

スライド 1

(所要時間: 約47分)

開始

令和元年度環境測定分析 統一精度管理調査 底質試料

PCB(詳細項目)

各説明項目の後ろに括弧で本編の関連ページ、または引用した資料を記載しました。

1

ここでは令和元年度環境測定分析統一精度管理調査結果のうち、底質試料、PCBの分析について説明します。

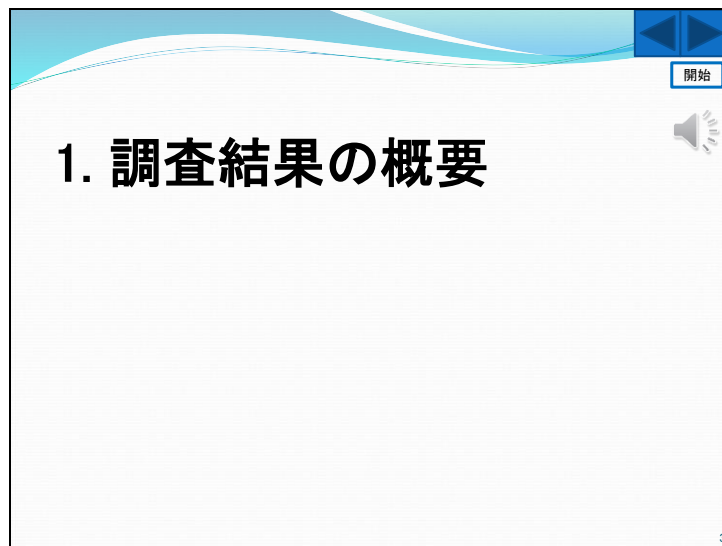


目次

● 1. 調査結果の概要	3
● 2. 分析方法	14
● 3. 外れ値の原因	21
● 4. 要因別の解析	43
● 5. 過去の結果との比較	56
● 6. まとめ・主な留意点	59

2

スライド 3



調査結果の概要について説明します。

1.1 調査対象

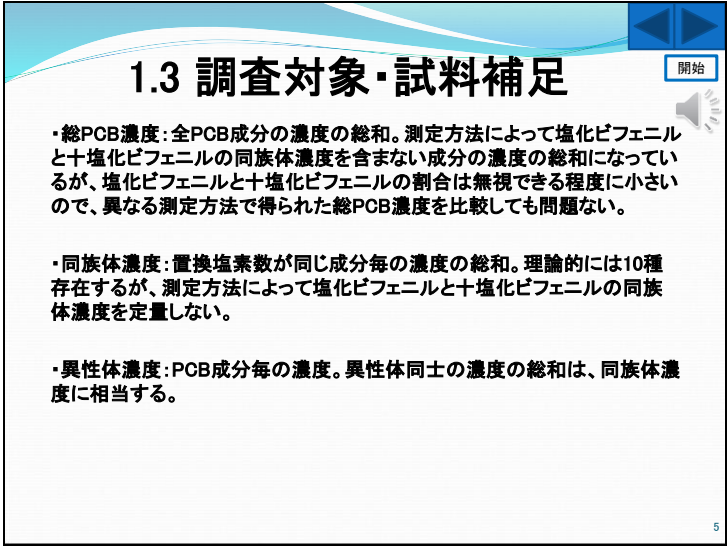


- ・共通試料3: 底質試料(本編3頁)
分析対象項目が測定可能な海底質を採取し、約50℃において乾燥後、夾雑物を除去した。その後、106 μ mのふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化した。
- ・高等精度管理調査: 測定回数1～5回(本編9頁)
- ・分析対象項目(本編3頁)
ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)は総PCB、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)は、総PCBに加えて塩化ビフェニル～十塩化ビフェニルの各塩化ビフェニル同族体濃度を分析する。

1.2 試料(本編4、8頁)

成分名	設定濃度 (mg/kg)	暫定除去基準値(ppm)
総PCB	含まれる濃度	10

- ・共通資料3は海底質を乾燥、混合・均質化したものとししました。
- ・共通資料3の調査は、高等精度管理調査としています。基本精度管理調査とは異なり、測定回数は1～5回です。
- ・分析対象項目は、ガスクロマトグラフ法は総P C B、 ガスクロマトグラフ質量分析法は総PCBに加えて、塩化ビフェニル～十塩化ビフェニルの各塩化ビフェニル同族体濃度を対象とし、設定濃度は含まれる濃度とししました。



1.3 調査対象・試料補足

- ・**総PCB濃度**: 全PCB成分の濃度の総和。測定方法によって塩化ビフェニルと十塩化ビフェニルの同族体濃度を含まない成分の濃度の総和になっているが、塩化ビフェニルと十塩化ビフェニルの割合は無視できる程度に小さいので、異なる測定方法で得られた総PCB濃度を比較しても問題ない。
- ・**同族体濃度**: 置換塩素数が同じ成分毎の濃度の総和。理論的には10種存在するが、測定方法によって塩化ビフェニルと十塩化ビフェニルの同族体濃度を定量しない。
- ・**異性体濃度**: PCB成分毎の濃度。異性体同士の濃度の総和は、同族体濃度に相当する。

- ・調査対象・試料について補足します。
- ・総PCB濃度は全PCB成分の濃度の総和。測定方法によって塩化ビフェニルと十塩化ビフェニルの同族体濃度を含まない成分の濃度の総和になっていますが、塩化ビフェニルと十塩化ビフェニルの割合は無視できる程度に小さいので、異なる測定方法で得られた総PCB濃度を比較しても問題ありません。
- ・同族体濃度は置換塩素数が同じ成分毎の濃度の総和。理論的には10種存在しますが、測定方法によって塩化ビフェニルと十塩化ビフェニルの同族体濃度を定量しません。
- ・異性体濃度はPCB成分毎の濃度。異性体同士の濃度の総和は、同族体濃度に相当します。

1.4 回答数等(本編14頁)						
分析項目	回答数	ND	棄却数			棄却率(%)
			Grubbs	平均値の0.113倍以下	計	
総PCB	121	0	4	8	12	9.92

1.5 棄却限界値と平均値(本編14頁)			
分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値(mg/kg)	上限値(mg/kg)	外れ値等棄却後の平均値(mg/kg)
総PCB	-63.7	218	82.7

- ・令和元年度の共通試料3の結果です。
- ・総PCBは回答数が121でした。報告値がNDの回答はありませんでした。
- ・Grubbsの検定では低い報告値を棄却できなかったため、外れ値として処理するために平均値の0.113倍以下を棄却しました。棄却率は、9.92%でした。
- ・Grubbsの検定の下限値は、報告値のばらつきが大きいため、マイナスの値になりました。

1.6 空間精度等(本編18頁)

開始

分析項目	棄却	回答数	平均値 (μ g/kg)	空間精度		最小値 (μ g/kg)	最大値 (μ g/kg)	中央値 (μ g/kg)
			SD(μ g/kg)	CV%				
総PCB	前	121	85.5	62.2	72.7	0.0278	411	79.4
	後	109	82.7	36.6	44.2	9.97	204	80.8

7

- ・ 外れ値等棄却後の回答については、分析の平均値は82.7 μ /kg、空間精度は44.2%でした。

1.7 抽出操作別棄却数 (資料編157頁)

[開始](#)


分析方法(抽出操作)	回答数	棄却された回答数				
		ND	Grubbs		平均値の 0.113倍 以下	計
			小さな 値	大きな 値		
1.アルカリ分解-ヘキサン抽出	110	0	0	4	8	12
2.ソックスレー抽出	6	0	0	0	0	0
3.高速溶媒抽出	3	0	0	0	0	0
4.底質から溶媒で直接振とう抽出	1	0	0	0	0	0
5.その他	1	0	0	0	0	0
合計	121	0	0	4	8	12

- ・抽出操作については、大部分(90.9%)は推奨方法のアルカリ分解-ヘキサン抽出でした。
- ・アルカリ分解をおこなった110回答のうち、加熱は96回答、室温(30度)は1回答、処理温度不明は13回答でした。
- ・他に、トルエンによるソックスレー抽出などがあり、このトルエンによるソックスレー抽出は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定されている方法と同様です。
- ・アルカリ分解処理温度と測定結果との関係の説明を追加します。次スライドをご参照ください。

1.8 2種のアルカリ分解法による定量結果の比較(参考資料)									
前処理	加熱還流アルカリ分解			アセトン抽出-室温アルカリ分解			H30精度管理結果(異常値棄却後)		
定量	GC/MS機種①(SIM)	GC/MS機種②(SIM)	GC-ECD	GC/MS機種①(SIM)	GC/MS機種②(SIM)	GC-ECD	CGC-ECD	CGC-QMS	CGC-HRMS
1Cl		0	-		0	-	0	0.18	0.411
2Cl	1.37	1.43	-	1.24	1.22	-	4.28	1.42	2.36
3Cl	8.24	8.68	-	8.39	7.90	-	10.2	11.5	12.8
4Cl	22.9	24.48	-	23.9	23.2	-	18.2	32.4	29.2
5Cl	12.6	13.90	-	13.5	13.9	-	15.6	14.9	17.4
6Cl	9.15	10.98	-	10.6	12.0	-	9.89	10.5	12.4
7Cl	5.91	7.30	-	8.24	9.11	-	8.15	8.92	8.64
8Cl	2.00	2.10	-	2.00	0.00	-	1.00	2.70	2.05
9Cl	0.0329	0.0496	-	0.16	0.202	-	0.0876	0.171	0.213
10Cl	0	0	-	0	0	-	0	0.130	0.100
Total PCBs	62.8	68.9	70.1	68.6	71.1	70.0	76.9	94.5	85.8
統一精度管理結果塩素数別平均値の合計→							68.0	82.9	85.8

- ・加熱アルカリ分解法と室温アルカリ分解法の比較では、9塩化ビフェニル濃度に明瞭な違いが認められましたが、総濃度に明瞭な差は認められませんでした。
- ・これは、総濃度に占める9塩化ビフェニルの寄与が極めて小さい(寄与は0.2%程度)ためと考えられます。
- ・したがって、アルカリ分解法による測定結果はまとめて解析しました。

1.9 クリーンアップ操作別棄却数-1

(資料編158頁)

開始

分析方法(クリーンアップ操作)	回答数	棄却された回答数				
		ND等	Grubbs		平均値の 0.113倍以下	計
			小さな値	大きな値		
1.硫酸処理	95	0	0	4	7	11
2.シリカゲルカラムクロマトグラフィー	74	0	0	3	6	9
3.多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー	36	0	0	0	1	1
4.硫黄除去処理	34	0	0	0	1	1
5.アルミナカラムクロマトグラフィー	11	0	0	0	0	0
6.フロリジルカラムクロマトグラフィー	9	0	0	0	1	1
7.ゲルろ過クロマトグラフィー	1	0	0	0	0	0
8.その他	4	0	0	0	0	0

(注) クリーンアップ操作は表中の操作単独もしくは複数の操作の組み合わせによって行われる。硫黄除去処理は、多層シリカゲルクロマトグラフィーで硝酸銀含有シリカゲルを使用した場合を含む

10

- ・クリーンアップ操作については、78.5%が硫酸処理、61.2%がシリカゲルクロマトグラフィーによる処理を行ったという回答でした。
- ・多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー、硫黄除去処理がそれらに次いで多く、他にフロリジル、アルミナ等を組み合わせてクリーンアップが行われていました。

1.10 クリーンアップ操作別棄却数-2

(令和元年度調査結果から再解析)



[開始](#)

分析方法(クリーンアップ操作)	回答数	ND	Grubbs		平均値の 0.113倍以 下	合計
			小	大		
1.硫酸処理+シリカゲル	59	0	0	3	5	8
2.硫酸処理+多層シリカゲル +硫黄除去	13	0	0	0	1	1
3.シリカゲル	7	0	0	0	1	1
4.多層シリカゲル +硫黄除去	7	0	0	0	0	0
5.多層シリカゲル +硫黄除去 +アルミナ	6	0	0	0	0	0
6.硫酸処理+フロリジル	5	0	0	0	1	1
7.硫酸処理	3	0	0	1	0	1

注) 硫黄除去処理は、多層シリカゲルクロマトグラフィーで硝酸銀含有シリカゲルを使用した場合を含む

クリーンアップ操作の組み合わせで、回答数が3以上のものを表に記載した。



- ・クリーンアップ操作の組み合わせは、硫酸処理とシリカゲルの組み合わせが最も多く、硫酸処理と多層シリカゲルと硫黄除去処理の組み合わせがそれに次ぎました
- ・多層シリカゲルとアルミナの組み合わせは、「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル」の加熱多層シリカゲルカラム-アルミナカラム-キャピラリーガスクロマトグラフ電子捕獲型検出器法に記載されているクリーンアップ操作で、複数機関が採用していました。

