

## 1. 土壌（農用地土壌）試料（重金属類の分析）

### 1. 1 カドミウム

#### (1) 重金属類の分析（ICP発光分光分析法）について

**質問** ろ液をそのまま測定すると内部標準液（Y）を添加することが難しいが、その場合は希釈で対応するか、若しくは濃縮操作で対応するか、教えてほしい。

#### (2) 分析装置の種類の違いにおける値の違いについて

（カドミウム、銅、砒素に共通：銅（4）及び砒素（2）と同じ）

**質問** カドミウム、銅、砒素とも測定方法が複数種類（原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法）があります。測定を行った装置の種類の違いにより、値に有意な違いはあったのでしょうか。

### 1. 2 銅

#### (1) 重金属類の分析（ICP発光分光分析法）について

（カドミウム、銅に共通：カドミウム（1）と同じ）

**質問** ろ液をそのまま測定すると内部標準液（Y）を添加することが難しいが、その場合は希釈で対応するか、若しくは濃縮操作で対応するか、教えてほしい。

#### (2) 重金属類の分析（振とう方法）について

（銅、砒素に共通：砒素（1）と同じ）

**質問** 振とう回数150回/分以上若しくは振とうの向き（縦・横）で銅及び砒素の溶出が不十分になっている原因はなにか。

#### (3) 重金属類の分析（測定波長）について

**質問** 各機関の銅の測定波長（ICP発光分光分析法）を教えてほしい。

#### (4) 分析装置の種類の違いにおける値の違いについて

（カドミウム、銅、砒素に共通：カドミウム（2）及び砒素（2）と同じ）

**質問** カドミウム、銅、砒素とも測定方法が複数種類（原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法）があります。測定を行った装置の種類の違いにより、値に有意な違いはあったのでしょうか。

#### (5) 銅の定量方法について

**質問** ICP発光分光分析法による銅の定量方法で標準添加法値が低かったのはどうしてですか。また、普段、ICP発光分光分析法で内標準法を用いる際に、マトリックス合わせ（カルシウム等主な成分について）を行っています。それでよいのでしょうか。

## 1. 3 砒素

### (1) 重金属類の分析（振とう方法）について

（銅、砒素に共通：銅（2）と同じ）

**質問** 振とう回数150回/分以上若しくは振とうの向き（縦・横）で銅及び砒素の溶出が不十分になっている原因はなにか。

### (2) 分析装置の種類の違いにおける値の違いについて

（カドミウム、銅、砒素に共通：カドミウム（2）及び銅（4）と同じ）

**質問** カドミウム、銅、砒素とも測定方法が複数種類（原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法）があります。測定を行った装置の種類の違いにより、値に有意な違いはあったのでしょうか。

### (3) 検量線用の標準液について

**質問** 前処理に硫酸を使用しており、検量線用の標準液には塩酸のみでなく硫酸も添加した方がよいですか。

### (4) 振り混ぜ機の振とう幅について

**質問** 振とう幅約10cmの分析結果は、他の幅と異なりましたか。  
試料液の調製に必要な振とう機について、振とう幅が約10cmのものがなく、他のものでもよいですか。

### (5) ICP質量分析法での硫酸処理について

**質問** ICP質量分析法での前処理で、硝酸単独の場合に比べ、硫酸白煙処理をした場合に値が低くなったのは、砒素が揮散したとは考えられないか。

## 1. 4 全般

### (1) 溶出操作（生データ）について

**質問** 分析方法別の解析結果だけでなく、今後の溶出操作の参考として、分析結果報告書で回答した各条件項目を一覧に示した各分析機関の生データ（結果）をみたい。

### (2) 溶出操作（振とう幅、ろ過操作）について

**質問** ・砒素の振とう幅が10cmと指定され、カドミウム及び銅に関しては指定がないことについては何か根拠がありますか。  
・溶出液調製のろ過操作の際、ろ過後の残渣と容器を純水で洗い込みながらメスアップして（例えば100mL）分析に使用の方が一般的ですか。それとも、上澄みのみをろ過した溶液を分析に使用の方が一般的ですか。  
報告書（本編53ページ）において「手法の統一性を高めること・・・」とあるが、カドミウム及び銅の振とう回数、振とう幅、ろ過方法等の早急な指定をお願いします。

### (3) 試料液の調製について

質問 ・「農用地土壌に係る測定方法」では、試料液の調製の際に、振とう幅、単位時間あたりの振とう回数等の条件がないが、どのように振とうすればよいか。  
・ろ過は上清み液をろ過するか、もしくは土壌も一緒にろ過するか。

### (4) 振り混ぜ機について

質問 試料液の調製に必要な条件を満たす振とう機があるならば、推奨される機器を教えてください。

### (5) 振とう時の温度と調査への参加について

質問 農用地土壌汚染防止法では振とう時の温度が30℃であり、当所では調整が難しく、調査に参加できない。

### (6) 農用地土壌汚染防止法における銅、砒素の検定方法について

質問 農用地土壌汚染防止法におけるカドミウムの検定方法は昨年に改正されましたが、銅及び砒素の改正予定はありますか。

### (7) 前記の質問(1)「溶出操作(生データ)について」に関連したことについて

質問 前記の質問(1)での溶出操作における生データの公開が難しいのはわかりますが、振とう幅等に関する集計・解析については、報告書(H24)では「5cm未満」、「10±5cm」、「15cmを超える」となっている。

## 2. 底質試料1 (PCBの分析)

### (1) 硫酸処理の代用について

質問 硫酸処理をやめてダイオキシン用10%硝酸銀シリカ44%硫酸シリカカラムを代用しました。成績はまずまずだったので精製はうまくいったと考えています。操作の簡易性、精製の良さ、安全面から考えたら上記シリカカラムを使ってもいいのではないのでしょうか。

### (2) PCB分析方法について

質問 「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定の方法」(平成4年7月3日厚生省告示第192号)の別表第2に定める方法と同等の精度を有する分析方法として、「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル」及び「低濃度PCB含有廃棄物に関する測定方法」があります。これらに記載されている抽出・前処理・測定をベースに、「底質調査方法」を含むPCB分析に係わる各マニュアルを見直す必要があるのではないのでしょうか。また、マニュアル改定を検討されているのでしょうか。

