

平成13年度環境測定分析
統一精度管理調査結果
(本編)

平成14年8月

環境省環境管理局総務課環境管理技術室

ま え が き

環境測定分析は、環境の汚染状況を客観的に把握するための手段として、環境保全政策上重要であり、データの正確性とそれを実現するための的確な分析技術や適正な業務管理等が求められる。このため、環境省では環境測定分析の信頼性を確保し、精度の向上を図るための施策として、「環境測定分析統一精度管理調査」を昭和50年度より開始し、その時々ニーズ等を踏まえて対象項目を選定し、調査を実施してきた。

今年度は、COD、全窒素、全燐を分析対象とした模擬水質試料に関する基本精度管理調査、ノニルフェノール等の環境ホルモン類及びエチルベンゼン等の揮発性物質を分析対象とした模擬水質試料に関する高度精度管理調査、並びにダイオキシン類を分析対象としたばいじん試料に関する高度精度管理調査を実施した。本報告書は、これらの調査結果を取りまとめたものである。

本調査が全国の環境測定分析機関における分析技術の一層の向上、業務管理の一層の適正化に寄与すれば幸いである。

最後に、本調査の実施に当たり、専門的な見地から助言をいただいた「環境測定分析検討会」、「同統一精度管理調査部会」及び「同統一精度管理企画部会」の学識経験者の方々並びに財団法人日本環境衛生センターその他の関係機関に対し、深く感謝の意を表する次第である。

平成14年8月

環境省環境管理局総務課環境管理技術室長 安藤 憲一

目 次

本編

第1章 調査の概要	1
1. 調査の目的	1
2. 調査方法の概要	1
3. 分析の概要	2
4. 参加機関数と回答機関数	5
5. その他	6
第2章 調査結果の概要	7
1. 統計結果	7
(1) はじめに	7
(2) 異常値等の棄却	8
(3) 統計量	16
(4) ヒストグラム	21
(5) 結果の概要	32
2. 分析項目毎の結果	34
(1) COD	35
(2) 全窒素	38
(3) 全燐	42
(4) フタル酸ジ-n-ブチル	45
(5) ノニルフェノール	50
(6) エチルベンゼン	55
(7) 塩化アリル	59
(8) 塩化ビニル	62
(9) ダイオキシン類及びコプラナーPCB	65

本編

第1章 調査の概要

1. 調査の目的

本調査は、環境測定分析に従事する諸機関が、均一に調製された環境試料を指定された方法又は、任意の方法により分析することによって得られる結果と前処理条件、測定機器の使用条件等との関係その他分析実施上の具体的な問題点等の調査を行うことにより、全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度に関する実態を把握し、参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機とするとともに、各分析法についての得失等を検討して、分析手法、分析技術の改善に貢献し、もって、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的とする。

なお、本調査の目的と趣旨は上記のとおりであり、各分析機関から提出された測定データをもとに、各分析機関の評価、格付け等を行うための調査ではない。

2. 調査方法の概要

(1) 方法

調査に関しては環境測定分析検討会において策定した「環境測定分析統一精度管理調査の平成13年度調査計画」に基づいて、既に環境基準値、測定方法等が定められている測定項目に関して調査する「基本精度管理調査」と、未だ基準値、測定方法等が確立されていない(あるいは確立されて間もない)測定項目や超微量物質等の高精度な測定が要求されている測定項目について調査する「高度精度管理調査」に基づいて実施する。

(2) 調査の経過

- | | |
|-------------------------|----------------------|
| ・調査計画の立案 | 平成13年 7月 |
| ・実施方法の検討 | 平成13年 8月 |
| ・試料調製及び関係文書・用紙(実施要領)の作成 | 平成13年 9月 |
| ・同上の送付 | 平成13年10月 |
| ・参加機関による分析実施 | 平成13年10月より12月 |
| ・分析結果の回収(提出期限) 水質試料 | 平成13年11月30日 |
| ばいじん試料 | 平成14年 1月10日 |
| ・分析結果の整理・集計・解析 | 平成13年12月
~平成14年2月 |
| ・中間報告書のとりまとめ | 平成14年 2月 |
| ・調査結果の考察 | 平成14年 2~3月 |
| ・最終的な報告書のとりまとめ | 平成14年 3月以降 |

(3) 手順

- ・対象機関に調査への参加を募る。

- ・参加の連絡があった対象機関（「参加機関」という）に対象試料を送付する。
この際、分析対象項目の濃度は参加機関に示さない。
- ・参加機関が対象試料について分析対象項目の測定を行う。
- ・参加機関が分析結果及び関連する情報を返送する。
- ・環境省に設置する環境測定分析検討会、同統一精度管理調査部会及び同統一精度管理企画部会において解析・評価を行う。
- ・調査結果については、地域ブロックごとに調査結果を検討するための会議を行うとともに、参加機関に報告書を送付し、そのフィードバックを行う。

3．分析の概要

(1) 分析対象項目

基本精度管理調査

模擬水質試料1（COD等分析用）中のCOD、全窒素及び全燐の3項目とする。

高度精度管理調査

模擬水質試料2（内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）等分析用）中の環境ホルモン（フタル酸ジ-n-ブチル、ノニルフェノール）の2項目及び揮発性物質（エチルベンゼン、塩化アリル、塩化ビニル）の3項目の計5項目とする。

ばいじん試料（ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用）中のダイオキシン類及びコプラナーPCBを測定対象とし、次に示す異性体及び同族体を分析する。

- ・ダイオキシン類の異性体については、2,3,7,8-位塩素置換異性体（17異性体）とする。
17異性体とは、PCDD7項目（2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD及びOCDD）及びPCDF10項目（2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF及びOCDF）である。
- ・ダイオキシン類の同族体については、四塩素化物から八塩素化物の各同族体とそれらの総和とする。
- ・コプラナーPCBについては、ノンオルト及びモノオルト異性体（全体で12異性体）とする。
12異性体とは、ノンオルト4項目（3,3',4,4'-TeCB、3,4,4',5-TeCB、3,3',4,4',5-PeCB及び3,3',4,4',5,5'-HxCB）及びモノオルト8項目（2',3,4,4',5-PeCB、2,3',4,4',5-PeCB、2,3,3',4,4'-PeCB、2,3,4,4',5-PeCB、2,3',4,4',5,5'-HxCB、2,3,3',4,4',5-HxCB、2,3,3',4,4',5'-HxCB及び2,3,3',4,4',5,5'-HpCB）である。
- ・なお、TEQ（毒性当量）については、異性体の分析結果にTEF（毒性等価係数）を乗じて算出する。TEFは、WHO/IPCS（1997）による。

(2) 対象試料

参加機関に配布し、分析の対象とする試料は、COD、全窒素及び全燐分析用の共通試料1（模擬水質試料1）、環境ホルモン類及び揮発性物質分析用の共通試料2（模擬水質試料2）、ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用の共通試料3（ばいじん試料）の

3 試料とする。表 1 - 3 - 1 に共通試料中の分析対象項目等の濃度を示す。それらの調製方法は、次のとおりである。

共通試料 1

超純水に特級のラクトース水和物、特級のグリシン、1 級のトリポリリン酸ナトリウム及び特級の塩化ナトリウムの所定量を加えて、混合・均一化して調製し、100ml ポリエチレン製の瓶に分注する。

共通試料 2

残留農薬試験用のメタノールに環境分析用のフタル酸ジ-n-ブチル、環境分析用のノニルフェノール、特級のエチルベンゼン、1 級の塩化アリル及び塩化ビニルモノマーの 3 項目の所定量を加えて、混合・均一化する。その後、5ml ガラス製のアンプルに分注する。なお、ノニルフェノールについては、異性体が存在する。調製に用いたノニルフェノールは、異性体の混合物である。

共通試料 3

ダイオキシン類及びコプラナー PCB を含んでいるばいじん試料を採取し、風乾、夾雑物の除去する。その後、100メッシュのふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化し、50ml のガラス瓶に分注する。

表 1 - 3 - 1 共通試料の調製及び設定濃度

区分	分析対象項目等	共通試料濃度 (添加量) (mg/l)	分析試料 *		(備考) 添加試薬と濃度
			希釈倍率	濃度 (設定値)	
共通試料 1	COD	-	50	(5.17mg/l)**	ラクトース水和物 360mg/l グリシン 108mg/l トリポリリン酸ナトリウム 30mg/l 塩化ナトリウム 1500mg/l
	全窒素	20	50	0.40 mg/l	
	全燐	7.5	50	0.15 mg/l	
	(塩化ナトリウム)	(1500)	50	(30mg/l)	
共通試料 2	環境ホルモン類 2項目				-
	フタル酸ジ-n-ブチル	6.0	1000	6.0 µg/l	
	ノニルフェノール	0.60	1000	0.60 µg/l	
	揮発性物質 3項目				
	エチルベンゼン	0.40	1000	0.40 µg/l	
塩化アリル	1.5	1000	1.5 µg/l		
塩化ビニル	2.0	1000	2.0 µg/l		
共通試料 3	ダイオキシン類及びコプラナー PCB	-	(含まれている濃度)		-

注 1) * : 共通試料 1 及び 2 については、参加機関が共通試料を水で希釈して調製する。

注 2) ** : 調査結果(平均値)を示している(表 2 - 1 - 6 参照)。

ラクトースの添加量から換算した COD 値は 7.67mg/l (100% 酸化とした値)となる。

(3) 分析方法

共通試料 1 については、「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和 46 年環境庁告示

第59号。以下、「水質環境基準告示」という)に定める方法により分析する。

共通試料2については、環境ホルモン類は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成10年環境庁水質保全局水質管理課。以下、「環境ホルモン測定方法通知」という)に定める方法、揮発性物質は「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成11年環境庁水質保全局水質管理課。以下、「要調査項目等測定方法通知」という)に定める方法により分析する。なお、環境ホルモン類のノニルフェノールについては、「液体クロマトグラフ質量分析法」又は「高速液体クロマトグラフ法」により分析してもよい。

共通試料3については、「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方法」(平成4年厚生省告示第192号別表第1。以下、「特別管理廃棄物の検定方法告示」という)に定める方法により分析する。

表1-3-2~表1-3-4に分析方法の概要を示す。

表1-3-2 共通試料1に関する分析方法の概要

分析方法	COD	全窒素	全燐
滴定法			
吸光光度法			

注) : 水質環境基準告示の方法

表1-3-3 共通試料2に関する分析方法の概要

分析方法	環境ホルモン類		揮発性物質
	フタル酸ジ-n-ブチル	ノニルフェノール	
溶媒抽出-ガス chromatography 質量分析法			
固相抽出-ガス chromatography 質量分析法			
固相抽出-IC誘導体化-ガス chromatography 質量分析法			
溶媒抽出又は固相抽出 -液体 chromatography 質量分析法			
溶媒抽出又は固相抽出 -高速液体 chromatography			
ヘッドスペース-ガス chromatography 質量分析法			
パージ・トラップ-ガス chromatography 質量分析法			

注) : 環境ホルモン測定方法通知の方法
 : 要調査項目等測定方法通知の方法
 : (公定方法となっていない)

表 1 - 3 - 4 共通試料 3 に関する分析方法の概要

分析方法	ダイキシン類及びポリナ-PCB
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	

注) : 特別管理廃棄物の検定方法告示の方法

4 . 参加機関数と回答機関数

対象機関は、環境測定分析を実施している地方公共団体（公的機関）及び民間機関とする。ただし、海外施設に分析操作を委託する機関も、対象機関に含める。

あらかじめ本調査への参加の意志を対象機関に確認したのち、共通試料を送付した機関（参加機関）は 577 機関である。参加機関の内訳を示すと、表 1 - 4 - 1 のとおりである。この参加機関のうち、所定の分析を行い、何らかの項目についての結果を回答してきた機関数は 563、回収率は全体で 97.6%であった。

なお、試料別の参加機関数と回答機関数は、表 1 - 4 - 2 に示す。

表 1 - 4 - 1 調査結果の回収状況

区分		参加機関数	回答機関数	回収率 (%)
公的機関	都道府県	53	53	100.0
	市	53	53	100.0
民間機関		471	457 (458)	97.0 (97.2)
合計		577	563 (564)	97.6 (97.7)

(注) 以降の集計・解析等の対象となっている回答数を示す。

ただし、()内は遅着のために集計・解析等の対象となっていない回答を含めている。

表 1 - 4 - 2 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料 1 (COD、全窒素、全磷)		共通試料 2 (環境ホルモン類、揮発性物質)		共通試料 3 (ダイオキシン類及びコプラ-PCB)	
		参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数
公的機関	都道府県	4 8	4 7	3 2	2 8	2 4	2 2
	市	5 3	5 2	1 5	1 4	4	4
民間機関		4 4 4	4 2 3 (4 2 4)	1 8 8	1 3 8	1 3 7	1 2 7
合計		5 4 5	5 2 2 (5 2 3)	2 3 5	1 8 0	1 6 5	1 5 3