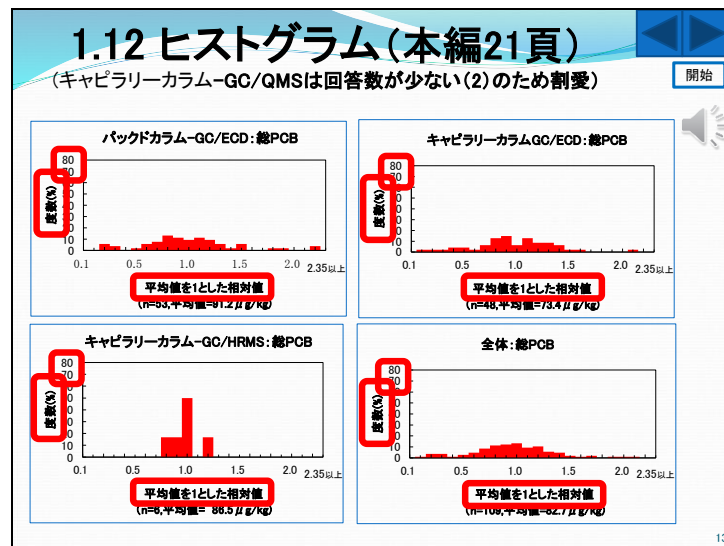
1.11 測定操作別棄却数 (本編26頁)

開始

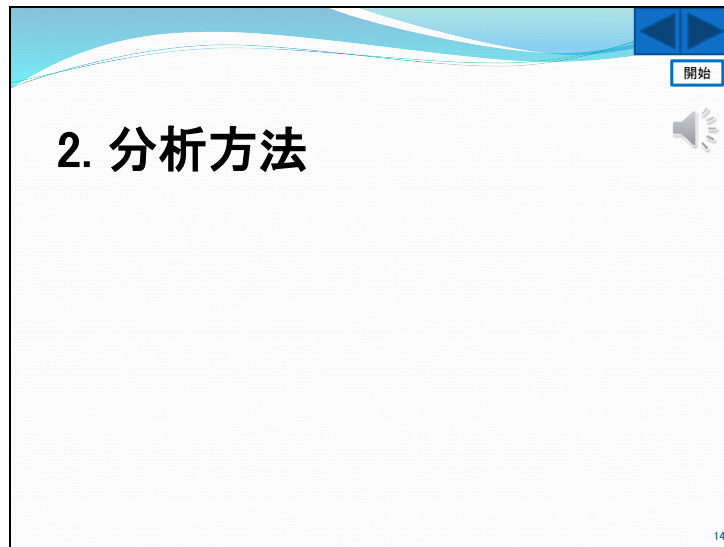
分析方法(測定操作)	回答 数	棄却された回答数				
		ND 等	Grubbs		平均値の 0.113倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. パックドカラム－ GC/ECD	64	0	0	4	7	11
2. キャピラリーカラム－ GC/ECD	49	0	0	0	1	1
3. キャピラリーカラム－ GC/QMS	2	0	0	0	0	0
4. キャピラリーカラム－ GC/HRMS	6	0	0	0	0	0
合計	121	0	0	4	8	12

12

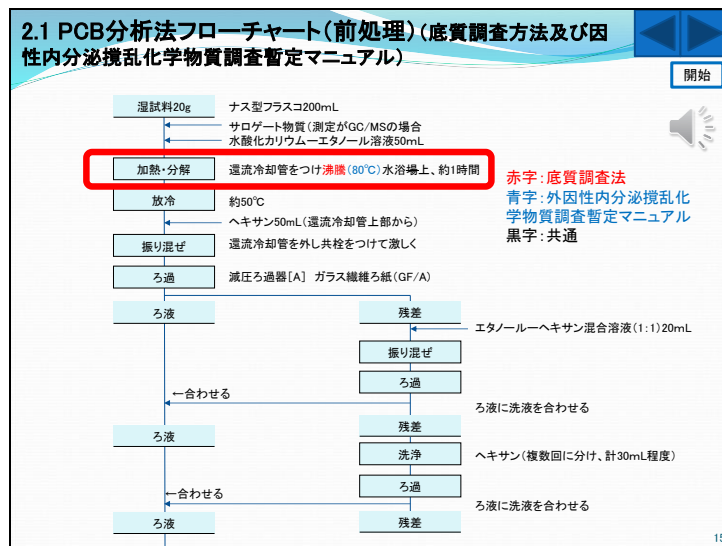
・測定操作については、パックドカラム－GC/ECD法が52.9%、キャピラリーカラム－GC/ECD法が40.5%であり、これら2方法で90%以上となっていました。キャピラリーカラム－GC/QMS法は1.7%、キャピラリーカラム－GC/HRMS法は5.0%と若干でした。



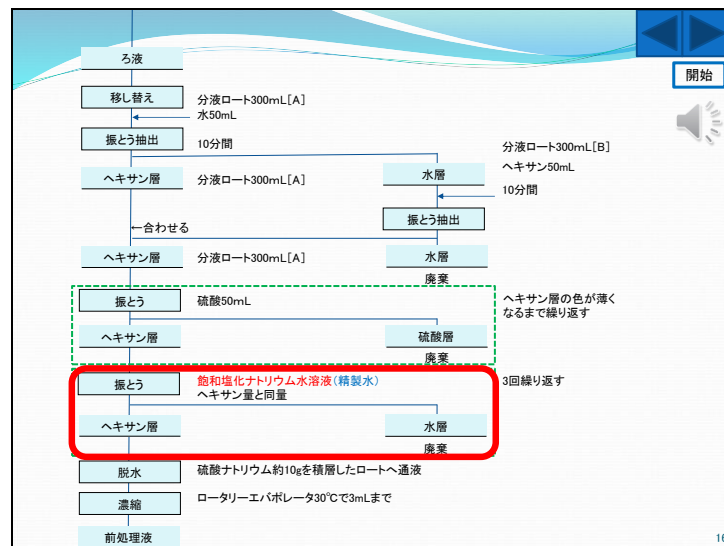
- ・横軸は、分析結果の外れ値等棄却後の平均値を「1」とした場合の相対値を示しています。
- ・縦軸は、各級の度数の全回答数(外れ値等を含めた回答数)に対する割合(いわゆる相対度数)を示します。いずれのヒストグラムとも、縦軸で示す相対度数の最大値は80%とします。
- ・ヒストグラムは、キャピラリーカラム-GC/HRMS法を除いてばらつきが大きく、ブロードな形状となっていました。



続いて、分析方法について説明します。



- ・底質調査法と、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに規定されているアルカリ分解法に、基本的に違いはありません。
- ・細かいところでは、加熱分解時のウォーターバス温度と、硫酸処理後の水洗に使用する溶液の種類が異なります。
- ・底質試料中の夾雑物質のアルカリけん化分解は、より高温で実施することで効率があがりますが、水浴温度を100℃(沸騰)に設定しても、エタノールの沸点が78℃なので、フラスコ内のアルカリアルコール溶液の温度は、80℃以上にはなっていないと考えられます。
- ・したがって、この設定温度の違いが、夾雑物の分解効率に大きな差をもたらすとは考えられません。
- ・ここでの反応効率は、ウォーターバス内の温度むらの存在や、底質試料とアルカリアルコール溶液との接触機会の多少が関係するので、フラスコ内のアルカリアルコール溶液の沸騰の様子がフラスコ間で同じになるように、水浴するフラスコの位置を工夫したり、フラスコを時々手で振り、反応効率を一定にすることも重要になります



- ・硫酸処理した抽出液を、塩化ナトリウム水溶液または精製水で振とうし、水層を廃棄する操作は、水洗に当たります。
- ・塩化ナトリウム飽和水溶液の調製には、手間がかかる上に、水洗操作中に塩化ナトリウム、分液ロート等のガラス器具の表面に析出し、抽出液が漏出する危険性もあります。
- ・塩化ナトリウム水溶液を使用する利点は、PCBの水層への溶解、ロス防止と、エマルジョン発生の抑制です。
- ・底質試料が有機物により極端に汚染されていなければ、これらの問題は発生しがたく、精製水を使った水洗でも問題ないといえます。

2.2底質中PCBの分析方法(推奨分析方法)(本編74頁に追記)

開始

		前処理		測定方法	
分析方法	抽出操作	クリーンアップ操作		測定機器	定量方法
底質調査方法		硫酸処理		バックドカラム - GC-ECD	係数法
	アルカリ分解	シリカゲルカラムクロマトグラフHPLC操作*		キャピラリーカラム-GC-ECD	
外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	ヘキサン抽出	硫酸除去処理**		キャピラリーカラム-GC-QMS	係数法・同位体希釈法
				キャピラリーカラム-GC-HRMS	同位体希釈法
絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル	規定されていないので、アルカリ分解・ヘキサン抽出等を適用する	高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画		キャピラリーカラム-GC-ECD	係数法
		加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラム/硫酸処理/ジビニルベンゼン-メタクリレートポリマーカラム分画			
		ゲルパーミエーションクロマトグラフ/多層シリカゲルカラム		キャピラリーカラム-GC-HRMS	同位体希釈法
		溶媒希釈		キャピラリーカラム-GC-MS/MS	係数法・同位体希釈法
		加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラム		キャピラリーカラム-GC-QMS	希釈法
ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル	ソックスレー抽出	加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラム/ガスクロマトグラフ		キャピラリーカラム-GC-NCI-MS	係数法
		スルホキシドカートリッジ		キャピラリーカラム-GC-HRMS	同位体希釈法
		ダイオキシン類を対象としたクリーンアップのため適用せず			

* 汚染の著しい底質では、目標検出限界を達成できない場合に、シリカゲルカラムクリーンアップ後、順相HPLC分画する。

** アルカリ分解で底質試料中の硫酸は除去されるが、除去が不十分な場合は、溶出液に還元銅5～10gを加えて、1分間激しくかき混ぜて硫酸を除去後、濃縮する。

17

- ・底質中PCBの推奨分析方法を表に示します。
- ・今回は、絶縁油中のPCBや底質中のダイオキシン類を対象とした分析法も推奨分析方法に含めました。
- ・絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアルについては、次ページで注意点を説明します。

2.3「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル」適用時の注意点(参考資料)

- 「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル」は目標定量下限値を0.15mg/kgに設定している。
- 共通試料3に適用するには、定量下限値を下げる必要がある。
- 定量下限値を小さくする方法には、供試試料量を増やす、最終検液の濃縮率を大きくする、等の方法があるが、これらの方法を採用した場合、クリーナップ処理が機能しなくなる(例えば、マトリックスの量がカラムクロマトグラフの容量をオーバーする)ケースが想定される。修正した分析法を適用する場合は、回収率、クリーナップ効果を事前に確認する必要がある。
- 配布試料のような海底質は、ECD法で妨害になる硫黄成分を含んでいることが多いので、アルカリ分解、還元銅処理等の硫黄除去等、クリーナップ効果のある操作を加える必要がある。



18

- ・絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定マニュアルを適用する場合は、定量下限値を確保するために、試料量を増やす等の修正が必要になります。
- ・こうした修正は、夾雑成分によるPCBピーク同定・定量妨害を伴う可能性があるの
で、修正法を適用して得られた試料検液を十分にクリーナップができているかを確認
する必要があります。

2.4測定方法と定量対象PCB成分 (参考資料)

開閉

標準	GCカラム		検出器	定量方法	対象同族体
PCB混合標準液 KC-300,400,500,600を重量比1: 1:1:1で混合したもの(KC-mix) をヘキサンに溶かし、0.01~ 1mg/Lの濃度となるように調製 したもの	バックドカラム	OV-1	ECD	係数法	二塩化〜八塩化 ビフェニル ⁽¹⁾
		OV-17			
	キャピラリー カラム	5%フェニルメチ ルシリコン HT-8PCB ⁽²⁾	MS MS-MS		
	BP-WD(塩化〜九塩化ビフェニ ル異性体各2種+十塩化ビフェ ニルの計19種同族体)	キャピラリー カラム	5%フェニルメチ ルシリコン HT-8PCB ⁽³⁾	感度係数法(RF) ⁽⁴⁾ 同位体希釈法 ⁽⁵⁾	塩化〜十塩化ビ フェニル
BP-MS(塩化〜十塩化ビフェニ ル異性体それぞれ 2,4,6,8,12,12,10,5,2,1種の計62 種同族体)					

(1) 引用するKC-mixのCB0%表(ピーク番号とCB0%値を記載)によって規定される

(2) KC-mixに含まれる異性体・同族体名(IUPAC番号)が報告されているので、PCBピークを構成する異性体・同族体名(IUPAC番号)が既知のカラムを使用可能

