

調査結果説明会

平成15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. 大気試料

1-1 揮発性有機化合物（ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン）

（1）使用する水について

質問

VOC（揮発性有機化合物）フリーの水の市販品がなくなったそうですが、どうすればよろしいですか。

2. 底質試料

2-1 フタル酸ジエチルヘキシル

（1）ブランクについて

質問

推奨方法は手数が多いため、汚染の増加が考えられます。推奨方法と他の方法とのブランク値（空試験値）の検討や対策について教えてください。

（2）クリーンルームの必要性について

質問

前処理をクリーンルームで行わない場合、汚染を防ぐ方法があれば教えてください。

（3）空試験値について

質問

空試験値の具体的な分布、クリーンアップ方法による空試験値の違い等の解析結果があれば、参考としたい。

（4）サロゲート物質の使用による分析結果への影響について

質問

今回の結果ではサロゲート物質の使用の有無によって室間精度に影響していましたが、精度よりも平均値に影響すると思われませんが、どうでしょうか。

3. 排ガス吸収液試料

3-1 SOx

なし

3-2 NOx

(1) 硝酸イオンと亜硝酸イオンの変動、不検出について

質問

試料中には硝酸イオンと亜硝酸イオンが入っていましたが、亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法ではそれらの含量を測定しているために問題ないが、PDS法では硝酸イオンの測定、イオンクロマトグラフ法では硝酸イオンと亜硝酸イオンを個別に測定であり、亜硝酸イオンの変動等から不検出はどのようなようでしたか。

4. 土壌試料

4-1 鉛

(1) 前処理について

質問

酸分解後に濃縮すると乳白色～半透明の沈殿を生じるが、これは何でしょうか。また、定量に与える影響はありますか。

(2) マイクロウェーブによる前処理について

質問

底質、土壌の前処理で酸を加えてホットプレートで分解しているが、電磁波で密閉分解するマイクロウェーブ法で前処理はできないか。マイクロウェーブ法が可能な試料の種類、妨害物質、酸の量、マイクロウェーブの出力等を教えてください。

(3) ICP発光分光分析法と他の分析方法の比較について

質問

原子吸光法やICP発光分光分析法において、試料中のマトリックスの影響が大きい場合、マトリックスの考慮しない絶対検量線法では正確な分析ができず、絶対検量線は標準添加法や内標準法より低くなる傾向にあります。今回、ICP発光分光分析法において内標準法の結果が絶対検量線法に比べ逆に低くなったのは、イットリウムを内標にした結果（試料中にイットリウムが多く存在するために低値に補正される）が含むと考えられますので、これを除いた結果を教えてください。比較検討する場合には、統計処理の棄却だけでなく、溶出条件、計算ミス等の測定に誤りのある結果を棄却したうえ、条件を詳しく区分してください。「環境測定分析統一精度管理調査結果」（資料編）の表1-4-1-15において、イットリウム補正分と溶媒抽出分を除いた結果を算出し、ICP発光分光分析法が他の方法と比べ低値であれば、その要因を教えてください。

(4) 溶出操作に使用する塩酸濃度と結果の関係について

質問

溶出操作に使用する塩酸濃度によって分析結果は変わってきますか。

(5) 溶出操作に使用するメンブランフィルターの材質について

質問

溶出操作に使用するろ過材としてはメンブランフィルターとなっていますが、その材質、ニトロセルロース、酢酸セルロース等で結果は変わりますか。

4-2 ダイオキシン類及びコプラナーPCB

(1) 土壌試料について

質問

試料は関東ロームと示されていますが、どの地区より採取したか、回答可能な範囲で教えてください。また、採取の周辺状況、表層か深層かも、今後の調査の参考としたいためをお願いします。

(2) クリーンアップでの硫黄分の除去方法について

質問

試料中に硫黄分がどの程度混入していますか。硫黄分の測定方法も教えてください。クリーンアップで硫黄分を除去しているが、その効果の判定は定性的なものである（例えば、銅が黒くならない）。除去する成分を定量しておけば、クリーンアップにあいまいさがなくなり、効率よく分析できる。

