

## 欧州の環境事情と検査機関

黒崎 好一（技術部試験一課 課長）

### 1. はじめに

日本の戦後は、アメリカを目標として発展してきたが、環境問題においては、ドイツ・スウェーデン等欧州をお手本にしてきた。リサイクル・クリーンエネルギーの研究開発報告等からは、欧州の環境問題への取組の熱心さを感じる。日本を含むアジア諸国の環境問題への取組はアメリカと同様進んでいるとはいえ、欧州に学ぶことは多い。

この度の視察ツアー「2003年度（社）日本環境測定分析協会 欧州環境事情調査視察」は、日本において今後より一層問題とされる食品の安全性、土壌汚染対策等についても先進国である欧州の環境事情とラボの実態調査を目的とした。又、（社）日本環境測定分析協会会員が加盟しているUILI（国際民間試験所連合）の本年度夏期役員会及び総会をオランダで開催することもあり、この機会にあわせオランダ及びベルギーの2カ国を2003年9月9日から10日間に亘り6箇所の分析機関を訪問・視察する機会を得たのでその概要を紹介する。

### 2. 訪問・視察分析機関

次表のオランダ 5機関、ベルギー 1機関を訪問・視察した。

| 分析機関                                  | 国名   |
|---------------------------------------|------|
| Handelslaboratorium v/h Dr.A.J.Verwey | オランダ |
| Analytico                             |      |
| Alcontrol Laboratories                |      |
| Sayblt                                |      |
| Nederlands Meetinstituut (NMI)        |      |
| SGS Belgium NV                        | ベルギー |

### 3. 訪問・視察概要

#### ①Handelslaboratorium v/h Dr.A.J.Verwey

このラボは、オランダのロッテルダム港に近い町の中にあり、貿易港に近いことから、古くから水、油、コークス、現在では植物性油（やし油・ココナツ油）及び食品、排水等の分析をおこなっている。従業員100人中35人が分析者で、年間2,200試料を受け、そのほとんどが食用油等の純度分析である。分析室は、町中にあることもあり狭く、HPLC・GC・GS-MSがそれぞれ数台（オートサンプラー付き）とICP・AASが1台ずつ置いてある部屋、前処理等を行う部屋が合計5部屋で、今回視察したラボの中では一番小さい規模であった。ただし、このラボは顧客にあった検査が出来るように人材及び機器を揃え、それがこのラボの特徴だと説明があった。また少数試料多項目型の日本の分析会社に近いスタイルであった。分析料金は、一例として食品中の多環芳香族化合物をHPLCで分析した場合180ユーロ（約24,000円）で、条件が整っていれば2～3日の短時間で分析するのが特徴的である。

#### ②Analytico（写真1）

オランダのブレダにある医療品（臨床検査等）、環境関係、食品（BSE検査等も行う）等の分析を行う機関で、他にオランダには2ヶ所、ベルギー・アメリカ・フランス等にも支店がある。今回視察したラボは医薬品の安全性を確認するため血液中の成分の分析及び医薬品の純度を測定しており、分析室は体育館（約1,200m<sup>2</sup>）のように広くて天井が高い建物の中に測定機器が整理されて並んでいた。従業員は約150名程度で年間5～6万検体を測定している。このラボは、試料の受け入れから報告書及び試料の廃棄確認まですべてバーコードを使いコンピューターで管理されており、多項目ある試料については未測定項目を検索し試料を取り出せる装置もあり、ラボと言うより分析工場のようなものである。測定機器は、ほぼ24時間稼働しており、夜は無人で測定している。また、一部の項目についてはISO/IEC 17025認定を取得している。

その他に、環境部門では土壌の分析をしており、試料採取等は決められた容器と説明書を送り直接依頼者に採取してもらるか、採取専門業者から直接試料を受け、分析を行うなど試料採取と分析業務は完全に分離されていた。



写真1 Analytico社 試験室

### ③Alcontrol Laboratories(写真2、3)

ハーグ市内から少し離れた工場地帯にあり、その他に25のラボ及び事務所がある。従業員は約1,450人で、年間総売上124Mユーロ(約170億円)であり、現在までに何回もの吸収及び合併を繰り返しオランダの環境分析分野では最大の規模となった。