(注) 以降の集計・解析等の対象となっている回答数を示す。

ただし、()内は遅着のために集計・解析等の対象となっていない回答を含めている。

5 . その他

本調査は、(財)日本環境衛生センターが環境省の委託を受けて実施する。

本調査結果の他に、別冊として解析結果等をより詳細に記載した「資料編」がある。

第2章 調査結果の概要

1. 統計結果

(1) はじめに

各参加機関が分析結果を回答するに当たって、報告書にクロマトグラム及び検量線等を添付することとしていたが、表2-1-1に示すように2～60（項目により異なる）の添付のない回答があった。以降の集計・解析においては、クロマトグラム及び検量線の添付がない回答も含めた。

また、所定の期日に遅れて提出された回答数は、表2-1-1のとおり1～9（項目により異なる）の回答があり、これらの回答も集計・解析の対象とした。

なお、本調査では海外施設に分析操作を委託する機関も対象としており、それに該当する回答数は表2-1-1のとおりである。COD、全窒素、全燐、環境ホルモン類及び揮発性物質については、海外施設に委託している回答はなかった。ダイオキシン類及びコプラナーPCBについては、2機関が委託していた。これらの回答も集計・解析の対象とした。

表2-1-1 クロマトグラム及び検量線の添付がない回答数、所定の期日に遅れる回答数及び海外施設に分析操作を委託する回答数

報告書番号	分析項目	回答数		
		検量線等の添付がない	所定の期日に遅れる	海外施設に委託する
[1]	COD	(添付不要)	9	0
[2]	全窒素	60	9	0
[3]	全燐	59	8	0
[4]	フタル酸ジ-n-ブチル	4	3	0
[5]	ニルフェノール	5	2	0
[6]揮発性物質	エチルベンゼン	2	1	0
	塩化アリル	0	1	0
	塩化ビニル	0	1	0
[7]	ダイオキシン類及びコプラナーPCB	5	4	2

(2) 異常値等の棄却

各分析項目とも、

(イ) 結果が「ND」(注1)、「 以下」又は「0(ゼロ)」で示されているもの
(以下、「ND等」という)

を除いた後、「JIS Z 8402-2:1999(ISO 5725-2:1994)」に準じて、

(ロ) 結果が「Grubbsの方法」(注2)により、両側確率5%で棄却されるもの
(以下、「統計的異常値」という)

を異常値として棄却した。

以上の方法によって、異常値等として棄却された回答数及び上記(ロ)による棄却の限界値を試料別に表にまとめた。水質試料1については表2-1-2及び表2-4-3、水質試料2については表2-1-4及び表2-4-5、ばいじん試料については表2-1-6及び表2-4-7に示す。

(注1)「ND」は、「検出されない」を示す。

(注2)「Grubbsの方法」は、数値的な異常値(外れ値)の検定方法である。JIS K 8402及びISO 5725に規定されている一般的な方法である。

表2-1-2 異常値等により棄却した回答数(水質試料1)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		(イ)	(ロ)	計	
COD	517	0	12	12	2.3(2.3)
全窒素	491	0	34	34	6.9(6.9)
全燐	504	0	26	26	5.2(5.2)

注1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

注2) ()内は統計的異常値(Grubbsの方法による異常値)の棄却率を示す。

表2-1-3 棄却限界値(水質試料1)

分析項目	Grubbsの方法		(参考) 異常値棄却 後の平均値	(参考) 調製濃度 (設定値)
	下限値	上限値		
COD	3.97	6.38	5.17	-
全窒素	0.278	0.552	0.415	0.40
全燐	0.109	0.191	0.150	0.15

注) 単位は「mg/l」である。

表 2 - 1 - 4 異常値等により棄却した回答数（水質試料 2）

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		(イ)	(ロ)	計	
環境ホルモン類					
フタル酸ジ-n-ブチル	108	0	5	5	4.6(4.6)
ノルフェノール	130	0	14	14	10.8(10.8)
揮発性物質					
エチルベンゼン	90	0	8	8	8.9(8.9)
塩化アリル	59	0	0	0	0.0(0.0)
塩化ビニル	53	1	1	2	3.8(1.9)

注 1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

注 2) () 内は統計的異常値 (Grubbsの方法による異常値) の棄却率を示す。

表 2 - 1 - 5 棄却限界値（水質試料 2）

分析項目	Grubbsの方法		(参考) 異常値棄却 後の平均値	(参考) 調製濃度 (設定値)
	下限値	上限値		
環境ホルモン類				
フタル酸ジ-n-ブチル	1.53	9.49	5.51	6.0
ノルフェノール	0.229	0.905	0.567	0.60
揮発性物質				
エチルベンゼン	0.0213	0.713	0.367	0.40
塩化アリル	0	2.76	1.38	1.5
塩化ビニル	0	3.59	1.63	2.0

注) 単位は「μg/l」である。

表 2 - 1 - 6 (1) 異常値等により棄却した回答数
(ばいじん試料：ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
			N D 等	Grubbs	計	
P C D D 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	153	0	3	3	2.0(2.0)
	1,2,3,7,8-PeCDD	153	0	3	3	2.0(2.0)
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	153	0	3	3	2.0(2.0)
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	153	0	3	3	2.0(2.0)
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	153	0	3	3	2.0(2.0)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	153	0	0	0	0.0(0.0)
	OCDD	153	0	0	0	0.0(0.0)
P C D F 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	153	0	2	2	1.3(1.3)
	1,2,3,7,8-PeCDF	153	0	0	0	0.0(0.0)
	2,3,4,7,8-PeCDF	153	0	0	0	0.0(0.0)
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	153	0	2	2	1.3(1.3)
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	153	0	2	2	1.3(1.3)
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	153	0	17	17	11.1(11.1)
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	153	0	1	1	0.7(0.7)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	153	0	0	0	0.0(0.0)
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	153	0	1	1	0.7(0.7)
	OCDF	153	0	0	0	0.0(0.0)

注 1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

注 2) () 内は統計的異常値 (Grubbsの方法による異常値) の棄却率を示す。

表 2 - 1 - 6 (2) 異常値等により棄却した回答数
(ばいじん試料：ダイオキシン類同族体)

区分	分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
			N D 等	Grubbs	計	
P C D D 同 族 体	TeCDDs	153	0	3	3	2.0(2.0)
	PeCDDs	153	0	5	5	3.3(3.3)
	HxCDDs	153	0	4	4	2.6(2.6)
	HpCDDs	153	0	0	0	0.0(0.0)
	OCDD	153	0	0	0	0.0(0.0)
	PCDDs	153	0	2	2	1.3(1.3)
P C D F 同 族 体	TeCDFs	153	0	1	1	0.7(0.7)
	PeCDFs	153	0	2	2	1.3(1.3)
	HxCDFs	153	0	3	3	2.0(2.0)
	HpCDFs	153	0	1	1	0.7(0.7)
	OCDF	153	0	0	0	0.0(0.0)
	PCDFs	153	0	2	2	1.3(1.3)
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		153	0	3	3	2.0(2.0)

注 1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 1 0 0。

注 2) () 内は統計的異常値 (Grubbsの方法による異常値) の棄却率を示す。

表 2 - 1 - 6 (3) 異常値等により棄却した回答数
(ばいじん試料 : コプラナー PCB)

区分	分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
			N D 等	Grubbs	計	
ノン オルト 異 性 体	3,4,4',5-TeCB	153	0	5	5	3.3(3.3)
	3,3',4,4'-TeCB	153	0	3	3	2.0(2.0)
	3,3',4,4',5-PeCB	153	0	3	3	2.0(2.0)
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	153	0	5	5	3.3(3.3)
モ ノ オルト 異 性 体	2',3,4,4',5-PeCB	153	0	9	9	5.9(5.9)
	2,3',4,4',5-PeCB	153	0	9	9	5.9(5.9)
	2,3,3',4,4'-PeCB	153	0	6	6	3.9(3.9)
	2,3,4,4',5-PeCB	153	0	10	10	6.5(6.5)
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	153	0	9	9	5.9(5.9)
	2,3,3',4,4',5-HxCB	153	0	9	9	5.9(5.9)
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	153	0	7	7	4.6(4.6)
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	153	0	6	6	3.9(3.9)
そ 他	ノンオルト	153	0	4	4	2.6(2.6)
	モノオルト	153	0	8	8	5.2(5.2)
	計 (コプラナー PCB)	153	0	9	9	5.9(5.9)

注 1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

注 2) () 内は統計的異常値 (Grubbsの方法による異常値) の棄却率を示す。

表 2 - 1 - 6 (4) 異常値等により棄却した回答数
(ばいじん試料 : 毒性当量)

区分	分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
			N D 等	Grubbs	計	
T E Q	ダイオキシン類	153	0	5	5	3.3(3.3)
	コプラナー PCB	153	0	2	2	1.3(1.3)
	ダイオキシン類 + コプラナー PCB	153	0	5	5	3.3(3.3)

注 1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

注 2) () 内は統計的異常値 (Grubbsの方法による異常値) の棄却率を示す。

表 2 - 1 - 7 (1) 棄却限界値 (ばいじん試料 : ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	Grubbsの方法		(参考) 異常値棄却 後の平均値 (ng/g)
		下限値 (ng/g)	上限値 (ng/g)	
P C D D 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	2.30	5.58	3.94
	1,2,3,7,8-PeCDD	15.9	39.3	27.6
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	20.6	56.0	38.3
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	19.0	56.4	37.7
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	21.4	73.3	47.3
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	81.1	400	240
	OCDD	56.6	477	267
P C D F 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	3.46	9.86	6.66
	1,2,3,7,8-PeCDF	9.67	33.8	21.8
	2,3,4,7,8-PeCDF	10.7	34.8	22.7
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	21.4	65.4	43.4
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	23.6	64.1	43.8
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	6.52	3.18
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	16.6	58.1	37.3
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	51.1	263	157
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	3.60	31.5	17.5
	OCDF	11.7	108	59.6

表 2 - 1 - 7 (2) 棄却限界値 (ばいじん試料 : ダイオキシン類同族体)

区分	分析項目	Grubbsの方法		(参考) 異常値棄却 後の平均値 (ng/g)
		下限値 (ng/g)	上限値 (ng/g)	
P C D D 同 族 体	TeCDDs	27.4	80.3	53.9
	PeCDDs	105	245	175
	HxCDDs	198	570	384
	HpCDDs	137	660	398
	OCDD	56.6	477	267
	PCDDs	660	1910	1290
P C D F 同 族 体	TeCDFs	106	309	208
	PeCDFs	168	470	319
	HxCDFs	218	579	399
	HpCDFs	75.0	431	253
	OCDF	11.7	108	59.6
	PCDFs	707	1770	1240
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		1520	3560	2540

表 2 - 1 - 7 (3) 棄却限界値 (ばいじん試料 : コプラナー PCB)

区分	分析項目	Grubbsの方法		(参考) 異常値棄却 後の平均値 (ng/g)
		下限値 (ng/g)	上限値 (ng/g)	
ノン オル ト	3,4,4',5-TeCB	0.248	0.618	0.433
	3,3',4,4'-TeCB	1.83	4.76	3.29
	3,3',4,4',5-PeCB	2.31	5.98	4.15
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.689	3.33	2.01
モノ オル ト	2',3,4,4',5-PeCB	0.205	0.681	0.443
	2,3',4,4',5-PeCB	0.902	2.42	1.66
	2,3,3',4,4'-PeCB	1.07	3.63	2.35
	2,3,4,4',5-PeCB	0.0392	0.282	0.161
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.588	1.67	1.13
	2,3,3',4,4',5-HxCB	0.958	2.81	1.88
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.732	2.01	1.37
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.989	2.85	1.92
そ の 他	ノンオルト	6.09	13.7	9.90
	モノオルト	6.90	15.2	11.1
	計 (コプラナー PCB)	14.1	28.0	21.0

表 2 - 1 - 7 (4) 棄却限界値 (ばいじん試料 : 毒性当量)

区分	分析項目	Grubbsの方法		(参考) 異常値棄却 後の平均値 (ng/g)
		下限値 (ng/g)	上限値 (ng/g)	
T E Q	ダイオキシン類	50.6	97.6	74.1
	コプラナー PCB	0.238	0.635	0.437
	ダイオキシン類 + コプラナー PCB	51.0	98.1	74.5

(3) 統計量

前記(2)で統計的異常値となった分析結果の棄却前後の統計量を算出し、表2-1-8～表2-1-10に示す。各分析項目とも、統計量としては平均値、室間精度(標準偏差及び変動係数)(注)、最小値、最大値を示す。また、水質試料については設定値(調製濃度)、ばいじん試料については中央値も併記する。

なお、分析結果に「ND等」が含まれている場合には、平均値、室間精度等の算出に当たっては、「ND等」の結果を除いた。

(注)「室間精度」は、試験所間のばらつきの程度であり、標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。

表2-1-8 異常値棄却前後の平均値及び精度等(水質試料1)

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値	室間精度		最小値 (mg/l)	最大値 (mg/l)	調製濃度 (設定値) (mg/l)
				S.D. (mg/l)	CV %			
COD	前後	517	8.47	27.4	323.9	3.89	268	-
		505	5.17	0.312	6.0	4.00	6.33	
全窒素	前後	491	1.53	19.4	1265.2	0.158	427	0.40
		457	0.415	0.0384	9.3	0.280	0.552	
全燐	前後	504	0.572	6.74	1179.7	0.0212	149	0.15
		478	0.150	0.00965	6.4	0.110	0.189	