### (3) クリーンアップ操作について

質問 テフロンコック由来と思われる妨害ピークがクロマトグラムに現れてしまい、正確にクロマトグラムを読みとることが困難でした。可能であれば、他機関のクロマトグラムを確認、およびクリーンアップ操作(特にシリカゲルカラムクリーンアップの分画操作)を確認したいと思います。

#### (4) 抽出操作について

質問

特に低塩素化PCBのサロゲート回収率が悪かったのですが、  
i.粗抽出液によるサロゲート回収率の差は認められましたでしょうか。  
ii.カラムクリーンアップのみの操作で約50%のサロゲートのロスが確認できました（シリカゲル0.5~1g）。そこで、クロマトグラフィーにおけるシリカゲルの充てん量の分布と、溶出に使用する溶媒の種類を教えてください。  
iii.シリカゲルクロマトグラフィー後の濃縮方法によるサロゲート回収率の差は認められましたでしょうか。

#### (5) 硫黄処理について

質問

クリーンアップ操作として、硫酸処理、シリカゲル処理と硫黄処理を行いました。このうちの硫黄処理は、実施しなくてもよかったですか（硫黄処理を行わなくても妨害はなかったですか）。

#### (6) シリカゲル処理について

質問

クリーンアップ操作として、硫酸処理とシリカゲル処理を行っています。そのうちのシリカゲル処理では、分画せずに行っていますが、分画しなくてもよいですか。

### 3. 底質試料2（有機塩素化合物の分析）

#### (1) GC/HRMSを使わずに、p,p'-DDTをうまく検出するには？

質問

GC/HRMSではなく、GC/QMSで測定するとき、クリーンアップはなにが一番効果的であるか（フロリジル、銅還元処理だけでは夾雑物がとれなかった）。

#### (2) 妨害物質の除去方法について

質問

底質試料2には、硫黄と鉱物由来が多量に含まれ、p,p'-DDT、p,p'-DDEとp,p'-DDDのピークと重なっていた。どのように除去、分離することが効果的ですか。

#### (3) POPs分析における抽出方法について

質問

POPs分析における抽出方法としては、①ソックスレー抽出、②アセトンによる振とうと超音波による抽出、2種類があります。外国では、どちらの抽出が多いですか。

### 4. その他

#### (1) 調査結果説明会の開催場所について

要望

環境測定分析統一精度管理調査結果説明会を東北でも開催いただければと思います。

#### (2) 一機関で複数種類の分析方法を行うことの提案について

## 質問

可能であるならば、一分析機関で複数種類の分析方法を試みて報告するというのは、無理なのでしょうか。データ数も増えますし、土壌試料のようなものであれば、同一試料を複数種類の分析方法で分析することとなり、溶出操作の誤差を相殺できると思うのですが。

実際、一つの分析方法だけでは不安なので、時間の許す限り色々な方法で分析し、最も妥当そうな値を報告している。

検討してください。

平成24年度環境測定分析統一精度管理調査結果説明会に係る参加者からの質問と回答

## 1. 土壌（農用地土壌）試料（重金属類の分析）

### 1. 1 カドミウム

#### （1）重金属類の分析（ICP発光分光分析法）について

##### 質問

ろ液をそのまま測定すると内部標準液（Y）を添加することが難しいが、その場合は希釈で対応するか、若しくは濃縮操作で対応するか、教えてほしい。

##### 回答

全量フラスコに一定量のろ液と、一定量の内標準液、また必要に応じて一定量の酸を移し入れ、水を標線まで加えてよく混合した溶液を測定します。

#### （2）分析装置の種類の違いにおける値の違いについて

（カドミウム、銅、砒素に共通：銅（4）及び砒素（2）と同じ）

##### 質問

カドミウム、銅、砒素とも測定方法が複数種類（原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法）があります。測定を行った装置の種類の違いにより、値に有意な違いはあったのでしょうか。

##### 回答

カドミウムでは、原子吸光法に比べ、ICP発光分光分析法で、平均値が小さく、室間精度が大きくなる傾向がありました。ヒストグラムを見ると、原子吸光法は平均値付近に高いピークがあり、全体として中央にまとまっていますが、ICP発光分光分析法では、平均値付近のピークが低く、平均値より小さい値に裾を引いています。ICP発光分光分析法で外れ値になったのはすべて小さい値で、いずれも溶媒抽出等マトリックスからの分離操作を行わない絶対検量線法でした。溶出操作から行っているためはっきりしないところはありますが、溶媒抽出による分離や標準添加法による定量といった、マトリックスの影響を取り除く操作を行わない場合に、小さな値になった可能性が考えられます。

### 1. 2 銅

#### （1）重金属類の分析（ICP発光分光分析法）について

（カドミウム、銅に共通：カドミウム（1）と同じ）

##### 質問

ろ液をそのまま測定すると内部標準液（Y）を添加することが難しいが、その場合は希釈で対応するか、若しくは濃縮操作で対応するか、教えてほしい。

**回答** 全量フラスコに一定量のろ液と、一定量の内標準液、また必要に応じて一定量の酸を移し入れ、水を標線まで加えてよく混合した溶液を測定します。

## (2) 重金属類の分析（振とう方法）について

（銅、砒素に共通：砒素（1）と同じ）

**質問** 振とう回数150回/分以上若しくは振とうの向き（縦・横）で銅及び砒素の溶出が不十分になっている原因はなにか。

**回答** 銅に関しては、「横置き／水平振り」が「縦置き／水平振り」に比べ低値を示したが、同時に溶出操作を行ったカドミウムでは逆の傾向が認められるため、どちらかの置き方がより溶出能力が高いことを示したのではなく、特に意味がある結果とは考えられない。振とう回数に関しては、1分間に50～150回と150～300回の水準間で平均値に差がみられたが、原因は不明である。振とうの激しさが関係しているとする、振とう幅に関しても何らかの影響が現れると考えられるが、振とう幅に関しては、5 cm未満と5～15 cmの水準間で平均値、室間精度ともに差はみられなかったことから、振とうの激しさが影響しているものとは考えられない。