(3) BP-WD中の置換塩素原子数が同じ異性体がクロマトグラフィーの先頭と末尾に溶出するカラム液相であれば、種類を問わない

(4) RFが異性体間で異なるため、標準にBP-WDを使用するほうが定量の精度が向上する

(5) 推奨分析法のマニュアルにおいて同位体希釈法が規定されているが、サロゲート(クリーンアップスバイク内部標準物質)を使用しなくても定量が可能

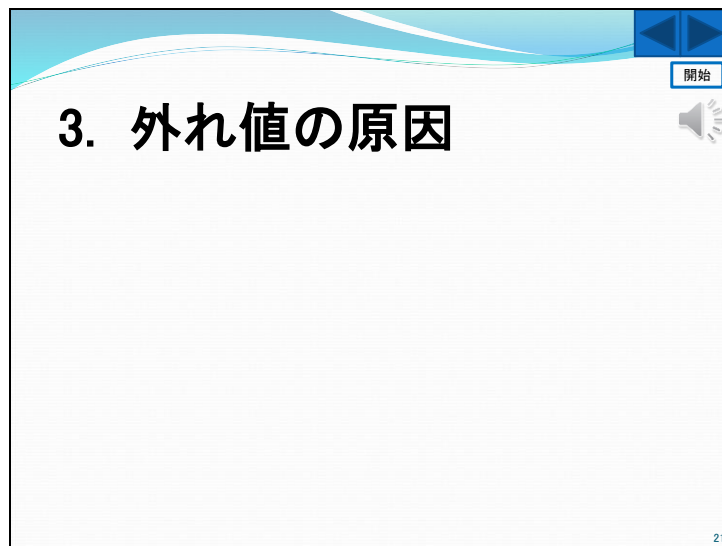
* 209種個別異性体・同族体を標準として使用する場合は、任意の条件で定量が可能

- ・標準液にKC-Mixを使用して濃度計算する方法では、KC-Mix中の存在割合、CB0%が小さくて報告されていない成分は定量対象外になります。
- ・これらのPCB成分は、環境放出量・残留量が微量であり、そのために底質等の環境試料で定量対象としなくても、同族体濃度及び総濃度の解析に問題が生じるとは考えられません
- ・KC-Mixを標準液として使用することのメリットの一つは、CB0%が明らかな成分について精確に定量可能であること、もう一つは、異性体・同族体パターンに基づいてPCBピークを同定することが可能になるので、夾雑成分をPCBピークとして誤同定する機会を少なくすることができることです
- ・デメリットもあって、標準として用いるカネクロール製品が各ロットによって異性体・同族体の濃度がわずかに変動するので、厳密にいうと定量値が不正確になること、PCB製品以外の環境放出源由来のPCB成分(よく知られている成分としては、3,3'-二塩化ビフェニル(IUPAC番号11)があります)を定量するのに工夫が必要なことです。
- ・標準液にBP-WD又はBP-MSを使用して濃度計算する方法では、数種類のPCB異性体の質量分析で得られる濃度当たりの応答値の平均値(レスポンスファクター)が他の異性体と同じであることを前提としていますが、次のスライドに示すように、定量結果の確度には問題があると考えられます。

同族体	計算に用いたピーク数	M+イオンの平均ピーク面積*/異性体	ピーク面積/異性体の最大値/最小値	平均ピーク面積/異性体の変動係数(%)
塩化ビフェニル	3	77387	1.1	7.3
二塩化ビフェニル	8	75272	1.3	7.8
三塩化ビフェニル	15	75442	1.5	12.7
四塩化ビフェニル	29	51273	1.7	13.6
五塩化ビフェニル	23	33520	1.9	13.8
六塩化ビフェニル	34	35028	2.0	20.4
七塩化ビフェニル	20	33153	2.1	22.4
八塩化ビフェニル	8	29201	1.7	20.3
九塩化ビフェニル	3	21000	1.4	18.7
十塩化ビフェニル	1			

+1及び+2高塩素化同族体と保持時間が近い(1塩素脱離または2塩素脱離イオンと分離しなかった)ピークは計算から除外した。レスポンスが異性体によって異なることは、それらのマススペクトルパターンが異なることから推測することができる。定量用標準品として用いた場合の定量結果の精確度:リテンションウィンドウ異性体の平均RF>PCB製品中のメジャー異性体ごとの平均RF>KC製品のCB0%(製品間で違いがない場合)※RFは、感度係数法で、 As (対象物質の測定イオンのピークの面積)/ Ais (サロゲート物質の測定イオンのピーク面積)× Cis (検量線標準液中のサロゲート物質量(ng))/ Cs (検量線標準液中の対象物質量(ng))で表される値である。

- ・この表には、それぞれ同濃度の209種PCB異性体・同族体を含む標準液をGC/MS (SIM)測定して得られた同族体毎のピークの中で対象の同族体より置換塩素数が1個又は2個多い同族体と保持時間がオーバーラップしないピークについて、該当するピーク数、その中の最大/最小の面積比、および面積の変動係数を示しています
- ・異性体間の感度の変動は、一定程度認められました。
- ・これは質量分析計の電子イオン化の過程に起きる脱塩素のされ易さが、PCB分子のビフェニルに塩素原子が置換する位置によって異なるため、分子イオンで測定した各異性体の面積が変化することが原因です。
- ・したがって、限られた数の異性体を同族体の代表としてそれらのレスポンスファクターの平均値を用いて算出した同族体濃度が精確さを欠くことになります。



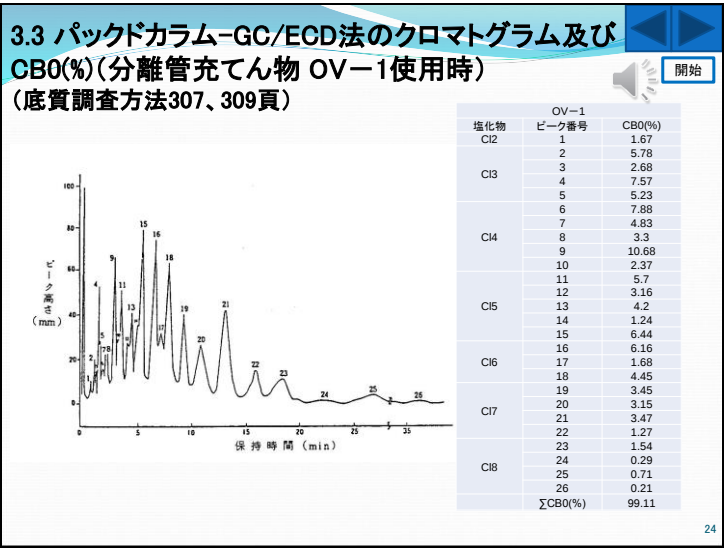
続いて、外れ値の原因について説明します。

3.1外れ値の原因-1(本編76~77頁)				開始
機関	分析結果	分析方法 ・抽出・クリーンアップ	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	平均値の0.113倍以下	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	濃度の算出(計算間違い)について、濃度計算時のメスアプ量の間違い。 結果の報告(記載間違い)について、濃度換算の間違い。	・単位間違い、最終濃度計算式の誤り、KO-mix標準液濃度の誤り
B	平均値の0.113倍以下	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、フッ化カルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	単位間違い(mg/kgの値で報告) 標準液の溶媒が揮発し、濃度が高くなっていた可能性がある 水分が8%と多めだった。	・単位間違い、クリーンアップ不足 ・ピークが検出されなかったPOB成分のピーク高さに一掃500を代入している。そのために、濃度は若干(1.4%)過大評価になっている。
C	平均値の0.113倍以下	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・キャピラリーカラム-GC/ECD	通常、分析結果をmg/kgで報告しているため、 $\mu\text{g/kg}$ ではなく通常の単位(mg/kg)で報告してしまった。	・単位間違い、最終濃度計算式の誤り、KO-mix標準液濃度の誤り
D	平均値の0.113倍以下	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	報告値の単位は「 $\mu\text{g/kg}$ 」での報告となっていたが、分析者は標準値との比較で通常使用している「mg/kg」と思い込んでしまったため、1/1000倍の値で算出してし	・単位間違い。
E	Grubbs大	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	汚染、標準液濃度の差異、チャート間の読み間違い。 再分析実施予定	・最終濃度計算式の誤り、KO-mix標準液濃度の誤りが考えられる。
F	Grubbs大	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理 ・パックドカラム-GC/ECD	サンプル採取量を少なく取りすぎた	・試料量が少ないとクロマトグラムの感度が小さいため、定量値が不正確になる可能性がある。

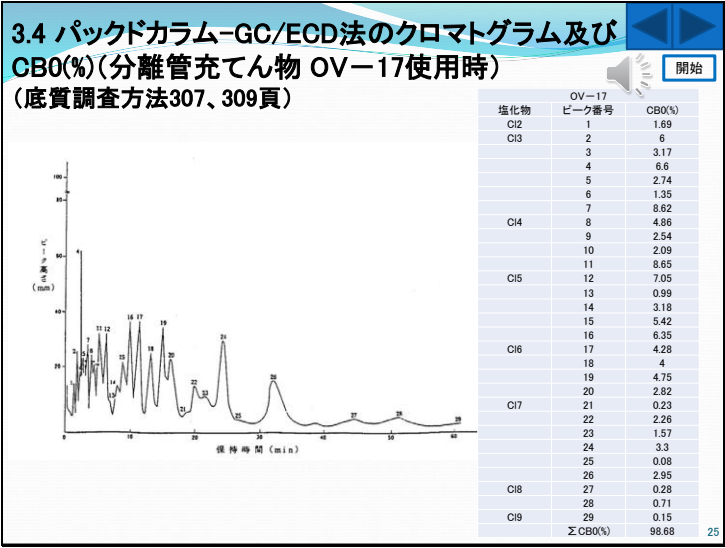
- ・外れ値の原因について一覧表にしました。
- ・極端に小さい値(平均値の0.113倍以下)の8回答全てが、単位の誤り(mg/kg)で報告したとアンケートで回答しました。
- ・Grubbsの方法による外れ値4回答(いずれも大きい値)は、いずれもパックドカラム-GC/ECDを採用し、クリーンアップ不足、標準液濃度の間違い、濃度計算式の誤り、試料量不足が原因として考えられました。

3.2外れ値の原因-2(本編77～79頁)				
機関	分析結果	分析方法 抽出・クリーンアップ	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
Q	Grubbs大	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	クリーンアップ(硫酸処理)の不足 抽出器がECDのため、残存した共存物質がECDにて検出された	・クリーンアップ不足
H	平均値の0.113倍以下	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	濃度はmg/kgで算出していたため、指定された濃度表示の1000倍の数値を結果報告として算出した。	・単位間違い。 ・PCBのECD感度(単位注入重量で当たりのピーク高さ)は、ピーク毎に、また昇温条件等のGC条件によって変化するもので、ピーク毎に濃度を求め、次にそれらを合算して総濃度を算出する必要があった。
I	平均値の0.113倍以下	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	単位をmg/kgで報告した。	・単位間違い。
J	Grubbs大	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	原因不明	・KO-mix標準試料のピーク#2以降の測定を間違えていた。 ・GC-ECDのコンディショニング及び試料のクレンジングができていなかった。
K	平均値の0.113倍以下	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、多層シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	単位の間違い(mg/kgの数値で報告)	・単位間違い。 ・再測定したピークの濃度は当該機関が報告した濃度から約25%少なくなった。
L	平均値の0.113倍以下	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	通常報告の単位をmg/kgで行っていたためμg/kgであることに気が付かなかった。	・単位間違い。

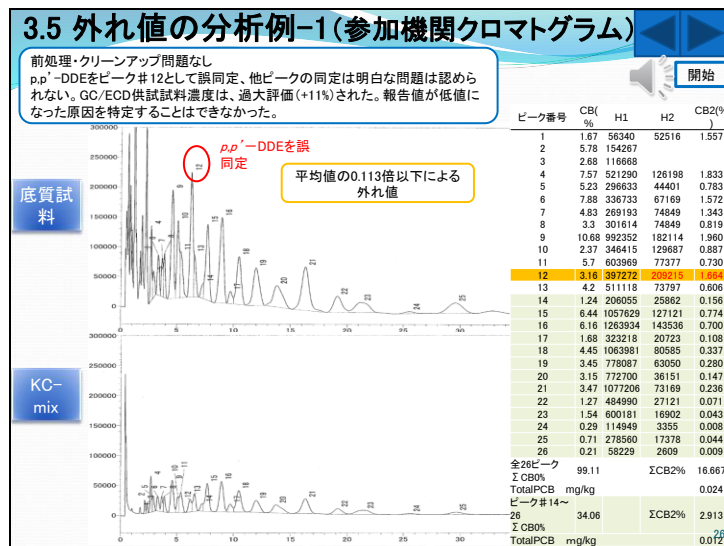
- ・前スライドの一覧表の続きとなります。
- ・極端に小さい値(平均値の0.113倍以下)の8回答全てが、単位の誤り(mg/kg)で報告したとアンケートで回答しました。
- ・Grubbsの方法による外れ値4回答(いずれも大きい値)は、いずれもパックドカラム-GC/ECDを採用し、クリーンアップ不足、標準液濃度の間違い、濃度計算式の誤り、試料量不足が原因として考えられました。