注)*:「棄却前」には統計的異常値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

表2-1-9 異常値棄却前後の平均値及び精度等(水質試料2)

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値	室間精度		最小値 (µg/l)	最大値 (µg/l)	調製濃度 (設定値) (µg/l)
				S.D. (µg/l)	CV %			
フタル酸ジ-n-ブチル	前後	108	67.7	646	954.5	0.240	6725	6.0
		103	5.51	1.18	21.5	1.65	8.46	
ノルフェノール	前後	130	4.96	48.8	984.5	0.0400	557	0.60
		116	0.567	0.0967	17.0	0.303	0.801	
エチルベンゼン	前後	90	0.552	0.719	130.4	0.0488	4.87	0.40
		82	0.367	0.104	28.4	0.0488	0.641	
塩化アリル	前後	59	1.38	0.434	31.5	0.145	2.33	1.5
		59	1.38	0.434	31.5	0.145	2.33	
塩化ビニル	前後	52	1.68	0.705	42.1	0.348	4.05	2.0
		51	1.63	0.626	38.4	0.348	3.09	

注)*:「棄却前」には統計的異常値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

表 2 - 1 - 1 0 (1) 異常値棄却前後の平均値及び精度等
(ばいじん試料：ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
					S.D. (ng/g)	CV %			
P C D D 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	前 後	153	3.90	0.571	14.6	1.4	5.5	4.0
			150	3.94	0.466	11.8	2.8	5.5	4.0
	1,2,3,7,8-PeCDD	前 後	153	27.5	3.93	14.3	11	41	28
			150	27.6	3.33	12.1	16	38	28
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前 後	153	38.2	5.77	15.1	15	57	38
			150	38.3	5.03	13.1	24	52	38
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前 後	153	37.6	6.14	16.3	15	60	37
150			37.7	5.31	14.1	22	56	37	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	前 後	153	47.1	8.39	17.8	17	77	47	
		150	47.3	7.38	15.6	24	69	47	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	前 後	153	240	45.2	18.8	87	360	250	
		153	240	45.2	18.8	87	360	250	
OCDD	前 後	153	267	59.7	22.4	70	400	280	
		153	267	59.7	22.4	70	400	280	
P C D F 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	前 後	153	6.61	0.996	15.1	2.9	8.6	6.7
			150	6.66	0.910	13.7	3.7	8.6	6.7
	1,2,3,7,8-PeCDF	前 後	153	21.8	3.42	15.8	10	31	22
			153	21.8	3.42	15.8	10	31	22
	2,3,4,7,8-PeCDF	前 後	153	22.7	3.42	15.1	11	32	23
			153	22.7	3.42	15.1	11	32	23
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前 後	153	43.1	6.91	16.0	14	65	44
			151	43.4	6.25	14.4	22	65	44
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前 後	153	43.4	6.55	15.1	13	60	44
			151	43.8	5.76	13.1	24	60	44
1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	153	4.09	3.02	73.8	0.84	22	3.2	
		136	3.18	0.958	30.1	0.84	6.4	3.2	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	前 後	153	37.2	6.21	16.7	12	54	37	
		152	37.3	5.88	15.8	17	54	37	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	前 後	153	157	30.0	19.1	62	210	160	
		153	157	30.0	19.1	62	210	160	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	前 後	153	18.7	15.3	81.5	6.0	200	18	
		152	17.5	3.96	22.6	6.0	28	18	
OCDF	前 後	153	59.6	13.6	22.8	17	87	62	
		153	59.6	13.6	22.8	17	87	62	

注) *: 「棄却前」には統計的異常値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

表 2 - 1 - 1 0 (2) 異常値棄却前後の平均値及び精度等
(ばいじん試料：ダイオキシン類同族体)

区分	分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
					S.D. (ng/g)	CV %			
PCDD 同族体	TeCDDs	前	153	53.8	8.90	16.5	23	96	54
		後	150	53.9	7.51	13.9	28	80	54
	PeCDDs	前	153	175	25.9	14.8	67	270	170
		後	148	175	20.0	11.4	120	230	170
	HxCDDs	前	153	385	66.2	17.2	150	710	390
		後	149	384	53.1	13.8	230	520	390
HpCDDs	前	153	398	74.3	18.6	150	570	410	
	後	153	398	74.3	18.6	150	570	410	
OCDD	前	153	267	59.7	22.4	70	400	280	
	後	153	267	59.7	22.4	70	400	280	
PCDDs	前	153	1280	198	15.5	490	1800	1300	
	後	151	1290	178	13.8	670	1800	1300	
PCDF 同族体	TeCDFs	前	153	207	30.0	14.5	97	290	210
		後	152	208	28.7	13.8	120	290	210
	PeCDFs	前	153	317	46.5	14.7	150	460	320
		後	151	319	42.9	13.4	180	460	320
	HxCDFs	前	153	397	60.1	15.2	130	590	400
		後	150	399	51.4	12.9	260	550	400
HpCDFs	前	153	255	54.2	21.3	99	500	260	
	後	152	253	50.6	20.0	99	400	260	
OCDF	前	153	59.6	13.6	22.8	17	87	62	
	後	153	59.6	13.6	22.8	17	87	62	
PCDFs	前	153	1230	170	13.8	540	1600	1300	
	後	151	1240	152	12.2	780	1600	1300	
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		前	153	2510	347	13.8	1000	3300	2500
		後	150	2540	291	11.5	1600	3300	2500

注) *: 「棄却前」には統計的異常値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

表 2 - 1 - 1 0 (3) 異常値棄却前後の平均値及び精度等
(ばいじん試料 : コプラナー PCB)

区分	分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
					S.D. (ng/g)	CV %			
ノン オルト 異 性 体	3,4,4',5-TeCB	前 後	153	0.463	0.307	66.3	0.23	4.1	0.43
			148	0.433	0.0527	12.2	0.28	0.60	0.43
	3,3',4,4'-TeCB	前 後	153	3.49	2.45	70.1	1.5	33	3.3
			150	3.29	0.416	12.6	2.0	4.6	3.3
3,3',4,4',5-PeCB	前 後	153	4.39	2.96	67.4	2.1	40	4.2	
		150	4.15	0.522	12.6	2.6	5.6	4.2	
3,3',4,4',5,5'-HxCB	前 後	153	2.16	1.37	63.5	0.98	18	2.0	
		148	2.01	0.376	18.7	0.98	3.3	2.0	
モノ オルト 異 性 体	2',3,4,4',5-PeCB	前 後	153	0.620	1.62	261.1	0.086	20	0.44
			144	0.443	0.0679	15.3	0.25	0.68	0.44
	2,3',4,4',5-PeCB	前 後	153	1.86	1.43	76.7	0.28	15	1.7
			144	1.66	0.216	13.0	0.98	2.3	1.7
	2,3,3',4,4'-PeCB	前 後	153	2.54	1.97	77.5	0.41	25	2.3
			147	2.35	0.365	15.5	1.3	3.5	2.3
	2,3,4,4',5-PeCB	前 後	153	0.218	0.383	175.9	0.033	4.6	0.16
			143	0.161	0.0347	21.6	0.087	0.26	0.16
2,3',4,4',5,5'-HxCB	前 後	153	1.28	1.08	84.5	0.22	12	1.1	
		144	1.13	0.155	13.7	0.60	1.6	1.1	
2,3,3',4,4',5-HxCB	前 後	153	2.13	2.12	99.5	0.41	26	1.9	
		144	1.88	0.264	14.0	1.0	2.8	1.9	
2,3,3',4,4',5'-HxCB	前 後	153	1.48	1.12	75.4	0.26	14	1.4	
		146	1.37	0.182	13.3	0.77	2.0	1.4	
2,3,3',4,4',5,5'-Hp CB	前 後	153	2.03	1.35	66.4	0.42	18	1.9	
		147	1.92	0.265	13.8	1.0	2.7	1.9	
そ の 他	ノンオルト	前 後	153	10.5	7.01	66.8	5.37	95.1	9.89
			149	9.90	1.08	10.9	6.27	12.9	9.89
	モノオルト	前 後	153	12.2	9.90	81.4	2.12	115	11.0
145			11.1	1.19	10.7	7.32	15.1	11.0	
計 (コプラナー PCB)	前 後	153	22.7	16.2	71.4	12.2	211	20.8	
		144	21.0	1.99	9.45	15.7	28.0	20.8	

注) * : 「棄却前」には統計的異常値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

表 2 - 1 - 1 0 (4) 異常値棄却前後の平均値及び精度等
(ばいじん試料：毒性当量)

区分	分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
					S.D. (ng/g)	CV %			
T E Q	ダイオキシン類	前	153	73.7	9.20	12.5	30.5	105	74.3
		後	148	74.1	6.69	9.0	53.2	91.4	74.3
	コプラナー P C B	前	153	0.463	0.311	67.1	0.239	4.21	0.441
		後	151	0.467	0.0564	12.9	0.239	0.588	0.440
	ダイオキシン類 + コプラナー P C B	前	153	74.2	9.14	12.3	30.7	106	74.8
		後	148	74.5	6.70	9.0	53.9	91.9	74.8

注) *: 「棄却前」には統計的異常値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

(4) ヒストグラム

分析項目別に分析結果に関するヒストグラムを作成し、図2-1-1～図2-1-9に示した。各ヒストグラムは、各分析項目間の比較を容易にするため、横軸には分析結果の異常値等棄却後の平均値を1とした場合の相対値を示した。縦軸には各階級の度数の全回答数（異常値等を含めた回答数）に対する割合（%）を示した。

なお、ヒストグラムを作成にあたっては、分析結果のうち「ND等」であるもの（前記(2)参照）は除いて行った。

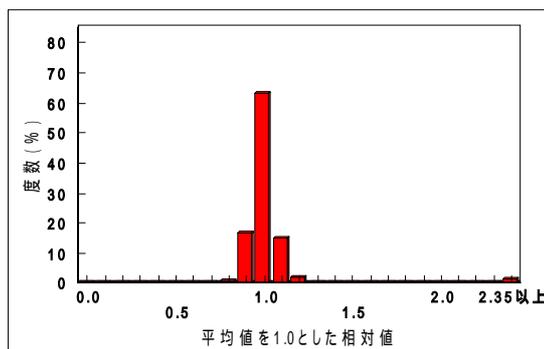


図2-1-1 CODのヒストグラム
(平均値:5.17mg/l)

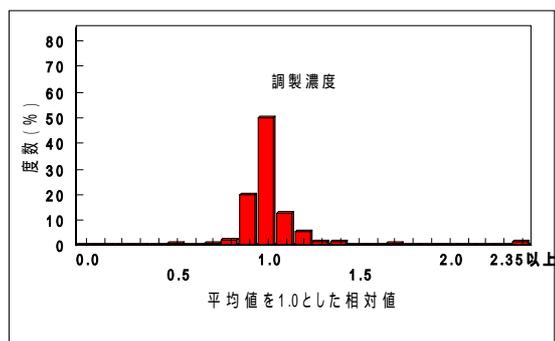


図2-1-2 全窒素のヒストグラム
(平均値:0.415mg/l)

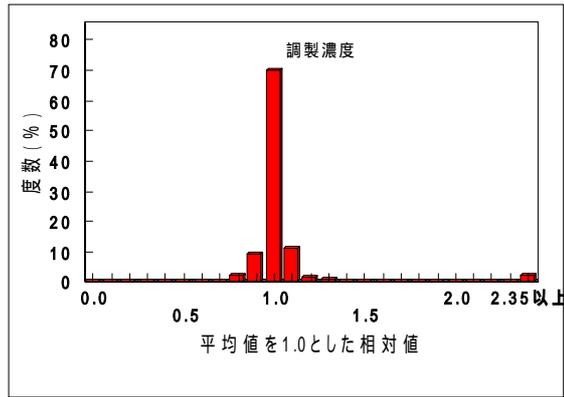


図 2 - 1 - 3 全燐のヒストグラム
(平均値:0.150mg/l)

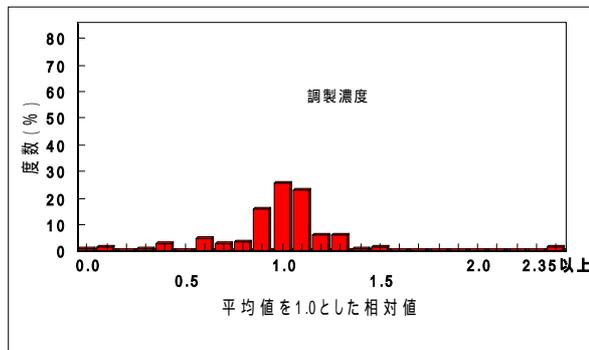


図 2 - 1 - 4 フタル酸ジ-n-ブチルのヒストグラム
(平均値:5.51 μg/l)