## (3) 重金属類の分析（測定波長）について

**質問** 各機関の銅の測定波長（ICP発光分光分析法）を教えてください。

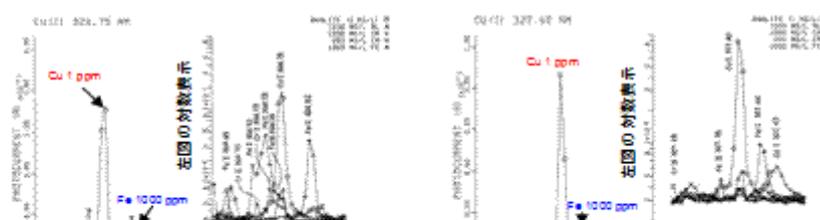
**回答** 波長（表1参照）については、少数点以下に数字の違いがみられるが、204.379(Ⅱ)nm, 213.598(Ⅱ)nm, 324.754(I)nm, 327.396(I)nmの4本の発光線が使用されており、大部分は後者の2本の発光線であった。ここで、(Ⅱ)はイオンの発光線、(I)は原子からの発光線を意味します。324.754nmと327.396nmの発光線に対する共存元素のスペクトル干渉の程度を図に示します。324.754nmに対しては、Tiの発光線が少し重なりますが、Ti濃度は高くないので、妨害とはならない。発光線による、偏り及び精度の違いは認められなかった。

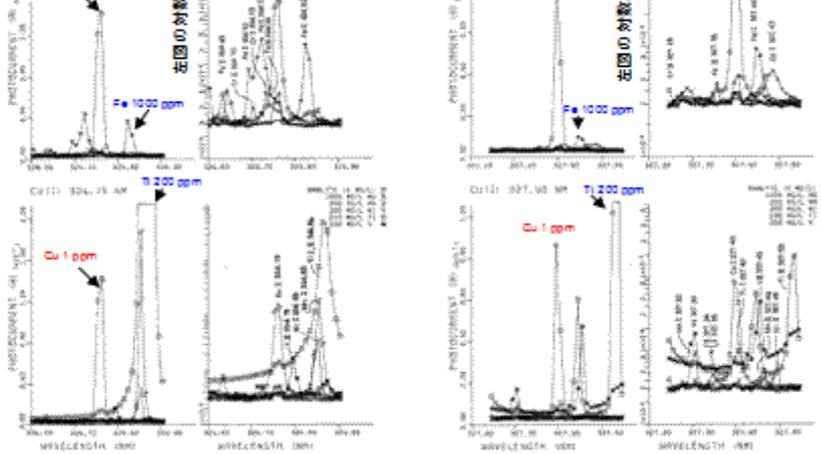
表1 ICP発光分光分析法における波長に関する解析（銅）

波長	外れ値等を除く				外れ値 回答数
	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		
			S.D.(mg/kg)	CV %	
1. 204.3	1	13.2	-	-	0
2. 213.598	5	12.3	2.79	22.6	1
3. 324.7	18	11.4	2.43	21.3	1
4. 324.725	82	12.3	2.62	21.3	2
5. 324.758	0	-	-	-	1
6. 324.759	1	5.42	-	-	0
7. 324.761	1	11.4	-	-	0
8. 324.764	1	11.2	-	-	1
9. 324.8	5	13.7	3.45	25.1	0
10. 327.4	42	11.5	2.69	23.3	2
11. 327.754	1	11.1	-	-	0

（注）偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間にみられない（危険率5%）。

銅の発光線に対する共存元素の分光干渉





#### (4) 分析装置の種類の違いにおける値の違いについて

(カドミウム、銅、砒素に共通：カドミウム (2) 及び砒素 (2) と同じ)

##### 質問

カドミウム、銅、砒素とも測定方法が複数種類（原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法）があります。測定を行った装置の種類の違いにより、値に有意な違いはあったのでしょうか。

##### 回答

銅に関しては、電気加熱原子吸光法を除いて平均値に差はありませんでした。精度に関しては、フレーム原子吸光法はICP質量分析法よりも優れていました。しかし、いつもこのようになるとは限りませんので、一般化して断定することは困難です。

#### (5) 銅の定量方法について

##### 質問

ICP発光分光分析法による銅の定量方法で標準添加法値が低かったのはどうしてですか。また、普段、ICP発光分光分析法で内標準法を用いる際に、マトリックス合わせ（カルシウム等主な成分について）を行っています。それでよいのでしょうか。

##### 回答

標準添加法はマトリックスの影響を取り除くためには良い方法ですが、今回やや低い値になっているのは、回答数が少なくはっきりしたことはわかりません。ただし、標準添加法では、検量線に曲がりがないことに注意する必要があります（特にマトリックス濃度が高い場合は要注意です）。

内標準法の場合でも、マトリックス合わせについては実施した方が良いです。通常、多くの試料を分析する際に、個々の試料に合わせてマトリックスを合わせるは大変なので内標準法を用いる、といったことが行われるため、内標準法ではマトリックス合わせを行わないことが多いかもしれませんが、できるだけ合わせで行う方が良いです。（例えば、以前に調査を行った、ばいじん抽出液中のカドミウムの定量で、内標準法では波長により結果が大きく異なるといったことがあり、特に、マトリックス濃度が高い場合は実施した方が良いです。）

### 1. 3 砒素

#### (1) 重金属類の分析（振とう方法）について

(銅、砒素に共通：銅 (2) と同じ)

##### 質問

振とう回数150回/分以上若しくは振とうの向き（縦・横）で銅及び砒素の溶出が不十分になっている原因はなにか。

**回答** 「横置き／水平振り」147回答と「縦置き／水平振り」121回答について、分析方法別に解析した結果を表1、2に示します。その結果では振とう方法による分析方法の分布の偏りはありませんでした（「横置き／水平振り」はICP質量分析法が多くて高めになるというような状況はありませんでした）。

しかも、いずれの分析方法であっても「縦置き／水平振り」は低い値となっており、仮に統計的に有意ではないとしても、3つの分析方法で3つとも「たまたま」縦置き／水平振りが低くなる確率は1/8ですから、やはり何らかの影響があるようにも思えます。

