

保環研第190号
令和2年12月23日

全国環境研協議会
北海道・東北支部会員機関の長 殿

新潟県保健環境科学研究所長

令和2年度環境測定分析統一精度管理北海道・東北ブロック会議
(紙上開催) について (通知)

全国環境研協議会北海道・東北支部の運営につきましては、日頃から御協力いただき感謝申し上げます。

さて、標記会議については、令和2年10月28日付け保環研第136号で通知しましたとおり紙上開催となりました。

つきましては、別添の資料により標記会議を開催します。

【全国環境研協議会北海道・東北支部
精度管理ブロック会議開催担当】
新潟県保健環境科学研究所
調査研究室情報調査科 鈴木 美智子
E-mail:ngt043020@pref.niigata.lg.jp
Tel:025-263-9412 Fax:025-263-9410

令和2年度環境測定分析統一精度管理北海道・東北ブロック会議
— 会議次第 —

令和2年12月23日（水）
紙上開催

1 開会

2 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
- (2) 令和元年度環境測定分析統一精度管理調査結果の概要 ※
一般財団法人 日本環境衛生センター 環境事業第二部
- (3) 環境測定分析における留意点及び精度管理について ※
- ・ 土壌試料（金属）
 - ・ 模擬水質試料（農薬）
 - ・ 底質試料（PCB）
 - ・ 底質試料（総水銀）
- (4) 質問、要望及び情報交換事項について

3 閉会

※一般財団法人日本環境衛生センターより令和2年10月8日付け「令和元年度環境測定分析統一精度管理調査結果説明会について」で配布された説明用コンテンツによる。

令和2年度環境測定分析統一精度管理北海道・東北ブロック会議
質問事項・要望事項・情報交換事項

1 質問事項

(1)

土壌試料の鉛及びその化合物の測定について

(新潟県保健環境科学研究所)

当所の鉛の測定結果が、棄却はされなかったが外れ値等棄却後の平均値よりかなり低い結果となった。これについて結果の説明資料を読んだが、原因を特定できなかった。説明資料以外でも結果が低くなる要因などあったら教えていただきたい。

回答者：越川 昌美 氏

(国立研究開発法人国立環境研究所 地域環境研究センター主任研究員)

土壌の含有量調査において鉛濃度を過小評価する原因となること

報告本編で挙げている要因

塩酸濃度が低すぎる。

前処理過程で沈殿が生成した（硫酸使用、pH5以上の条件、など）。

希釈倍率の記録ミス

標準液の作成ミス

溶媒抽出を実施しない場合は実施した場合よりもマトリックスの妨害により濃度が低くなる。

絶対検量線法ではマトリックスの妨害が強いため標準添加法よりも濃度が低くなる。

報告本編で挙げていない要因

操作ブランクのみが汚染していた場合、試料の測定値から操作ブランクを差し引くと、試料が過小評価となる。

溶出試験時の土壌と溶媒の接触と混合が不十分（振とう容器が小さすぎる、振とう速度や振とう幅が小さすぎるなど）である場合、低濃度となる。

内標準濃度が低いと、試料中に存在する内標準元素により内標準の信号強度が高くなるため、補正值が低値となる。

ICP-AES や ICP-MS で標準溶液を測定した後で、高塩濃度の試料の測定を繰り返すと、試料導入の効率が徐々に低下して同じ試料のカウントが低下する。試料測定後に標準溶液を測定することによる補正は可能であるが、この補正を実施せずに試料測定前の標準溶液データのみを用いて検量線を作成すると、試料濃度を過小評価することになる。

(2)

模擬水質試料（農薬）に使用した固相カラムについて

（新潟市衛生環境研究所）

前処理として固相抽出を行った機関の、使用した固相カラムの充填剤の内訳と報告値の傾向について、なにか知見があれば教えて頂きたい。

（例：オクタデシルシリカゲルを使用した機関で、〇〇の値が低かった、など）

また、各充填剤を使用した製品の例示が可能であればお示し頂きたい。

（例：マクリート - スフレンジビニルベンゼンポリマー：Oasis HLB plus など）

回答者：岩村 幸美 氏（環境省環境調査研修所 教官）

固相カラム以外の要素が異なるので単純な比較はできませんが、今回の調査結果では、固相充填剤の種類により、イプロベンホス、フェニトロチオンの測定結果に統計的に有意な差は見られませんでした。参照項目として調査した農薬類については、前処理条件に関する設問を設けていなかったため不明です。

