

平成 25 年度環境測定分析統一精度管理ブロック会議概要議事録  
—北海道・東北支部—

日時 平成 25 年 7 月 18 日 (木) 13:30 ~ 16:00  
場所 秋田ビューホテル

1 開会

2 あいさつ

秋田県健康環境センター所長 高橋 浩

3 環境測定分析統一精度管理調査について

説明者 環境省 水・大気環境局総務課環境管理技術室 室長補佐 大久保 敦

4 平成 24 年度環境測定分析統一精度管理調査結果について

説明者 (一財)日本環境衛生センター環境科学部 主査 西尾 高好

5 環境測定分析における留意点及び精度管理について

有識者 (独)産業技術総合研究所地質情報研究部門

地球化学研究グループ グループ長 岡井 貴司

愛媛大学農学部環境計測学 助手 松田 宗明

(独)国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター

主任研究員 山本 貴士

6 ディスカッション

(長): 座長 (参): 参加者 (助): 助言者・有識者

(1) 土壌中金属の溶出試験について

(長) それでは照会内容について、説明をお願いします。

(参1) 正解のわかっていない精度管理調査だけではなく、日ごろの管理が精度管理には重要だと考えている。そこで、各県でどのような精度管理用の標準物質を使用しているのかご教示いただきたい。

(長) 事前に頂いている回答により、使用実績のある機関から説明をお願いします。

(参2) 当センターでも土壌分析の件数自体が減ってきており、河川の底質、海底土の分析で数件、また事件、事故発生時に分析を行うぐらいである。分析については一般的な分析方法で、具体的にはそれぞれの底質調査方法を参考にしながら実施している。

(参3) 当市では標準試料については特に購入しておらず、インターネット等で検索すると標準物質が見つかるといったことしかわからない。

溶出試験について気を使っている点としては、環境省からの通知等に記載されている振とう回数、時間、温度、振り幅等の条件をそろえて分析するようにしている。特に具体的にこういった方法がいいというわけではなく、いろんな報告を参考にしながら分析を行っている。

(長) 土壤中の金属溶出試験については、各機関で色々調べながら進めてきているという現状である。特にこういった形、といったものが定まっておらず、またこの試験自体の数が少なく、外部委託で行っている機関もあり、苦労されながら分析を行っているといったようだ。

## (2) PCB 濃度の高い試料の分析について

(参4) PCB 濃度の高い試料を扱った場合の分析そのもの話ではなく、分析に要した器具の処理についての質問である。当県では、PCB 分析の件数がそれほど多くなく、結果もこれまではすべて不検出であった。

しかし、今回の統一精度管理で PCB を含む検体を分析したため、その器具を再度、不検出試料に用いてもいいのかといった疑問が生じている。

また、当センターで PCB を高濃度で含む土壌試料の分析を行った際、分析の前処理段階で使用した乳鉢やふるいについて廃棄処分を予定しているが、アセトンやヘキサンで洗浄した後、そのまま廃棄していいのかといった疑問が生じている。このような器具の各機関での取り扱いについてもご教示いただきたい。

(長) それでは高濃度試料の分析を実際に行ったことがあると思われる機関より、ご発言をお願いしたい。

(参5) 当センターでは、低濃度 PCB 分析用、高濃度 PCB 分析用と2つの分析室を持ち、発生源試料については高濃度用の分析室で分析するようにしている。ガラス器具等もそれぞれの分析用の器具が混ざらないように管理して使い分けている。

器具の洗浄については記載のとおり、アセトン洗浄し乾燥後、洗剤に漬け置き超音波洗浄、その後水洗いすることとしている。ふるい等その他機材については担当でないためおそらくの話になるが、高濃度汚染の経験がないと思われる。

(参6) 東日本大震災時、沿岸部の企業から PCB 流出があり、周辺環境調査を行った際に高濃度汚染物が検出された経験がある。この際使用した分析器具についてはその後すべて廃棄処分としている。通常、高濃度汚染物が検出された場合に用いた器具については、洗浄後、高濃度用分析器具として再利用しているが、この際に用いた器具はすべて廃棄処分している。廃棄前には、処理できる濃度であることを確認したうえで廃棄している。

(参7) 当県では、PCB 濃度を ppb レベルで含む検体を分析した際のガラス器具の洗浄方法としてアセトン洗浄後、中性洗剤に漬け置きし、超音波洗浄、水道水、純水での洗浄を行い乾燥させ、その後、高温炉で加熱することとしている。

なお、洗浄後の器具については残留濃度の確認を行い、高濃度であった場合には廃棄物として保管している状況である。洗浄溶媒については専用のエバポレーターで濃縮後、保管している。

(参8) 当センターでは主に水試料の PCB 分析を行っている。高濃度での検出は今までに例がなく、精度管理にも参加していないため、このような経験は持ち合わせていない。

(長) 各機関でそれぞれの保管、廃棄の基準があるので、参考にしていただきたい。

## (3) 重金属類等の分析について

(参9) 重金属類の分析において、内標準物質の使い分けや試料の性状、重金属の種類に

よって分析装置の使い分け等に知見があればお聞きしたい。

(長) 只今の照会に関して、特に内標準物質の使い分け、分析機器の使い分けについて大きく異なる点がある機関がございましたらご発言をお願いしたい。

(参10) 当方で原子吸光は使用していない。内標については、本来はターゲットやマトリックスに応じて色々使い分けをするべきであるが、残念ながら時間の余裕がなく、いつも Re と Rh を使っている。これは、測定機器メーカーからのアドバイスにより選択したもので、こちらで検討し選択したものではない。内標については、今後検討していきたいと思っている。