結果としては、“統計的には有意でないものの「縦置き／水平振り」はやや低い傾向がある。しかし、そもそも砒素の室間精度が悪すぎてこの傾向が本当かどうか明確ではないので、今後測定精度を上げたうえで再検討するべきである”と考えられます。

表1 分析方法別の溶出操作（容器の置き方／振とう方法）に関する解析（砒素）  
横置き／水平振り

	回答数	平均値(m g/kg)	室間精度	
			S.D.(mg/kg)	CV %
1.水素化物発生原子吸光法	82	0.800	0.230	28.7
2.水素化物発生ICP発光分光分析法	31	0.759	0.146	19.3
3.ICP質量分析法	34	1.07	0.164	15.4
4.ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	0	-	-	-
5.その他 ICP発光分光分析法	0	-	-	-

（注）偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）。

平均値：1と3、2と3

精度：1と2、2と3

表2 分析方法別の溶出操作（容器の置き方／振とう方法）に関する解析（砒素）  
縦置き／水平振り

	回答数	平均値(m g/kg)	室間精度	
			S.D.(mg/kg)	CV %
1.水素化物発生原子吸光法	67	0.738	0.200	27.2
2.水素化物発生ICP発光分光分析法	28	0.701	0.281	40.1
3.ICP質量分析法	24	0.932	0.356	38.2
4.ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	1	0.839	-	-
5.その他 ICP発光分光分析法	1	1.74	-	-

（注）偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）。

平均値：1と3、2と3

精度：1と3

## （2）分析装置の種類の違いにおける値の違いについて

（カドミウム、銅、砒素に共通：カドミウム（2）及び銅（4）と同じ）

**質問** カドミウム、銅、砒素とも測定方法が複数種類（原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法）があります。測定を行った装置の種類の違いにより、値に有意な違いはあったのでしょうか。

**回答** ふたつの水素化物発生法（水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生ICP発光分光分析法）とICP質量分析法との比較では、ICP質量分析法が水素化物発生法よりも平均値が大きい結果でした。

なお、この原因は水素化物発生の効率やマトリックスの影響等と考えられ、前処理（酸分解）、水素化物発生法における予備還元と測定（原子吸光法、ICP発光分光分析法）、ICP質量分析法による測定等の各操作を精査しましたが、どちらの結果が真値に近いのか、また平均値が大きく異なる原因ははっきりわかりませんでした。

### (3) 検量線用の標準液について

**質問** 前処理に硫酸を使用しており、検量線用の標準液には塩酸のみでなく硫酸も添加した方がよいですか。

**回答** できるのであれば硫酸も合わせることが望ましいですが、白煙処理後の溶液に硫酸がどの程度残っているかは正確にはわかりませんので（ほとんど残っていない可能性が高い）、単純に添加して硫酸量を合わせるのは難しいです。合わせるのであれば空試験のように試料と同様に前処理して合わせると良いと思います。

なお、一度、硫酸の影響がどの程度あるかを確認しておくとうよいと思います。

### (4) 振り混ぜ機の振とう幅について

**質問** 振とう幅約10cmの分析結果は、他の幅と異なりませんか。  
試料液の調製に必要な振とう機について、振とう幅が約10cmのものがなく、他のものでもよいですか。

**回答** 今回の調査結果は表1のとおりであり、振とう幅4、5cmのものと約10cmのものが使用されてきました。しかし、分析結果に影響はみられていません（一部水準間に室間精度の違いがみられていますが、一定の傾向はないと考えられます）。

他のものでもよいかについては、ここでの答えは適切ではないかと考えます。今回の調査実績が今後の参考になればと思います。

表1 溶出操作（振とう幅）に関する解析（砒素：試料液の調製）

振とう幅 (cm)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 3未満	2	0.955	-	-
2. 3~5	97	0.846	0.194	23.0
3. 5~7	89	0.788	0.278	35.3
4. 7~9	4	0.884	0.418	47.3
5. 9~11	106	0.818	0.276	33.7
6. 11~13	1	0.933	-	-
7. 13を超える (最大15)	1	0.679	-	-

(注) 偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）。

精度：2と3、2と5

### (5) ICP質量分析法での硫酸処理について

**質問** ICP質量分析法での前処理で、硝酸単独の場合に比べ、硫酸白煙処理をした場合に値が低くなったのは、砒素が揮散したとは考えられないか。

**回答** 砒素がⅢ価の状態であった場合、塩酸溶出液で塩素が多量に存在するため、白煙処理した際に塩化砒素が揮散することは考えられますが、今回の試料では、溶出液中の砒素は基本的にⅤ価と思われ、揮散を完全に否定できるわけではありませんが、揮散はほとんどなかったものと思われ。また、ICP質量分析法では例がありませんでしたが、水素化物発生法で、前処理に過マンガン酸カリウムを加えなかった場合に、加えた場合と比べて低い値になる傾向はありませんでしたので、揮散の影響はなかったものと思われ（過マンガン酸カリウムはⅢ価の砒素をⅤ価に酸化し、塩化砒素の揮散を防ぐために加えます）。

## 1. 4 全般

### (1) 溶出操作（生データ）について

#### 質問

分析方法別の解析結果だけでなく、今後の溶出操作の参考として、分析結果報告書で回答した各条件項目を一覧に示した各分析機関の生データ（結果）をみたい。

#### 回答

本調査では公表する内容として、分析結果と外れ値の原因等とすることを参加機関の募集時にもお示ししているところです。当方としては現状において、本調査の結果を有効に活用出来る分析結果はご提供していると考えているところですが、他の観点による分析結果が必要だということであれば、ご提供については、その意義も含め可能な範囲で、検討させていただきます。

### (2) 溶出操作（振とう幅、ろ過操作）について

#### 質問

・砒素の振とう幅が10cmと指定され、カドミウム及び銅に関しては指定がないことについては何か根拠がありますか。

・溶出液調製のろ過操作の際、ろ過後の残渣と容器を純水で洗い込みながらメスアップして（例えば100mL）分析に使用の方が一般的ですか。それとも、上澄みのみをろ過した溶液を分析に使用の方が一般的ですか。

