

平成 28 年度第 2 回環境測定分析統一精度管理
ブロック会議（関東甲信静支部）議事録

日時：平成 29 年 3 月 10 日（金）13:30～16:00
会場：山梨県庁 防災新館 408 会議室
（山梨県甲府市丸の内 1-6-1）

1 開 会

2 挨拶

山梨県衛生環境研究所 所長

浅川 洋美

3 議 事

(1) 環境測定分析統一精度管理調査について

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室 室長補佐

石関 延之

(2) 平成 28 年度環境測定分析統一精度管理調査結果について

（一財）日本環境衛生センター 環境科学部 次長

鹿島 勇治

(3) 環境測定分析における留意点及び精度管理について

元（一財）日本環境衛生センター

西尾 高好

国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部第三室 室長

小林 憲弘

環境リスク・健康研究センターリスク管理戦略研究室 室長

櫻井 健郎

4 質疑応答

（環）：環境省 （有）：有識者 （調）：調査実施機関 （参）：参加者 （事）：事務局

（事）：長野県さんから模擬水質試料と廃棄物試料について事前に質問をいただいております。試料が 8 月 5 日の金曜日に当所に到着したが、週の中頃までに到着するようにスケジュールを組めないか。分析担当者がスケジュールを組みやすくするために、試料発送日を事前に伝えていただくことはできないか。受領から報告までの期間が 1 ヶ月なかったが、1.5 ヶ月程度にできないか。8 月は繁忙期であるため 9 月に実施できないか。ということで、先ほどご説明の中でも触れていただきましたが環境省の石関様の方から補足も含めまして改めてお願いできればと思います。

（環）：先ほどもお話ししましたが、本調査は単年度の契約でやっていますので、4 月に入らないと請負業者が決まらないという状況です。そこから準備を開始して翌年 3 月までに結果を出さなければならないという流れになっています。試料が届いた時にどこも同じ条件で検査をしてもらわなければいけないので、試料を準備したら、それが均質で組成が変化しないことを確認しなければならず、1 年間の中でスケジュールを組むとどうしても 8 月くらいまでは試料の準備にかかってしまいます。また、結果を集計する期間も必要なので 9 月にずらすと年度内に調査が終わらなくなるので困難です。期間が必要な検査もあると思うので、1 ヶ月から 1 ヶ月半の期間はできるだけ確保したいと考えていますが、単年度の中でこの調査をしようと思うとなかなかスケジュールを動かすことができないのが実情なのでご理解いただければと思います。

（参）：スケジュールが決まっているということで、時期を 8 月から 9 月にずらすことは難

しいということは理解しました。質問の中で、金曜日に試料が到着したという部分がありまして、できれば週の中頃に到着するようにしていただけるとありがたいですが、試料の送付の曜日は考慮されているのでしょうか。

- (調) : 多数の機関が参加しているので、何曜日に必ず着くというかたちでお送りすることが難しく、数日間に分けて間違いの無いように送付を実施しています。今後できる限り週の終わりにならないように努力はいたしますが、必ず週の始めや中頃までの到着を確約するのが難しい状況ですので申し訳ありませんがご協力いただけたらと思います。
- (有) : 補足ですが、VOC のところでご質問されているので、金曜日に到着すると困ると言うのは早く分析しないと結果が変わるのではということ懸念されているということもあるのでしょうか。だとすると、今回の調査のことになります。測定期間の1ヶ月間のうちいつ分析を開始しても結果に差は見られないという統計の結果が出ていることと、保証という訳ではありませんが試料を作成する際にその安定性についても検討はしていますので、この調査に関していえば VOC だからといって受け取り次第分析をしなければ結果が不正確になるということは無いのでご安心いただければと思います。もちろん、保管に気をつけるということと、開封をした場合にはすぐに分析するということが重要だと思いますのでその点についてはご注意ください。
- (参) : わかりました、先ほど石関補佐から実際の送付日を1週間前程度に何日間か幅をおいてお知らせするという説明がありました。
- (環) : 対応できるものは対応しますということです。
- (参) : この件について了解しましたので、こちらもそのように対応したいと思います。
- (参) : 先ほどの質問事項について栃木県でも同じ意見を持っています。その理由は VOC です。当県でも金曜日に検体が到着しましたが、担当者が出張で不在でした。当県では当日分析を原則としているので、わざわざ出張から戻って夜に分析を行いました。次にやる場合にはそういう心配をクリアするような説明を加えていただければというお願いです。
- (事) : 今回の件については、なるべく週の中頃までの到着を心がけていただき、もし結果が不正確になる心配がないようでしたらその旨もあわせて事前に説明いただくということでもよろしくお願ひします。
- (事) : 栃木県さんから埼玉県さんから廃棄物試料の六価クロムの分析について質問がありますので、併せてご回答いただければと思います。栃木県さんからは高アルカリ試料の分析手順についてということと、今回のような高アルカリ試料の場合にはどのように処理すればいいのかということと、良好な回収率を得るためにはどのようなことに注意すればいいのかということ。埼玉県さんからは良好な発色が得られなかったが、分析を実施した各研究機関からご意見を伺いたいということです。先ほどのご説明と重複する部分もありますが、もし西尾先生の方から補足的にご説明がありましたらお願いします。
- (有) : 原子吸光方や ICP 法の前処理として、鉄で3価クロムを分離する方法について JIS の工場排水試験法では、試料をアンモニア水で中和すると書いていますが、実際の試料は強いアルカリ性なのでこの操作は不要かと思ひます。報告された結果の特記事項にもアンモニア水の添加を省略した旨の記載が結構ありますので、事実やられていない機関がほとんどだと思います。あと、回収率を良好にするにはどうすればよいかということについては、いずれの分析方法も値がばらばらなので統計的には