分析については ICP 発光と ICP-MS で行っているが、ICP-MS では装置経路への汚染の恐れからあまり高濃度まで検量線が引けないため、低濃度試料を MS で分析するようにし、高濃度試料を MS にかけるときには希釈したものを入れるようにしている。

経験として、鉛が高濃度で含有されていると思われる試料を ICP-MS で計ろうと思いきや測定したが不検出となり、ICP 発光で計ってみたら高濃度で鉛が検出されたことがある。ICP-MS ではある程度以上に高濃度のものを入れると、ブロックされてしまうといったことがあるらしく、そういった点が注意点かと思う。

(参11) 当方では、原子吸光はあるがほとんど使用していない。重金属の分析に関しては、高濃度の試料がほとんど入ってこないこともあり、ICP-MS で分析している。内標は6種類混合した市販品を使用しており、通常は測定する元素と質量数の近いものを内標にして検量している。土壌の試料や肥料等といったものの測定時にはあらかじめ半定量を行い、内標物が検出された場合には、半定量の結果を見て、一番含まれていない内標を使用するようにしている。

(長) やはりそれぞれ使い分けされている部分が色々あるが、特徴的な部分としては、分析機器の使い分けの中でやられているといった内容が主なものであると思われる

(4) 土壌試料の「銅」についての溶出条件について

(参12) 今回の精度管理で、当所の土壌試料の銅の結果が平均値 12mg/kg に対して 17.7mg/kg と非常に高い値を示した。検証を行ってみたが、溶出の温度や試料液の調整方法によって異なる結果になるのではないかと結論にいきついた。

当所では恒温水槽を用いて、測定条件をぴったり 30℃、振とう回数が 120 回/分で行い、有害金属用の塩酸を 11.2mol というところで計算した上で自家調整して行った。

回答にも記載したが、その後の検証で振とう幅 4cm、振とう回数 120 回/分というのは同じ条件で、温度を 30℃ から 25℃ に変えて処理を行ったところ、17.7mg/kg が 16.2mg/kg に低下した。振とう回数も影響しているのではないかと考え、回数を 100 回/分に変更して行ってみたが、そちらの方はほとんど差がないような感じであった。あとは、塩酸の濃度ではないかと考え、市販の規定液を使用して前処理を行いたかったが、サンプル量が不足してしまい、かなり少ない量でそれに見合った量の規定液を加えて、30℃ で振とうした結果、13.9mg/kg という結果だった。

回答して頂いた結果は試料を見ていただいていたが、他から提出して頂いた

細かい条件で分けた結果を見ても差がないということで、もしこれ以外の条件で何か差が出る可能性の有るような条件があれば教えて頂きたい。

- (長) 先ほど講師の先生からのご説明の中でも、パラメーターとして使われている操作因子をみてもそんなに極端な差がないということであったが、今回の結果では(参12)で高い値が出たということである。

土壌溶出試験について他機関でこの辺に注意してやっている等の点があればご発言をお願いしたい。

無いようだが、一般的に先ほどの話にもあったとおり、環境省の告示なりある程度振とう条件を勘案しながらやっていると思われるが、最後にこの辺を併せて講師の先生の方から何か一言ずついただきたい。

- (助1) 今回の結果を見ると、各機関からの回答でも室内精度はすごくよい。そういった点では条件が合っている中では分析はきちりできていると思う。

私の経験上、同じ条件を揃えても、機関、場所が変わると結果が結構違うという傾向があり、(参12)の結果についてはどうしてかということとはなかなか掴めず、完全に条件を揃えたとしても場所が変わると分析結果が変わる可能性がかなり高いというのが一つポイントとして有るかと思う。

最初に(参1)からのご質問にあった土壌標準物質についてだが、今出ている標準物質は全て含有量、全分析の値の付いたものしか出ておらず、溶出試験に対応したものは出ていない。

当方に対しても要望は強くあるが、今申し上げたように条件が少し変わると値が変わってしまうもののため、認証値を非常に付けにくいといった問題がある。河川堆積物用に分別溶解する場合の標準物質では一つだけ出ているものがあるが、それも結局今回のような条件とは全く違ったものであり、今のところは、ないということしか申し上げられず、これは今後の課題だと考えている。

- (助2) PCBの高い試料の後の器具の扱い等については、何うと皆様本当に正当な判断をされており、汚れてしまった物は捨ててしまう等は賢明な判断だと思う。(参5)や(参7)においても洗う手順はだいたい正当な手順だと思う。

私の経験では、一般に「すり」の有る場合は、その「すり」に入った物はもう出てこないため、そこが汚染された場合捨ててしまわないと駄目だと思っていた。透明ずりの場合は、各県が示したような手順で洗っていけばキレイになるかと思う。

ただし、非常に高濃度の物、ppm濃度の物を扱ったときには、器具を全部捨てるべきであり、これはどうしようもできないことと考える。私の経験で、中国からある工場の底泥を中国の化学院の方が持ってきて、ダイオキシンを分析したことがあるが、その際はどれだけ洗浄してもきれいにはならず、ソックスレー抽出機一式全部を捨てることになった。各県とも本当に賢明な判断、正当な判断で分析をしているという印象を持った。

- (助3) 皆様今も凄く協力して話し合い、機器や内部標準物質の使い分け、PCBに使った後の容器の洗浄方法等の精度管理の向上について、色々予算のことや人のこと等厳しいことも有るかと思いますが、頑張っって仕事していただきたいと思う。

## 7 閉会