報告書（本編53ページ）において「手法の統一性を高めること・・・」とあるが、カドミウム及び銅の振とう回数、振とう幅、ろ過方法等の早急な指定をお願いします。

#### 回答

・元素に応じて振とう幅の指定の有り無しに関しては、特に根拠はないと考えます。分析方法を規定するための検討した時期、検討に用いた論文の記述などが異なっているためではないかと推察されますが、制定時期が古いため詳しく調べることができません。

・上澄み（抽出液）のみをろ過して下さい。

今回の農用地土壌汚染防止法に基づく農用地土壌の溶出試験では、土壌に含まれる対象物質全部を測るのではなく、ある条件でどれだけ溶け出してくるのかわかることが目的となっています（濃度表示としては土壌単位質量当たりの対象元素の質量（mg/kg）となっていて、土壌含有量を求めている形になっていますが、実態は1mol/L塩酸による溶出試験となっています）。したがって、対象土壌と溶出に用いる溶媒（今回は1mol/L塩酸）の量比も非常に重要なパラメータであり、パーセント程度より良い精度で採取される必要があります。

測定すべき濃度は、土壌と共存している水溶液中の濃度となります。つまり、今回のケースでは、ろ液中の濃度を知らることが目的なので、どのような操作を実施するとしても、ろ液濃度に戻れるような情報を保持できる操作でなければなりません。

仮にろ過で水による洗い込みをした場合、洗液により新たな溶出が起こる可能性があること（+の誤差を与える）、また、水を加えることにより酸濃度が薄くなり、溶出した重金属類が試料に再吸着を起こす可能性があること（-の誤差を与える）により、最終的に一定量（定容）としたとしても、正しくろ液中の濃度に戻すのは難しいと考えられます。

なお、ろ過をするときですが（一般にろ紙5種Bを使用する）、残渣で濁った液をろ過するか、上澄みの液をろ過するか、2通りがあります。カドミウムではICPで測定する場合メンブランフィルターも認めることになっており、この場合、残渣を含めると目詰まりを起こすため難しいと思います（「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係るカドミウムの量の検定の方法に関するガイドライン」（<http://www.env.go.jp/water/dojo/nouyo/law/guideline/cadmium.pdf>）でも、「抽出操作の留意点」で、「試料液の調製において、孔径0.45 μmのメンブランフィルターを用いて抽出後の懸濁液をろ過する場合には、ろ紙の目詰まりによる測定値の低下を防ぐために、30分間程度静置した後ろ過の操作を実施する」となっています）。

ろ紙の場合とメンブランフィルターの場合の違いをなくす意味で、この点に言及するのでもおぼろげに上澄みだけの方がよいかと考えます。また、488年度に行

りによる測定値の低下を防ぐために、30分間程度静置した後にろ過の操作を実施する」となっています。ろ紙の場合とメンブランフィルターの場合の違いをなくす意味で、この点に言及するのであれば、上澄みだけの方が良いかと思います。また、H22年度に行った土壌汚染対策法に基づく土壌の溶出試験では（同様な1mol/L塩酸による溶出試験を行った土壌含有量）、「上澄み液を孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過してろ液を採り、定量に必要な量を正確に量り採って、これを検液とする」となっていますので、（合わせる必要もないかもしれませんが）上澄み液をろ過した方が良いと思います。

・手法の統一に関しては、環境省の担当課において、今回のような調査も一つの要素として、状況を勘案しながら検討していくことになろうかと思います。

### (3) 試料液の調製について

**質問** 「農用地土壌に係る測定方法」では、試料液の調製の際に、振とう幅、単位時間あたりの振とう回数等の条件がないが、どのように振とうすればよいか。  
・ろ過は上澄み液をろ過するか、もしくは土壌も一緒にろ過するか。

**回答** ・カドミウムと銅に関しては、規定されていませんが、砒素とほぼ同程度のものが妥当と考えられます。  
・しばらく（約30分）静置して、上澄み（抽出液）のみをろ過してください。前記（2）も参照ください。

### (4) 振り混ぜ機について

**質問** 試料液の調製に必要な条件を満たす振とう機があるならば、推奨される機器を教えてください。

**回答** 条件に合う振とう機はありますが、特に推奨する機器はありません。  
条件として、①水平振り混ぜ（Cd,Cu,As）、②振とう回数（Cd,Cu：なし、As：約100回/分）、③振とう幅（Cd,Cu：なし、As：約10cm）、④振とう時間（Cd,Cu：1時間、As：30分間）等が考えられます。①に該当する機器（市販品）は多くあり、②と④についても調整（可変）して条件に合うものが多くあります。③については4、5cm程度のものが多く、約10cmとなっている振とう機は少ないです。

### (5) 振とう時の温度と調査への参加について

**質問** 農用地土壌汚染防止法では振とう時の温度が30℃であり、当所では調整が難しく、調査に参加できない。

**回答** 農用地土壌汚染防止法の方法を推奨方法としており、推奨方法では30℃となっていますが、その温度に設定できなくても、参加できないことはありません（参加は可能です）。  
本調査では、仮に推奨方法以外の実施であっても、温度を含めて一つのデータとして取り扱い、集計・解析をしていきたいと考えています。

### (6) 農用地土壌汚染防止法における銅、砒素の検定方法について

**質問** 農用地土壌汚染防止法におけるカドミウムの検定方法は昨年に改正されましたが、銅及び砒素の改正予定はありますか。

**回答** 現状では、特に担当課より聞いておりません。

## (7) 前記の質問(1)「溶出操作(生データ)について」に関連したことについて

**質問** 前記の質問(1)での溶出操作における生データの公開が難しいのはわかりますが、振とう幅等に関する集計・解析については、報告書(H24)では「5cm未満」、「10±5cm」、「15cmを超える」となっている。

**回答** ご要望を踏まえ、H25年度では(振とう幅、振とう回数等について)、参加機関の実態が詳細にわかるように、より細かく分けて集計・解析を行うことを検討します。

## 2. 底質試料1(PCBの分析)

### (1) 硫酸処理の代用について

**質問** 硫酸処理をやめてダイオキシン用10%硝酸銀シリカ44%硫酸シリカカラムを代用しました。成績はまずまずだったので精製はうまくいったと考えています。操作の簡易性、精製の良さ、安全面から考えたら上記シリカカラムを使ってもいいのではないのでしょうか。