わかりませんが、個人的には、試料量が少ない方がよいのではないかと思います。結果として試料の採取量の違いによる分析自体への影響はわかりませんでした。そのような結果があります。明確な答えでは無くすみません。

- (参) : ネットの情報ですが、試料が高アルカリの場合、3 価クロムが錯体を作って再度溶解をするということは考えなくてもよろしいのでしょうか。
- (有) : 水酸化物の両性物質でもないのだぶん大丈夫だと思います。あと、埼玉県さんからの質問については、みなさんにお聞きしていただければと思います。
- (事) : もし、ジフェニルカルバジド法で六価クロムを定量した機関で、発色に工夫されたところがあれば、ご意見をお伺いしたいということですがいかがでしょうか。
(意見等なし)
- (参) : 今回の試料がうまく発色しなかった理由はカルシウムが原因ということによろしいですか。
- (有) : 原因の 100%がカルシウムかわかりません。報告書にも書いてあるとおり外れ値のほとんどの機関では試料量を多く取っており、それ以外の機関では試料量を少なくしている機関も結構ありますので、基本的にはカルシウムだと思います。硫酸とジフェニルカルバジドを逆転させて入れたら改善されたという例もありますからわかりませんが、基本的には量の問題だと思います。あとは他の妨害成分への対処法を組み合わせるといいと思います。
- (参) : その点が非常に引っかかっておりまして、硫酸とジフェニルカルバジドを入れる順番を逆転させる方法（逆法）でやるとうまくいくという報告が複数の機関からありましたが、逆法でもカルシウムが含まれる試料の場合だと白色沈殿ができると思いますので、うまく吸光度が測れないのでは無いかという気がしています。逆法でやった場合、カルシウムが含まれると白濁はするのでしょうか、硫酸カルシウムの白色とジフェニルカルバジドと六価クロムの赤紫色が混濁してうまく測れないというイメージですか。
- (有) : 逆に沈殿ができてカルシウムが少ないと色が全然着かないみたいですね。
- (参) : それは、六価クロムとカルバジドの反応に硫酸イオンが必要で、硫酸イオンがカルシウムで消費されるからですか。
- (有) : いえ、六価クロムとジフェニルカルバジドの反応に必要なのは pH だけですから、沈殿ができるとその沈殿物が妨害するのではないですか。
- (参) : 沈殿物が pH に影響を及ぼすのですか。
- (有) : 理由はわかりませんが、沈殿物自体が発色を妨害しているのではないですか。
- (参) : それは発色に必要な何かが消費されているから色が着かないということですか。
- (有) : 発色の原理自体がわかっていけませんのでそのへんはわかりませんが、沈殿物の状態で硫酸とカルバジドを入れるとたぶん発色しません。
- (参) : 硫酸カルシウムが予めあるところに、六価クロムとジフェニルカルバジドを後から入れると色が着かないということですか
- (有) : 着きません。添加回収して出ないのでやめたということを書いている人もいました。カルシウムは溶出液中に 5000mg/L とか 6000mg/L あって、硫酸カルシウムの溶解度は 2000mg/L とか 3000mg/L なので、カルシウムが溶出液中に 6000mg/L あれば硫酸カルシウムはその何倍もありますから、試料量は何 ml しかだめなのですよ、たぶん 5ml でも多いかもしれない。やられている高い値とか結果はきっちり出ているのですが、吸光高度法ではそのように苦労されている方ばかりです。量を減らして後は何かを組み合わせている。