(3) GCカラムの分離能に関する問題について

質問

GCカラムの分離能に関する(a)～(c)の3つを示します。
(a) PCDD、PCDFのGC/MS測定において、全2,3,7,8-位塩素置換異性体の分離能が保証できている分析機関はどの程度ですか。また、定量結果にカラム間での違いが認められますか。
(b) コプラナーPCB測定におけるHT-8での#169 (3,3',4,4',5,5'-HxCB) の同定・定量は、PCDD、PCDFとノンオルト体が同一分画の場合、1,2,3,7,8-PeCDDによる影響を受けると思われるが、今回比較的濃度が高かった試料で、1,2,3,7,8-PeCDDの影響を受けたとみられる結果はありましたか。
(c) 「環境測定分析統一精度管理調査結果」中のアンケートによる外れ値の原因と対策・改善が示されており、その原因がHT-8からHT-8PCBへ代えたことによるピーク分離の不十分との記載があるが、具体的にはどのようなことか教えてください。

(4) 配付試料の削減について

質問

ダイオキシン類については、4つの試料からランダムに2試料を配布されたが、4試料の濃度差が小さく、他の項目と同様に1試料を配布し、より詳細な解析をしてほしい。それにより、n（機関数）も倍になり、解析の精度も向上すると思われる。

(5) 毒性当量（TEQ）の計算について

質問

ダイオキシン類の環境基準や排出基準については、毒性当量で定められている。この調査においても、各分析機関に濃度だけでなく、毒性当量まで計算させる必要があると思われる。

(6) 抽出方法によるクリーンアップスパイクの回収率について

質問

クリーンアップスパイクの回収率は、抽出前後の添加位置によって異なりますか。抽出方法のうちA S Eではソックスレー抽出よりも高値となっており、クリーンアップスパイクの回収率の違い（添加位置での違い）をみることで検討することは考えられませんか。

(7) 硫黄分の除去方法としての銅処理について

質問

クリーンアップにおける硫黄分の除去方法での銅処理について、銅の変色がなければ良いと考えてよろしいですか。

5. その他

(1) Zスコアについて

質問

「環境測定分析統一精度管理調査結果」には、Zスコアが記載されていなかったですが、説明会で教えていただけますか。

(2) インターネットによる調査参加申込について

質問

現在は郵送による調査への参加申込となっておりますが、今後はインターネットでも可能となりませんか。

平成15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回答

1. 大気試料

1-1 揮発性有機化合物（ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン）

(1) 使用する水について

質問

VOC（揮発性有機化合物）フリーの水の市販品がなくなったそうですが、どうすればよろしいですか。

回答

水については、分析結果に影響ない程度であることを事前に確認して使用します。具体的には、VOC濃度を事前に測定し、影響のないことを確認した後に使用します。

使用可能な水としては、ミネラルウォーターにはVOCの含まない水が多くあり、確認すれば使用できます。また、ミリQ等も使用可能と考えられますが、事前の確認は必要です。

2. 底質試料

2-1 フタル酸ジエチルヘキシル

(1) ブランクについて

質問

推奨方法は手数が多いため、汚染の増加が考えられます。推奨方法と他の方法とのブランク値（空試験値）の検討や対策について教えてください。

回答

内分泌攪乱作用が疑われる物質（いわゆる環境ホルモン物質）などの推奨方法による分析は確かに手数が多く煩雑です。しかし環境試料中に含まれるこれらの化合物は非常に低濃度であり、しかも環境試料、特に底質や生物体などには多くの夾雑物が存在しています。このような試料に含まれる極微量の目的物質を正確に測定する必要がある訳ですから、