**回答** 本調査において、硫酸処理を行わず、多層シリカゲルカラムにより精製を行い、測定を行っている回答があります。多層シリカゲルカラムは、DL-PCBsを含むダイオキシン類の分析に用いられ、10%硝酸銀シリカや44%硫酸シリカカラムなどで構成されています。結果は、調査結果(資料編)の表1-2-1-14に示すように平均値及び室間精度(CV%)がそれぞれ136 $\mu$ g/kg、23.6%です。本調査の全体(161回答)の平均値及び室間精度(CV%)は、調査結果(本編)の表2-1-11(2)に示すように、121 $\mu$ g/kg、42.8%です。また、キャピラリーGC/MS(高分解能型)では、136 $\mu$ g/kg、13.6%です。これらの結果から、ダイオキシン用10%硝酸銀シリカ、44%硫酸シリカカラムで、硫酸処理の代用できる可能性は十分にあります。しかし、(硫酸処理せずに)多層シリカゲルカラムにより精製し測定を行っている回答数は3と少なく、さらに検討が必要です。

なお、一般的には、生物などの有機物質(油脂成分やタンパク質など)が多く含まれる試料については、硫酸処理は欠かせません。試料が無機系(大気、水、土壌等)のものであれば、試料量も考慮しなければなりません。硫酸(22%、44%)シリカゲルカラムのみのクリーンアップでも十分です。なぜなら、最初のアルカリ分解で妨害となる有機物は、ある程度除かれています。

(資料編)表1-2-1-14 分析方法(クリーンアップ操作)に関する解析(PCB)

分析方法(クリーンアップ操作)	回答数	平均値( $\mu$ g/kg)	室間精度	
			S.D.( $\mu$ g/kg)	CV %
1.硫酸処理	4	123	27.3	22.1
2.硫酸処理、シリカゲル	99	120	55.9	46.5
3.硫酸処理、分配、シリカゲル	2	89.7	-	-
4.硫酸処理、シリカゲル、硫黄処理	15	122	43.4	35.5
5.シリカゲル	14	114	66.2	58.0
6.硫酸処理、多層	4	148	19.5	13.2
7.硫酸処理、シリカゲル、フロリシール	5	135	38.6	28.6
8.硫酸処理、シリカゲル、多層	1	105	-	-
9.シリカゲル、硫黄処理、多層	1	33.4	-	-
10.硫黄処理、多層	3	138	15.8	11.4
11.硫酸処理、分配、硫黄処理、フロリシール	1	147	-	-
12.硫酸処理、分配、フロリシール	1	114	-	-
13.硫酸処理、シリカゲル、硫黄処理、フロリシール	2	114	-	-
14.多層	3	136	32.0	23.6

12. 硫酸処理、分配、シリカゲル	1	114	-	-
13. 硫酸処理、シリカゲル、硫酸処理、シリカゲル	2	114	-	-
14. 多層	3	136	32.0	23.6
15. 硫酸処理、硫酸シリカ	1	132	-	-
16. 硫酸処理、アルカリ分解	1	65.6	-	-
17. 硫酸処理、シリカゲル、アルカリ分解	1	132	-	-
18. 硫酸処理、シリカゲル、硫酸処理	2	102	-	-

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間にみられない(危険率5%)。

(本編)表2-1-11(2) 分析方法(測定操作)に関する解析(PCB)

分析方法(測定操作)	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	室間精度	
			S.D. ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	CV %
1. ノックアウトカラム-GC/ECD	97	123	56.3	45.9
2. キャピラリーカラム-GC/ECD	53	115	46.3	40.4
3. キャピラリーカラム-GC/QMS	2	109	-	-
4. キャピラリーカラム-GC/HRMS	9	136	18.5	13.6
全体	161	121	51.6	42.8

(注) 偏り(平均値の差)はみられないが、精度の違いは下記の水準間に認められる(危険率5%)。  
精度: 1と4、2と4

## (2) PCB分析方法について

### 質問

「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定の方法」(平成4年7月3日厚生省告示第192号)の別表第2に定める方法と同等の精度を有する分析方法として、「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル」及び「低濃度PCB含有廃棄物に関する測定方法」があります。これらに記載されている抽出・前処理・測定をベースに、「底質調査方法」を含むPCB分析に係わる各マニュアルを見直す必要があるのではないのでしょうか。また、マニュアル改定を検討されているのでしょうか。

### 回答

「底質調査方法」は底質試料、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定の方法」は絶縁油(又はその汚染物)等の試料の特性に応じたものであり、前処理(抽出・クリーンアップ)の操作などについても、それぞれの対象の特性に応じた形で検討されることとなります。

## (3) クリーンアップ操作について

### 質問

テフロンコック由来と思われる妨害ピークがクロマトグラムに現れてしまい、正確にクロマトグラムを読みとることが困難でした。可能であれば、他機関のクロマトグラムを確認、およびクリーンアップ操作(特にシリカゲルカラムクリーンアップの分画操作)を確認したいと思っております。