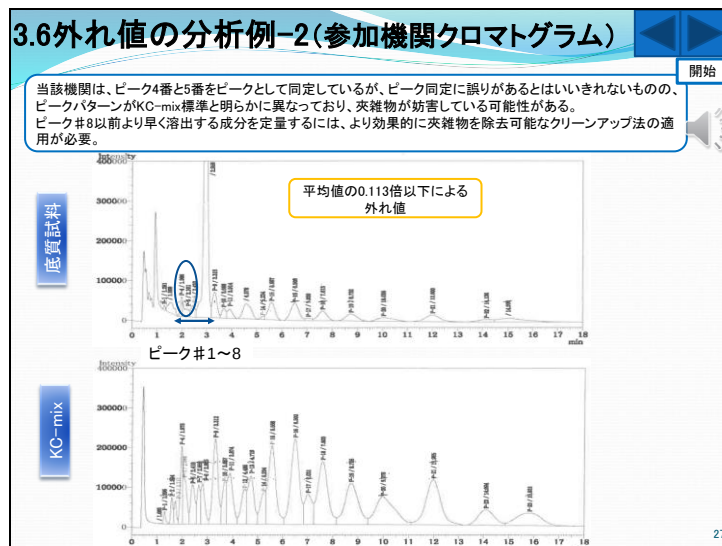
- ・外れ値を報告した機関が提出したクロマトグラムは、パックドカラム-GC/ECD法のクロマトグラムが中心だったため、参考として、底質調査方法に記載されているクロマトグラムとCB0%の表を記載します。
- ・このスライドでは分離管充てん物 にOV-1を使用した時のものを記載します。



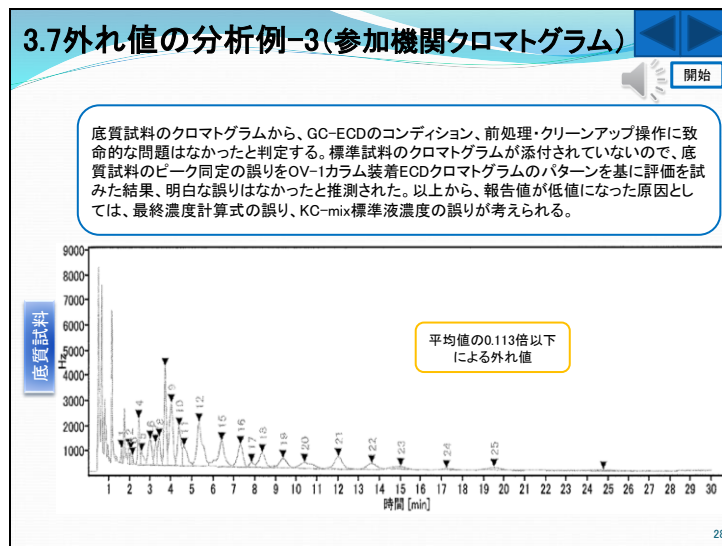
- ・同じく、底質調査方法に記載されているクロマトグラムとCB0%の表を記載します。
- ・このスライドでは分離管充てん物 にOV-17を使用した時のものを記載します。



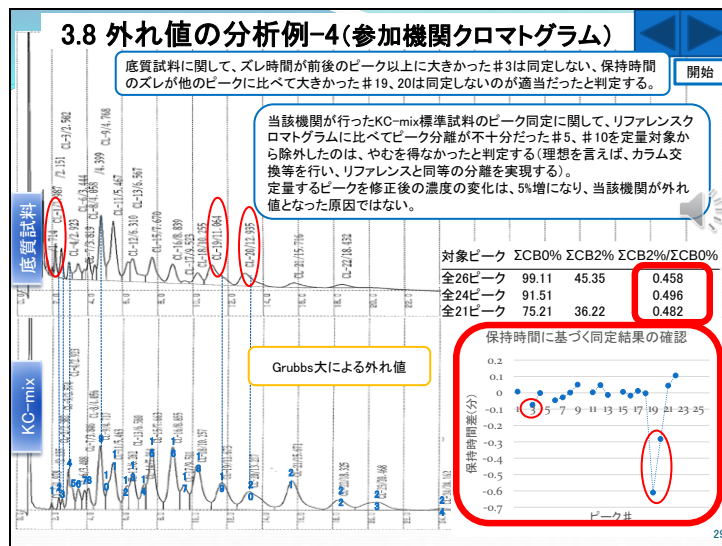
- ・ここからは、外れ値を報告した機関から提出してもらったクロマトグラムを使って、PCBピーク同定のポイントや、クリーンアップ不足の判定のヒントを確認していきます。
- ・クロマトグラムのベースラインの安定性、ピーク形状、妨害ピークの多さからみて、当該機関が行った前処理・クリーンアップに、問題はなかったと判定しました。
- ・問題点としては、p,p'-DDEをピーク番号12のPCBとして誤同定していたことです。当該機関は、このことにより、総PCB濃度を1割程度過大評価することになっていました。
- ・当然、このことは、当該機関の報告値が低い値の外れ値となった原因ではありません。



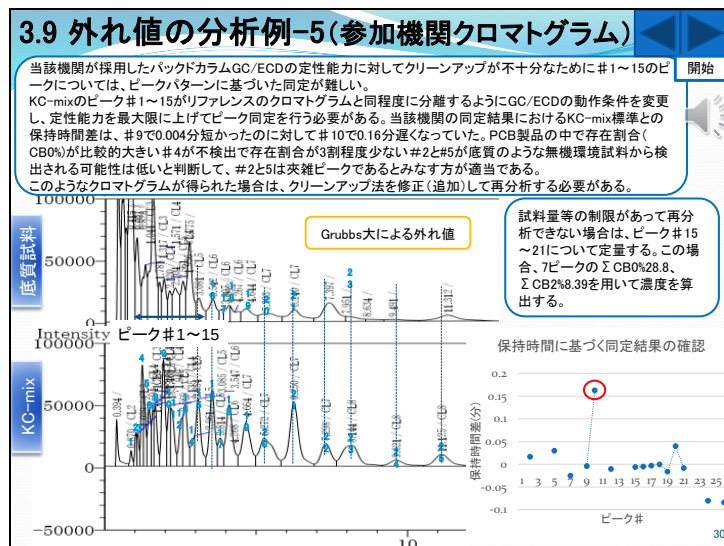
- ・当該機関は、ピーク4番と5番をピークとして同定していますが、ピーク同定に誤りがあるとはいきれないものの、ピークパターンがKC-mix標準と明らかに異なっており、夾雑物が妨害している可能性があります。
- ・ピーク8番以前より早く溶出する成分を定量するには、より効果的に夾雑物を除去可能なクリーンアップ法の適用が必要と考えられます。



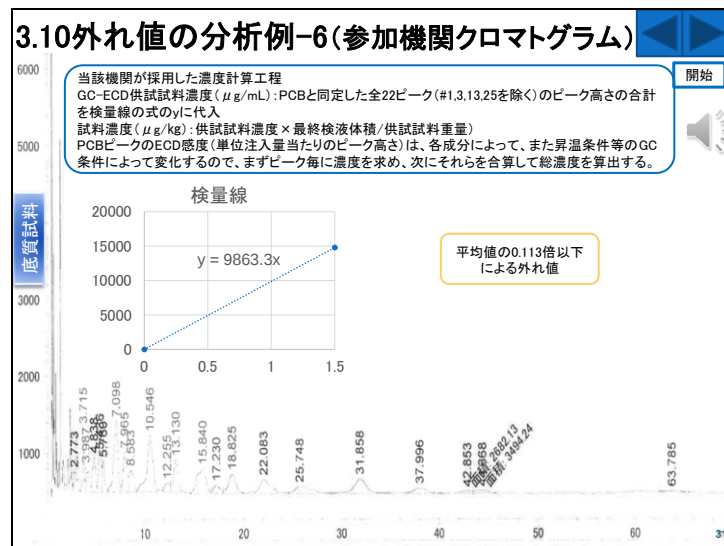
- ・当該機関では、底質試料のクロマトグラムからは、前処理・クリーンアップに問題はないと判定しました。
- ・報告値が低い値となった原因は、濃度計算式の誤り、標準液濃度の誤りが考えられます。



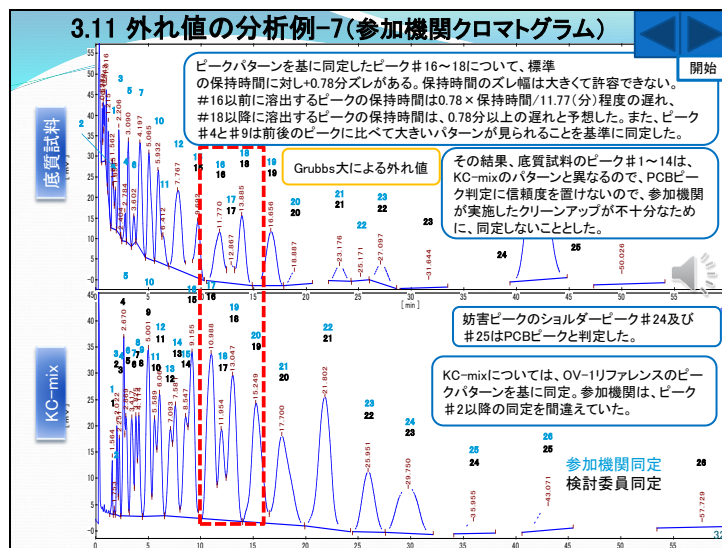
- ・当該機関が同定したKC-mix標準液と底質試料の各PCBピークの保持時間の差を折れ線グラフで示しています。保持時間差の±が他のピークのそれと異なる、保持時間差が他のピークより2倍以上大きいピークは、誤同定の危険性が高いので、同定の見直しが必要です。このような図の作成は、同定確度の確保に有効です。
- ・底質試料に関して、ズレ時間が前後のピーク以上に大きかった3番は同定しない、保持時間のズレが他のピークに比べて大きかった19番、20番は同定しないのが適当だったと判定します
- ・当該機関が行ったKC-mix標準試料のピーク同定に関して、リファレンスクロマトグラムに比べてピーク分離が不十分だった5番、10番を定量対象から除外したのは、やむを得なかったと判定します(理想を言えば、カラム交換等を行い、リファレンスと同等の分離の実現を目指してほしいところです)。
- ・定量するピークを修正して試算した濃度は、5%増に相当することから、このことが当該機関が外れ値となった原因ではないと考えます。



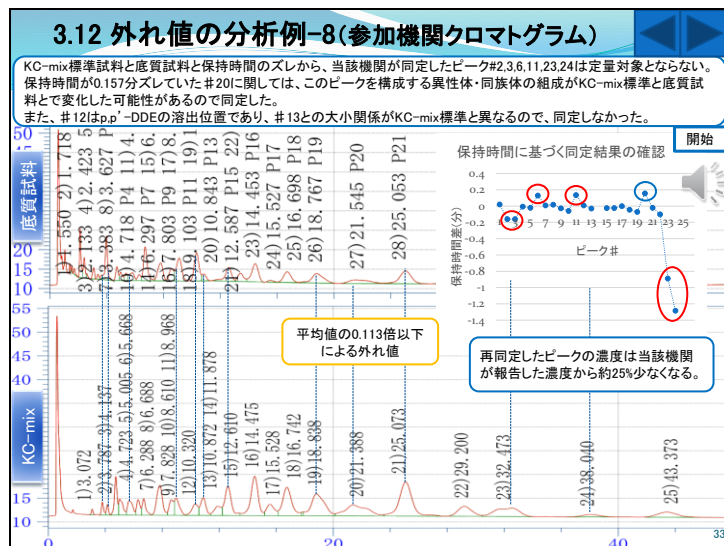
- ・当該機関が採用したパックドカラムGC/ECDの定性能力に対してクリーンアップが不十分なために1番~15番のピークについては、ピークパターンに基づいた同定が困難です。
- ・KC-mixのピーク1番~15番がリファレンスのクロマトグラムと同程度に分離するようにGC/ECDの動作条件を変更し、定性能力を最大限に上げてピーク同定を行う必要があります。
- ・当該機関の同定結果におけるKC-mix標準との保持時間差は、9番で0.004分短かったのに対して10番で0.16分遅くなっていました。
- ・PCB製品の中で存在割合(CB0%)が比較的大きい4番が不検出で存在割合が3割程度少ない2番と5番が底質のような無機環境試料から検出される可能性は低いと判断して、2番と5番は夾雑ピークであるとみなす方が適当です。
- ・このようなクロマトグラムが得られた場合は、クリーンアップ法を修正(追加)して再分析する必要があります。
- ・試料量等の制限があって再分析できない場合は、ピーク15番~21番について定量します。この場合、7ピークの Σ CB0%28.8、 Σ CB2%8.39を用いて濃度を算出します。