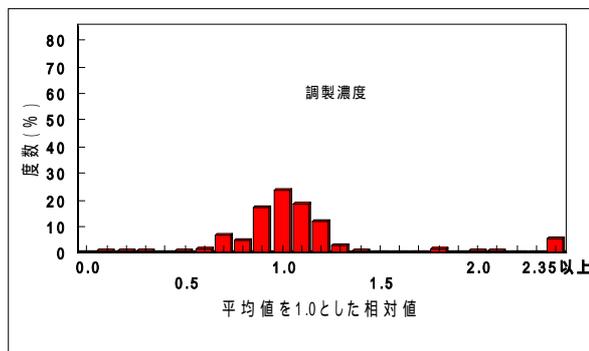


図 2 - 1 - 5 ノニルフェノールのヒストグラム
(平均値:0.567 μg/l)

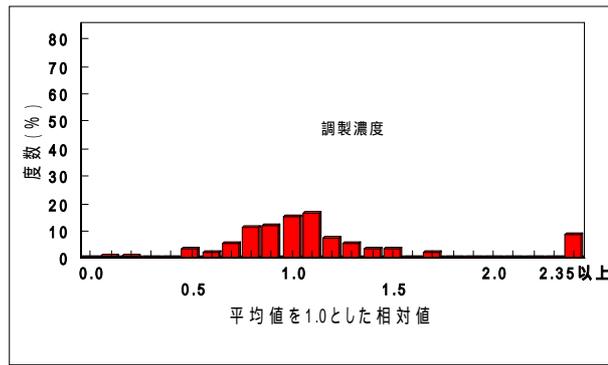


図 2 - 1 - 6 エチルベンゼンのヒストグラム
(平均値:0.367 $\mu\text{g/l}$)

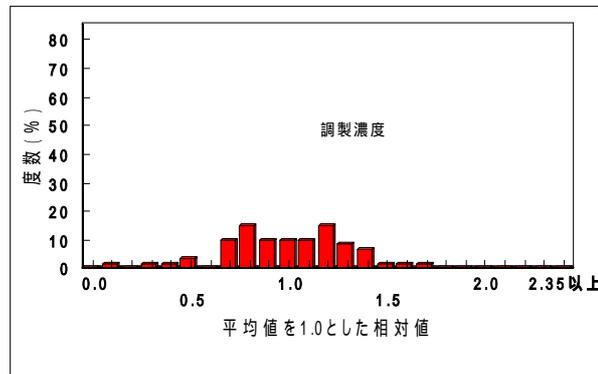


図 2 - 1 - 7 塩化アリルのヒストグラム
(平均値:1.38 $\mu\text{g/l}$)

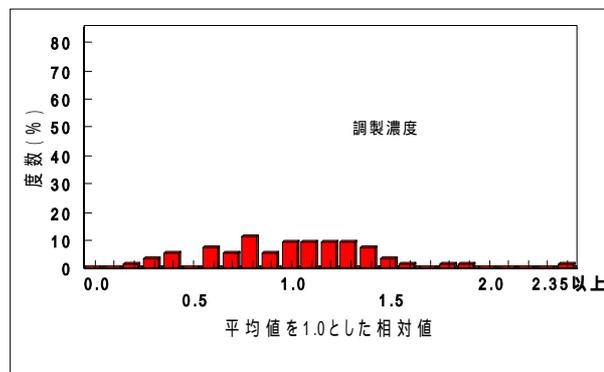


図 2 - 1 - 8 塩化ビニルのヒストグラム
(平均値:1.63 $\mu\text{g/l}$)

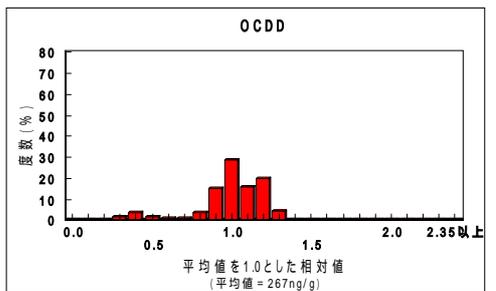
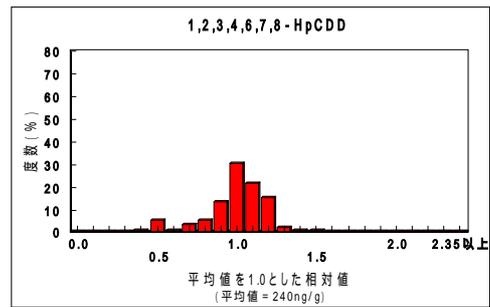
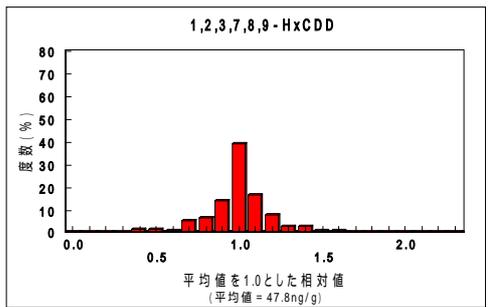
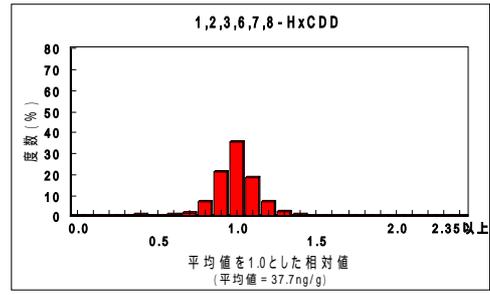
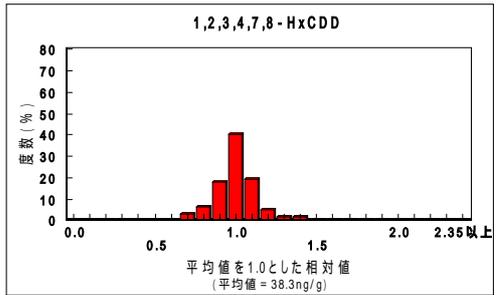
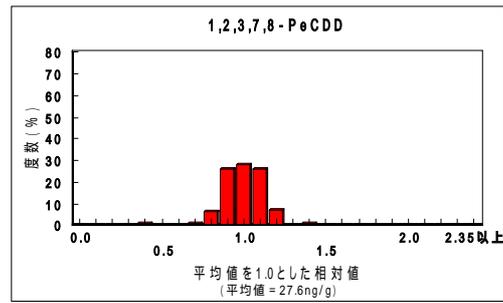
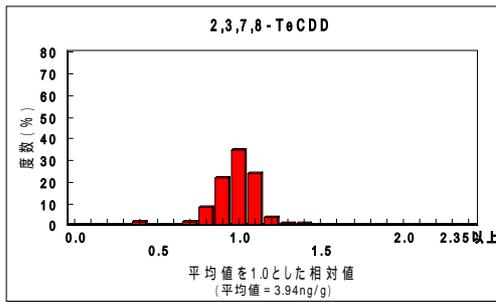


図 2 - 1 - 9 (1) PCDD異性体のヒストグラム

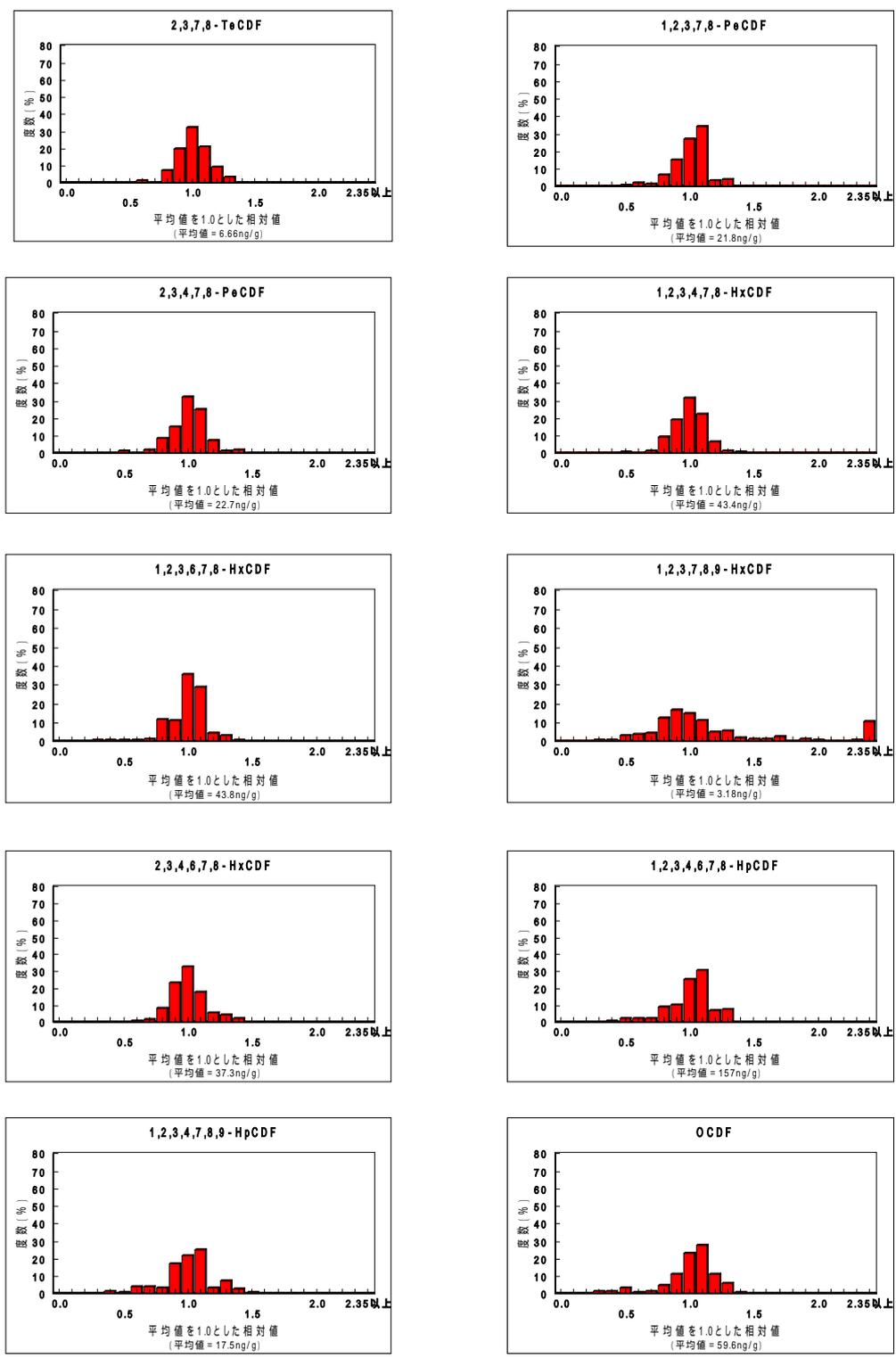


図 2 - 1 - 9 (2) PCDF 異性体のヒストグラム

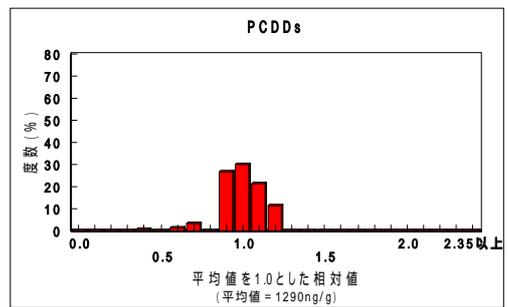
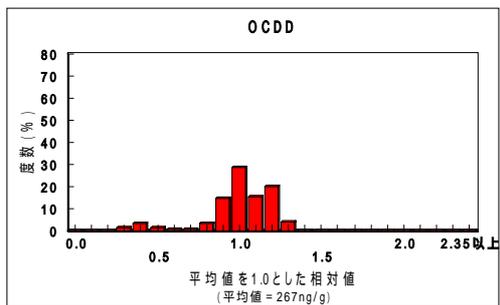
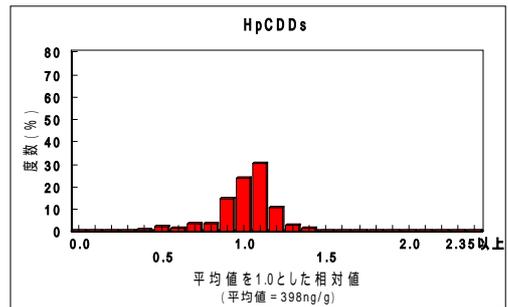
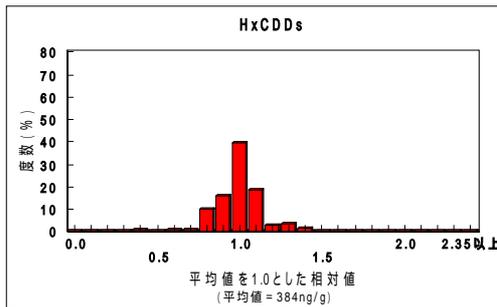
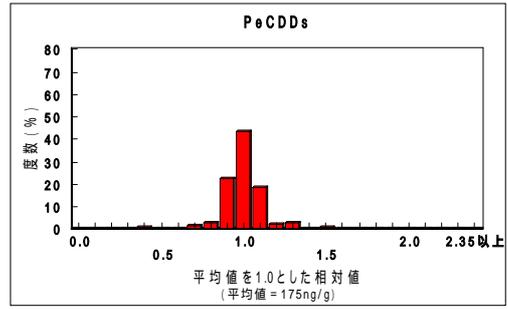
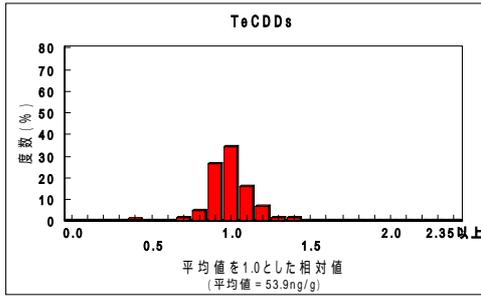


