

## 1. 土壌試料（重金属類）

### 1.1 水銀

#### （1）試料の分取量について

**質問** 原子吸光装置での測定において、試料の分取量に関して測定濃度に差が生じたのですが、重金属（Fe）等の影響があったのですか。それとも他の要因が考えられますか。

#### （2）前処理操作について

**質問** 硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法を用いた場合、硝酸・硫酸・ペルオキシ二硫酸カリウムを添加し2時間加熱分解後、放冷し塩化ビドロキシルアンモニウムで過剰な過マンガン酸カリウムを還元するが、その際に、試料が着色しているために終点が判別困難であるとともに、塩化ビドロキシルアンモニウムを添加混合した際に大量のガスの発生が認められた。このガスが塩素ガスの可能性もあると考え、過剰に塩化ビドロキシルアンモニウムを加えつづけたが、ガスの発生は収まらず、どこまで添加すべきなのか判別不能であった。参考に、塩化ビドロキシルアンモニウムの添加する量を増減させたものを定量してみたが、添加量を少なくした方が明らかに正の誤差と思われる吸収が多くみられた。

土壌分析の経験がないが、上記のようにみられたガスは塩素でしょうか。また、塩素ガスならば、塩化ビドロキシルアンモニウムを加える量はどのように判別したら良いのでしょうか。また、還元容器に塩化すずを加えて送気する際に大量の泡が発生し、あと少しで原子吸光計へのラインへ泡が混入してしまいそうになったのですが、これを防ぐ良い方法はあるのでしょうか。

#### （3）前処理操作における還流での注意点について

**質問** 底質調査法では、前処理操作で還流を行っている方法があり、還流での注意点を教えてください。

### 1.2 砒素素

#### （1）試料の分取量について

**質問** 原子吸光装置での測定において、試料の分取量に関して測定濃度に差が生じたのですが、重金属（Fe）等の影響があったのですか。それとも他の要因が考えられますか。（1.1水銀（1）と同じ）

#### （2）前処理（試験溶液の調製）について

**質問** 前処理（試験溶液の調製）に関する注意点を教えてください。

#### （3）前処理（試験溶液の調製）について

**質問** 今回の方法では特に指示がなかったのですが、砒素を測定する場合での試料を湿式分解する際に、揮散しやすいⅢ価の砒素をⅤ価にしておくため、過マンガン酸カリウム溶液を加えておく方が望ましいと考えますが、いかがでしょうか。

#### (4) 公定法の改正について

**質問** 砒素の測定において、連続式の水素化物発生装置を用いる場合にはJIS K 0102 61.2備考3で予備還元を省略する手順が示され、また独自に予備還元を行う場合でも放置時間が短すぎる等還元が不十分になるケースがあり、分析結果が低値になる恐れがあります。報告書本編47ページ及び49ページ記載のアスコルビン酸・よう化カリウム混合予備還元剤の採用を含めて、公定法改正に向けて働きかけをしていただけないでしょうか。

#### (5) 水素化物発生原子吸光法の条件について

**質問** 水素化物発生装置を用いる場合、よう化カリウムを入れるタイミングはいつが最適でしょうか。

- ・ 試料液に入れて測定する
- または、
- ・ 装置に直接導入する

### 1.3 全燐

#### (1) 検量線の作成方法について

**質問** 試料と同様に調製すれば良いと思いますが、中和の終点がわかりません。試料では水酸化物の沈殿が生じる直前にとどめるとの記載であるが、検量線の具体的な作成方法の記載がありません。p-ニトロフェノールで中和点を確認しておけば良かったのでしょうか。

## 2. 大気試料（揮発性有機化合物：ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー及び1,3-ブタジエン）

#### (1) 報告書の様式について

**質問** 分析結果報告書の様式が実状に合っていないと、(財)日本環境衛生センターに申し入れた。その後、3年以上を経過した現在も同じ様式を使用しているが、見直しをする予定はあるか。

- ・ 圧力単位を「kPa」だけでなく、「psi」も使えるようにする。
- ・ 注入方法の選択肢に「パルスドスプリット」を追加する。
- ・ パージアンドトラップ法を使用する点を考慮する。