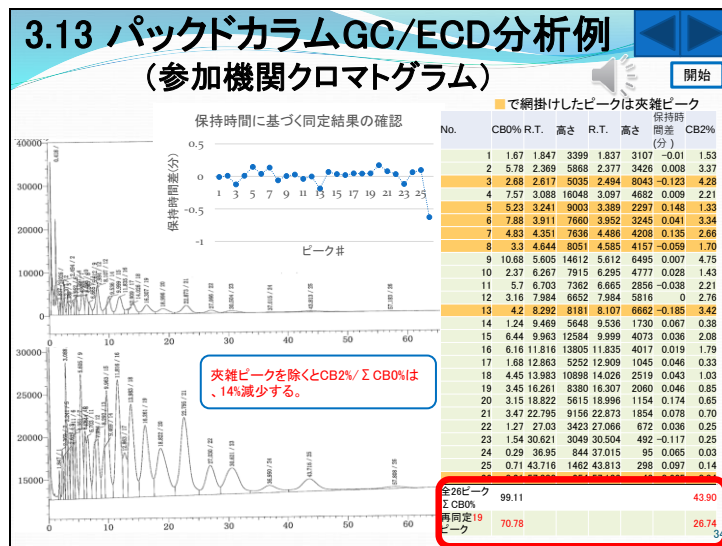
- ・総PCB濃度計算のコンセプトを誤解していた機関がありましたので、ここで確認しておきたいと思います。
- ・当該機関は、PCBと同定した全22ピーク(1番,3番,13番,25番を除く)のピーク高さの合計を検量線の式のyに代入して、定量していました。
- ・検量線作成でも、ピーク高さの合計値を使ったと推測しますが、各ピークのECD感度(単位注入量当たりのピーク高さ)は各成分によって変化するので、ピーク高さの合計値は、濃度を直接反映しません。
- ・したがって、ピーク毎に濃度を求め、次にそれらを合算して総濃度を算出する必要があります。



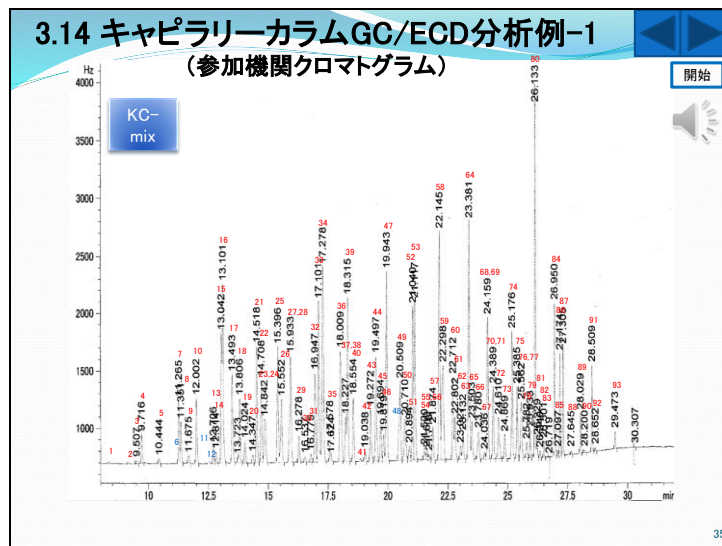
- ・当該機関が同定したピーク番号を青色で、検討委員が同定したピーク番号を黒色で示します。
- ・検討委員の同定のポイントは以下の通りです。
- ・ピーク16番～18番は、標準の保持時間と+0.78分ズレがあり、この保持時間のズレ幅は問題なしとはいえませんが、KC-mix標準のECDクロマトグラムで特徴的なピークパターンが同じなので、これら3ピークの保持時間のズレを許容幅の基準としました。
 - ①具体的には、16番以前に溶出するピークの保持時間の許容幅は、 $0.78 \times \text{保持時間} / 11.77(\text{分})$ 程度と見積もりました。
 - ②18番以降に溶出するピークの保持時間の遅れは、0.78分以上になるとしました。
 - ③ピーク4番と9番は前後のピークに比べてピーク高さが高いことを同定の必要条件としました。
- ・同定結果は、底質試料のピーク1番～14番は、条件③が認められないのでPCBピークとして同定できないと判定しました。
- ・妨害ピークのショルダーピーク#24及び#25はPCBピークと判定しました。
- ・KC-mix標準液については、OV-1リファレンスのピークパターンを基に同定しました。当該機関は、妨害ピークをPCBピーク#2として同定していました。
- ・KC-mix標準液のピーク番号は、CB0%に紐づけられているので、同定を間違えると定量値が意味のないものになってしまいます。
- ・標準試料をGC/ECDで分析して得られたクロマトグラムであっても、夾雑ピークが存在する可能性があることに留意して、ピークパターンに基づいて同定するよう心掛けてください。



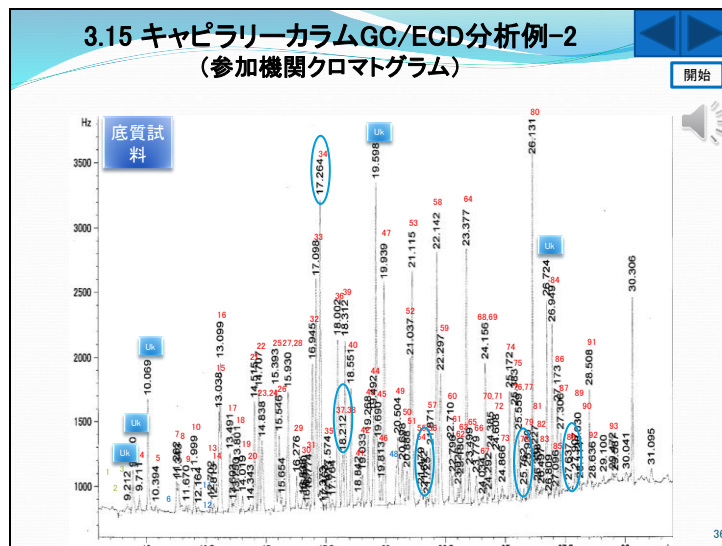
- ・ここに示したケースでは、基準とする底質試料とKC-mix標準との保持時間のズレ幅が、ほぼゼロでした。
- ・図「保持時間に基づく同定結果の確認」に示すように、ピーク2,3,6,11,23,24番はそれぞれプラス又はマイナスに0.2分程度ずれているので、PCBピークではないと判定できます。
- ・保持時間が0.157分ズレていた20番に関しては、このピークを構成する異性体・同族体の組成がKC-mix標準と底質試料とで変化した可能性があるため同定しました。
- ・ピーク12番は、保持時間のズレに問題がありませんでしたが、このピークとオーバーラップするようにp,p'-DDEが溶出することが経験的に分かっていることに加えて、13番とのピーク高さの大小関係が標準液と異なるため、PCBピークではないと判定できます。
- ・検討委員が行った同定結果に基づいて濃度計算を行った総PCB濃度は、約25%小さくなりました。



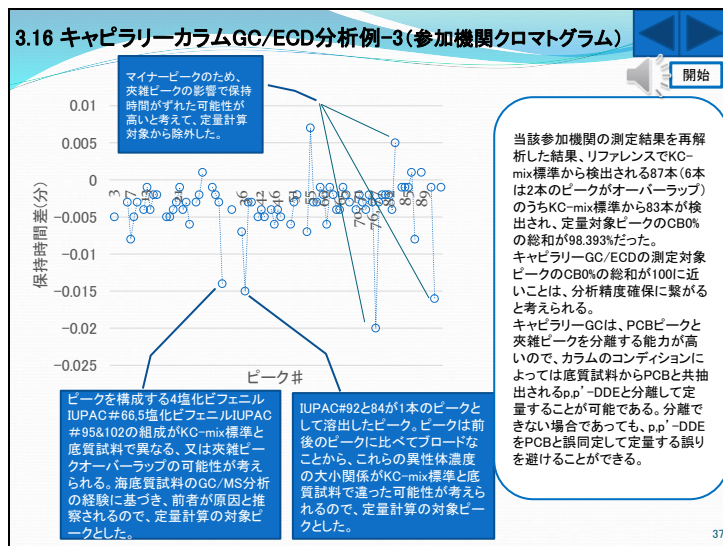
- ・当該機関は、クロマトグラムと共に底質試料及びKC-mix標準で同定した全PCBピークのピーク高さを報告していましたので、これまでに示したピーク同定理由に基づいて検討委員が再同定することで、どの程度定量結果が変化したかをこのスライドを使って説明します。
- ・検討委員が再同定して妨害ピークと判定したピークは、色を変えて示した7本でした。
- ・これらのピークを除いて定量する場合にΣCB0%の計算から7本のCB0%を除いた値でΣCB2を割り込んで算出した定量結果は14%の減少になります。妨害ピークと重なった成分のΣCB0%を除かずに定量すると、結果は約40%の減少になります。
- ・PCB汚染源中のPCB成分組成と環境放出後の無機環境移動の過程で、妨害ピークと重なった成分が選択的に消失した可能性はほとんどないといつてよいと思います。
- ・したがって、試料には、妨害ピークと重なったPCB成分も残留していたと予想されるので、妨害ピークと重なった成分を除いて算出したΣCB0%を用いて定量計算するほうが、適正と考えられます。
- ・分析者以外に分析結果を確認を依頼する場合に、このような表を作成して添付すれば、確認が円滑で確実になると予想されますので参考にしてください。



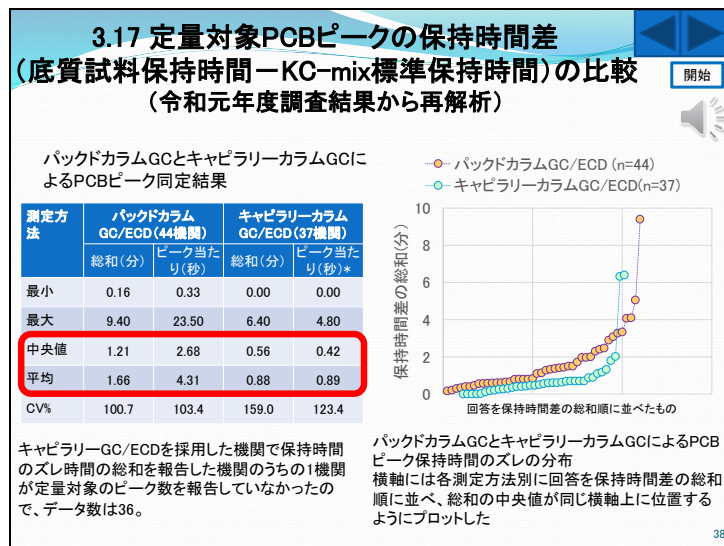
- ・キャピラリーカラム-GC/ECDの分析例として、標準液のクロマトグラムを示します。



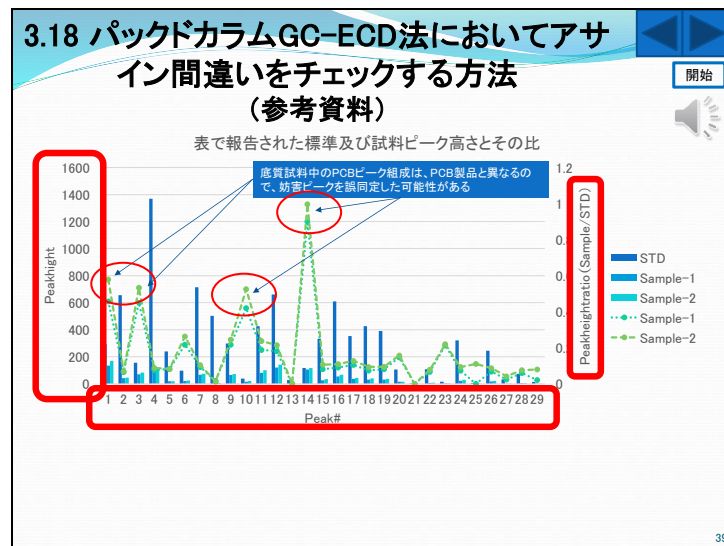
- ・前ページと同じ機関の、底質試料のクロマトグラムです
- ・青い丸で囲ったピークは、標準品のピークに対し、保持時間のズレがあるピークです。Ukとしたピークは、由来が不明のため同定しないピークです。



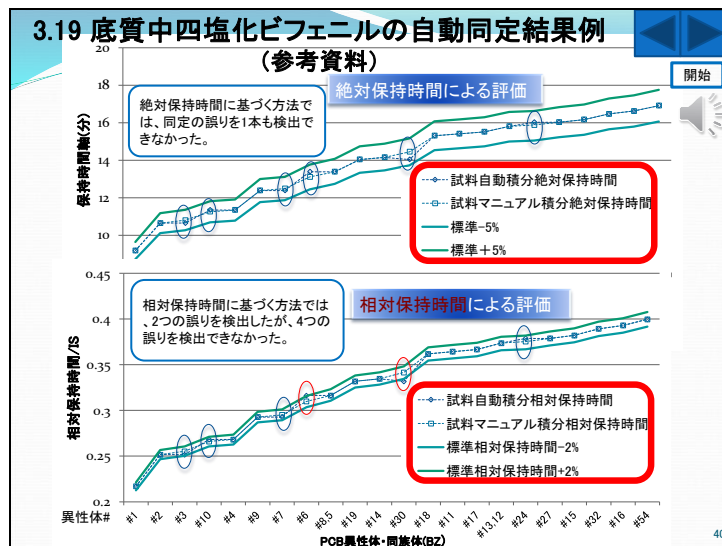
- ・前々ページから前ページの測定結果を再解析した結果、標準液から83本のピークが検出され、CB0%の総和が98%になりました。
- ・キャピラリーカラムを用いた測定では、CB0%の総和が100に近いため、パックドカラムよりも分析精度が高いと考えられます。
- ・キャピラリーカラムは、PCBピークと夾雑ピークを分離する能力が高いため、p,p'-DDEと分離もしくは分離できなくても、誤同定を避けることができます。