分析試料として、環境(土壌、水質等: 重金属類とVOC)・飲料水・食品が主で(ISO/IEC 17025認定取得済み)、試料は1日に5,000検体受入、その日に2,000検体の測定をする。測定機器も数が多く、このラボだけでICP-MS7台、GC-MS70台、その他にGC数十台が設置されていた。

試料保管庫も広く、常時20万サンプルが棚に整頓し保管され、依頼時に交わした契約書により4~6週間保管後廃棄される。



写真2 Alcontrol Laboratories社 試料保管室



写真3 Alcontrol Laboratories社 試験室:GC-MS等

### ④Sayblt

ロッテルダム港に近いフラールディングン郊外のコンビナート地帯にあるSayblt社は、港に到着したタンカーにより運ばれた原油等の分析を行っている。シェル等の大手製油会社から持ち込まれた原油はここで製油所と同じ条件で蒸留しガソリン・軽油等に分けられ、成分や不純物量を分析し、その結果から原油の単価が決められる。分析方法は、EN法やASTM法が主に使われISO/IEC 17025の認定も取得している。

### ⑤Nederlands Meetinstituut (NMI)

ラボは、ハーグのTNO(自然科学研究所: 国営)の敷地内にあり、1989年にこの一部がNMI社として独立し民営化された。業務内容は主に、土壌や水質測定、ガス標準等の製造販売、研究開発である。またNMIは、オランダの代表的ラボ(ほとんどがISO/IEC 17025認定取得)約20社と毎月クロスチェックを行い、その結果をまとめ3ヶ月に1回会議を開き、外れた分析値の原因について議論し改善を促す。この結果は、ネットによりいつでもラボ間で確認することができ、国レベルでの技術向上に努めている。

見学は、標準ガス製造部分のみ許可され、その内容は専用のポンペに数種類の標準ガスを入れ、混合標準ガスを作る工程であった。充填量は、重量で管理され、後日GC等で品質が確認されている。

## ⑥SGS Belgium NV

SGS社の創立は、125年前の1878年と古く、本社はジュネーブにあり現在では140カ国に約800の拠点、300ものラボを持っており従業員は約3万人と、ヨーロッパの中では最大規模の民間分析機関である。今回視察した先は、ベルギーのアントワープ港の石油コンビナート地帯にある従業員約300人のクロマトグラフ分析を専門に行うラボであり、特に自社が国内で採取したダイオキシンの試料はすべてここに集まり分析されている。このラボでは、ISO/IEC 17025を取得しており、1995～1998年(600検体/年)、1999～2001年(1,500検体/年)、2002年(2,100検体/年)、2003年(4,000～4,500検体/年:推定)ものダイオキシンを分析している。試料の種類は土壌、汚泥、フライアッシュ、焼却灰、食品(魚・ミルク・卵・肉等)、動物の餌及びその添加物、排水、薬品等である。北ヨーロッパのダイオキシン問題は10年前には解決したが1999年にスペインでダイオキシン汚染が発覚したことから現在分析依頼が増加してきている。

近年ではダイオキシンを低下させるための研究も行われている。また、分析に関与している分析者の数はわずか15人程度(事務関係者を除く)であった。

分析方法は、日本の公定法とは若干異なっているようだが、基本的には同様と理解した。試料に13Cのダイオキシンスタンダードを加え、トルエンにより24時間ソックスレー抽出後カラムによりダイオキシンを分離する。分離後25 $\mu$ Lに濃縮し、GC-MSにより測定され、通常もっとも毒性が高いとされている17種類について濃度と毒性の計算を行い報告書を作成する。ベルギーではダイオキシン類としてTEQ値を計算する場合コブラナPCBIは含まない。納期は通常10日間と短く、最短で5日間でも結果が報告できる。分析室は、前処理室と測定室に分けられ、前処理室では机の上に数十個のソックスレー抽出器が並べられ、数人のスタッフが試料の取り替え及び器具の洗浄を行っていた。測定室は広く、マイクロマス社製の高分解能GC-MSが3台あったがダイオキシン測定には通常2台が使用されているように見えた。解析用コンピューター及びスタッフの机も多数置かれていた。また、この測定室には、LC,LC/MS,各種GC,VOC測定用GC-MSも置かれていた。