## 3. 底質試料（芳香族化合物：ベンゾ(a)ピレン）

#### (1) マトリックス効果への対応について

**質問** 調査結果（資料編）359～360ページについて、具体的にどのようにしてどのような計算等をしたのか知りたい。

また、マトリックス効果が生じた際の一般的な対策を知りたい。

#### (2) サンプルスパイクについて

質問 サンプルスパイク使用時に回収率補正は必要ですか。  
一般的には、添加回収試験での回収率を用いて定量値を補正するのですか、それとも回収率の並記にとどめるのですか。

### (3) イオントラップ型MSについて

質問 イオントラップ型MSを検出器に使用する際、特に留意することはありますか。

### (4) 定量イオンと確認イオンについて

質問 定量イオンと確認イオンの積分値をトータルして定量することは可能ですか。そのようにすれば、感度アップとなりませんか。

### (5) クリーンアップについて

質問 抽出後濃縮して沈殿物が生じたときに、アセトンを加えて溶かして抽出液とする。それをカラムでクリーンアップすると、アセトンを含んでいるため、最初のヘキサン溶出でベンゾ(a)ピレンが溶出してしまう。どのようにすればよろしいでしょうか。

## 4. 底質試料 (ダイオキシン類)

### (1) 試料の濃度情報について

質問 試料(海底質)は特にDL-PCB濃度が異常に高く、相互汚染をしかねない程であったが、このようなリスクが予想される場合は、最高濃度を示す異性体の濃度に関する情報を事前に提示して欲しい。

### (2) 実施要領の詳細な記述について

質問 分析結果をホームページから入力するに当たって記入要領をもっと詳細に示してほしい。入力するに当たってわかりにくかった項目は次のとおりです。

#### (ア) <検量線の作成>

- ・検量線の定義について、明確にしてほしい。試料測定時(4点1回測定)の試料濃度算出に用いたRRFについてなのか、それともマニュアルの定義とおり5点で3回以上の繰り返し回数で15点以上測定したときの検量線のRRFであるか。
- ・装置安定性について、感度変動及び保持時間の定義をわかりやすく示してほしい。

#### (イ) <空試験値及び相対感度係数>

- ・検出された空試験値とは、何を基準にして「検出された」か、わかりやすく示してほしい。クロマトグラム上でS/N比が3以上であるか、それとも測定方法の検出下限値以上であるか、その他にも基準のとり方があるように思える。
- ・相対感度係数とは、いつの時点で測定した相対感度係数を入力するかわかりやすく示してほしい。

#### (ウ) 経験年数

- ・いつ現在での年数か、基準を明確にしてほしい。
- ・整数か、小数でも良いか、明示してほしい。
- ・担当(操作区分)ごとに3つの欄に入力するようになっているが、各欄の経験年数はそれぞれの操作に限った年数であるか、それともダイオキシン類分析のなにかの携わった年数であるか、わかりやすく示してほしい。

#### (エ) 年間の分析試料数

- ・いつ現在での実績か、基準を明確にしてほしい(17年度の実績か、分析結果報告の入力時からさかのぼった1年間の実績か、不明である)。

(1)年間の分析試料数

・いつ現在での実績か、基準を明確にしてほしい（17年度の実績か、分析結果報告の入力時からさかのぼった1年間の実績か、不明である）。

・担当（操作区分）ごとに3つの欄に入力されているが、各欄はそれぞれの操作に限った実績であるか、わかりやすく示してほしい（3つの操作とも同一人が担当している場合、それぞれの欄の操作の実績に限って入力するか、それとも3つの欄とも同じ数を入力することになるのか迷う）。