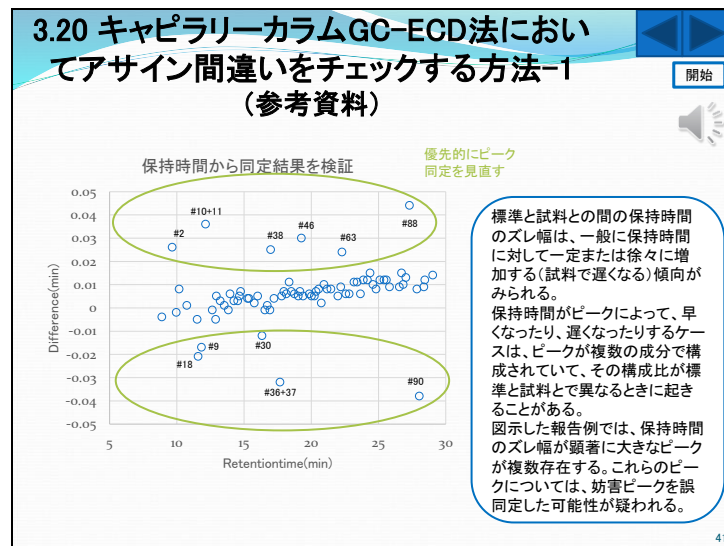
- ・キャピラリーカラムを用いた分析におけるピークあたりの保持時間の保持時間ズレ幅は、バックドカラムを用いた分析の約1/5でした。
- ・この結果は、キャピラリーカラムを用いた分析とバックドカラムを用いた分析において、誤同定したピークの数に反映していると考えられます。
- ・キャピラリーカラムを用いる分析が、比較的ピーク分離能力が高いことと関係していると考えられます。
- ・配布試料程度の濃度レベルの試料の分析で、バックドカラムからキャピラリーカラムに変更することは、精度管理上有効と予想されます。
- ・キャピラリーカラムを用いることで同定する必要があるピーク数が増えますが、同定のストレスが減るので、単純に作業時間が長くなるとはいえないと思います。



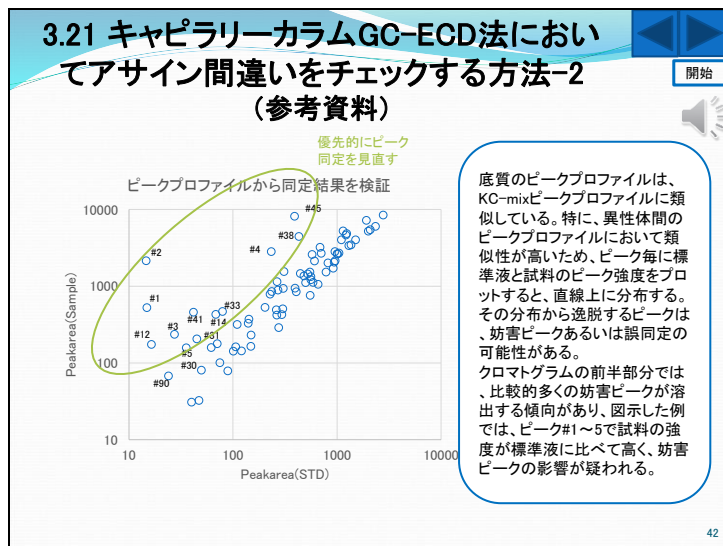
- ・これまでに、ピーク同定結果をチェックする方法については、誤同定があったと推測されたクロマトグラムを使って説明しましたが、再度整理して説明していきます。
- ・横軸に標準品と、底質試料から検出されたピーク番号、縦軸にピークの応答値をプロットし、標準品と底質試料の応答値の比を折れ線グラフで示しています。
- ・標準品と底質試料の組成が同じであれば、折れ線グラフはx軸に平行な線になります。
- ・赤丸で囲んだ大きくズレていたピークは、夾雑ピークを誤同定した可能性があります。
- ・このようなデータ処理を行うことで、視覚的に誤同定の可能性に気づくことができるので、参考にしてください。



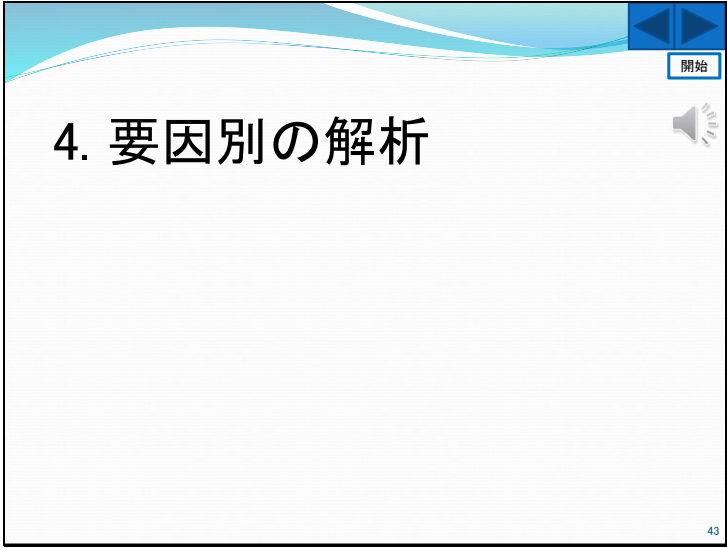
- ・この試料では、4塩化ビフェニルで22本ピークが検出され、自動同定ではこのうち6本で同定ミスをしました。
- ・GC/MS分析において、試料の絶対保持時間が標準の絶対保持時間の $\pm 5\%$ 以内にあることで判定する方法と、試料の相対保持時間が標準の相対保持時間の $\pm 2\%$ 以内にあることで判定する方法が一般的に採用されています。
- ・絶対保持時間に基づく方法では、同定の誤りを1本も検出できませんでした。
- ・相対保持時間に基づく方法では、2つの誤りを検出しましたが、4つの誤りを検出できませんでした。
- ・これらの判定基準は、この試料に関して、同定の誤りを検出する役割を果たしているとはいえません。クロマトグラムを目で見ても、標準品のピークプロファイルと比較しながら、同定することが重要です。



- ・標準液と試料との間の保持時間は一般に試料の方が遅くなり、保持時間に対して、一定または徐々に増加する傾向がみられます。
- ・保持時間がピークによって早くなったり遅くなったりするケースは、ピークが複数の成分で構成されていて、その構成比が標準と試料とで異なるときに起きることがあります。
- ・図示した例では、保持時間のズレ幅が顕著に大きなピークが複数存在します。
- ・これらのピークについては、妨害ピークを誤同定した可能性が疑われます。



- ・底質のピークプロファイルは、KC-Mixのピークプロファイルに類似しています。
- ・特に異性体間のピークプロファイルにおいて類似性が高いため、ピークごとに標準液と試料のピーク強度をプロットすると、直線上に分布します。
- ・その分布から逸脱するピークは、妨害ピークあるいは誤同定の可能性があります。
- ・クロマトグラムの前半部分では、比較的多くの妨害ピークが溶出する傾向があり、図示した例では、ピーク番号1～5で試料の強度が標準液に比べて高く、妨害ピークの影響が疑われます。



4. 要因別の解析

開始

43

This is a presentation slide with a blue header bar. The main content is the title '4. 要因別の解析' (4. Analysis by Factor). In the top right corner, there is a '開始' (Start) button and a speaker icon. The slide number '43' is in the bottom right corner.

次に、要因別の解析について説明します。

4.1 要因別の解析-1

○分析方法(測定操作)(本編26、86頁、資料編159頁)

分析方法(測定操作)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g/kg}$)	CV%
1. パックドカラム-GC/ECD	53	91.2	40.5	44.4
2. キャピラリーカラム-GC/ECD	48	73.4	32.6	44.4
3. キャピラリーカラム-GC/QMS	2	69.6	-	-
4. キャピラリーカラム-GC/HRMS	6	86.5	9.97	11.5

・平均値は、パックドカラム-GC/ECDが $91.2\mu\text{g/kg}$ 、キャピラリーカラム-GC/ECDが $73.4\mu\text{g/kg}$ であり、これら二方法の間で有意差を示した。
 ・室間精度CVは測定操作により大きく異なる結果であった。パックドカラム-GC/ECDが44.4%、キャピラリーカラム-GC/ECDが44.4%であり、これらの方法に比べ有意差を示したのが、キャピラリーカラム-GC/HRMSの室間精度であり、11.5%と小さく、測定値にバラツキが少ないことを示していた。
 ・パックドカラム-GC/ECDと、キャピラリーカラム-GC/ECDにおける大きい室間精度CVの一因として、妨害ピークの影響が懸念され、十分なクリーンアップと的確なピークアサインが望まれる。

- ・平均値は、パックドカラム-GC/ECDとキャピラリーカラム-GC/ECDの間で、有意差を示しました。
- ・室間精度は、測定操作により大きく異なりました。パックドカラム-GC/ECDとキャピラリーカラム-GC/ECDがともに44.4%で、これらの方法に対し、キャピラリーカラム-GC/HRMSが11.5%と小さく、測定値にバラツキが少ないことを示しました。
- ・パックドカラム-GC/ECDとキャピラリーカラム-GC/ECDにおける大きい室間精度の一因として、妨害ピークの影響が懸念され、十分なクリーンアップと的確なピークアサインが望まれます。

4.2 要因別の解析-2

○試料量(本編81頁、資料編177頁)

試料量(g)(全体)	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
			SD(μ g/kg)	CV%
1.2未満	5	93.6	8.51	9.09
2.2以上5未満	24	90.2	32.8	36.3
3.5以上10未満	48	83.4	40.5	48.5
4.10以上20未満	23	79.2	36.0	45.4
5.20以上	9	62.0	31.6	51.0

＜全体＞において試料量の増加に従って、室間精度CVがやや悪くなる傾向にあった。平均値については、やや小さくなる傾向にあった。試料量の増加に従って、ヘキサン転溶時に発生するエマルジョンの量が多くなり、抽出効率が低下する可能性があるが、平均値の偏り、室間精度CVのいずれも統計的に有意な差には至らなかった。

- ・試料量は、全体において試料量の増加に従って室間精度がやや悪くなり、平均値がやや小さくなる傾向にありました。
- ・試料量の増加に従って、ヘキサン転溶時に発生するエマルジョンの量が多くなり、抽出効率が低下する可能性があります、平均値の偏り、室間精度のいずれも統計的に有意な差には至りませんでした。

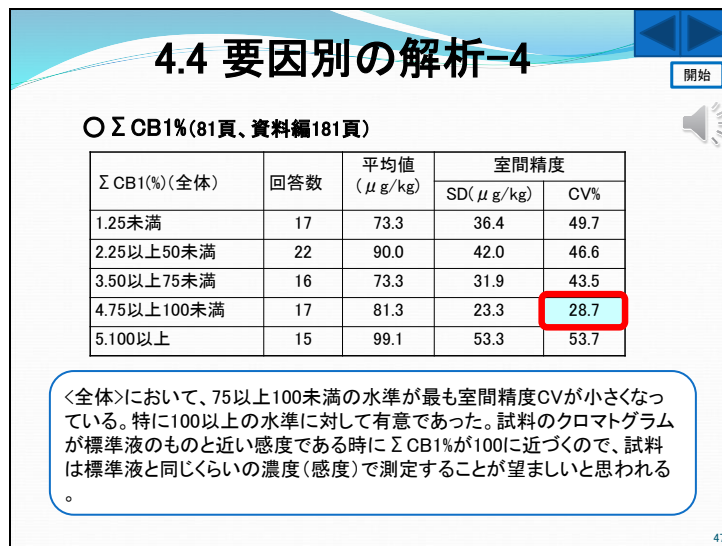
4.3 要因別の解析-3

○抽出方法(本編81頁、資料編192頁)

抽出方法(全体)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			SD($\mu\text{g/kg}$)	CV%
1.アルカリ分解-ヘキサン抽出	98	81.9	38.2	46.7
2.ソックスレー抽出	6	93.1	9.67	10.4
3.高速溶媒抽出	3	95.5	9.97	10.4
4.底質から溶媒で直接振とう抽出	1	53.5	-	-
5.その他	1	90.2	-	-