### 回答

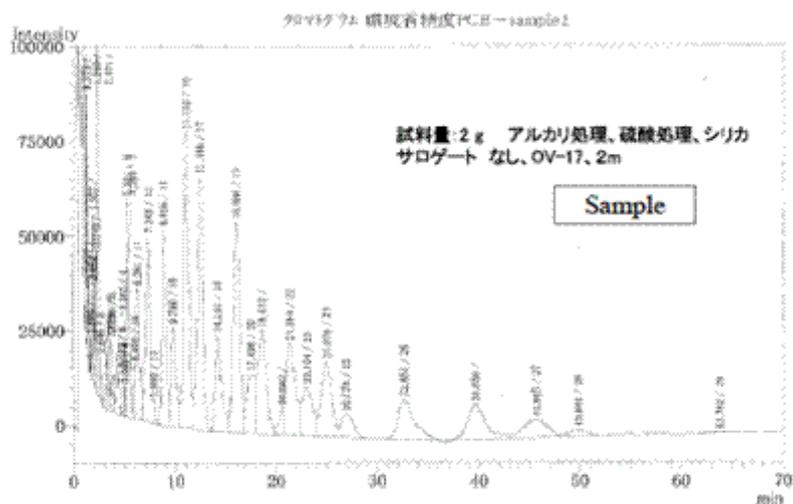
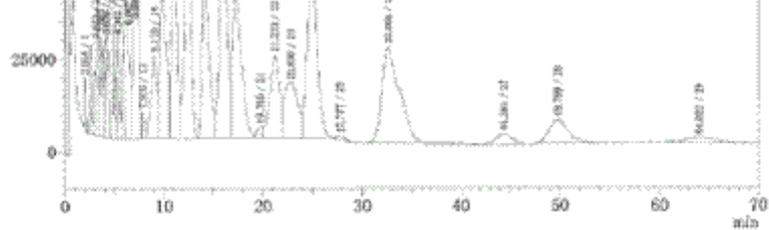
テフロン®(Teflon®)の商品名で知られるポリテトラフルオロエチレン(polytetrafluoroethylene, PTFE)は、化学的に安定で耐熱性、耐薬品性に優れ、過塩素酸に少し侵される程度で、通常ヘキサンなどの有機溶媒では妨害となるような物質の溶出はないので、「テフロンコック由来と思われる妨害ピーク」は、別のもの(シリコンゴムの炭化水素や可塑剤、溶媒、試薬中の汚染物など)と思われます。

他機関で同様な条件で分析されたクロマトグラム例を図2に示します。指摘されているピークは出ていません。

図1 質問した機関のクロマトグラム







#### (4) 抽出操作について

##### 質問

特に低塩素化PCBのサロゲート回収率が悪かったのですが、

- i. 粗抽出液によるサロゲート回収率の差違は認められましたでしょうか。
- ii. カラムクリーンアップのみの操作で約50%のサロゲートのロスが確認できました（シリカゲル0.5~1g）。そこで、クロマトグラフィーにおけるシリカゲルの充てん量の分布と、溶出に使用する溶媒の種類分布を教えてください。
- iii. シリカゲルクロマトグラフィー後の濃縮方法によるサロゲート回収率の差違は認められましたでしょうか。

##### 回答

- i. 全体の161回答のうち150はGC/ECDであり、サロゲートは使用していません。サロゲートを使用しているのはGC/MSであり、11回答（QMSが2、HRMSが9）と少ないため、粗抽出液の回収率の差を解析するのは難しいです。

（参考のために）回収率を集計した結果については調査結果（資料編）の表2-5-2-8に記載しており、低塩素化PCBの回収率が低くそうにみえます。なお、サロゲートの添加は、QMSでは2回答とも抽出後、HRMSでは抽出前8と抽出後1回答となっています。

（資料編）表2-5-2-8 サロゲート回収率（%）

分析項目	回答数	平均値 %	最小値 %	最大値 %	中央値 %
1塩素化物	11	56.4	8.5	79.0	67.0
2塩素化物	11	75.1	33.9	110.8	78.0
3塩素化物	11	80.5	42.8	108.7	84.0
4塩素化物	11	81.6	61.1	99.7	81.0
5塩素化物	11	89.6	53.6	106.0	90.0
6塩素化物	11	90.6	58.5	112.0	90.5
7塩素化物	11	88.8	61.8	119.0	90.5
8塩素化物	11	95.3	78.0	119.0	96.1
9塩素化物	10	89.8	68.8	110.0	87.5
10塩素化物	10	81.1	52.0	109.0	87.8

- ii. クロマトグラフィーにおけるシリカゲルの充てん量の分布と溶出に使用する溶媒の種類については、表1、2として示します。シリカゲルの充てん量については、2g多く、次いで3g、4gとなっていました。溶出溶媒については、1回答を除きヘキサンとなっていました。

なお、シリカゲルクロマトグラフィーの実施は、GC/MSでは2回答（QMS、HRMSが各1）と少ないです。

表1 シリカゲルの充てん量

シリカゲルの充てん量（g）	回答数
1未満	4
1～2	4
2	78
2～3	1
3	29
3～4	0
4	11
4～5	0
5	5
5を超える	6

表2 溶出に使用する溶媒の種類

溶媒	回答数
ヘキサン	136
15%ジエチルエーテル/ヘキサン	1

- iii. シリカゲルクロマトグラフィーの実施については、GC/MSでは2回答（QMS、HRMSが各1）と少ないため、シリカゲルクロマトグラフィー後の濃縮方法によるサロゲート回収率の差を解析するのは難しいです（差はわかりません）。

## (5) 硫黄処理について

**質問** クリーンアップ操作として、硫酸処理、シリカゲル処理と硫黄処理を行いました。このうちの硫黄処理は、実施しなくてもよかったですか（硫黄処理を行わなくても妨害はなかったですか）。

**回答** クリーンアップ操作の前にアルカリ分解を行っていますが、硫黄処理は実施した方がよいと思います。ただし、効果ははっきりわかりません（硫黄処理を実施している機関は少なく、分析結果に違いもみられていません）。

クリーンアップ操作に関する解析結果については、前記「(1) 硫酸処理の代用について」において示している表（資料編の表1-2-1-14）を参照してください。

## (6) シリカゲル処理について

**質問** クリーンアップ操作として、硫酸処理とシリカゲル処理を行っています。そのうちのシリカゲル処理では、分画せずに行っていますが、分画しなくてもよいですか。

**回答** シリカゲル処理は、夾雑物を吸着除去するものであり、ヘキサンを流すだけでよいです（分画する必要はありません）。

## 3. 底質試料2（有機塩素化合物の分析）

### (1) GC/HRMSを使わずに、p,p'-DDTをうまく検出するには？

**質問** GC/HRMSではなく、GC/QMSで測定するとき、クリーンアップはなにが一番効果的であるか（フロリジル、銅還元処理だけでは夾雑物がとれなかった）。

**回答** 今回の調査は参加機関が非常に少なく、ND及び外れ値を棄却後のGC/QMSによる回答は6（タンデムQMSは除く）であり、残念ながらどのクリーンアップ方法が一番効果的であるかは検証できていません。これら6回答の測定値とクロマトグラム等を見ると、フロリジル還元銅のみのクリーンアップ操作では妨害成分の除去は十分でなく、クロマトグラムの良い例で示したように、フロリジル還元銅-3連カートリッジ（活性炭/フロリジル/NH<sub>2</sub>）で良好な結果を得た機関、他にフロリジル還元銅-活性炭カラムクロマトグラフィーにて比較的良好的なクロマトグラムと測定値を得た機関がありました。