①高倍率の濃縮操作が必要、②クリーンアップ操作が必要

というのが一般的です。さらに場合によっては、

③選択性や感度を上昇させるために誘導体化などの操作が必要

であり、これらの操作を入れ込んであるために推奨方法は手数が多くなっているのです。

これまでの本調査では、多くの機関が誤差の減少を目的としてクリーンアップ操作を省くなどの簡略化を行っています。この場合、14年度までのフタル酸エステル類試料のように模擬水質試料であれば、夾雑物が含まれませんからそれなりの結果は得られますが、15年度の底質試料のような実試料であればやはり一つ一つの操作を正確にこなしていく必要があるでしょう。必要な操作を省いた場合、

①夾雑物のために測定対象ピークに対する妨害が生じたり、保持時間がずれて同定を誤る可能性がある

②夾雑物によってGCカラムや注入口が汚染される可能性がある

といった問題が生じます。特に、底質試料の場合には硫黄によってカラムがダメージを受ける可能性があります。

現在使用されている推奨方法はもちろん現時点での推奨方法であり、今後新たな手法や装置が開発されれば、より簡便で精度の高いものに置き換わるでしょう。しかし現時点では最も安定した測定が行えるものをまとめ上げており、操作一つ一つに無駄なもの、不要なものはないことを決して忘れていただきたくありません。質問にあるように、手数が多ことは実験室内の汚染源にさらされる可能性が増えるのは確かかも知れませんが、それは実験室や装置、器具、試薬などあらゆる汚染源を減らしていく努力で解決すべきものと考えます。逆に、適当に操作を簡略化することは、得られる結果の信頼性を著しく落とすことになりかねないことを理解してください。

(2) クリーンルームの必要性について

質問

前処理をクリーンルームで行わない場合、汚染を防ぐ方法があれば教えてください。

回答

前処理中の汚染は様々な経路で侵入してきますから、それぞれに有効な対策をとる必要があります。例えば、内分泌攪乱作用が疑われる物質の場合、器具や装置の洗浄を充分に行い、試薬は未開封のものを使用することは、一般的に行われています。同様に、実験室はもちろん、測定者の衣服や指先なども常に清潔にしておく、同一物質の高濃度試料と低濃度試料を同じ実験室で扱わない、実験中は実験室への出入りを制限して外気からの汚染を防ぐなど色々な点に注意しておくことが重要でしょう。

クリーンルームは防塵などに有効ですが、それだけですべての汚染を防ぐわけではないことを理解して、様々な手だてを行ってください。なお、クリーンルームの代用として市販のクリーンバッグや簡易ドラフトを使用したり、実験台上にビニール袋等で簡易シェルターを作ることよく行われます。これは無機試料の測定の際の防塵対策としては非常に有効ですが、内分泌攪乱作用が疑われる物質を測定するときには塩化ビニルなどの素材を使用していないかを注意する必要があります。

(3) 空試験値について

質問

空試験値の具体的な分布、クリーンアップ方法による空試験値の違い等の解析結果があれば、参考としたい。

回答

空試験値の報告値は数値の積分法などにより大きく異なるため、サンプル値に対するブランク値の比率として検定してみたところ、検定可能なもの78データでブランク比は0.074となりました。これはサンプルピークがブランクの13倍以上の大きさであることを示しており、今回の試料ではブランクの影響はそれほど大きく現れていないと言えます。

平成13年度に行われた環境省の内分泌攪乱化学物質の環境実態調査では底質中のフタル酸ジエチルヘキシルのレベルはND~4300 $\mu\text{g}/\text{kg-wet}$ であり、今回の本調査試料が10 $\mu\text{g}/\text{g-dry}$ (=10000 $\mu\text{g}/\text{kg-dry}$)とかなり高濃度の試料であったことが関係しているものと思います。ただし、個別にみると10機関でブランク比が0.2以上、最大では0.82となり、精度、感度の観点から該当する機関では操作全体を見直す必要があると言えます。