数年前から日本の顧客のために、ダイオキシン類とコブラナPCBの分析をJIS K 0311及びJIS K 0312の指定方法に対応してきた。日本からは本年4月以降依頼が途絶えたので不思議に思っていたが、MLAP制度を説明したところ納得した様子であった。

## 4. おわりに

### (オランダ・ベルギーのISO/IEC 17025認定取得状況)

オランダ・ベルギーでも、数年前から米国と同様に、分析試験機関の吸収合併等が進んでいる。吸収合併等により生き残った分析機関は、分析項目を絞り込み、自動化により試料を短時間に大量処理する事で分析業務の効率化を行っていた。また、精度管理についても力を入れており、ISO/IEC 17025認定取得状況は、大手分析機関においてはほぼ取得しており、現在では取得していない分析機関は事業継続が出来ないところまでできていることに驚いた。今後日本でもこのような動きが広まり、ISO/IEC 17025認定を取得していない分析機関は事業継続が困難な時代が近い将来くるのではないかと感じた。日本においても環境計量事業等の登録には、ISO/IEC 17025に準拠したシステムを要求する動きがあり、今後の動向に注意が必要である。

//



## 資料：法改正による水道水の水質検査回数など 留意事項

この4月1日から施行された水道水水質基準(厚生労働省告示第101号／平15.5.30)の運用に  
関して採取箇所、検査回数等は『留意事項』(健水発第1010001号／平15.10.10)により定められて  
おり、概要を以下に紹介する。

| 番号 | 項目名                                    | 採取箇所 | 検査回数      | 検査回数の削減 | 省略の可否                                      |
|----|--|------|-----------|---------|--|
| —  | 色、濁り、消毒の残留効果                           | 給水栓  | 1回/日以上    | 不可      | 不可   |
| 1  | 一般細菌                                   |      | *1回/月以上   | 不可      | 不可   |
| 2  | 大腸菌                                    |      |           |         |  |
| 3  | Cd及びその化合物                              | ※1   | *1回/3ヶ月以上 | ※3      | ※5   |
| 4  | Hg及びその化合物                              |      |           |         |  |
| 5  | Se及びその化合物                              |      |           |         |  |
| 6  | Pb及びその化合物                              | 給水栓  |           |         | ※6   |
| 7  | As及びその化合物                              | ※1   |           |         | ※5   |
| 8  | 六価クロム化合物                               | 給水栓  |           |         | ※6   |
| 9  | シアン化物イオン及び塩化シアン                        |      |           | 不可      | 不可   |
| 10 | NO <sub>3</sub> -N及びNO <sub>2</sub> -N | ※1   |           | ※3      |  |
| 11 | F及びその化合物                               |      |           |         | ※5   |
| 12 | B及びその化合物                               |      |           |         | ※5(原水が海水の場合は不可)                            |
| 13 | 四塩化炭素                                  |      |           |         | 過去の検査結果が基準値の1/2以下で、周囲の状況から、検査不要な場合、省略してもよい |
| 14 | 1,4-ジオキサン                              |      |           |         |  |
| 15 | 1,1-ジクロロエチレン                           |      |           |         |  |
| 16 | シス-1,2-ジクロロエチレン                        |      |           |         |  |
| 17 | ジクロロメタン                                |      |           |         |  |
| 18 | テトラクロロエチレン                             |      |           |         |  |
| 19 | トリクロロエチレン                              |      |           |         |  |
| 20 | ベンゼン                                   |      |           |         |  |
| 21 | クロロ酢酸                                  | 給水栓  |           | 不可      | 不可   |
| 22 | クロホルム                                  |      |           |         |  |
| 23 | ジクロロ酢酸                                 |      |           |         |  |
| 24 | ジブromokロメタン                            |      |           |         |  |
| 25 | 臭素酸                                    |      |           |         | ※5(オゾン処理、次亜塩素酸を用いる場合は不可)                   |
| 26 | 総トリハロメタン                               |      |           |         | 不可   |