図 2 - 1 - 9 (3) PCDD同族体のヒストグラム

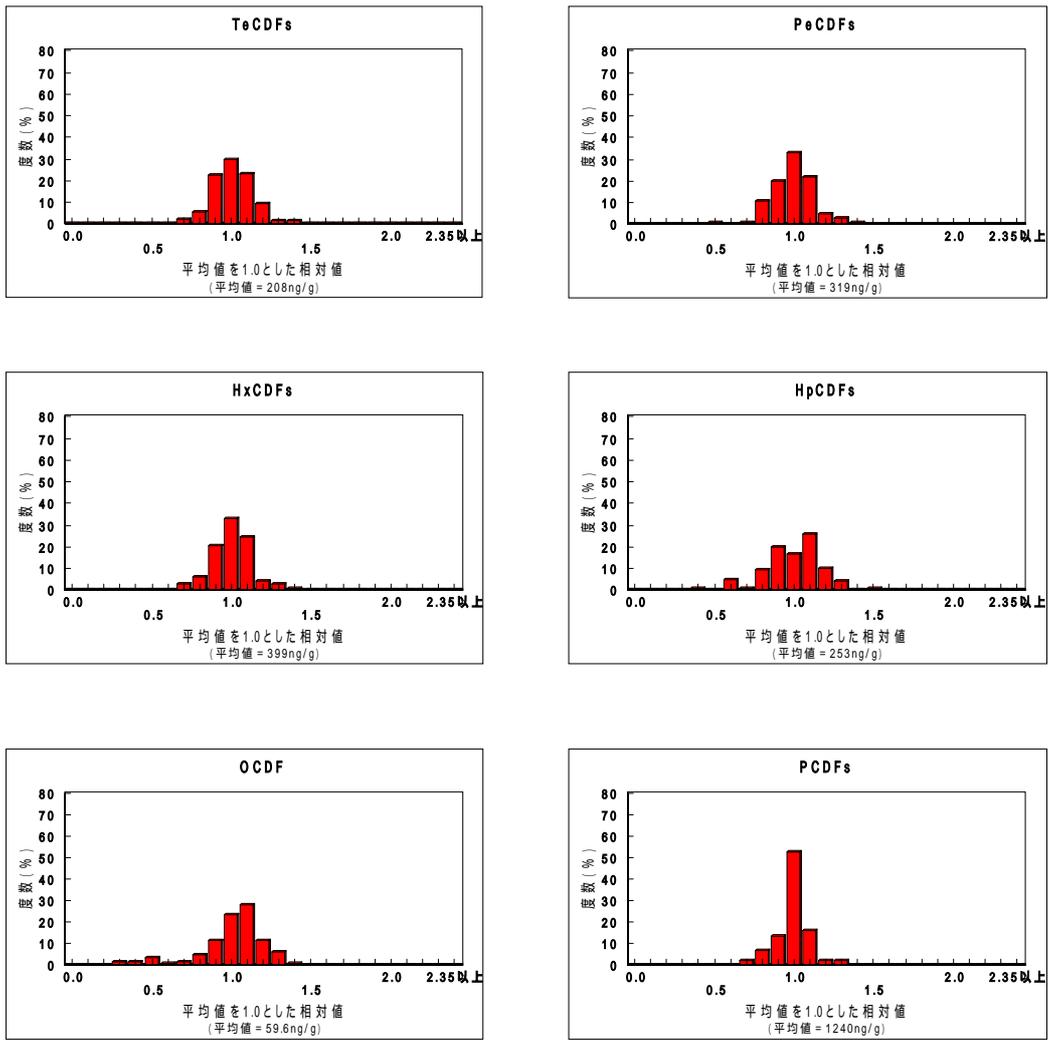


図 2 - 1 - 9 (4) PCDF 同族体のヒストグラム

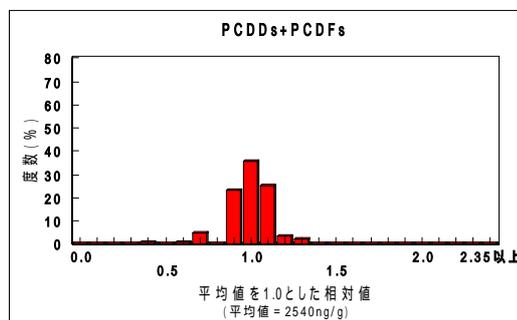


図 2 - 1 - 9 (5) ダイオキシン類同族体 (PCDD + PCDF) のヒストグラム

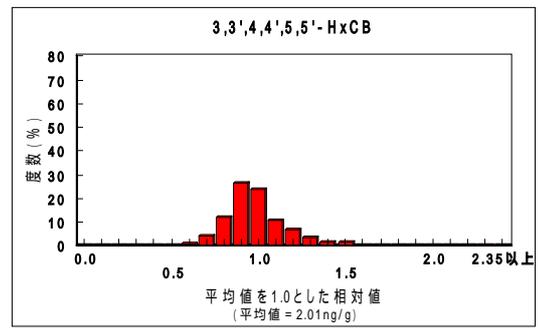
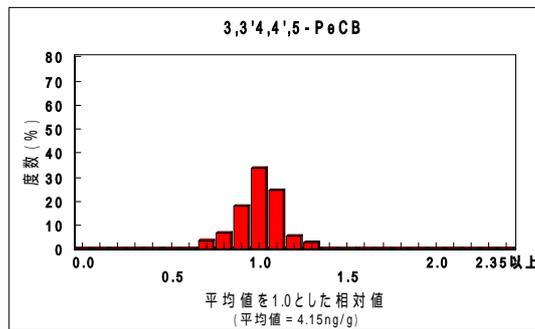
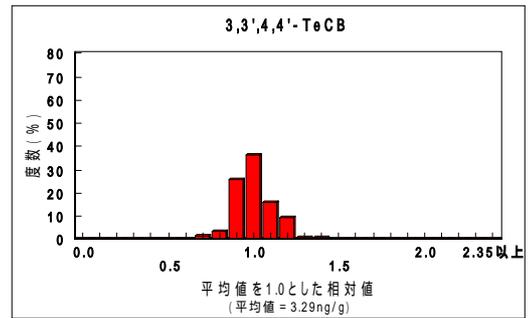
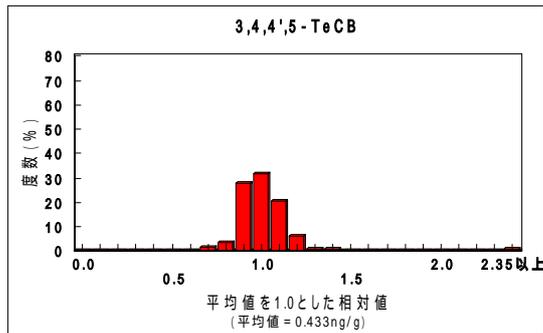


図 2 - 1 - 9 (6) ノンオルト PCB のヒストグラム

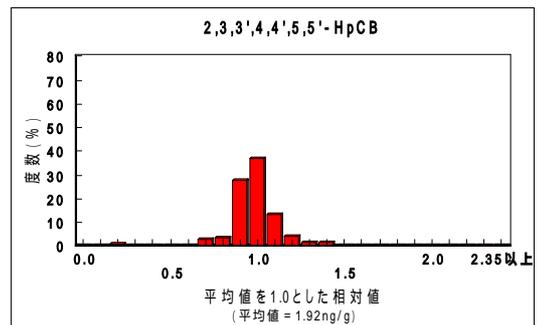
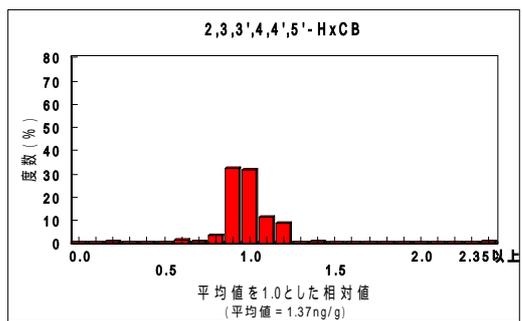
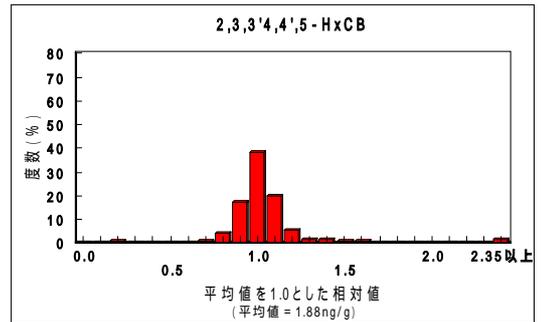
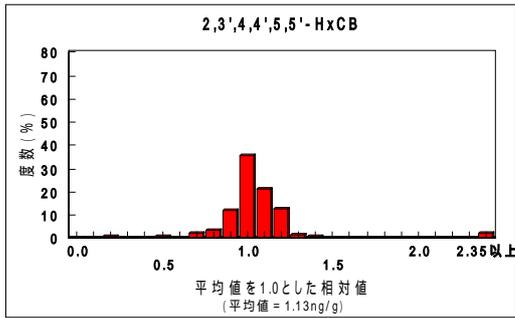
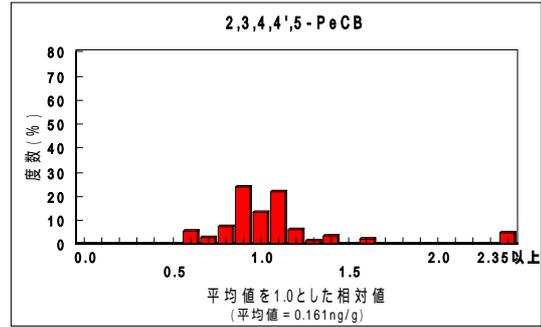
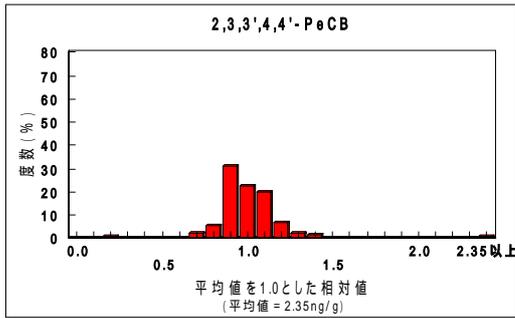
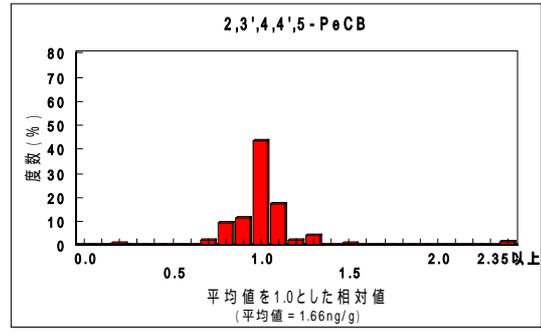
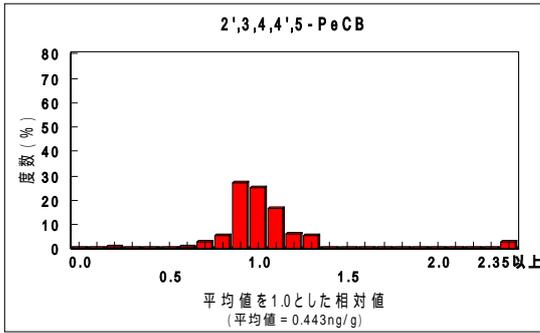