## 5. その他

### (1) 調査参加と入札条件について

**質問** 本調査への参加が県・市・町・村等が発注する環境測定業務の入札参加条件とするように発注者へ環境省から強く働きかけて欲しい。

### (2) 試料送付時期について

**質問** 試料が10月に送付され、ひと月あるいはふた月で結果の提出が求められるが、8月又は9月に送付して12月に結果を提出するようにすれば、もっと円滑に進むと考えられるが、いかがなものでしょうか。

### (3) 試料の調製濃度について

**質問** 試料の調製濃度が環境中の濃度を目的としているか、検出下限値を目的としているか、はっきりしない。目的をはっきりした方が、検量線作成用の試料の調製等、省力化となると考えるが、いかがなものでしょうか。

平成18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に対する回答

## 1. 土壌試料（重金属類）

### 1.1 水銀

#### (1) 試料の分取量について

**質問** 原子吸光装置での測定において、試料の分取量に関して測定濃度に差が生じたのですが、重金属（Fe）等の影響があったのですか。それとも他の要因が考えられますか。

**回答**

試料量が多いと分解が不十分で低値となりやすいです（表を参照）。試料の分解操作では、酸性過マンガン酸カリウムにより水銀の酸化と有機物の分解及び還元性イオンの酸化などが行われるが、同時にマンガンの一部は二酸化マンガンとなって沈殿する。水銀の大部分はこの沈殿に吸着される。これに、塩化ヒドロキシルアンモニウムを加えると、過マンガン酸イオンは還元されて色が消え、同時に二酸化マンガンの沈殿も溶解し、水銀は再び溶液中に戻る。この溶液について試料の分取の際に、二酸化マンガンの沈殿が未分解で残っていると、分取溶液中の水銀量がばらつくことがあり測定誤差の原因となるので塩化ヒドロキシルアンモニウムによる還元が十分に行われるように注意する。

水銀の原子吸光装置での測定において、有機物、よう素イオン、亜硝酸イオン等が妨害となる可能性はあるが、重金属（Fe）等の影響はほとんど考えなくてよい。

表 試料量に関する解析（水銀）

試料量 (g)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 0.5未満	17	0.0616	0.00692	11.2
2. 0.5～ 1.0	32	0.0604	0.0119	19.7
3. 1.0～ 2.5	160	0.0604	0.0120	19.8
4. 2.5～ 5.0	58	0.0568	0.0121	21.3
5. 5.0～10.0	54	0.0536	0.00744	13.9
6. 10以上	25	0.0536	0.0155	28.9

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（両側危険率5%）。

平均値：1と5、2と5、3と5、3と6

精度：1と2、1と3、1と4、1と6、2と5、3と5、4と5、5と6

## (2) 前処理操作について

### 質問

硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法を用いた場合、硝酸・硫酸・ペルオキシ二硫酸カリウムを添加し2時間加熱分解後、放冷し塩化ヒドロキシルアンモニウムで過剰な過マンガン酸カリウムを還元するが、その際に、試料が着色しているために終点が判別困難であるとともに、塩化ヒドロキシルアンモニウムを添加混合した際に大量のガスの発生が認められた。このガスが塩素ガスの可能性もあると考え、過剰に塩化ヒドロキシルアンモニウムを加えつづけたが、ガスの発生は収まらず、どこまで添加すべきなのか判別不能であった。参考に、塩化ヒドロキシルアンモニウムの添加する量を増減させたものを定量してみたが、添加量を少なくした方が明らかに正の誤差と思われる吸収が多くみられた。

土壌分析の経験がないが、上記のようにみられたガスは塩素でしょうか。また、塩素ガスならば、塩化ヒドロキシルアンモニウムを加える量はどのように判別したら良いのでしょうか。また、還元容器に塩化すずを加えて送気する際に大量の泡が発生し、あと少しで原子吸光計へのラインへ泡が混入してしまいそうになったのですが、これを防ぐ良い方法はあるのでしょうか。

**回答** 試料の着色により終点の判別がひどく困難であるときは、有機物を含めた共存成分が多すぎることが考えられるので、最初の試料量を少なくして再度試してみる、あらかじめ有機物を酸でできるだけ分解しておく、分解時間を長くするなどを試みるとある程度着色やガスの発生が抑えられる。