|    |               |     |              |    |    |
|----|---------------|-----|--------------|----|----|
| 27 | トリクロ酢酸        |     |              |    |    |
| 28 | ブロモジクロロメタン    |     |              |    |    |
| 29 | ブロモホルム        |     |              |    |    |
| 30 | ホルムアルデヒド      |     |              |    |    |
| 31 | Zn及びその化合物     |     |              | ※3 | ※6 |
| 32 | Al及びその化合物     |     |              |    |    |
| 33 | Fe及びその化合物     |     |              |    |    |
| 34 | Cu及びその化合物     |     |              |    |    |
| 35 | Na及びその化合物     | ※1  | * 1回/3ヶ月以上   |    | ※5 |
| 36 | Mn及びその化合物     | 給水栓 |              |    |    |
| 37 | 塩化物イオン        |     | * 1回/月以上     | ※4 | 不可 |
| 38 | Ca、Mg等(硬度)    | ※1  | * 1回/3ヶ月以上   | ※3 | ※5 |
| 39 | 蒸発残留物         |     |              |    |    |
| 40 | 陰イオン界面活性剤     |     |              |    |    |
| 41 | ジオスミン         | 給水栓 | * 1回/月以上(※2) | 不可 | ※7 |
| 42 | 2-メチルイソホルネオール |     |              |    |    |
| 43 | 非イオン界面活性剤     | ※1  | * 1回/3ヶ月以上   | ※3 | ※5 |
| 44 | フェノール類        |     |              |    |    |
| 45 | 有機物(TOC)      | 給水栓 | * 1回/月以上     | ※4 | 不可 |
| 46 | pH値           |     |              |    |    |
| 47 | 味             |     |              |    |    |
| 48 | 臭気            |     |              |    |    |
| 49 | 色度            |     |              |    |    |
| 50 | 濁度            |     |              |    |    |

検査回数欄の< \* 印 > は < 概ね > をいう

- ※1: 送水施設・配水施設内で、濃度上昇しないことが、明らかな場合、浄水施設出口・送水施設 又は、配水施設のいずれかで採取してもよい
- ※2: 対象物質を産出する藻類の発生が少なく、検査を行う必要がないことが明らかと認められる 期間を除く
- ※3: 原水の水質が大きく変わるおそれが少ない場合で、過去3年間の検査結果が基準値の・1/5以下の場合は、概ね1回/年以上  
・1/10以下の場合は、概ね1回/3年以上  
とすることができる。(過去3年間に、水源の種別・取水地点・浄水方法を変更した場合を除く)
- ※4: 自動連続測定・記録をしている場合、概ね1回/3ヶ月以上にできる。
- ※5: 過去の検査結果が基準値の1/2を超えたことななく、かつ、周辺状況から検査不要と認められれば省略可。
- ※6: 過去の検査結果が基準値の1/2を超えたことななく、かつ、周辺状況・薬品・資機材の使用状況から検査不要と認められれば省略可。

過去の検査結果が基準値の1/2を超えたことがなく、かつ、原水・水源・その周辺の状況

※7: (湖沼等の停滞水源では、これらを産出する藻類の発生状況を含む)から検査不要と認められれば省略可。

なお、<Pb及びその化合物>についての採取方法は、「約5l/分の流量で5分間流して捨て、その後15分間滞留させた後、同じ流量で流しながら開栓直後から5lを採取し、均一に混合してから検査用試料を採水容器に分取する」と示されている。//

# 銅の特性と水素ぜい化

水野 茂樹 (技術部試験三課 課長)

## 1. まえがき

銅は電気および熱の伝導度が高く、耐食性、加工性がよいことから、電線、各種配管材料等あらゆる範囲に広く使用されている。中でも体積抵抗率が銀に次いで小さいため、電線や電気機器の導体としての用途が大半を占めている。銅は非鉄金属としては見慣れた材料であり、孔食、応力腐食割れ等による損傷事例は多数見られるが、水素ぜい化を原因とする報告事例は非常に少ない部類に入るのはないかと思われる。そこで、原因および発生メカニズムを簡単に紹介する。

## 2. 銅の特性と種類

電気分解で得られる電気銅は純度99.99%以上であるが、不純物として、アンチモン、砒素、ビスマス、硫黄、鉛等が含まれている。このままでは機械的性質に悪影響を及ぼすので、炉で精錬が行われ、酸化物として除きタフピッチ銅となる。<sup>(1)</sup>板、線、棒の形に加工され、広く電気工業用に用いられる。<sup>(2)</sup>