一方、クリーンアップとブランク比との関係ですが、GPC法では0.063、フロリジル法では0.093、クリーンアップ操作なしでは0.046となりました。ばらつきが大きく有意差とはいえませんが、クリーンアップという操作が増えることでブランクの大きさは多少大きくなることも考えられます。ただし、資料編69ページの表1-3-1-12に示すようにGPCによるクリーンアップは、フロリジル及びクリーンアップなしに較べて精度が有意に上昇しています。これはクリーンアップにより夾雑物を取り除くことでGCの分離性能やベースラインの安定性が向上し測定結果が良好になったためと説明できます。

表1-3-1-12 クリーンアップの方法に関する解析

クリーンアップの方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	空間精度	
			S.D.($\mu\text{g/g}$)	CV %
1.GPC	12	10.9	0.766	7.0
2.含水フロリジル	42	9.85	4.08	41.4
3.シリカゲル	2	10.1	-	-
4.その他	1	8.87	-	-
5.1~4の複数	3	8.97	9.69	108.1
6.実施しない	25	11.3	4.73	41.8

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(両側危険率5%)。

精度: 1と2、1と5、1と6、2と5

(4) サロゲート物質の使用による分析結果への影響について

質問

今回の結果ではサロゲート物質の使用の有無によって空間精度に影響していましたが、精度よりも平均値に影響すると思われませんが、どうでしょうか。

回答

今回の試料は比較的高濃度であり、サロゲートの使用量が多いためか、表のように空間精度に影響したとも考えられます。なお、サロゲートの使用の有無でなく、使用量(添加量)については、平均値に影響することが考えられます(表参照)。

なお、過去の調査では、一部の項目でサロゲート物質の使用によって偏り(平均値の差)が改善された例もあり、低濃度試料の分析ではサロゲート物質の使用が有効であると考えられます。

表 外れ値等を棄却後の解析
(サロゲート物質使用の有無)

サロゲート物質	回答	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	空間精度	
			S.D.($\mu\text{g/g}$)	CV %
1.使用する	62	10.4	3.22	31.1
2.使用しない	22	10.5	6.28	60.0

注) 精度の違い: 1と2
(サロゲート物質の添加量)

サロゲート物質の添加量 (ng)	回答	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	空間精度	
			S.D.($\mu\text{g/g}$)	CV %
1000より小	20	9.22	4.35	47.2
1000以上 2000以下	18	10.2	2.22	21.9
2000より大	22	11.2	2.45	21.8

3-1 SOx

なし

3-2 NOx

(1) 硝酸イオンと亜硝酸イオンの変動、不検出について

質問

試料中には硝酸イオンと亜硝酸イオンが入っていましたが、亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法ではそれらの含量を測定しているために問題ないが、PDS法では硝酸イオンの測定、イオンクロマトグラフ法では硝酸イオンと亜硝酸イオンを個別に測定であり、亜硝酸イオンの変動等から不検出はどのようにでしたか。

回答

試料調製時には硝酸イオンと亜硝酸イオンを含めていましたが、酸化されて亜硝酸イオンの多くは硝酸イオンへ変化し、分析時には亜硝酸イオンは少なかったと想定されます。したがって、PDS法で硝酸イオンのみ測定しても、ほとんど影響がなかったと考えられます。

イオンクロマトグラフ法では硝酸イオンと亜硝酸イオンを測定していますが、亜硝酸イオンを不検出として硝酸イオンから結果を算出している例は多くみられました。

亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法に比べて、PDS法、イオンクロマトグラフ法の平均値が若干小さくなっているのも、亜硝酸イオンの影響があったことも考えられますが、統計的には有意な差となっていません。なお、いずれの方法とも平均値は、設定値（調製濃度）0.985mg/lよりも小さな値となっています。

表 分析方法に関する解析（NOx）

分析方法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D.(mg/l)	CV %
1. Zn-NEDA法	29	0.959	0.0933	9.7
2. イオンクロマトグラフ法	168	0.934	0.0718	7.7
3. PDS法	41	0.926	0.124	13.4
4. その他-NEDA吸光光度法	0	-	-	-