塩化物イオンが多量に含まれる試料では、過マンガン酸カリウム処理において、塩化物イオンが酸化されて遊離塩素になり、波長253.7nmの光を吸収して正の誤差を与える。この場合は、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液をやや過剰に加えて塩素を十分に還元しておく。還元容器中に存在する塩素は、窒素等の送気によってあらかじめ追い出しておく。

ただし、塩化ヒドロキシルアンモニウムの量は過マンガン酸イオンや二酸化マンガンの分解に必要な最小限に止めるべきであり、過剰な加えすぎに注意する。塩化ヒドロキシルアンモニウムは強い還元作用を持つので、水銀に関しても強い還元作用を持ち、水銀揮散の原因となる。塩化ヒドロキシルアンモニウムによる過マンガン酸イオンや二酸化マンガンの分解操作はできるだけ静かに、しかも迅速に行うことが重要である。塩化ヒドロキシルアンモニウムを過剰に加えて還元状態で放置したときは水銀の一部が揮散損失するおそれがあるので、できるだけ速やかに実験を行う。

塩化スズを加えたときの泡をおさえるには、溶液を希釈する、試料分取量を少なくする、塩化スズ溶液を一気に加えないで少しずつ注意して加える、容器を大きい物に変えてみるなどの対策が考えられる。また、消泡剤を加えると効果がある。消泡剤としては、燐酸トリブチル等が用いられる（水質環境基準告示の方法に記載されている）。

### (3) 前処理操作における還流での注意点について

**質問** 底質調査法では、前処理操作で還流を行っている方法があり、還流での注意点を教えてください。

**回答** 還流の際の注意点としては、温度管理（分解温度）に注意すること、なるべく静かに加熱してあまり強く加熱しすぎないことが挙げられる。強熱しすぎると水銀が揮散するおそれがあり、またフラスコに有機物が焼き付くことがあるので注意する。また、当然であるが還流フラスコ等使用する器具を十分に洗浄し汚染に注意することが重要である。

## 1.2 砒素

### (1) 試料の分取量について

**質問** 原子吸光装置での測定において、試料の分取量に関して測定濃度に差が生じたのですが、重金属（Fe）等の影響があったのですか。それとも他の要因が考えられますか。（1. 1水銀（1）と同じ）

**回答** どの範囲の試料分取量によってどのように濃度が異なったかははっきりわかりませんが、一般的に言って、①試料量が多すぎるために酸分解が不十分となる、②試料量が多すぎるために、前処理用に分取する分解液量に対して十分な予備還元剤（よう化カリウムなど）が添加されない、の2パターンが考えられ、どちらも試料量が多すぎると測定結果が低下する可能性があります。さらに②には前処理用に分取した分解液中の砒素量が多すぎて十分還元されない、あるいは共存する鉄が多すぎて砒素の還元を妨害する、あるいはその両方の3パターンが含まれます。

### (2) 前処理（試験溶液の調製）について

**質問** 前処理（試験溶液の調製）に関する注意点を教えてください。

**回答** 主な注意点としては、以下の2点となる。

①試料量に対して十分量の酸を用いて分解し、分解後は硫酸白煙までしっかり加熱する(試料中のすべての砒素をAs(V)に酸化する)。

②適量の分解液をとり、十分量の適切な濃度の予備還元剤(よう化カリウム)を添加して、十分な時間反応させる(すべての砒素をAs(III)に還元する)。連続式の水素化物発生法の場合、JISによればAs0.1~1 $\mu$ gに対し、0.4gのよう化カリウム(100g/Lを4 mL)加えて15分間反応させた後、連続式還元気化装置に導入する。妨害物質が多い土壌や底質の場合、よう化カリウムは多めに加えた方(As0.1 $\mu$ gにKI0.4gなど)が良いようである。