2 要望事項

大気項目の拡充

（山形県環境科学研究センター）

本調査の大気項目については概ね隔年で実施されているが、当センターの職員の在籍年数は2～3年になっており、在籍中一度も本調査に参加できない者もいる。

本県においては、廃棄物焼却炉等の水銀排出施設の排ガス検査で基準値超過が散見されるなど大気項目においても分析精度の確保は重要であると考えます。

例えば排ガス中の水銀測定法など対象項目を拡充して、大気担当者が参加する機会を増やしていただきたい。

回答者：中里 哲也 氏

（国立研究開発法人産業技術総合研究所 環境創生研究部門

環境計測技術研究グループ長）

大気中水銀の測定法は平成28年度に環境告示法が示されており、ご質問者の仰せの通り精度管理は重要と思います。ただし、本調査の枠内で実施する場合は、ガス試料の入手・調製・配布は困難と考えます。大量の実排気ガスの試料採取が困難であり、また、実ガスまたは調製した模擬ガス試料の保管・配布時の水銀の安定性・安全性の確保が難しいと思われまます。このため、大気中水銀の測定法において大気中水銀を捕集した溶液、もしくはこの捕集条件に模した模擬溶液中の水銀分析を調査対象とした方が精度管理に有用かと思ひます。

3 情報交換事項

土壌試料の鉛及びその化合物の測定について

(新潟県保健環境科学研究所)

当所の鉛の測定結果が、棄却はされなかったが外れ値等棄却後の平均値よりかなり低い結果となった。これについて結果の説明資料を読んだが、原因を特定できなかった。同様の結果になって、説明資料以外の要因を考察した機関があったら情報交換をお願いしたい。また、測定方法について、このようにすれぼうまくいくなどなにか知見があったら教えていただきたい。

統一精度管理 Pb の測定に用いた当所の手法、分析方法等について

①測定に用いた手法

溶媒抽出-フレイム原子吸光法

②分析条件等

・分析日数：1日

・前処理

試料量：100mL

前処理：塩酸酸性で煮沸

前処理後の溶液（定容量）：20mL

・溶媒抽出

溶媒：酢酸ブチル

キレートの種類：DDTC

抽出：2回（1回目 10mL、2回目 5mL）

最終定容量：20mL

最終溶液の液性：硝酸酸性

・原子吸光測定条件

定量方法：絶対検量線法

検量線：0, 0.2, 0.5, 1, 2mg/L

波長：283.3nm

バックグラウンド補正：重水素ランプ

(参考)

・検液調整

試料 9g、溶媒（1mol 塩酸）300mL、溶出容器（ポリエチレン製）容量 500mL

振とう方法：縦置き・横振り・2時間

遠心分離後のろ過：有（孔径 0.45 μm メンブランフィルター使用）

(北海道立総合研究機構 エネルギー・環境・地質研究所)

当所ではPbの分析はICP-MSで実施しており溶媒抽出は行っていませんので、経験に基づくものではありませんが、今回の試料は、比較的濃度が高い試料であったことから、分析方法を見て気になった点は以下のとおりです。

1. 前処理の際に硝酸を使っていないので、これにより有機物が残存し、抽出を阻害した可能性
2. 酢酸ブチル層の分解が不完全であり、乾固残渣の再溶解がうまくいかなかった可能性
3. キレート剤が少なく、破過してしまった可能性。→水層を分析することで確認できます。

(青森県環境保健センター)

当所では土壌の分析を行っていないため、測定方法について特段の知見はありません。

(岩手県環境保健研究センター)

岩手県は、貴県と異なる手法（ICP-MS）にて分析を行っていることから、知見はございません。

(宮城県保健環境センター)

当所では当該項目について参加していません。

(秋田県健康環境センター)

弊所では、溶媒抽出－ICP発光分光分析法により鉛の測定を行い、外れ値等棄却後の平均値と比較して10%以内の結果でした。参考までに分析条件等をお知らせします。

・前処理

試料量：50mL

前処理：硝酸による分解

定容量：50mL

・溶媒抽出

溶媒：酢酸ブチル

キレートの種類：DDTC

抽出：1回（20mL）

最終定容量：50mL

最終溶液の液性：硝酸酸性

・測定条件

定量方法：内部標準法（インジウム）

検量線：0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 mg/L

測定波長：220.353nm

(山形県環境科学研究センター)

酢酸ブチルによる溶媒抽出の回数が少なかったことが原因の一つと考えられる。今回は土壤抽出液の分析であるため、キレート試薬との錯形成に競合する夾雑物 (Fe など) が多量に含まれており、これにより Pb の抽出効率が低下したと推測される。提案機関では酢酸ブチルによる溶媒抽出を 10 mL で 1 回、5 mL で 1 回としていたが、当機関では 10 mL で 7 回行った結果、平均値と同程度からやや高めの測定値を得た。さらに、溶媒抽出が充分であるかについては、8 回目の抽出溶媒を試料とは別に測定して Pb が検出されないことを確認している。