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（両側危険率5%）。

精度：2と3

4. 土壌試料

4-1 鉛

(1) 前処理について

質問

酸分解後に濃縮すると乳白色～半透明の沈殿を生じるが、これは何でしょうか。また、定量に与える影響はありますか。

回答

土壤試料の1mol/l塩酸による溶出液を加熱していく過程で析出する白色のゼリー状物質は、ケイ酸塩と思われます。遠心分離などにより液層ときちんと分離すれば測定値に影響はありません。

ただし、この残渣が突沸等の原因となることのないよう注意深い加熱が必要となります。

(2) マイクロウェーブによる前処理について

質問

底質、土壤の前処理で酸を加えてホットプレートで分解しているが、電磁波で密閉分解するマイクロウェーブ法で前処理はできないか。マイクロウェーブ法が可能な試料の種類、妨害物質、酸の量、マイクロウェーブの出力等を教えてください。

回答

マイクロウェーブ法に関して、環境省では、「底質、土壤関係においては現在は検討を行っていないが、今後必要に応じて検討を行う。また、現在の認識では一般的な方法とは考えていない。」となっています。したがって、公定法ということではなく使用する場合には、測定値には問題がないか考える必要があります。

マイクロウェーブ法はホットプレート法に比べて有機物分解の効率がよい、密閉系なので汚染が少ないなどの利点がありますが、本質的にホットプレート法と異なる訳ではないので、妨害物質などの影響はホットプレート法と同じと考えられます。今回の分析においてホットプレート法よりマイクロウェーブ法の方が有利なのかどうかはあまり明らかではありません。またマイクロウェーブ法は通常の湿式分解（ホットプレート法）に比べて機器にかかるコストが高く、試料量が少なくなるために試料の不均一性による影響を受けやすいことも考慮する必要があります。

酸の量、出力などは、使用するマイクロウェーブ分解装置のスペックによって異なりますので、一般的な回答は難しいです（メーカーに聞いてください）。

(3) ICP発光分光分析法と他の分析方法の比較について

質問

原子吸光法やICP発光分光分析法において、試料中のマトリックスの影響が大きい場合、マトリックスの考慮しない絶対検量線法では正確な分析ができず、絶対検量線は標準添加法や内標準法より低くなる傾向にあります。今回、ICP発光分光分析法において内標準法の結果が絶対検量線法に比べ逆に低くなったのは、イットリウムを内標にした結果（試料中にイットリウムが多く存在するために低値に補正される）が含むと考えられますので、これを除いた結果を教えてください。比較検討する場合には、統計処理の棄却だけでなく、溶出条件、計算ミス等の測定に誤りのある結果を棄却したうえ、条件を詳しく区分してください。「環境測定分析統一精度管理調査結果」（資料編）の表1-4-1-15において、イットリウム補正分と溶媒抽出分を除いた結果を算出し、ICP発光分光分析法が他の方法と比べ低値であれば、その要因を教えてください。

回答 資料編の表1-4-1-15中のICP発光分光分析法について、イットリウム補正分と溶媒抽出分を除いた結果は、表のとおりです。イットリウム補正分と溶媒抽出分を含んだ結果とほとんど変わりありません。

今回はイットリウム内標準の影響はないということになりましたが、土壌はイットリウムを含有するので、原理的には十分ありうる指摘です。内標準元素の選定基準のひとつに試料に含まれていないこと、これは基本です。ただし今回は試料溶液中の土壌由来のイットリウム存在量に比べて十分高い内標準濃度にしたために影響がなかったものと推測されます。

今回の内標準補正による分析値が低く出た理由として考えられるのは、共存物質（Ca、Fe、Alなど）からの分光干渉をバックグラウンド補正する場合の補正ポイントの選択の不適切さなどが関係しているのかもしれませんが、ただしこの理由付けでは内標準を用いた場合のみ低くなったことの説明にはなっていませんので、その理由については今後の課題であると考えます。