### (3) 前処理(試験溶液の調製)について

**質問** 今回の方法では特に指示がなかったですが、砒素を測定する場合での試料を湿式分解する際に、揮散しやすいⅢ価の砒素をⅤ価にしておくため、過マンガン酸カリウム溶液を加えておく方が望ましいと考えますが、いかがでしょうか。

**回答** ご指摘のように、As(III)をAs(V)まで完全に酸化しておくことは重要である。工場排水のJISでは試料に硝酸、硫酸、過マンガン酸カリウムを添加して酸化することとなっているが、底質調査法では硝酸・硫酸・過塩素酸で酸化することになっている。過マンガン酸カリウムなしでも、十分量の硝酸・硫酸・過塩素酸を使用すれば確実に酸化できると考えられる。

### (4) 公定法の改正について

**質問** 砒素の測定において、連続式の水素化物発生装置を用いる場合にはJIS K 0102 61.2備考3で予備還元を省略する手順が示され、また独自に予備還元を行う場合でも放置時間が短すぎる等還元が不十分になるケースがあり、分析結果が低値になる恐れがあります。報告書本編47ページ及び49ページ記載のアスコルビン酸・よう化カリウム混合予備還元剤の採用を含めて、公定法改正に向けて働きかけをしていただけないでしょうか。

**回答** アスコルビン酸・よう化カリウムの混合還元剤が有効であることは今までの結果とも一致する知見である。こうしたデータを公定法に係わる、しかるべき組織・人に提示していく必要があると考えている。

### (5) 水素化物発生原子吸光法の条件について

**質問** 水素化物発生装置を用いる場合、よう化カリウムを入れるタイミングはいつが最適でしょうか。  
・試料液に入れて測定する  
または、  
・装置に直接導入する

**回答** 連続式での水素化物発生を前提にした質問と思われる。JISに記載のように、オンラインでよう化カリウムを流す方法もあるが、その場合、還元のための反応時間が十分とれるよう、導入速度などの調整が不可欠である。それよりは試料液に入れて、十分な時間反応させてから水素化物発生装置に導入した方が確実ではないかと考える。

## 1.3 全燐

### (1) 検量線の作成方法について

## 質問

試料と同様に調製すれば良いと思いますが、中和の終点がわかりません。試料では水酸化物の沈殿が生じる直前にとどめるとの記載であるが、検量線の具体的な作成方法の記載がありません。p-ニトロフェノールで中和点を確認しておけば良かったのでしょうか。

## 回答

検量線の作成については、(a)標準液をとる、(b)水酸化ナトリウム溶液を加えて中和する（金属水酸化物の沈殿が生じる直前まで加える。しかし、試料でないために、水酸化物の沈殿は生じないので、p-ニトロフェノール溶液数滴を加え、溶液がわずかに黄色を示すまで中和することとなる）、(c)モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液を加えて放置する、(d)波長880nm又は710nmの吸光度を測定する、このようになっている。

このように、標準液には鉄等の金属が含まないため、水酸化ナトリウム溶液を加えても水酸化物の沈殿が生じないので、いわれるようにp-ニトロフェノール溶液数滴を加えて溶液がわずかに黄色を示すまで中和することとなる。

なお、モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液は、多くの硫酸を含んでおり、検量線作成では(b)の中和の操作を省略しても支障ないと考えられる。そこで、省略している機関も多いと思う。また、水質試料に関する検量線作成（JIS K 0102等）では、(b)中和操作をせず、(c)及び(d)の操作となっている。

## 2. 大気試料（揮発性有機化合物：ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー及び1,3-ブタジエン）

### (1) 報告書の様式について

## 質問

分析結果報告書の様式が実状に合っていないと、(財)日本環境衛生センターに申し入れた。その後、3年以上を経過した現在も同じ様式を使用しているが、見直しをする予定はあるか。

- ・圧力単位を「kPa」だけでなく、「psi」も使えるようにする。
- ・注入方法の選択肢に「パルスドスプリット」を追加する。
- ・パーミアンドトラップ法を使用する点を考慮する。