脱酸銅は、リンを脱酸剤として使用したものが多く、酸素量0.02%以下に低減させている。<sup>(1)</sup>高温の還元性気中にさらされてもぜい性を示さないのが特長である。多くは管に製造され、ガス管、熱交換器管、重油バーナー用管、スチーム系管などの用途に用いられる。<sup>(2)</sup>

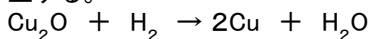
無酸素銅はOFHC銅(oxygen free high conductivity copper)ともよばれ、銅中に残留する酸素量は0.001%以下であり、タフピッチ銅よりも展延性、耐疲労特性は良好である。最近、電子材料として高純度銅が求められるようになってきた。<sup>(1)</sup>

製品としては、加工と焼鈍しを加えられる。常温で圧延あるいは伸延すると硬質となる。加工の程度により、半硬銅(引張強さ300~400MPa)あるいは硬銅(引張強さ350~470MPa)とよばれ、焼鈍したものが軟銅(引張強さ230~280MPa)である。<sup>(3)</sup>

## 3. 水素ぜい化

銅は3.4%Cu<sub>2</sub>Oの共晶が存在し、銅鑄塊中には酸素含有量に応じてこの共晶組織が図1に示すように網状に分布している。

Cu<sub>2</sub>O相を含有する銅を還元性の含水素ガス中で加熱すると、水素が銅中に拡散侵入し、Cu<sub>2</sub>Oを還元して水蒸気を発生する。



発生水蒸気は高圧となり、微小気泡を形成したり、表面にふくれを生じ、材質としての粘さに悪影響をおよぼす。<sup>(2)</sup>

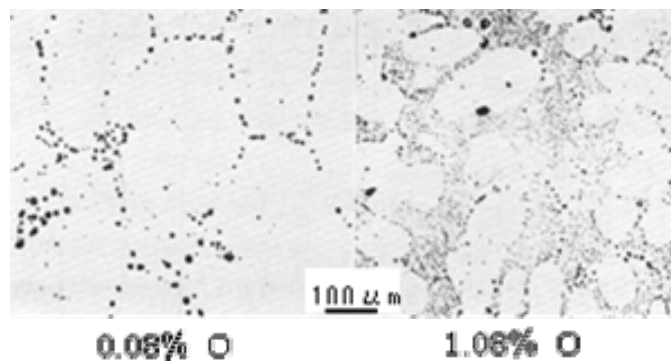
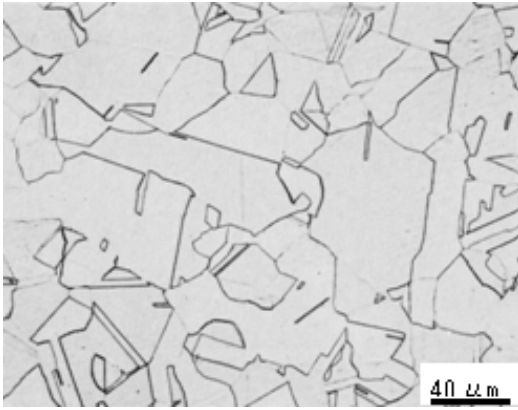
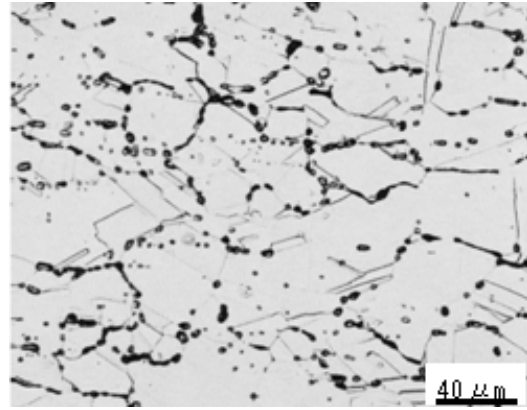
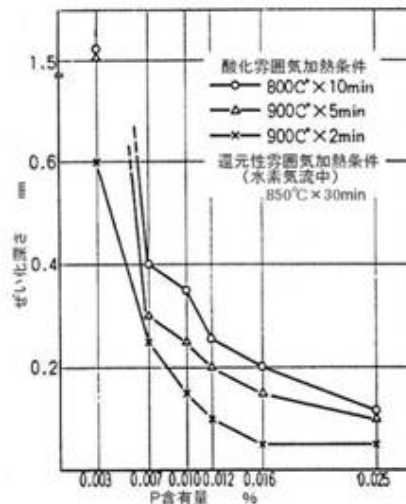


