しかし、本県では、この問題点が無視できない特殊な試料があり、TEQがかなり高くなることがある。この対処法として、我々はDB-17で4~6塩素化物もクロスチェックして精度確保を図っており、今回の土壌試料も念のためクロスチェックしている。

報告書ではカラムの種類と分析値との関係は解析していないようであるが、今後の集計にあたっては、各異性体をどのカラムで測定したのか回答させるようにして集計していただくとうかがいたい。

(助)

現在は、塩素化物ごとにカラムの種類を回答するようにしてもらっているが、各異性体ごととなるとかなり煩雑で難しいと思う。

来週、埼玉県で開催予定のブロック会議でも同様の質問(5,6フランで単独分離できない異性体がある。)を事前にいただいている。

SP-2331で定量しても、今回の試料ではあまり差がでないとみられるが、BPX-DXNなど違うカラムで行われている場合もあり、後ほど「埼玉県で開催予定のブロック会議の質問と回答」としてホームページで公表したい。その結果からはカラム選択による違いを考えていただきたい。

(参)

おそらく、SP-2331では高くなると思う。

・模擬水質試料(ベンゾ(a)ピレン等分析用)について

(座)

本県は参加していないが、3機関が参加した。何かあったらお願いしたい。

(助)

まず、外れ値についてですが、本編の114ページ(ベンゾ(a)ピレン)、119ページ(ベンゾフェノン)、120ページ(ニトロトルエン)にある。

ベンゾ(a)ピレンの「外れ値」は5機関で、アンケートの回答は3機関であった。

検討委員会で検討の結果、3回のうち1回が低く、平均したら低くなったケースがあった。クロマトや検量線から計算すると、計算ミスの可能性が高かった。報告書にリテンションタ

イム (RT) の順に書いてしまい、報告書の順序と違うため、ミスした例があった。

他のミスでは、クリーンアップを省いていた。

また、分析者がタバコを吸っていた。ベンゾ(a)ピレンで高く、ニトロトルエンで低かったことからベンゾ(a)ピレンに汚染があったと推測される。

ニトロトルエンでは、3 機関で回収率が悪かった。機関 D は、クロマトのピークが割れていて形状が悪く、その結果、積分計算上のミスが生じた。

(参)

当初は、3 物質を考えたが、ニトロトルエンを除いた 2 物質を報告した。ニトロトルエンだけが変動がずれていたが、エバポレーターで乾固した試料 (1 ないし 2 個) があったので、これが変動の原因かもしれない。ピークエリアそのものをみた時、内部標準に対して不足な値だった。

(助)

ニトロトルエン分析でニトロベンゼンをサルゲートと使っているが、挙動がニトロトルエンと違ってくるが、現状ではやむを得ない。

ラベル体ニトロトルエンに切り替えるべきだが、やむを得ずサルゲートとしてニトロベンゼンを使っている状況である。ニトロトルエンのラベル体が出来たら、これを使いたい。

(参)

サルゲートの挙動が違うということで、コンタミを考えたが、サルゲートを入れた報告と絶対検量線の報告を作成した。最終的には、2 物質のみ報告した。

(参)

3 物質を測定したが、サルゲートは用いなかった。ニトロトルエンのサルゲートの挙動の話があったが、ニトロトルエンはサルゲートを使った方の補正が効いて、正值に近くなると考えた。80% 弱の値しか出なかった。

この物質にはサルゲートを使った方が良いと思う。ニトロトルエンが前処理段階で揮散するとあったが、20% のロスが、主に揮散が原因かどうか知りたい。というのは、ニトロトルエンは水溶性が高く、塩析効果を利用しているので、抽出段階のロスも大きいのではないかと考えるが、どうか。

(助)

確かに、水溶性は高いことはご指摘のとおりである。塩析 (抽出) と揮散のどちらの効果に影響したか検討してみないとわからないが、抽出での回収が悪いかとも思う。添加量の高いもので抽出率をみた方が良い。

(参)

サルゲートとしては、使わないで、内標として使用した。よって、試験法としてまづかったと思う。今回、あわてて分析したので、おかしいデータがあったと思う。

・その他

(座)

測定項目のディスカッションはこれで終わる。

続いて、管理体制、クロスチェック、アウトソーシングについてコメントをお願いしたい。

(参)

外から見て ISO 17025 だと思うが、分析者と違う組織を作っている所があったら教えてほしい。

(参)

6割をアウトソーシングしている。

データの信頼性確保は共通試料を配布して業者の実力検査をして決めている。今年から内部精度指針を作って施行している。なお、5、6人が研究職だが、ほとんどが行政職であり、完全に信頼性確保部門まではいっていない。

(参)

内部委員会を立ち上げ、標準作業手順書を作成し、委員会に提出し確認している。委員会が間違いなくやっているか、精度を管理していくことが進んでいる。数物質について行っている。

(参)

天の橋立が汚れているので、環境省が湖沼関係事業で民間を生かして何とかしたいとしているが、今の研究所では手を上げられない。

精度管理を何とかしたい。アウトソーシングもあり、外部発注をする場合に何とかしていかねばと思っている。実際に動き出していきたい。大阪府さんが進んでいるようなので教えてほしい。