## 回答

3点についての質問があり、別々に以下に示す。

1点目：圧力単位は国際的にはPaで統一していく方向にあるため、kPaのみの表記にしていた。米国製の機器ではまだpsiで表示されるものもあるため、今年度からは記入しやすいように対応したいと考えている。

2点目：これまで、注入法の選択肢としては、1. スプリット、2. スプリットレス、3. コールドオンカラム、4. その他を挙げていた。H18年度の大気試料では16機関がパルスドスプリット法を使用していた。しかし、他の調査対象物質ではパルスドスプリット及びパルスドスプリットレス法を使用しているのは1機関しかありませんでした。今後は調査対象物質に対応してパルスドスプリット、パルスドスプリットレスも選択肢に入れるかどうかを検討したいと思う（19年度では「パルスドスプリット」は入れる予定である）。

3点目：今回の調査では、試料導入装置の設定に関しては基本的な条件のみを記入していただいた。今後VOCの分析測定調査を実施する場合は、分析条件をさらに精査できるように、ご指摘の内容も考慮し、記入をお願いする試料導入装置の設定条件（トラップ温度や時間などの詳細条件）の項目を検討していくことを検討する。

## 3. 底質試料（芳香族化合物：ベンゾ(a)ピレン）



## (1) マトリックス効果への対応について

### 質問

調査結果（資料編）359～360ページについて、具体的にどのようにしてどのような計算等をしたのか知りたい。  
また、マトリックス効果が生じた際の一般的な対策を知りたい。

### 回答

計算については、ご質問の趣旨がはっきりしません。濃度を求めるための計算式については、各機関より提出して頂いているが、調査結果報告書の紙面の制約上、掲載していない。なお、特殊な計算はみられていません。

マトリックス効果は、試料溶液中の夾雑物質によって対象物質のピーク形状が良好(シャープ)になる現象であり、対策としてはクリーンアップを十分に行って夾雑物を除くことが挙げられる。また、標準液を測定する際にポリエチレングリコール溶液と一緒に注入して標準液でもマトリックス効果を起こさせ、試料濃度の過大評価を避けるという方法もある。

## (2) サンプルスパイクについて

### 質問

サンプルスパイク使用時に回収率補正は必要ですか。  
一般的には、添加回収試験での回収率を用いて定量値を補正するのですか、それとも回収率の並記にとどめるのですか。

### 回答

サンプルスパイクを用いる意義は、試料の抽出や前処理の段階での回収率の低下を補正することである。一般に、サンプルスパイクには測定対象物質のラベル化合物を用いるので、試料調製段階でのサンプルスパイクの挙動は対象物質とほぼ同じであり、対象物質の回収率が70%であればサンプルスパイクの回収率も70%になることが期待される。したがって、対象物質とサンプルスパイクの強度比から作成した検量線を用いて得られた定量値は、既に回収率補正された値となる。ただし、サンプルスパイクの回収率を把握しておくことは、分析の精度管理上重要なことで、極端に低い、あるいは高い場合には再分析等を考慮すべきである。

なお、目的化合物とラベル化合物の挙動は原理的にはほぼ同じと言えるが、添加する濃度が極端に違えば容器壁面への吸着や、溶媒への溶解度不足による沈殿など、様々なロスが発生して補正がうまくいかなる可能性もある。実際の使用にあたっては、この点も十分に考慮する必要がある。

## (3) イオントラップ型MSについて

### 質問

イオントラップ型MSを検出器に使用する際、特に留意することはありますか。

### 回答

イオントラップ型MSは、通常四重極型MSと特に変わることはないが、若干ダイナミックレンジが狭い(飽和しやすい)と言われており、検量線を作成する際に十分な直線性が得られているか確認が必要である。