表1-4-1-15 分析方法別の定量方法に関する解析（鉛）

定量方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.(mg/kg)	CV %
7λ-4原子吸光法				
1. 絶対検量線	168	29.0	3.87	13.3
2. 標準添加	2	35.1	-	-
3. 内標準	0	-	-	-
電気加熱原子吸光法				
1. 絶対検量線	31	30.5	5.50	18.1
2. 標準添加	23	32.9	6.40	19.5
3. 内標準	0	-	-	-
ICP発光分光分析法				
1. 絶対検量線	58	27.0	5.41	20.0
2. 標準添加	16	30.3	4.23	14.0
3. 内標準	33	25.2	4.93	19.5
ICP質量分析法				
1. 絶対検量線	5	28.6	3.18	11.1
2. 標準添加	1	36.0	-	-
3. 内標準	42	29.9	2.25	7.5

注1) 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（両側危険率5%）。

平均値：ICP発光分光分析法の1と2、2と3

ICP質量分析法の1と3

精度：ICP質量分析法の1と3

注2) 検定については、同じ分析方法中の定量方法間で行っている。

表 分析方法別の定量方法に関する解析（鉛：ICP発光分光分析法）

定量方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.(mg/kg)	CV %
1. 絶対検量線	58 (31)	27.0 (27.0)	5.41 (6.30)	20.0 (23.3)
2. 標準添加	16 (14)	30.3 (29.6)	4.23 (4.04)	14.0 (13.7)
3. 内標準	33 (11)	25.2 (25.2)	4.93 (4.99)	19.5 (19.8)

注) ()内は内標準がイットリウムである結果及び溶媒抽出を行った結果を除いている。

(4) 溶出操作に使用する塩酸濃度と結果の関係について

質問

溶出操作に使用する塩酸濃度によって分析結果は変わってきますか。

回答

塩酸濃度により溶出する量は異なり、分析結果は異なります。1mol/lと0.1mol/lのように濃度が違うと、分析結果の大きく異なる例はあります（塩酸濃度の高いと分析結果は大きくなります）。

(5) 溶出操作に使用するメンブランフィルターの材質について

質問

溶出操作に使用するろ過材としてはメンブランフィルターとなっていますが、その材質、ニトロセルロース、酢酸セルロース等で結果は変わりますか。

回答

ろ過材の材質による検討はされていますが、結果には関係していません（どの材質でも同様な結果が得られています）。

4-2 ダイオキシン類及びコプラナーPCB

(1) 土壌試料について

質問

試料は関東ロームと示されていますが、どの地区より採取したか、回答可能な範囲で教えてください。また、採取の周辺状況、表層か深層かも、今後の調査の参考としたいためをお願いします。

回答

試料は関東ローム土であり、関東地方のある地域の裸地より採取しています。近郊には、過去に建設廃材等の焼却施設があり、また比較的交通量の多い道路の近くです。採取した部位は、表層であり、表面から15cm程度までの部分です。

なお、本調査で採取している環境試料（土壌、底質、廃棄物等）では、ほとんどの場合、採取時に所有者等と公表できる範囲（試料の名称等）を決めていますので、ここで示した以上のことは公表は難しいです。

(2) クリーンアップでの硫黄分の除去方法について

質問

試料中に硫黄分がどの程度混入していますか。硫黄分の測定方法も教えてください。クリーンアップで硫黄分を除去しているが、その効果の判定は定性的なものである（例えば、銅が黒くならない）。除去する成分を定量しておけば、クリーンアップにあいまいさがなくなり、効率よく分析できる。

回答 硫黄分の測定等とクリーンアップでの硫黄分を除去に分けて、以下に示します。

(a)硫黄分の測定等について

試料中の硫黄分は測定していないため、どの程度含まれているかわかりません（試料A～Dとも、強熱減量が23、24%と土壌としては大きな値であり、抽出液中に硫黄分が含まれると考えられます）。