・抽出方法の多くは「アルカリ分解-ヘキサン抽出」であるため、他の水準との比較は難しいが、＜全体＞において、「アルカリ分解-ヘキサン抽出」の室間精度CVに対して「ソックスレー抽出」の室間精度CVが小さくなっている。「ソックスレー抽出」は＜キャピラリーカラム-GC/HRMS＞で主に適用されており、「アルカリ分解-ヘキサン抽出」は＜バックドカラム-GC/ECD＞や＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞で主に適用されているため、測定方法の違いが、間接的に抽出方法の室間精度の有意差に反映されたと考えられる。

- ・抽出方法の多くはアルカリ分解-ヘキサン抽出であるため、他の水準との比較は難しいですが、全体において、アルカリ分解-ヘキサン抽出に対して、ソックスレー抽出の室間精度が小さくなっています。
- ・ソックスレー抽出はキャピラリーカラム-GC/HRMS法でおもに適用されており、アルカリ分解-ヘキサン抽出はECD法でおもに適用されているため、測定方法の違いが間接的に抽出方法の室間精度に反映されたと考えられます。



- ・ Σ CB1%は、75以上100未満の水準が最も室間精度が小さくなっています。特に100以上の水準に対して有意でした。
- ・ 試験液の感度が標準液の感度と近い時に、 Σ CB1%が100に近づくので、試験液は標準液と同じくらいの濃度(感度)で測定することが望ましいと思われます。

4.5 要因別の解析-5-1

○クリーンアップ操作-1(本編82頁、219頁)

開始

クリーンアップ操作<パックドカラム-GC/ECD>	有無	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
				SD($\mu\text{g/kg}$)	CV%
1.硫酸処理	有	44	91.6	40.1	43.8
	無	9	89.2	44.7	50.1
2.硫黄除去処理	有	9	88.6	23.4	26.5
	無	44	91.7	43.3	47.3
3.シリカゲルカラムクロマトグラフィー	有	39	92.4	45.4	49.2
	無	14	87.6	22.4	25.6
4.フロリジルカラムクロマトグラフィー	有	5	85.0	20.2	23.8
	無	48	91.8	42.1	45.9
5.多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー	有	9	87.6	23.1	26.4
	無	44	91.9	43.4	47.2
6.アルミナカラムクロマトグラフィー	有	2	70.4	-	-
	無	51	92.0	41.1	44.6
7.ゲルろ過クロマトグラフィー	有	0	-	-	-
	無	53	91.2	40.5	44.4
8.その他	有	2	87.6	-	-
	無	51	91.3	40.9	44.7

注) 硫黄除去処理は、多層シリカゲルクロマトグラフィーで硝酸銀含有シリカゲルを使用した場合を含む

<パックドカラム-GC/ECD>において、シリカゲルカラム処理を実施した回答では室間精度CVがやや大きく、実施しなかった回答では室間精度CVが小さかった。逆に多層シリカゲルカラム処理を実施した回答では室間精度CVが小さく、実施しなかった回答では室間精度CVが大きかった。多層シリカゲルによる処理は不純物を取り分けるのに有効であることが分かる。

48

- ・パックドカラム-GC/ECDにおいて、シリカゲルカラム処理を実施した回答では、室間精度がやや大きくなりました。
- ・逆に、多層シリカゲルカラム処理を実施した回答では、室間精度が小さくなりました。多層シリカによる処理は、不純物を取り分けるのに有効であることが分かります。

4.6 要因別の解析-5-2

開始

○クリーンアップ操作-2(本編82頁、資料編220頁)

クリーンアップ操作<キャピラリーカラム-GC/ECD>	有無	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
				SD($\mu\text{g/kg}$)	CV%
1.硫酸処理	有	36	76.4	33.6	44.0
	無	12	64.5	28.7	44.4
2.硫黄除去処理	有	17	84.9	43.5	51.3
	無	31	67.2	23.2	34.5
3.シリカゲルカラムクロマトグラフィー	有	25	72.0	25.0	34.7
	無	23	75.0	39.8	53.0
4.フロリジルカラムクロマトグラフィー	有	3	41.0	31.8	77.5
	無	45	75.6	31.8	42.1
5.多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー	有	19	84.3	41.0	48.7
	無	29	66.3	23.8	35.9
6.アルミナカラムクロマトグラフィー	有	7	83.9	54.5	65.0
	無	41	71.7	27.9	39.0
7.ゲルろ過クロマトグラフィー	有	0	-	-	-
	無	48	73.4	32.6	44.4
8.その他	有	2	113	-	-
	無	46	71.7	30.9	43.1

注) 硫黄除去処理は、多層シリカゲルクロマトグラフィーで硝酸銀含有シリカゲルを使用した場合を含む

<キャピラリーカラム-GC/ECD>において、アルミナカラムクロマト処理を実施した回答は、採用した分析法に関して「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル」に準拠したと回答していることから、加熱多層シリカゲルカラムとの組み合わせで使用したと予想される。この組み合わせのクリーンアップ処理工程は、底質抽出液の定容、分取、多層シリカゲルカラムへの負荷、ヘキサン溶出と2段階目のアルミナカラムで保持、トルエン溶出からなり、定量計算の式に反映させる必要がある工程が含まれることが、この処理を行った水準の室間精度CVを大きくした要因にもなった可能性が考えられる。

- ・キャピラリーカラム-GC/ECDにおいて、アルミナカラムクロマト処理を実施した回答は、採用した分析法に関して「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル」に準拠したと回答していることから、加熱多層シリカゲルカラムとの組み合わせで使用したと予想されます。
- ・この組み合わせのクリーンアップ、処理工程は、底質抽出液の定容、分取、多層シリカゲルカラムへの負荷、ヘキサン溶出と2段階目のアルミナカラムで保持、トルエン溶出からなり、定量計算の式に反映させる必要がある工程が含まれることが、この処理をおこなった水準の室間精度を大きくした要因にもなった可能性が考えられます。

4.7 要因別の解析-5-3

○クリーンアップ操作-3(令和元年度調査結果から再解析)

クリーンアップ方法(組み合わせ) <パッキングカラム-GC/ECD>	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			SD($\mu\text{g/kg}$)	CV%
1.硫酸処理+シリカゲル	33	90.9	44.9	49.4
2.硫酸処理+多層+硫黄除去	3	110	1.88	1.70
3.シリカゲル	4	109	62.1	57.0
4.多層+硫黄除去	3	75.2	28.4	37.7
5.多層+硫黄除去+アルミナ	1	74.3	-	-
6.硫酸処理+フロリジル	2	81.8	-	-
7.硫酸処理	0	-	-	-

注) 硫黄除去処理は、多層シリカゲルクロマトグラフィーで硝酸銀含有シリカゲルを使用した場合を含む

・クリーンアップ操作の組み合わせで回答数が上位になったものについて解析を行った。
 ・パッキングカラム-GC/ECDでは、硫酸処理+シリカゲルの組み合わせが6割強だった。
 ・硫酸処理+多層シリカゲル+硫黄除去処理の組み合わせで、室間精度CVが小さくなったが、平均値は高くなる傾向があった。

- ・パッキングカラム-GC/CDにおいて、クリーンアップ操作の組み合わせは、硫酸処理+シリカゲルの組み合わせが6割強でした。
- ・硫酸処理+多層シリカゲル+硫黄除去処理の組み合わせで、室間精度が小さくなりました。ただし、平均値は高くなっています。

4.8 要因別の解析-5-4



開始

○クリーンアップ操作-4(令和元年度調査結果から再解析)

クリーンアップ方法(組み合わせ) 〈キャピラリーカラム-GC/ECD〉	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			SD($\mu\text{g/kg}$)	CV%
1.硫酸処理+シリカゲル	19	71.4	18.7	26.1
2.硫酸処理+多層+硫黄除去	7	74.0	34.2	46.2
3.シリカゲル	2	62.1	-	-
4.多層+硫黄除去	2	66.8	-	-
5.多層+硫黄除去+アルミナ	4	80.6	24.9	30.9
6.硫酸処理+フロリジル	2	41.7	-	-
7.硫酸処理	2	88.3	-	-

注) 硫黄除去処理は、多層シリカゲルクロマトグラフィーで硝酸銀含有シリカゲルを使用した場合を含む

- ・クリーンアップ操作の組み合わせで回答数が上位になったものについて解析を行った。
- ・キャピラリーカラム-GC/ECDでは、クリーンアップ操作の組み合わせによる違いは見られなかった。

51

・キャピラリーカラム-GC/ECDにおいて、クリーンアップ操作の組み合わせによる違いは見られませんでした。

4.9 要因別の解析-6

○事前溶出試験（本編82頁、資料編229頁） 開始

シリカゲルカラムクロマトグラフィー事前溶出試験（パッキングカラム-GC/ECD）	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			SD($\mu\text{g/kg}$)	CV%
1.有り	16	93.7	31.9	34.0
2.無し	23	91.6	53.6	58.5

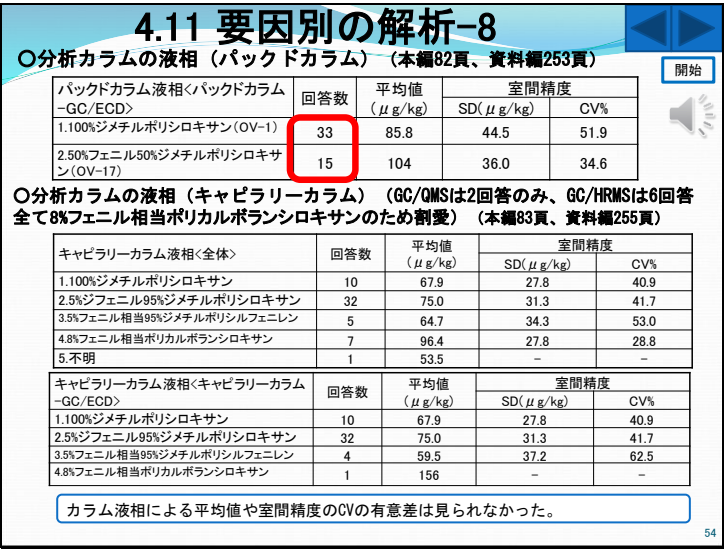
・＜パッキングカラム-GC/ECD＞において、シリカゲルカラムクロマト処理を実施した39回答のうち、事前溶出試験を実施したとしていた回答は41.0%の16回答だった。事前検討を実施しなかったことがシリカゲルカラムクロマト処理における室間精度CVを大きくした要因として考えられる。

52

- ・パッキングカラム-GC/ECDにおいてシリカゲルカラムクロマト処理を実施した39回答のうち、事前溶出試験を実施した回答は41.0%の16回答でした。
- ・事前検討を実施しなかったことが、シリカゲルカラムクロマト処理における室間精度を大きくした要因として考えられます。

4.10 要因別の解析-7				
○内標準物質及び標準物質（本編82～83頁、資料編281、284～285頁）				
サロゲート内標準物質の種類 ＜全体＞	回答 数	平均値 （ $\mu\text{g/kg}$ ）	室間精度	
			SD（ $\mu\text{g/kg}$ ）	CV%
1.#189	5	101	51.9	51.2
2.#169	4	77.3	20.3	26.2
3.13C標識PCB	6	77.8	13.5	17.3
シリンジスパイク内標準物質 の種類＜全体＞	回答 数	平均値 （ $\mu\text{g/kg}$ ）	室間精度	
			SD（ $\mu\text{g/kg}$ ）	CV%
1.#209	11	77.3	47.1	60.9
2.13C標識PCB	7	79.6	13.2	16.5
3.ヘキサクロロベンゼン	1	59.7	—	—
標準物質の種類＜全体＞	回答 数*	平均値 （ $\mu\text{g/kg}$ ）	室間精度	
			SD（ $\mu\text{g/kg}$ ）	CV%
1.KC-300～KC-600の等量混合物	100	83.4	37.5	44.9
2.塩化ビフェニル～十塩化ビフェニルを 各ひとつ以上含む混合物	8	82.3	14.3	17.4
* ECD法で塩化ビフェニル～十塩化ビフェニルを各ひとつ以上含む混合物とした回答を外して再解析した				
・サロゲート、シリンジスパイクともに13C標識PCBの使用で室間精度CVが小さくなった。 ・KC-300～KC-600の等量混合物と1～10塩素化物を各ひとつ以上含む混合物の室間精度CVに違いが見られた。 ・内標準物質及び標準物質の種類は、機器測定方法とひもづけされていたため、機器測定方法の精度の違いがほぼ反映した結果となった。				

- ・サロゲート内標準物質、シリンジスパイク内標準物質ともに、炭素同位体標識PCBを使用したものが室間精度が小さくなりました。
- ・KC300～KC600の等量混合物と1～10塩素化物を各ひとつ以上含む混合物の室間精度に違いが見られました。
- ・内標準物質及び標準物質の種類は機器測定方法とひもづけされていたため、機器測定方法の精度の違いがほぼ反映した結果となりました。



- ・バックドカラム-GC/ECDでのカラムの液相は、OV-1又はOV-17で、約2:1の割合でOV-1が多く使用されていました。
- ・カラム液相による平均値や室間精度の有意差は見られませんでした。