## (4) 定量イオンと確認イオンについて

### 質問

定量イオンと確認イオンの積分値をトータルして定量することは可能ですか。そのようにすれば、感度アップとなりませんか。

### 回答

そのようにしている例はないと思われます。また、そのようにしてはいけなと考えられます。

## (5) クリーンアップについて

### 質問

抽出後濃縮して沈殿物が生じたときに、アセトンを加えて溶かして抽出液とする。それをカラムでクリーンアップすると、アセトンを含んでいるため、最初のヘキサン溶出でベンゾ(a)ピレンが溶出してしまう。どのようにすればよろしいでしょうか。

### 回答

抽出液にアセトンが入っていれば、カラムクリーンアップでのヘキサン溶出でベンゾ(a)ピレンが溶出することになる。したがって、抽出液にアセトンを使用しない方法（アセトンが含まない方法）とすべきである。

濃縮時やその後にはアセトンは使用しない。沈殿物が生成する場合には、その生成を減らすために、試料を減らして抽出を行うなど、工夫が必要である。

## 4. 底質試料（ダイオキシン類）

### (1) 試料の濃度情報について

### 質問

試料（海底質）は特にDL-PCB濃度が異常に高く、相互汚染をしかねない程であったが、このようなリスクが予想される場合は、最高濃度を示す異性体の濃度に関する情報を事前に提示して欲しい。

### 回答

今回の試料濃度は、TEQ濃度で平均値が164pgになっている。これは、環境基準（150pg）と同等レベルで、通常的环境調査において検出される可能性がある濃度である。しかし、海域から採取した底質（PCB汚染のある試料）であり、PCB濃度が高い試料であることから、実施要項において「試料は、汚染の大きい底質であり、PCB濃度は高いと考えられるため、分析時には注意する。」と示していた。

質問にあるように「最高濃度を示す異性体の濃度」を事前に提示することについては、調査結果に与える影響などを検討会で検討したいと考えている。

### (2) 実施要領の詳細な記述について

### 質問

分析結果をホームページから入力するに当たって記入要領をもっと詳細に示してほしい。入力するに当たってわかりにくかった項目は次のとおりです。

(ア) <検量線の作成>

・検量線の定義について、明確にしてほしい。試料測定時（4点1回測定）の試料濃度算出に用いたRRFについてなのか、それともマニュアルの定義とおり5点で3回以上の繰り返し回数で15点以上測定したときの検量線のRRFであるか。

・装置安定性について、感度変動及び保持時間の定義をわかりやすく示してほしい。

(イ) <空試験値及び相対感度係数>

・検出された空試験値とは、何を基準にして「検出された」か、わかりやすく示してほしい。クロマトグラム上でS/N比が3以上であるか、それとも測定方法の検出下限値以上であるか、その他にも基準のとり方があるように思える。

・相対感度係数とは、いつの時点で測定した相対感度係数を入力するかわかりやすく示してほしい。

(ウ) 経験年数

・いつ現在での年数か、基準を明確にしてほしい。

・整数か、小数でも良いか、明示してほしい。

・担当（操作区分）ごとに3つの欄に入力するようになっているが、各欄の経験年数はそれぞれの操作に限った年数であるか、それともダイオキシン類分析のなにかの携わった年数であるか、わかりやすく示してほしい。

(エ) 年間の分析試料数

・いつ現在での実績か、基準を明確にしてほしい（17年度の実績か、分析結果報告の入力時からさかのぼった1年間の実績か、不明である）。

・担当（操作区分）ごとに3つの欄に入力するようになっているが、各欄はそれぞれの操作に限った実績であるか、わかりやすく示してほしい（3つの操作とも同一人が担当している場合、それぞれの欄の操作の実績に限って入力するか、それとも3つの欄とも同じ数を入力することになるのか迷う）。