今回のGC/QMSによる参加機関では実施例がありませんが、フロリジル還元銅に硫酸処理-硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ操作を追加することによってクロマトグラム上の妨害成分が低減されます。ただし、参加機関の報告から、硫酸処理-硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィー還元銅処理だけでは十分でなく、p,p'-DDTの分析にはフロリジルあるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分画操作が必要であると考えられます。また、さらにグラファイトカーボンカートリッジカラムによるクリーンアップ操作を追加するとDDT及びDDDのクロマトグラム上の妨害成分はより低減されます。

### (2) 妨害物質の除去方法について

**質問** 底質試料2には、硫黄と鉱物由来が多量に含まれ、p,p'-DDT、p,p'-DDEとp,p'-DDDのピークと重なっていた。どのように除去、分離することが効果的ですか。

**回答** 今回の詳細項目 (p,p'-DDT、p,p'-DDE及びp,p'-DDD) のピークと重なるような妨害成分は硫黄や鉱物油ではなく、他の夾雑成分によるものであると考えられます。このような成分の除去方法としては前の質問(1)への回答、本説明会の資料及び平成24年度の調査結果(本編)に記載した留意点等を参考にしてください。

しかし、硫黄や鉱物油はクロマトグラム上の直接的な妨害成分ではなくとも、硫黄が含まれていると、濃縮過程で結晶が析出して操作上問題となるばかりでなく、極性キャピラリーカラムにダメージを与えたり、物質によってはカラムへの吸着が起り、感度が低下するなどの支障をきたします。また、鉱物油の共存は、SN比の低下、バックグラウンドの上昇、ピーク形状の悪化等の原因となるため、これらの除去操作は必要です。硫黄や鉱物油の除去操作については、本説明会の資料及び平成24年度の調査結果(本編)に記載した留意点等を参考にしてください。

### (3) POPs分析における抽出方法について

**質問** POPs分析における抽出方法としては、①ソックスレー抽出、②アセトンによる振とうと超音波による抽出、2種類があります。外国では、どちらの抽出が多いですか。

**回答** ISO及びEPAのメソッドの中には、底質中の有機塩素化合物(DDT類等)の分析に関連する方法として、EPA Method 8270D (Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS))、Method 8081B (Organochlorine pesticides by gas chromatography (ECD))及びISO 10382 (Soil Quality: Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls. Gas-chromatographic method with electron capture detection.) (ISOにはGC/MSによる底質中の有機塩素系農薬の分析法はない)があります。これらのメソッドでは、土壌や底質からの抽出法として、ソックスレー抽出法、高圧液体抽出法、超音波抽出法等(Methodにより他に自動ソックスレー抽出法、マイクロ波抽出法、超臨界抽出法等)が適用可能となっており、日本のマニュアルのように1種類の抽出方法が記載されているわけではありません。一方、EPA Method 1699 (Pesticides in water, soil, sediment, biosolids, and tissue by HRGC/HRMS)には、固体試料からの抽出法としてディーンスターク型の抽出器を用いたソックスレー抽出法(トルエン/アセトン)のみが記載されています。ドイツやフランスなどはISO 10382を、アメリカはEPAのメソッドをOfficial methodとして採用しているようですが、どの抽出法がより多く公的なモニタリングにおいて使用されているかについてははっきりしませんでした。

また、イギリスでは、"Methods for the examination of waters and associated materials: The determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in waters and complex matrix (2000): Environment Agency"に土壌からの抽出法として超音波抽出法(ヘキサン)、泥土からの抽出法としては振とう抽出法(2-プロパノール/ヘキサン)が記載されています。オーストラリアでは公的な海底質のモニタリングプログラムの中で振とう抽出法(ヘキサン/アセトン: Method NR\_19)を採用しており、GEF-REPCar Projectによるカリブ海の調査「Coastal Monitoring Programme」では土壌/底質からの抽出はソックスレー抽出法(ジクロロメタン/アセトン)で行っています。しかし、これらの国々に関しても公的使用の一例を示した(入手した例)に過ぎず、ソックスレー抽出法と超音波抽出法の使用比率ははっきりしませんでした。なお、韓国では公的にはソックスレー抽出法を使用しているようです。

さらに研究レベルになるとソックスレー抽出法と超音波抽出法以外に種々の抽出法が使用されており、どの抽出法が多く使用されているかの調査は難しいです。

## (1) 調査結果説明会の開催場所について

**要望** 環境測定分析統一精度管理調査結果説明会を東北でも開催いただければと思います。

## (2) 一機関で複数種類の分析方法を行うことの提案について

**質問** 可能であるならば、一分析機関で複数種類の分析方法を試みて報告するというのは、無理なのでしょうか。データ数も増えますし、土壌試料のようなものであれば、同一試料を複数種類の分析方法で分析することとなり、溶出操作の誤差を相殺できると思うのですが。  
実際、一つの分析方法だけでは不安なので、時間の許す限り色々な方法で分析し、最も妥当そうな値を報告している。  
検討してください。

**回答** 本調査では、実施要領の「6. 報告書記入に当たっての留意点」に示しているように、複数の分析方法で測定し、それらをすべて報告することもできます。実際、そのように報告されている例（機関）も若干ですがあります。ただし、ホームページに記入できるのは原則として一つの方法であり、他の方法については用紙に記入し、送付していただくこととなります。

（参考）「6. 報告書記入に当たっての留意点」の一部抜粋を以下に示します。

記入は、別添の「ホームページによる分析結果報告書の作成方法」を参照して、ホームページへ記入する。

ホームページに記入した方法と分析担当者、分析方法、分析条件が異なった場合（複数の分析方法で実施した場合等）には、用紙へ記入する。