図 2 - 1 - 9 (7) モノオルト PCB のヒストグラム

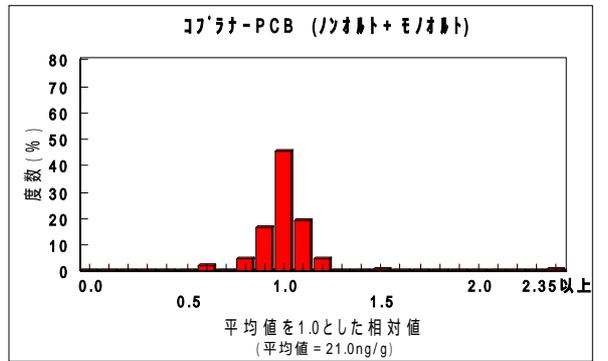
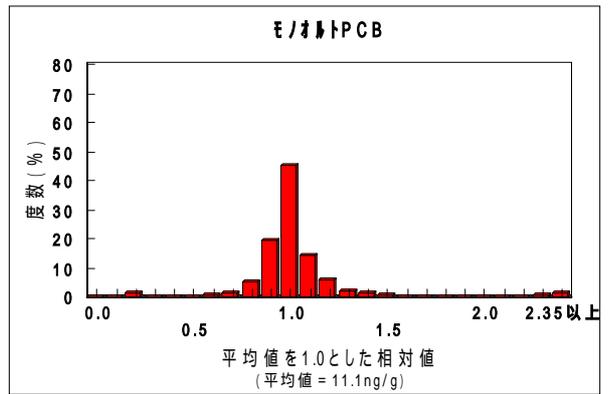
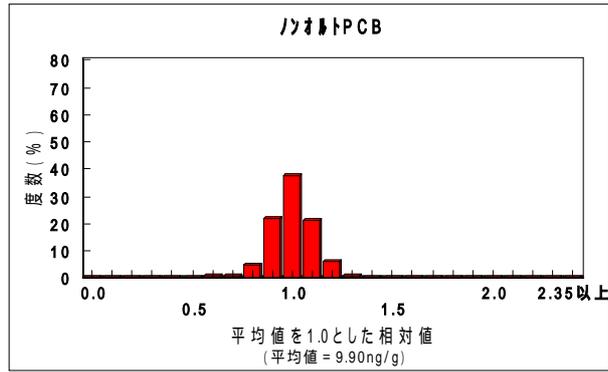
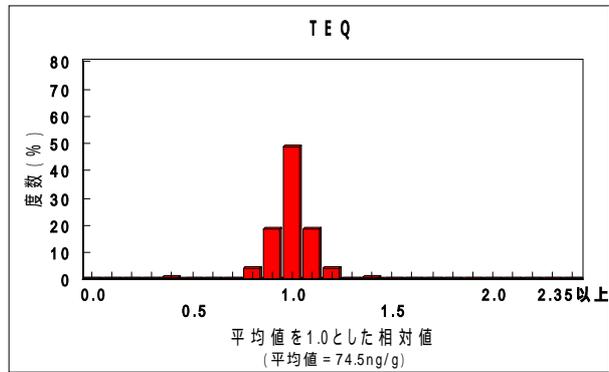
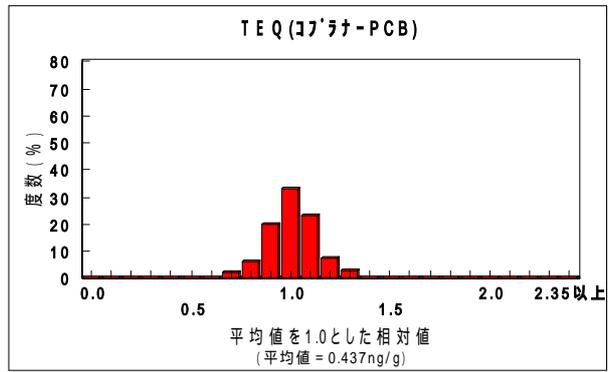
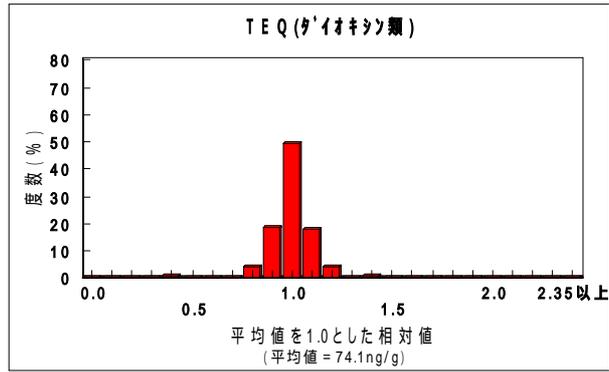


図 2 - 1 - 9 (8) コプラナーPCBのヒストグラム



☒ 2 - 1 - 9 (9) TEQのヒストグラム

(5) 結果の概要

水質試料中の分析項目別にみた結果のばらつきについては、COD、全窒素及び全燐の3項目が室間精度(CV%)10%以下を示し、特に良好であった。次いで、環境ホルモン類(フタル酸ジ-n-ブチル及びノニルフェノール)の2項目が室間精度20%程度を示し、良好であった。エチルベンゼン、塩化アリル及び塩化ビニルの揮発性物質の3項目は室間精度30%程度から40%近くであり、ばらつきは大きくなっていた。

ばいじん試料中のダイオキシン類及びコプラナーPCBについては、異性体、同族体とも、一部の異性体を除くと室間精度が10~20%程度であり、水質試料中の環境ホルモン類程度のばらつきであった。TEQについては、室間精度10%程度を示し、良好であった。

分析項目別の結果の概要を以下に示す。

① COD、全窒素及び全燐

COD等の3項目とも、ほぼ左右対称のヒストグラムを示し、平均値に対する相対値「0.95~1.05」の階級に最大度数があった。この階級における回答はCOD63.2%、全窒素50.3%、全燐69.8%となっており、また室間精度(CV%)は6.0%、9.3%、6.4%であり、COD、全燐が特に良好であった。

なお、全燐については、試料調製時の設定値(調製濃度)と平均値はほぼ一致していたが、全窒素は設定値に比べて平均値は若干大きくなっていた。

② 環境ホルモン類

環境ホルモン類の2項目もほぼ左右対称のヒストグラムを示し、平均値に対する相対値「0.95~1.05」の階級に最大度数があった。平均値に対する相対値「0.95~1.05」の階級の回答はフタル酸ジ-n-ブチル25.9%、ノニルフェノール23.8%であり、いずれの項目ともCOD等に比べて小さな値となった。また室間精度は、21.5%、17.0%であり、いずれの項目もCOD等に比べて大きなばらつきとなった。

なお、試料調製時の設定値(調製濃度)に比べて、平均値は小さくなった。

③ 揮発性物質

揮発性物質の3項目については、ヒストグラムにおいてはいずれの項目とも平均値に対する相対値「0.95~1.05」の階級が最大度数とならず、また室間精度は30%程度から40%近くであり、上記のCODや環境ホルモン類よりもばらつきは大きかった。これらの3項目のうち塩化ビニルは、ヒストグラムに山が存在しないような形であり、特にばらつきが大きかった。

いずれの項目とも、試料調製時の設定値(調製濃度)に比べて、平均値は小さくなっていた。

④ ダイオキシン類及びコプラナーPCB

1,2,3,7,8,9-HxCDFの異性体を除き、ダイオキシン類異性体、ダイオキシン類同族体、コプラナーPCB異性体とも室間精度が10~20%程度であり、上記②の水質試料中の環境ホルモン類程度であり、相応のばらつきであった。これらの項目は、ヒストグラムにおいて、概ね平均値を中心とした分布となっていた。

1,2,3,7,8,9-HxCDFについては、ヒストグラムは広く分布し、最大度数を示す階級は平均

値よりも小さな値にある。室間精度は30.1%であり、他の項目よりもばらつきが大きかった。

TEQについては、ヒストグラムにおいて平均値を中心とした分布となり、室間精度10%程度を示し、良好であった。TEQ（ダイオキシン類）に比べて、TEQ（コプラナーPCB）のばらつきは若干大きく、TEQ（ダイオキシン類+コプラナーPCB）とTEQ（ダイオキシン類）はほとんど同じであった。

2. 分析項目毎の結果

ここでは、分析項目別に、解析・評価の結果概要を示す。分析項目により異なる部分もあるが、記述内容の概要は以下のとおりである。

(a) 異常値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

全体的な棄却原因の解析・評価結果の概要

異常値等の全体的な傾向に関する解析・評価を示す。

個別機関の棄却原因の解析・評価結果の概要

異常値等となった原因（又は想定される原因）を示す。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

一要因別の分散分析に基づく解析・評価結果を示す。

取り上げる要因については、分析項目により異なるが、概略次のとおりである。

分析機関の客観情報に関すること

（分析機関区分、国際認証取得状況、分析者の経験度）

室内測定精度、室内測定回数に関すること

分析技術に関すること

（試料分取量、分析方法、その他測定条件）

(c) 高度解析・評価結果の概要

要因間の相互作用等による誤差を左右する原因を追及するための解析を行う。ここでは、試行的に「全窒素」、「ノニルフェノール」並びに「ダイオキシン類及びコプラナーPCB」について実施する。

その方法は、異常値等（分析結果の分布の中心から大きく外れる結果）の特徴を抽出するための正準判別分析及び樹形モデル（分類樹）、並びに優良な分析結果がより精度良くなる要因を抽出するための重回帰分析及び樹形モデル（回帰樹）であり、これらの解析・評価結果を示す。

取り上げる要因については、分析技術に関すること（試料分取量、分析方法、その他測定条件）とする。

(d) 総括評価・今後の課題

上記（a）、（b）の解析・評価結果を踏まえて、総括評価を示す。なお、高度解析を行った項目については、（c）の解析・評価結果も含めている。

(e) 過去の結果との比較

最近において調査した実績のある項目については、その結果との比較を示す。

(1) C O D

(a) 異常値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

全体的な棄却原因の解析・評価結果の概要

回答数は517であり、全分析項目中最大であった。異常値等により棄却された機関は12であり、公的機関1、民間機関11であった。いずれもGrubbsの方法によって統計的異常値として棄却されていた。低値側に棄却されたのは1機関で、高値側に棄却されたのは11機関であり、ほとんどは高値側に棄却されていた。

個別機関の棄却原因の解析・評価結果の概要

棄却された12機関中の7機関については、配布試料の濃度として報告しているために棄却されている。特に、その中の5機関は希釈試料を調製することなく、配布試料を直接分析していた。

2機関については、計算間違いによるものであった。

残りの3機関については、空試験の滴定量が正確でないこと（有効数字3桁を保證する結果が得られていない）によるものと考えられる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

①分析機関区分

異常値として棄却されたのは、公的機関1、民間機関11であったが、平均値、室間精度には大きな差がなかった。

②国際的な認証の取得

国際的な認証の取得に対しては、認証のある場合とない場合で平均値及び室間精度に一定の傾向は認められなかった。

③分析者の経験度

昨年度分析した検体数及び経験年数に関して、平均値、室間精度とも一定の傾向は認められなかった。

④分析に要した日数及び分析の開始日

C O Dの分析は2日に渡ることがないため、すべての機関とも分析に要した日数は1日であった。

分析開始日については、ほとんどの機関は試料到着後15日以内であったが、分析開始日と分析結果に一定の傾向はみられなかった。

⑤室内測定

室内測定精度については測定回数が3回以上を解析の対象とし、回答の多くはCVが2%未満であった。室内測定精度が大きくなると、全体の平均値からの偏りが大きくなり、また統計的には有意な違いではなかったが室間精度も悪くなる傾向があった。このことは、分析操作に対する熟練度が原因と考えられる。

室内測定回数については、2回、3回とした機関が多かったが、5、6回としている回答もあった。分析結果との関係については、一定の傾向はみられなかった。

⑥試料の分取量

C O Dの試験では、過マンガン酸カリウムの残留量が4.5～6.5mlになるように試料の適量を分取しなければならない。このために通常は予備試験を行い、試料のC O D値の概略値を求める。この概略値が11mg/l以下の場合には、試料の適量は100mlとしなければならない。

今年度対象とした試料は、予備試験を行えば11mg/l以下であることが判明するので、規

定の方法によって分析すれば、試料量は100mlを使用しなければならない。

大部分の回答は試料量100mlとなっているが、100ml以下の回答もみられた。100ml以下の水準の回答数は少ないために有意な差とはなっていないが、100ml以下では平均値、室間精度ともに悪くなっている水準があった。

⑦使用した銀の種類に関する解析

硫酸銀粉末を添加した場合、硝酸銀溶液に比べて平均値が大きくなった。平成9年度に行った本調査においても、硫酸銀粉末の使用は平均値が大きかった。共存する塩化物イオンのマスキングに必要な銀塩が添加されれば、銀塩の種類による違いは無いはずであるが、従来から指摘されている硫酸銀添加の分析結果は大きな値となる傾向が認められた。なお、室間精度については、有意な違いはみられなかった。

⑧水浴中の温度

水浴中の温度については、試料を入れた時点、15分後、30分後の3回の平均値を求めて解析した。回答数としては、95～100、100が多く、95未満は少なかった。分析結果との関係については、90未満の低い水温では、室間精度が悪く、平均値も小さな値となっていた。

⑨試料の滴定量

分析試料の滴定量は約2.5mlになると推測され、適正な滴定が行われれば、滴定量は2以上3ml未満の範囲になると考えられる。したがって、滴定量が2ml未満、あるいは3ml以上となる場合は、空試験値が大きい、規定の反応条件が保たれていない、あるいは試料の採取量が少ない等が原因となって、全体の平均値からの偏りが大きくなり、室間精度も悪くなっていた。

⑩標準原液

過マンガン酸カリウム溶液（標準原液）について、市販品を購入した場合と自家調製した場合に分けて解析した。回答数としては、市販品を購入した場合の方が若干多かったが、平均値、室間精度とも両者の間に差はみられなかった。