硫黄は、酸化還元状態により土壌・底質環境において各種の存在形態となります。硫酸塩、硫化物、単体硫黄（ $S_0 \sim S_2$ ）、有機硫黄化合物（二硫化炭素、ジメチルスフィド、含硫アミノ酸等）、硫化水素などがあり、pHの領域によっては硫化物を溶解させたり、 HS^- として存在したりします。堆積物から単体硫黄をヘキサンで抽出処理後、GC/MS分析により $S_0 \sim S_2$ 分子の定量イオンをSIMで同定（定量してもよい）したり、高炉スラグ中の硫黄については、ヘキサンで抽出処理後、吸光光度法で単体硫黄が測定されるなど、各種の有機溶媒により単体硫黄の分析方法は示されています（参考文献）。

参考文献：日色和夫（編著）：最新の底質分析と化学動態：技報堂出版，pp.77-116(1996)

(b)クリーンアップでの硫黄分を除去について

わざわざ硫黄分を定量して、ダイオキシン類分析を行うところはないと思いますが、多層シリカゲルカラム中の硝酸銀シリカが茶黒に変色しなくても、銅チップや銅粉が変色しなくても、安心保険として処理をしておけばよいでしょう。

「除去する成分を定量しておけば、クリーンアップにあいまいさがなくなり、効率よく分析できる」とありますが、硫黄の影響を受ける度合いはキャピラリーカラムの液相の内容によって違いますから、厳密に言えば、効率よく分析できるかどうかは疑問です。

(3) GCカラムの分離能に関する問題について

質問

GCカラムの分離能に関する(a)～(c)の3つを示します。

(a)PCDD、PCDFのGC/MS測定において、全2,3,7,8-位塩素置換異性体の分離能が保証できている分析機関はどの程度ですか。また、定量結果にカラム間での違いが認められますか。

(b)コプラナーPCB測定におけるHT-8での#169（3,3',4,4',5,5'-HxCB）の同定・定量は、PCDD、PCDFとノンオルト体が同一分画の場合、1,2,3,7,8-PeCDDによる影響を受けると思われるが、今回比較的濃度が高かった試料で、1,2,3,7,8-PeCDDの影響を受けたとみられる結果はありましたか。

(c)「環境測定分析統一精度管理調査結果」中のアンケートによる外れ値の原因と対策・改善が示されており、その原因がHT-8からHT-8PCBへ代えたことによるピーク分離の不十分との記載があるが、具体的にはどのようなことか教えてください。

回答 質問(a)～(c)に分けて示します。

(a)PCDD、PCDFの2,3,7,8-位塩素置換異性体の分離能については、ひとつの機関を除いて標準液では問題ないと考えられました。しかし、質問は試料についての分離能のことと思いますが、この件については、はっきりわかりません。この調査では、使用しているカラムでの分析条件を記入していただいています。対応する測定項目は塩素数での記入(4塩素化物、5塩素化物、6・・・、7・・・、8・・・)としています。したがって、5塩素化物の測定でも2つのカラムで測定している場合があります。これは、同じ塩素化物でも、項目によりカラムを代えていることが想定されます。今後のこととなりますが、項目ごとの細かな調査は、本調査では難しいと考えられます。

なお、sp2331では分離の難しい項目があり、多くの機関ではsp2331以外のカラムの使用、sp2331を4、5塩素化物と5、6塩素化物に分けて測定、などの対応をしています。おおまかには、sp2331のみで報告した機関は少なく、これらが分離の難しいまま報告していると想定されます。

(b)測定方法のマニュアルには、PeCDDの測定にHxCBの影響が記載されていますが、その逆のこと(質問のこと)もありえるかも知れません。今回の試料においてコプラナーPCBをHT-8で測定している例は多くありましたが、クロマトグラム上では影響は受けていませんでした。PeCDD、HxCBとも適当な濃度(極端に低い濃度でない)であったためかも知れません。

(c)記載されている内容はアンケートの内容であり、#114(2,3,4,4',5-PeCB)が外れ値となっていました。ただし、この機関では2つの試料のうち1つだけが外れ値となっていました。したがって、カラムが原因でない可能性が大きく、他の原因が考えられます。