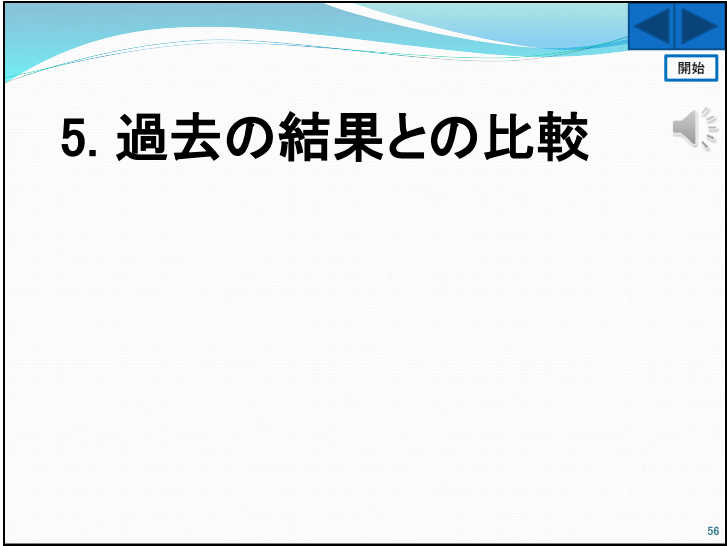
4.12 要因別の解析-9

○キャピラリーカラム長さ(本編83~84頁、資料編258頁)

キャピラリーカラム長さ(m)<キャピラリーカラム-GC/ECD>	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			SD($\mu\text{g/kg}$)	CV%
1.20未満	3	40.3	37.7	93.6
2.20	6	105	47.1	44.9
3.30	37	69.4	22.8	32.8
4.60	1	156	-	-

<キャピラリーカラム-GC/ECD>では、カラム長さが20m未満と20mの水準間と、20mと30mの水準間で平均値に有意差が見られた。また、20mと30mの水準間で室間精度CVに有意差が見られた。理論的にカラムのクロマト分離性能は長さの平方根に比例することから、長いカラムを使用することで、夾雑ピークとPCBピークの判別が比較的容易になり誤同定を防止できた可能性が考えられた。

- ・キャピラリーカラム-GC/ECDでは、平均値において、カラム長さが20m未満と20mの水準間と20mと30mの水準間で有意差が見られました。室間精度でも、20mと30mの水準間で有意差が見られました。
- ・理論的にカラムのクロマト分離性能は長さの平方根に比例することから、長いカラムを使用することで夾雑ピークとPCBピークの判別が比較的容易になり、誤同定を防止できた可能性が考えられました。



Slide 56 features a blue header with a white wave graphic on the left and navigation icons on the right. The main content area is white with the title "5. 過去の結果との比較" in bold black text. A small "開始" button and a speaker icon are located in the top right corner. The slide number "56" is in the bottom right corner.

5. 過去の結果との比較

開始

56

次に、過去の結果との比較について、説明します。

5.1過去の結果との比較-1(底質試料)
(本編84～85頁)

開始

実施年度	分析方法	測定	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精 度CV%
S59	前処理 抽出	クリーンアップ シリカゲルクロマト	43	101	52.2
	アルカリ分解 ヘキサン抽出	アセトニトリル-ヘキサン分配- シリカゲルクロマト	4	75.6	46.5
		硫酸処理-シリカゲルクロマト	10	97.3	43.4
		全体	57	98.6	50.5
		シリカゲルクロマト	1	98.7	-
	前処理	バックドカラム-GC/ECD(係数法)	92	140	43.7
H22	アルカリ分解-ヘキサン抽出～ 「硫酸処理-シリカゲルクロマト」または「シリカ ゲルクロマト」	バックドカラム-GC/ECD(係数法)	46	134	28.3
		キャピラリーカラム-GC/ECD(係数 法)	2	136	-
		キャピラリーカラム-GC/QMS	15	154	17.3
	ソックスレー抽出～ 「硫酸処理-多層シリカゲルクロマト」または「多 層シリカゲルクロマト」	キャピラリーカラム-GC/HRMS	155	140	37.5
	全体				

昭和59年度の調査では、＜バックドカラム-GC/ECD＞のみ用いられており、室間精度CVは43.4～52.2%であった。平成22年度の調査では、＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞が用いられるようになっており、その場合の室間精度CVは28.3%と小さくなった。

57

- ・昭和59年度の調査では、バックドカラム-GC/ECDのみ用いられており、室間精度は43.4～52.2%でした。
- ・平成22年度の調査では、キャピラリーカラム-GC/ECDが用いられるようになっており、同方法で測定した場合は、室間精度が28.3%と小さくなりました。

5.2過去の結果との比較-2(底質試料)
(本編84～85頁)

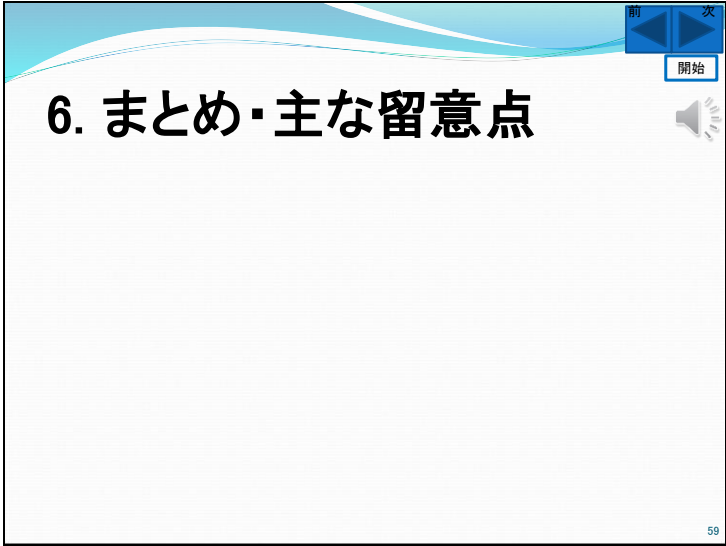
開始

実施年度	分析方法	測定	回答数	平均値 (μg/kg)	室間精度 CV%
H24	アルカリ分解～ヘキサン抽出～ 「硫酸処理-シリカゲルクロマト」または「シリカゲルクロマト」	パックドカラム-GC/ECD(係数法)	97	123	45.9
		キャピラリーカラム-GC/ECD(係数法)	53	115	40.9
		キャピラリーカラム-GC/QMS	2	109	-
	ソックスレー抽出～ 「硫酸処理-多層シリカゲルクロマト」または「多層シリカゲルクロマト」	キャピラリーカラム-GC/HRMS	9	136	13.6
	全体		161	121	42.8
H30	アルカリ分解～ヘキサン抽出～ 「硫酸処理-シリカゲルクロマト」または「シリカゲルクロマト」	パックドカラム-GC/ECD(係数法)	76	88.1	44.8
		キャピラリーカラム-GC/ECD(係数法)	39	76.9	42.5
		キャピラリーカラム-GC/QMS	2	94.5	-
	ソックスレー抽出～ 「硫酸処理-多層シリカゲルクロマト」または「多層シリカゲルクロマト」	キャピラリーカラム-GC/HRMS	5	85.8	9.15
	全体		122	84.5	42.2
R1	アルカリ分解～ヘキサン抽出～ 「硫酸処理-シリカゲルクロマト」または「シリカゲルクロマト」	パックドカラム-GC/ECD(係数法)	53	91.2	44.4
		キャピラリーカラム-GC/ECD(係数法)	48	73.4	44.4
		キャピラリーカラム-GC/QMS	2	69.6	-
	ソックスレー抽出～ 「硫酸処理-多層シリカゲルクロマト」または「多層シリカゲルクロマト」	キャピラリーカラム-GC/HRMS	6	86.5	11.5
	全体		109	82.7	44.2

本年度の調査において、＜パックドカラム-GC/ECD＞の室間精度CVは44.4%で、昭和59年の結果と同等の精度だった。＜キャピラリーカラム-GC/HRMS＞は、平成24年度からは、小さい室間精度CVを維持していると考えられる。

58

- ・本年度の調査において、＜パックドカラム-GC/ECD＞の室間精度は、44.4 %で、昭和59年の結果と同等の精度でした。
- ・＜キャピラリーカラム-GC/HRMS＞は、平成24年度からは、小さい室間精度を維持していると考えられます。



6. まとめ・主な留意点

59

This is a presentation slide with a blue header bar. The title '6. まとめ・主な留意点' is centered in large black font. In the top right corner, there are navigation controls: a blue box with '前' (Previous) and '次' (Next) arrows, a '開始' (Start) button, and a speaker icon. The slide number '59' is in the bottom right corner.

最後に、全体のまとめと、主な留意点について説明します。

6.まとめ・主な留意点-1

(本編86頁に追記)

開始

- 分析方法(測定操作)の割合は、＜バックドカラムーGC/ECD＞＜キャピラリーカラムーGC/ECD＞を合計して、GC/ECDが93%を占めた。
- 測定操作毎の平均値に明瞭な差がなかったが、室間精度には明瞭な違いが認められた。
- 本年度の測定操作の割合、室間精度の大きさは、昨年度の調査とほぼ同じで、明瞭な改善を認めることができなかった。
- 外れ値を報告した機関数及び外れ値の原因も昨年度の調査とほぼ同じで、この点でも改善を認めることができなかった
- 底質に実環境レベルで残留するPCBの分析については、外れ値を報告する機関を減らし、GC/ECD法の室間精度を向上させる必要がある。
- GC/ECD法の精度管理上の隘路となっている分析操作を見つけ出すために、参加機関の報告を検討委員が解析した結果、ピークの誤同定、濃度計算方法の誤りが室間CV%を小さくするキーになると思われた。
- 本発表では、誤同定の事例を例示し、誤同定を見つけ出すためのヒントを提案した。
- 濃度の計算方法に関しては、推奨底質中PCB分析法で規定されていないが、ΣCB0%の使い方についても提案した。

60

- ・分析方法(測定操作)の割合は、＜バックドカラムーGC/ECD＞＜キャピラリーカラムーGC/ECD＞を合計して、GC/ECDが93%を占めました。
- ・測定操作毎の平均値に明瞭な差がありませんでしたが、室間精度には明瞭な違いが認められました。
- ・本年度の測定操作の割合、室間精度の大きさは、昨年度の調査とほぼ同じで、明瞭な改善を認めることができませんでした。
- ・外れ値を報告した機関数及び外れ値の原因も昨年度の調査とほぼ同じで、この点でも改善を認めることができませんでした
- ・底質に実環境レベルで残留するPCBの分析については、外れ値を報告する機関を減らし、GC/ECD法の室間精度を向上させる必要があります。
- ・GC/ECD法の精度管理上の隘路となっている分析操作を見つけ出すために、参加機関の報告を検討委員が解析した結果、ピークの誤同定、濃度計算方法の誤りが室間精度CV%を小さくするキーになると思われました。
- ・本発表では、誤同定の事例を例示し、誤同定を見つけ出すためのヒントを提案しました。
- ・濃度の計算方法に関しては、推奨底質中PCB分析法で規定されていませんが、ΣCB0%の使い方についても提案しました。

6.まとめ・主な留意点-2 (本編86頁に追記)

開始

○分析操作に関わる要因別の解析では、分析方法(測定操作)、国際的な認証等の取得の有無、 Σ CB1%、カラムクロマトグラフクリーンアップ操作の事前溶出試験の有無、キャピラリーカラム長さ(m)で室間精度に有意差が認められた。

○分析精度に問題が認められたGC/ECD法の分析精度向上のヒントは上述を参考にして頂きたい。

○これ以外の要因のうち、分析PCB標準液濃度と最終試料検液濃度を同程度にすることは、ピークパターンに基づくピーク同定に有効なことは容易に予想され、かつ検体数が少ない場合に標準液濃度を調整することは難しくないなので、こうした分析法の修正を期待したい。また、分析者の技能試験の実施は不可欠で、SOPの中で規定しておくべき基本項目である。

○GC/ECD法の分析精度向上が実現できれば、GC/ECD法にはGC/MS法と比較して検出器の安定性が高いという利点が生かせると思われる。

61

- ・分析操作に関わる要因別の解析では、分析方法(測定操作)、国際的な認証等の取得の有無、 Σ CB1%、カラムクロマトグラフクリーンアップ操作の事前溶出試験の有無、キャピラリーカラム長さ(m)で室間精度に有意差が認められました。
- ・分析精度に問題が認められたGC/ECD法の分析精度向上のヒントは上述を参考にして下さい。
- ・これ以外の要因のうち、分析PCB標準液濃度と最終試料検液濃度を同程度にすることは、ピークパターンに基づくピーク同定に有効なことは容易に予想され、かつ検体数が少ない場合に標準液濃度を調整することは難しくないなので、こうした分析法の修正を期待します。
- ・また、分析者の技能試験の実施は不可欠で、SOPの中で規定しておくべき基本項目です。
- ・GC/ECD法の分析精度向上が実現できれば、GC/ECD法にはGC/MS法と比較して検出器の安定性が高いという利点が生かせると思われます。