(c) 総括評価・今後の課題

回答数は全体で517、全分析項目中最大であった。分析結果については、検出限界以下として棄却された機関はなく、統計的な異常値として棄却されたのは12機関であった。棄却後の平均値は5.17mg/l、室間精度は6.0%であり、分析結果はヒストグラムにみられたとおり、非常に精度の高いものであった。

しかし、CODの試験では規定の方法に従って分析することを求められており、試料の分取量や滴定量、水浴中の温度が異なると室間精度は悪くなった。また、室内精度の解析結果からは、分析者の熟練度による影響も認められた。添加する銀塩による影響は、従来から指摘されているように硫酸銀の添加では、CODが大きな値となる傾向が認められた。この原因については今後検討する必要があると考えられる。

(d) 過去の結果との比較

今回の調査結果を平成9年度に行った結果と比較したものを表2-2-1に示す。

試料中のCOD源としての今年度のラクトースはグルコースよりも酸化分解しにくく、また、今年度の濃度は9年度の約半分と低濃度になっているが、結果としての室間精度は概略同じであった。

表 2 - 2 - 1 過去の結果との比較 (C O D)

区分	試料中の 主なCOD源	棄 却	回 答 数	平均値 (mg/l)	室間精度	
					S.D. (mg/l)	CV %
9年度	グルコース	前 後	491	9.49	1.25	13.2
			481	9.42	0.545	5.8
13年度	ラクトース	前 後	517	8.47	27.4	323.9
			505	5.17	0.312	6.0

(注) 9年度は計算間違いや単位間違いは参加機関からの申し出により訂正しているが、13年度は訂正していない。このために13年度の棄却前の精度は悪くなっている。

(2) 全室素

(a) 異常値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

全体的な棄却原因の解析・評価結果の概要

回答数は全体で491機関であった。分析結果について検出限界以下として棄却された機関はなく、統計的に異常値として棄却されたのは34機関であり、棄却率は6.9%であった。このうち低値側に棄却されたのは7機関で、高値側に棄却されたのは27機関であり、高値側に棄却された機関が多かった。分析方法別では、紫外吸光光度法が28機関、銅・カドミウムカラム還元法が2機関であり、紫外吸光光度法の方が棄却された割合は大きかった。

個別機関の棄却原因の解析・評価結果の概要

異常値の原因は計算違い等によるものと思われるものがあり、単位の間違い1機関、希釈前の濃度で表示したと思われるものが5機関あった。そのうち4機関は希釈することなく分析しており、調査の趣旨に反しており不適當である。

全室素と全燐の両方で棄却されていた機関は11であった。これらについては室素と燐の両方で同じような原因で異常値となっているケースが多かった。上記の単位の間違い、希釈前の濃度で表示したと思われるものなどについては、いずれも室素と燐の両方で棄却されていた。これは提出前のチェックが不十分であったことが考えられ、内部精度管理体制の整備としてチェックシートを作成する、複数の人がチェックするなどで防げる問題であったと考えられる。

他では、高値側に棄却された原因としては、多くの場合には汚染によるものと思われ、ブランクの高いケースが多かった。この他に標準液の調整の問題、検量線の間違い等が考えられる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

①分析機関区分

公的機関と民間機関について、異常値として棄却されたのはすべて民間機関であった。この結果からは技術レベル、精度管理体制などのばらつきが民間機関の方が大きいと考えられる。

②国際的な認証の取得

国際的な認証の取得に対しては、認証のある場合とない場合で平均値及び室間精度に一定の傾向は認められなかった。棄却された機関についても半数以上が何らかの国際的な認証を取得しており、棄却されなかった機関中での認証を取得している割合より高いが、これは結果に反映されているとは考えにくい。

③分析者の経験度

昨年度分析した検体数及び経験年数とも、平均値、室間精度において、一定の傾向は認められなかった。棄却された機関についてみると検体数が50以下の機関での割合が高かった。経験年数についてはほとんど差がなかった。

④分析に要した日数

分析に要した日数はほとんどが5日以内(85%)であり、分析に要した日数と分析結果に一定の傾向はみられなかった。

⑤室内測定

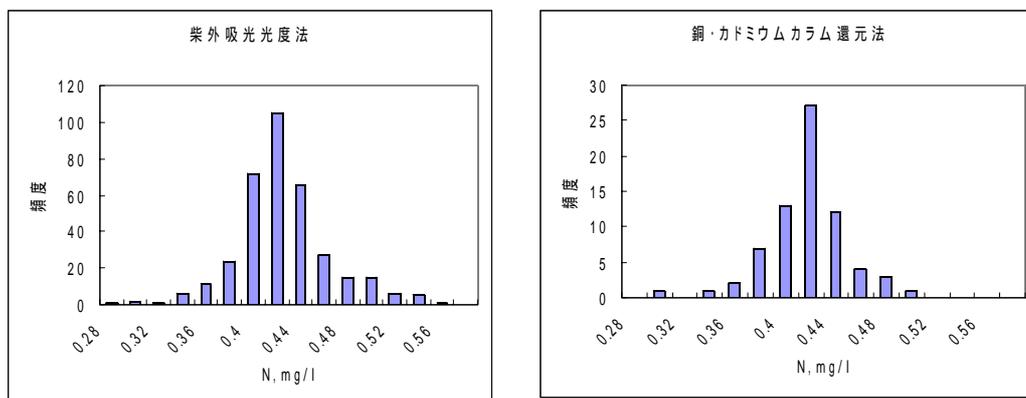
室内測定精度については測定回数が3回以上を解析の対象とし、回答の多くはCVが5%未満であった。室内測定精度と分析結果に一定の傾向はみられなかった。

室内測定回数については棄却された機関については1回が30%、2回が33%となっており、回答数の違い（1回が25、2回が114）から考えて、1回での棄却された機関の割合の多さがわかる。これは、測定回数の少なさが問題であると考えられる。室内測定精度の評価の点からも、測定回数は少なくとも3回以上であることが望ましい。

⑥ 分析方法

分析方法別には紫外吸光光度法が357（78%）で最も多く、銅・カドミウムカラム還元法が71（16%）で、この2方法で94%と大部分を占めた。紫外吸光光度法と銅・カドミウムカラム還元法を比較すると、平均値、室間精度とも銅・カドミウムカラム還元法の方が良かった。分析方法別のヒストグラムはどちらも非常にきれいな正規分布を示しているが、銅・カドミウムカラム還元法の方が幾分中央に値が集中していることがわかった。共存成分が少ない水質試料では操作が簡便で定量範囲が広い紫外吸光光度法が採用される場合が多いが、銅・カドミウムカラム還元法の方が操作は複雑ではあるが、精度がやや良いことがわかる。

図 2 - 2 - 1 分析方法別のヒストグラム（全窒素）



⑦ 試料の分取量

試料の分取量は「50ml以上」（大部分は50ml）とした回答が多く（85%）、試料の分取量と分析結果については一定の傾向はみられなかったが、紫外吸光光度法については「50ml」は「50ml未満」に比べて室間精度は良かった。

⑧ 分解瓶の種類

分解瓶の種類は72%がガラス、22%が四ふっ化エチレン樹脂であった。分解瓶の種類と分析結果との関係については一定の傾向はみられなかった。棄却された機関についてみるとガラスの割合（94%）が高かった。

⑨ 検量線作成点数

検量線作成点数は棄却された機関についてみると3点以下21%、4点以下63%と明らかに検量線作成点数が少ないことが分かった。検量線作成点数はある程度多いことが望ましいと考えられる。

⑩ 吸光度に関する解析

吸光度の値が小さい水準、特に「0.05未満」では平均値が小さく、室間精度は良くなかった。

また、試料の吸光度に対する空試験の吸光度の割合はほとんどが（272機関、78%）0.3

未満であり、平均値、室間精度ともにほとんど変わらなかった。しかし、1.0以上になると室間精度が悪くなる傾向がみられたが、回答数が小数なので（3機関）明確なことはわからない。棄却された機関と棄却されなかった機関では一定の傾向はみられなかった。

（c）高度解析・評価結果の概要

ここでの解析は、要因間の相互作用等による誤差を左右する原因を追及することを目的としている。

異常値等の原因解析は、Zスコアによって分析結果を5つのカテゴリに分類した後、目的変数を「Zスコアのカテゴリ」とし、正準判別分析及び樹形モデル（分類樹）による分析を行った。システムティックな誤差要因の解析は、偏差（分析結果 - 調製濃度）を目的変数として、Zスコアが-2~+2である優良な分析結果を対象とし、重回帰分析及び樹形モデル（回帰樹）による分析を行った。

なお、解析対象は紫外吸光光度法としている。

①異常値等の原因解析

- ・ 試料の分取量：試料の分取量が小さい（25ml未満）の回答は、大きな値の異常値（Zスコアが+2以上）となっていた。これは、分析試料を調製せずに分析したため、試料量が小さくなり、また分析結果の算出には分析試料調製による希釈がなく、分析結果は大きな異常値となっているためである。
- ・ 試料の吸光度：吸光度が小さい回答には小さな分析結果や小さい値の異常値（Zスコアが-2以下）、吸光度が大きい回答には大きな分析結果や大きな値の異常値（Zスコアが+2以上）を含む傾向がみられた。吸光度が小さい原因は明らかでないが、前記（b）⑩においても同様の傾向がみられている。吸光度が大きい主な原因は汚染と考えられる。

②システムティックな誤差要因の解析

- ・ 試料の吸光度：吸光度が小さい回答は小さな分析結果、大きい回答は大きな分析結果となる傾向がみられた。このことについては、上記①と同様のことが考えられる。

（d）総括評価・今後の課題

回答数は全体で491機関で、統計的に異常値として棄却されたのは34機関であり、高値側に棄却されている機関が多かった。棄却後の平均値は全体で0.415 mg/lであり、設定値0.40mg/lと比較してやや高い値となった。この原因の一つは汚染（ブランク）によるものと考えられる。

全窒素の測定について、第一に留意すべき点は汚染の問題である。試薬と器具、室内からの汚染に十分な注意が必要である。試薬は窒素測定用などのグレードの高いものを使用し、なるべく新しいものを使うように心がける。器具は使用直前に十分に洗浄し（特にしばらく使用していない器具は十分に）、水はグレードの高いものを用いる。硝酸やアンモニアを使用している実験室は雰囲気から汚染される可能性がある。また、空試験は十分に行わなくてはならない。

その他に注意すべき点としては分解瓶の密封に注意し操作は速やかに行うこと、ガラス瓶からのシリカの溶出に注意すること、分解温度と時間に注意すること、分解後の水酸化物の沈殿の有無に注意すること、吸光度測定時の試料のpH調整を正確に行うこと、カラムの還元率の確認を行うことなどがある。また、今回は臭化物イオンなどの共存成分による妨害はほとんどないが、未知試料ではあらかじめ予備分析して確認するなど注意する必

要がある。

棄却された機関と棄却されなかった機関で明らかに差がみられたのは室内測定回数、分解瓶の種類、検量線作成点数等であったので、これらの点については改善が必要であると考えられる。

(e) 過去の結果との比較

平成11年度に行った結果と比較したものを表2 - 2 - 2に示す。

試料中の窒素濃度としては、今年度は11年度の約1/3の低濃度になっているが、室間精度(CV)は6.4%であり、11年度より若干良くなっていた。

しかし、平均値の設定値に対する割合は、11年度1.015、今年度1.038であり、設定値からの偏差は大きくなった。このことは、試料中の濃度は今年度の方が低いために、空試験値等による影響が大きくなったことによると考えられる。

表2 - 2 - 2 過去の結果との比較(全窒素)

区分	試料中の 主な窒素源	棄 却	回 答 数	平均値 (mg/l)	室間精度		調製濃度 (設定値) (mg/l)
					S.D. (mg/l)	CV %	
11年度	硝酸性窒素 亜硝酸性窒素 アモニア性窒素 有機性窒素	前	501	1.45	0.917	63.3	1.35
		後	480	1.37	0.128	9.3	
13年度	有機性窒素	前	491	1.53	19.4	1179.7	0.40
		後	457	0.415	0.0384	6.4	

(注) 11年度は計算間違いや単位間違いは参加機関からの申し出により訂正しているが、13年度は訂正していない。このために13年度の棄却前の精度は悪くなっている。

(3) 全燐

(a) 異常値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

全体的な棄却原因の解析・評価結果の概要

回答数は全体で504機関、回答数の多さは今回対象とした分析項目の中で2番目であった。分析結果については、検出限界以下として棄却された機関はなく、統計的に異常値として棄却されたのは26機関、棄却率は5.2%であった。このうち低値側に棄却されたのは6機関、高値側に棄却されたのは20機関であり、高値側に棄却されている機関が多かった。分析方法別では、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が20機関、硝酸-過塩素酸分解法が3機関、硝酸-硫酸分解法が3機関であった。

個別機関の棄却原因の解析・評価結果の概要

異常値の原因は計算違い等によるものと思われるものがあり、単位の間違い1機関、希釈前の濃度で表示したと思われるものが6機関であった。そのうちの4機関は希釈することなく分析しており、調査の趣旨に反しており不相当であると考えられる。