**回答** 分析結果をホームページから入力するに当たって不明確な点が多く、申し訳ありません。今年度から記入要領に詳細に示すように心がけ、指摘された項目ごとに以下に対応を示す。

(ア) <検量線の作成>

・検量線については、検量線（5点で3回以上の繰り返し回数で15点以上測定したときの検量線）のRRFである。したがって、通常は、過去に作成したRRFとなる。

・装置安定性について、検量線作成時の感度変動及び保持時間変動である。例えば、その1日の変動（%）の概略値となる。

(イ) <空試験値及び相対感度係数>

・検出された空試験値とは、基本的にはクロマトグラム上でS/N比が3以上と考えられる。この場合、試料の分析結果を算出するときには、空試験値を引き算に用いることとなる。

・相対感度係数とは、検量線作成時のものである。したがって、通常は、過去に作成したものになる。

(ウ) 経験年数

・記入時の年数であり、年数は整数（四捨五入による）で表示する。このように明示したいと考えている。

・ダイオキシン類は、抽出、クリーンアップ、GC/MSと担当（操作区分）ごとに3つの欄に入力するようになっている。各欄の経験年数はそれぞれの操作に限った年数とするとわかりにくいので（不明確な人も多いと思われるので）、ダイオキシン類分析に携わった年数である。このようにわかりやすく示したいと考えている。

(エ) 年間の分析試料数

・現行では「昨年度1年間」と示しており、したがって、18年度調査では「17年度の実績」となる。

・ダイオキシン類は、操作区分ごとに3つの欄に入力するようになっている。各欄の分析

・現行では「昨年度1年間」と示しており、したがって、18年度調査では「17年度の実績」となる。

・ダイオキシン類は、操作区分ごとに3つの欄に入力されている。各欄の分析試料数はそれぞれの操作に限った年数とするとわかりにくいので（不明確な人も多いと思われるので）、ダイオキシン類分析に携わった実績である。このようにわかりやすく示したいと考えている。したがって、ご指摘のような3つの操作とも同一人が担当している場合、3つの欄とも同じ数を入力することになる。

## 5. その他

### (1) 調査参加と入札条件について

**質問** 本調査への参加が県・市・町・村等が発注する環境測定業務の入札参加条件とするように発注者へ環境省から強く働きかけて欲しい。

**回答** 地方公共団体における契約内容について、環境省からの働きかけは不相当と考えている。しかしながら、本調査への参加を入札参加条件に組み入れている自治体があることは聞いている。環境省としても、環境測定分析の精度の向上を目的とする本調査に参加していただいている姿勢は、評価されるべきものと思っている。機会をみて、こういうご要望があった旨紹介させていただく。

### (2) 試料送付時期について

**質問** 試料が10月に送付され、ひと月あるいはふた月で結果の提出が求められるが、8月又は9月に送付して12月に結果を提出するようにすれば、もっと円滑に進むと考えられるが、いかがなものでしょうか。

**回答** 18年度は、環境省内の事情により、例年よりも約1月遅れた調査となった。通常は（19年度もですが）、8月末又は9月初旬に送付、結果は10月、分析期間が長く必要な項目は11月程度としている。なお、12月報告とすると、年度内での外れ値等の調査等が難しくなる。ご理解・ご協力の程お願いします。

### (3) 試料の調製濃度について

**質問** 試料の調製濃度が環境中の濃度を目的としているか、検出下限値を目的としているか、はっきりしない。目的をはっきりした方が、検量線作成用の試料の調製等、省力化となると考えるが、いかがなものでしょうか。

**回答** 試料中の濃度については、環境試料を用いている場合には、採取した試料中の濃度となっている。質問の内容については調製している模擬試料の場合であると考えられ、主に次の点を考慮して調製濃度を決めている。

- ①試料中で安定である（最低でも3月程度、変質や濃度変化等がない）
- ②測定マニュアル（分析方法）により測定可能である  
（例えば、検出下限値の3倍程度以上の濃度である）
- ③通常測定している濃度である（環境中の濃度程度である）
- ④基準値（環境基準、排出基準等）レベルの濃度である。

したがって、対象とする試料、分析項目、目的等により、調製する濃度に対する考え方が変わる。例えば、18年度の環境大気試料中の揮発性有機化合物では、①と③を考慮して決めている。