- (参) : わかりましたありがとうございます。関連してなんですが、還元物質が存在しても、極度に酸性条件になると六価クロムが三価クロムに還元されますので色が着かなくなります。工場排水等の六価クロムを処理するために、亜硫酸水素ナトリウムを入れて、pH を下げて、三価のクロムにして、鉄で処理する方法がよくあります。工場排水を分析する際に、pH 調整がうまくいっていない工場排水があつて、還元剤が生きている状態で六価クロムも生きており、例えば吸光光度法で分析しても色が着かないが、実際には六価クロムが含まれているようなサンプルを測定する際に、他の自治体ではどのように工夫されているのかご存じならお伺いしたいと思います。
- (事) : ただいまの質問について分析等を工夫されている点があればいかがでしょうか。
(意見等なし)
- (事) : これについては各支部会員機関に照会して、ご意見があるようでしたら、まとめて報告することにしたいと思いますのでよろしくお願ひします。
- (事) : もう一点、埼玉県さんから、ICP-MS の分析モードにより多原子イオン干渉の影響を受けて、分析結果が高めにずれることがあるのかというご質問をいただいておりますが先生方から何かコメントありますでしょうか。
- (有) : 資料編の P82 にコリジョンリアクションセルを使用している場合と使用していない場合の表があります。ほとんどの機関がコリジョンリアクションセルを使用しており、使用していない機関は少ないです。コリジョンリアクションセルを使用していない場合の方が少し高めの値でばらついていきますので何かあるかもしれませんが、調べないとアルゴンナトリウムがどれほど影響するのかわかりません。
- (参) : わかりましたありがとうございます。
- (事) : 事前にいただいた質問については以上ですが、この場で何かご質問ご意見等があれば伺いしますがいかがでしょうか。
(意見等無し)
- (有) : ちょっといいでしょうか、ジフェニルカルバジド吸光光度法についてですが、報告書の P65 に試料量とセルの光路長の話が書いてあります。値をだされたところは、セル長を 50mm にして試料量を少なくする努力をすごくしていますが、外れ値になった機関はほとんどが試料量を 25mL 以上分取しています。要するに試料量が多いために妨害物が多く、カルシウムが多いと私は思っています。色々な意見があるかと思しますのでご参考までによろしくお願ひします。
- (事) : 環境省の方から何かご意見ありますでしょうか。
- (環) : 前は調査への要望を聞きましたが、今回はこの調査の活用方法ともしこの調査が無くなってしまうとどう困るのかということを知りたいというのがあります。なぜかという、この調査自体は昭和 50 年度から続けていますが、なかなか終わりのない調査で、公定法を選定するための調査ですと言っていますが、同じ調査を何年も何十年も続けているのは無いだろうと言うことで、だいぶ予算を削られている状況です。これ以上予算を削られるとこの調査を継続できないのではないかと危惧している状況で、どうしてもこの調査が必要なんだという生の声を聞ければというのが今回の質問なんですが。
- (事) : この件について何かコメントがある県はありますか。
- (環) : この調査をもうやらなくてよいという自治体さんはあるのでしょうか。
- (参) : 今回の六価クロムの結果からもわかるように、値がかなりばらついているので、みなさんばらつかないようにしたいという思いがあると思います。栃木県でも六価クロムの分析は回収率がうまく取れないことが課題だと思っておりますので、今回の説

明会で情報収集して改善していこうという気持ちで来たわけです。この説明会がなければ、六価クロムを正確に測定しなければならなくなった場合に、もしかしたらというリスクを背負ったままになるので、精度管理の機会をもって分析方法や精度を見直す機会になると思います。当然予算との兼ね合いになってしまっていて、予算要求もつらいところもあると思いますが、私が今回担当した感想はこのようでした。

(参)：精度の維持向上に必要な調査だと思っております。あと、環境の分野で全国レベルのこういった調査は他に無いと思いますので、是非継続していただきたいと思っております。

(環)：ご意見ありがとうございます。今日集まっている方々で回答していただくのも難しい内容かと思っておりますので、申し訳ありませんがこの調査をどのように活用しているかを、組織の中で集約していただけるとありがたいです。あと、この調査が無くなると困るというインパクトの強い意見を、各機関で集約して山梨県さんの方でまとめてこちらの方に回答いただけますでしょうか。

(事)：承知しました。この件については先ほどの埼玉県さんのジフェニルカルバジドの件も含めて、改めて文書で照会させていただきますのでご回答をお願いします。日限はありますか。

(環)：もう、予算要求の時期なので3月21日の週くらいまでにいただけると助かります。

(事)：週明け早々に文書の方を送らせていただきますので、お戻りになりましたらその旨お伝えいただければと思います。

(事)：全体をとおして何かご意見ありますでしょうか。

(参)：この調査を踏まえて公定法の見直しや方法の修正に繋がると私達もこの調査に参加している意味が非常にあると思います。逆に環境省さんからも実例として、この調査を通じて公定法を変更した事例や注意事項を追加した事例がありましたら、教えていただければありがたいです。

(環)：具体的には思いつきませんが、実際に公定法を定める際に、部会の先生方がこの精度管理調査の結果を踏まえた改訂はやられているようです。もう一つは、公定法を定めるときは実際に法律を持っているところにこの調査結果をフィードバックしていますが、具体的にどのように反映されたか、こちらには返ってきていないのが現状です。こちらでは地方自治体や環境測定分析機関の現状把握や、問題の改善のために説明会やブロック会議を開催しているので具体的にそれがどのように反映されたかを把握していないのが実情です。

(事)：私の記憶が確かならば、7、8年くらい前に非常に硝酸濃度が高いサンプル中のホウ素の定量をメチレンブルー吸光度法で行った場合に、今回の六価クロムのようにヒストグラムが悪い結果になったと思います。その後注意事項が加えられたということをお記憶しています。

(事)：よろしければ質疑応答を終わらせていただきます。

5 次期開催県挨拶

6 閉会