なお、この機関ではカラムをHT-8からHT-8PCBへ変えただけでなく、昇温等の条件も変更している可能性があります。そのために、対策として、昇温条件等の変更の検討が必要であり、アンケートでも今後検討するようになっていたと考えられます。

HT-8とHT-8PCBの分離能については、総PCB測定時において、HT-8が165のピーク数、HT-8PCBが192のピーク数で分離ができるとされており、HT-8PCBの方が優れています。しかし、HT-8とHT-8PCBを使用しているクロマトグラム等をみたところ、今回の分析(コプラナーPCBの分析)ではあまり変わらない状況でした。

(4) 配付試料の削減について

質問

ダイオキシン類については、4つの試料からランダムに2試料を配布されたが、4試料の濃度差が小さく、他の項目と同様に1試料を配布し、より詳細な解析をしてほしい。それにより、n(機関数)も倍になり、解析の精度も向上すると思われる。

回答 ダイオキシン類については、平成13年度の精度が非常に良かったこと等により、14年度、15年度と分析結果に関する情報交換防止対策を目的として、試料を4種類準備し、うち2種類をランダムに各参加機関に配布しました。その結果、情報交換をうかがわせる状況は明確ではありませんでした。

なお、他の項目のように全参加機関へ1試料を配布することにより、n(機関数)も多くなり、解析の精度も向上するのは、言われるとおりです。ただし、情報交換があれば、その精度自体が実態と離れたものとなり、意味がなくなりますので、このようなことのないようお願いいたします。

(5) 毒性当量(TEQ)の計算について

質問

ダイオキシン類の環境基準や排出基準については、毒性当量で定められている。この調査においても、各分析機関に濃度だけでなく、毒性当量まで計算させる必要があると思われる。

回答 ダイオキシン類に関する調査は平成10年度より実施しており、そのときにはTEQ算出のためのTEFがWHO/IPCS(1988)、WHO/IPCS(1997)等があったこと、JIS等のマニュアルが整備されていなかったこと等により異性体・同族体濃度の報告とし、TEQはそれらの値から事務局で一括し算出していました。このような状況が現在も続いています。

現在では、環境基準や排出基準等に関してのTEQの算出方法が示されていますから、参加機関でTEQを算出いただいた方が良くも知れません。このことについては、今後検討させていただきます。

(6) 抽出方法によるクリーンアップスパイクの回収率について

質問

クリーンアップスパイクの回収率は、抽出前後の添加位置によって違っていますか。抽出方法のうちASEではソックスレー抽出よりも高値となっており、クリーンアップスパイクの回収率の違い（添加位置での違い）をみることで検討することは考えられませんか。

回答 添加したクリーンアップスパイクは、回収されやすく（抽出されやすく）、抽出前後の添加とも同じと考えられます。このことは、ASEとも関係ないことと考えられます。したがって、抽出方法とクリーンアップスパイクの回収率の関係をみることは難しいと考えられます。

(7) 硫黄分の除去方法としての銅処理について

質問

クリーンアップにおける硫黄分の除去方法での銅処理について、銅の変色がなければ良いと考えてよろしいですか。

回答 各種の硫黄化合物による変色の度合いははっきりとはわかりませんが、一般的には処理を行い、銅の変色がなければ硫黄なしと考えて良いと思われます。

5. その他

(1) Zスコアについて

質問

「環境測定分析統一精度管理調査結果」には、Zスコアが記載されていなかったですが、説明会で教えていただけますか。

回答 この調査は、「調査目的」に記載しているとおり、参加機関の評価、格付けのための調査ではありません。したがって、Zスコアは求めていません。

ただし、要因解析のための統計処理にZスコアが必要であれば、求めることもあります。

(2) インターネットによる調査参加申込について

質問

現在は郵送による調査への参加申込となっていますが、今後はインターネットでも可能となりませんか。

回答

申込書は公印を押したものであり、そのような形での送付を望まれている機関が多そうであると考えて郵送としています。

インターネットでの申し込みは技術的には可能であり、今後はその方法を検討させていただきます。