図1 銅の鑄造組織<sup>(2)</sup>

850°Cで焼鈍しを行ったものと、850°Cの水素含有雰囲気中で加熱したものをそれぞれ図2、3に示したが、後者では粒界に多数の気泡を生じているのが分かる。<sup>(4)</sup>

図2 銅の焼鈍組織<sup>(4)</sup>図3 銅の水素脆化組織<sup>(4)</sup>

酸素を多く含んでいるタフピッチ銅は、還元性雰囲気加熱されると、ぜい化を起こすことは古くから知られているが、脱酸素銅や無酸素銅のように酸素を含まない銅においても、いったん酸化雰囲気中で加熱されたのち還元性雰囲気中で加熱されると、同様の現象が起こることが指摘されている。これは、酸化雰囲気中で加熱されるさいに銅の中へ酸素が拡散浸入し、続く還元性雰囲気での加熱により水素ぜい化現象を起こすためである。このような現象は、ろう付け等を行うときに、トーチによって酸化炎、還元炎が交互に材料に当たる過程でも生じる可能性がある。応力腐食割れや電気伝導度に対してP含有量は低い方が好ましいが、水素ぜい化特性に対しては図4に示すように酸素との結合力の強いPを多量に含むりん脱酸素銅が逆に有効である。<sup>(5)</sup>一般的な対策としては、りん脱酸素銅や無酸素銅の使用が考えられるが、焼鈍しやろう付けなどの場合には酸化炎を使用するよう注意が必要であり使用環境に応じて適した材料選択を行うことが重要である。

図4 水素ぜい化試験結果<sup>(5)</sup>

#### 4. あとがき

企業にとって、トラブルに対する原因究明と防止対策がいかに重要であるかは、過去の報告でも述べたが、原因調査にあたっては損傷品の状況を詳細に把握することが必要である。

そのためには、対象となる材料の種類、製造方法、溶接、ボルト締結等の組立て方法、製造後の使用環境および使用方法等の履歴が重要な要素となる。調査の手始めに行う外観観察は、その後の破壊試験を含む調査方針を決定づける参考データとなるため、非常に重要である。

今回取り上げた現象は、外観的に目立ちにくいいため、破断、折損等が生じるまで発見できないことが多い。破断品に対しては、使用者側における疲労破壊や過大応力による破断として、片付けられやすい危険性があるが、調査を行うことにより明らかにすることができる。

別件であるが、き裂発生の本質的な原因が応力腐食割れであり、破断に至る最終的な原因が金属疲労というケースでは、たいてい金属疲労の問題として片付けられているとの指摘もある。<sup>(6)</sup>

こうした場合、原因が異なれば防止対策も全く違ったものとなる点に注目しなければならない。

最近では省資源、省エネルギーの観点から製品のコストを下げ、軽量化、長寿命化を推進するため、高強度材料、耐熱材料、耐食材料の開発も進められているが、各種部材にとっては今後ますます過酷な条件で使用されることが予想される。それに伴ってトラブルの質も変化し、件数も増加しやすい状況にある。

金属材料のトラブルに占める銅の水素ぜい化損傷の割合は少ないと思われるが、そのために紹介記事が少ないことも事実である。

以上、調査事例の中から、見落とされやすい現象の一つとして、銅の水素ぜい化現象と発生メカニズムについて概要



を述べた。今後トラブルの原因となりうる現象の中から、役立つ情報として、比較的珍しいと思われるものを紹介していく予定である。

## 5. 参考文献

- (1) 日本金属学会 金属便覧 改定5版 丸善株式会社
- (2) 梶山正孝 非鉄金属材料 コロナ社
- (3) 鳳誠三郎 他 電気学会大学講座 電気材料電気学会
- (4) Metals Handbook Ninth Edition Volume9, Metallography and Microstructures, American Society for Metals
- (5) 三村恵輔 他 銅の諸性質におよぼすPの影響 神戸製鋼技報 VOL.24 NO.3 1974
- (6) 萩原博之 他 金属は突然壊れる！ Part 1 【総論】予防の鍵は設計者の手中にあり, 日経メカニカル 1997.8.4 no.512, 日経BP社 //