(福島県環境創造センター)

統一精度管理 Pb の測定に用いた当センターの手法、分析方法等は以下のとおりです。当センターの鉛の測定結果も、棄却はされなかったが外れ値等棄却後の平均値より低い結果となった。このため、他機関の回答を参考にさせていただきたい。

① 測定に用いた手法

ICP/AES

② 分析条件等

・分析日数：2 日

・前処理

試料量：2.5 mL

前処理：硝酸酸性で酸分解

前処理後の溶液：2.5 mL

最終溶液の液性：硝酸酸性

・ICP/AES 測定条件

定量方法：絶対検量線法

分光部：エシエル型

検量線：0、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1mg/L

波長：220.353nm

バックグラウンド補正：有り

(参考)

・検液調製

試料 15g、溶媒 (1mol/L 塩酸) 500mL、溶出容器 (ポリエチレン製) 容量 1000mL

振とう方法：横置き・横振り・2 時間

遠心分離後のろ過：有 (孔径 0.45 μm メンブランフィルター使用)

(札幌市衛生研究所)

当所での鉛の測定値は、環告 19 号 (ICP 質量分析法) に基づいて行ったところ平均値と同程度の結果となっており、特段の知見はございません。

同様の前処理を行っているヒ素も平均より低い結果であれば土壤からの溶出時に、鉛だけが低いのであれば機器分析時に何か原因がある可能性が考えられます。

(仙台市衛生研究所)

土壌試料の分析を実施しておらず、知見は特にありません。

(新潟市衛生環境研究所)

当所では、ICP-MSを用いて測定し、良好な結果を得ました。

ご参考までに、手順を記します。

検液の作成

500mL のポリプロピレン容器に、試料 6g と 1mol/L 塩酸を 200mL 加え、横置き・横振りで 2 時間振とう。20 分静置後、3000rpm 20°C で 20 分遠心し、0.45 μ m フィルターで減圧濾過したものを検液とした。

前処理

検液を 20 倍希釈し、硝酸を 2% となるように加え、97°C で 2 時間加熱した。

測定

ICP-MS を使用。内部標準法で検量線を作成し測定した。

補正式用に m/Z 206、207、208 の信号を合算して Pb とした。

(郡山市環境保全センター)

説明資料以外の知見等は特にありません。

(いわき市環境監視センター)

土壌試料の測定を実施していないため知見なし。

助言者：越川 昌美 氏

(国立研究開発法人国立環境研究所 地域環境研究センター主任研究員)、

藤森 英治 氏 (環境省環境調査研修所 主任教官)

新潟県保健環境科学研究所からの情報交換の要請に対する各機関の回答を拝見し、以下のとおりコメントします。

新潟県保健環境科学研究所が実施された前処理 (JIS K 0102 52. 備考 4 による溶媒抽出) と同じ方法を実施された山形県環境科学研究センターからの回答は大変有益だと思います。JIS K 0102 52. 備考 4 には、溶媒抽出の回数の指定はありません (2 回以上実施することだけ記載) が、山形県環境科学研究センターが実施されたように、溶媒抽出が充分であるかについて確認することは、大変注意深く信頼できる姿勢だと思います。北海道立総合研究機構エネルギー・環境・地質研究所からの 3 つの助言も大変有益だと思います。

鉛濃度の過小評価の原因となり得る要因として、以下の 2 点を追加させていただきます。

キレート試薬との錯形成に競合する夾雑物 (Fe など) の影響を除く目的で、JIS K 0102 52. 備考 4) の手順 2) のクエン酸水素二アンモニウム溶液を加える操作があります。この操作を誤る (たとえば試薬量が不足、pH 調整が不十分など) と、夾雑物の影響を強くう

けると思われます。

振とうが不十分なために溶出量が少なくなる場合がありますので、振とう開始後しばらくの間、土壌と溶媒が十分に混合していることを目視で確認することが重要です。環境省告示 19 号において、土壌含有量試験の振とう容器は溶媒の 1.5 倍以上の容積を持つもの、と指示されており、今回の調査では統計的な有意差は現れませんでした。一般に 1.5 倍よりも 2 倍のほうが土壌と溶媒がよく混合するように思います。

最後に、土壌含有量調査全般についての注意点を再確認させていただきます。土壌含有量調査の検液（塩酸抽出液）は工場排水と比較して金属類の濃度が高いために、JIS K0102 の手順をそのまま適用できないことがあります。そのため、組成の類似した認証標準物質の利用や、実試料による添加回収試験を並行して実施することにより、手順の有効性を確認することが重要となります。