全窒素と全燐の両方で同じ機関が棄却されたのが11機関あった。これらについては窒素と燐の両方で同じような原因で異常値となっているケースが多かった。上記の単位の間違い、希釈前の濃度で表示したと思われるものなどについては、いずれも窒素と燐の両方で棄却されていた。これは提出前のチェックが不十分であったことが考えられ、内部精度管理体制の整備としてチェックシートを作成する、複数の人がチェックするなどで防げる問題であると考えられる。

他には、高値側にはずれた原因としては、多くの場合標準液の調整の問題、検量線の間違いなどによるものと思われた。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

①分析機関区分

公的機関と民間機関について、異常値として棄却されたのは共に5%であり両方で差がなかった。また、平均値は両者とも設定濃度と同じ0.150mg/lであり、室間精度は公的機関5.1%、民間機関6.7%と大きな差はなかった。

②国際的な認証の取得

国際的な認証の取得に対しては、認証がある場合とない場合で平均値及び室間精度に一定の傾向は認められなかった。棄却された機関と棄却されなかった機関についても差はなく、国際的な認証の取得は結果にほとんど影響していなかった。

③分析者の経験度

昨年度に分析した検体数及び経験年数とも、平均値、室間精度において、一定の傾向は認められなかった。棄却された機関と棄却されなかった機関については、全体としては棄却されなかった機関は検体数が多い傾向であった。

④分析に要した日数

分析に要した日数はほとんどが2日以内(87%)であり、分析に要した日数と分析結果の関係については、一定の傾向は認められなかった。

⑤室内測定に関する解析

測定回数が3回以上を解析の対象とし、回答のほとんどが室内測定精度が5%未満であり、その中でも室内測定精度2%未満が多かった(全体の75%)。分析結果との関係は、全体的には一定の傾向は認められなかった。

室内測定回数については、平均値は一定の傾向はみられなかったが、室間精度は室内測定回数が増えると良くなる傾向がみられた。

⑥分析方法

分析方法別にはペルオキシ二硫酸カリウム分解法が427機関（89%）で最も多く、硝酸-過塩素酸分解法が27機関（5.6%）、硝酸-硫酸分解法が15機関（3.1%）であった。この3つの方法では、平均値、室間精度とも、一定の傾向は認められなかった。

この他には自動分析法が9機関（2.1%）あった。自動分析法はペルオキシ二硫酸カリウム分解法と原理は同じであるが、平均値は小さく、室間精度は悪かった。

棄却された機関についてはペルオキシ二硫酸カリウム分解法の割合がやや少なく、硝酸-過塩素酸分解法、硝酸-硫酸分解法の割合が高かった。

⑦試料の分取量

試料の分取量は「50ml以上」（大部分は50ml）とした回答が多く（87%）、試料の分取量と分析結果については一定の傾向はみられなかった。

⑧分解瓶の種類

分解瓶の種類は回答数の88%がガラス、9.2%が四ふっ化エチレン樹脂であった。分解瓶の種類と分析結果との関係については一定の傾向はみられなかった。

⑨吸光度に関する解析

吸光度の値が小さい水準、特に「0.05未満」では室間精度は良くない傾向がみられた。

また、試料の吸光度に対する空試験の吸光度の割合はほとんどが0.1未満であり（414機関、95%）、空試験の吸光度の割合が大きくなると室間精度が悪くなる傾向がみられた。

⑩感度を上昇させる操作

感度を上昇させる操作として、10mmを越えるセルを使用（131機関）、加熱濃縮を実施（10機関）、溶媒抽出を実施（1機関）であったが、分析結果との関係では、いずれも平均値、室間精度において、一定の傾向は認められなかった。

（c）総括評価・今後の課題

回答数は504機関であった。分析結果について検出限界以下として棄却された機関はなく、統計的に異常値として棄却されたのは26機関、棄却率は5.2%であった。このうち低値側に棄却されたのは6機関、高値側に棄却されたのは20機関であり、高値側に棄却されている機関が多かった。棄却後の平均値は0.150mg/lであり、設定値0.15mg/lと一致した。室間精度は全体で6.4%であった。

留意すべき点としては全窒素と類似の点も多いが、試薬と器具、室内からの汚染に十分な注意が必要である。試薬はグレードの高いものを使用し、なるべく新しいものを使うように心がける。器具は使用直前に十分に洗浄し、水はグレードの高いものを用いる必要がある。その他に留意すべき点としては分解瓶の密封に注意し操作は速やかに行うこと、試料の分取量や試薬の混合比などを正確にとること、分解温度と時間に注意すること、分解後の沈殿の有無に注意することがある。また、今回は大きな影響はなかったと思われるが、ペルオキシ二硫酸カリウムによる分解に影響する溶液中の有機物量に注意する、塩化物イオンなど共存成分による妨害に注意する（亜硫酸水素ナトリウムを加えた機関が多かった）、試料溶液を乾固させないように注意するなどがあった。

今回の全燐の調査では全体的に結果が良かったため、問題となる要因が必ずしも明確でなかった。したがって、棄却された機関と棄却されなかった機関で明らかに差がみられた

要因は少なかった。

(4) フタル酸ジ-n-ブチル

(a) 異常値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

分析結果を回答した108機関のうち、5機関の分析結果が棄却された。棄却理由は何れもGrubbsの方法により統計的異常値と判定されたものであり、2機関の値が上限値を超えるもの、3機関の値が下限値を下回るものであった。これら5機関の分析結果中で1機関のものは設定値の1000倍のオーダーと飛び抜けて高い値であり、棄却限界値の幅及び棄却数がこの値に大きく依存している可能性がある。

個別機関の棄却原因の解析・評価結果の概要

統計的異常値と判定された5機関の分析結果について、個別に棄却理由の検討を行った結果を表2-2-3に示す。

表2-2-3 棄却された分析結果の個別棄却要因の一覧

機関	分析結果 ($\mu\text{g/L}$)	考えられる棄却要因
A	0.622	データに問題はなく、同一日程で分析したノニルフェノールが真値に近い値となっていることからみて検量線溶液の希釈間違い等が考えられる。
B	0.240	添付資料がないため正確ではないが、検量線最大値、試料及びブランクの数値から概算すると $2.5\mu\text{g/L}$ 程度となり、計算間違いと考えられる。
C	0.490	ブランクが非常に高く、操作上の問題と考えられるが、検量線の詳細データが記入されていないため確定が難しい。
D	6720	濃縮率の補正を忘れており、報告書のデータから概算すると約 $6.0\mu\text{g/L}$ となった。なお、ノニルフェノールでも同様の間違いをしていた。
E	21.6	添付資料に検量線の詳細がないため正確ではないが、データから概算すると $7.6\mu\text{g/L}$ 程度となり、計算間違いと考えられる。

なお、このような検討を行うためには分析結果のシートだけでなく、クロマトグラムとその計算過程を記録した資料が必要であるが、添付していない機関もあったので注意していただきたい。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

①分析機関区分

異常値として棄却されたのは、すべて民間機関の分析結果であった。室間精度CV%は、公的機関10.7%、民間機関23.0%であり、ばらつきは民間機関の方が大きかった。

②国際的な認証の取得

国際的な認証を取得している場合と取得していない場合において、平均値及び室間精度とも、一定の傾向はみられなかった。

③分析者の経験度

昨年度に取り扱った検体数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較したが、平均値、精度とも差はみられなかった。

分析者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して検定したところ、経験年数が少ないと測定精度が幾らか低下する傾向がみられた。ばらつきの大きさが習熟度によって影響されることから、経験によるノウハウの蓄積が精度の良い測定に寄与していると考えられる。フタル酸ジ-n-ブチルは周辺環境からのコンタミネーション(汚染)が大きい物質であることから、このような傾向が現れている可能性がある。

④分析に要した日数

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上の4水準に区分して比較した。日数が6日以上となると平均値が若干大きくなるようにもみえるが、有意な差ではなかった。しかし、コンタミネーションを防ぐ意味からも、測定日数は可能な限り短期間とすべきであろう。

⑤室内測定精度

各機関の分析結果のCV値を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して検定した。平均値に差はなかったが、精度は有意差があり、室内精度が良いほど室間精度も高い値となった。

⑥室内測定回数

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5、6回以上の6階級に区分して比較した。平均値には有意差は認められないが、精度には差が認められた。測定回数1回を除き、その他では回数が多い方が精度は高くなる傾向を示していた。なお、測定回数1回で精度が高く現れているが、これは回答数が少ないことが影響しているかも知れない。

⑦分析方法

103機関中の101機関が溶媒抽出-GC/MS法であった。

⑧クリーンアップの方法

103機関のすべてがクリーンアップ操作を省略していた。

⑨抽出溶媒の種類

103機関中の102機関がヘキサンを使用していた。

⑩試料の濃縮比

試料の濃縮率を10倍以下、10倍を超え100倍以下、100倍を超え1000倍以下、1000倍を超えるの4階級に区分して比較したが、平均値、精度とも差はみられなかった。なお、103機関の内97機関が10倍から100倍の区分にあった。

⑪GC/MSへの注入量

注入量を1 μ l以下、1 μ lを超えて2 μ l以下、2 μ lを超えるの3階級に区分して解析した。全体の4分の3の機関が注入量を1 μ lとしていたが、その他の区分と特に大きな差はみられなかった。

⑫試料の指示値に対する空試験の指示値の割合

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.05未満、0.05以上0.1未満、0.1以上0.2未満、0.2以上の4階級に区分して比較した。平均値は大きな差はみられないが、精度は空試験（ブランク）の比率が高くなるにつれて悪くなる傾向を示した。フタル酸ジ-n-ブチルのようなコンタミネーションの影響を受けやすい試料の測定では、十分な注意が必要であることを示している。

⑬分析方法別の定量方法

溶媒抽出-GC/MSにより測定を行った101機関の結果について、絶対検量線、標準添加、内標準の各定量法に区分して比較した。多くの機関は内標準法により定量していた。絶対検量線での平均値が若干低いようにみえるが有意差はなかった。

⑭標準原液

標準原液として市販品を購入した機関と自家調製した機関に分けて検定した。平均値は差がないが、精度は自家調製の方が若干劣っていた。自家調製の際にコンタミネーションや吸着による減量などの共通の問題点がある場合には平均値が高値あるいは低値に偏るこ

とが考えられるが、本調査では平均値は市販品とほぼ等しく、このような操作上の問題点は小さいと考えられる。これは自家調製の際の秤量誤差が、市販品のそれよりもいくらか大きいためと考えられる。

⑮ サロゲート物質の使用

サロゲート物質を使用した機関と使用しなかった機関に分けて検定したが、有意差はなかった。

⑯ 測定質量数、装置の型式及びイオン検出法

測定質量数は1機関を除き149であった。

使用したGC/MSの型式は二重収束、四重極、イオントラップの3形式であった。平均値は若干ばらついてみえるが、有意差はなかった。

イオン検出をSIMで行った機関とMCで行った機関に分けて比較した。精度に差はないが、平均値がMCの方が若干高い値となった。

⑰ 試料の濃縮比率

参加機関から回収した報告書に多く記載していたコメントは、「フタル酸ジ-n-ブチルなどのフタル酸エステル類は測定の際に実験室の大気経由でのコンタミネーションが多いため、抽出や濃縮操作が正確に行われているかどうか」についての疑問であった。そのため多くの機関が指定されたマニュアルに記載された抽出及び濃縮の方法や倍率を遵守せず、機関独自の方法や倍率を使用していることが明らかとなった。このような改変法はどの程度有効なのかを確認することはより精度の高い分析手法を設定する上で有効であると考えられる。そこで抽出及び濃縮について以下のような検討を加えた。

フタル酸ジ-n-ブチル測定の場合、濃縮は有機溶媒による抽出の際の試料水と抽出溶媒の体積比によるものと、抽出後の溶媒の揮発によるものの2通りの操作が組み合わされているが、何れの操作においても様々な誤差要因が考えられる。例えば、抽出時の体積比による濃縮の場合、抽出率は目的物質の分配定数に支配されるため、あまりに高い比率とすると理論上抽出率が低下して負の誤差を生じる可能性がある。逆に比率が小さい場合には、目的物質の濃度が低くコンタミネーションの影響を受けやすくなる可能性がある。一方、溶媒の揮発による濃縮では、比率を高くする場合には雰囲気からの汚染の濃縮に注意する必要がある。そこでこれらの誤差要因の影響を検討するために、それぞれ抽出濃縮比と揮発濃縮比に分けて解析した。また、揮発濃縮についてはコメント欄に「揮発濃縮操作はコンタミネーションなどによる誤差要因になると考えられるために行わなかった」とした機関が多数あったことから、これについても検討した。

表2-2-4をみると、抽出濃縮比が50以上の方が平均値、ばらつきともにいくらか良い値であるが、大きな差はない。表2-2-5では揮発濃縮比の影響は全くみられていない。一方、揮発濃縮を行わなかった（揮発濃縮比=1）機関は44であったが、この調査結果をみる限りは揮発濃縮を行わなかったことで誤差が減少したことは認められない。

揮発濃縮を行わない場合には、試料中の目的物質の濃度によっては感度不足になる場合がある。そこで揮発濃縮を行わなかった44機関について、抽出濃縮比を50倍未満と50倍以上に区分して実測された濃度及び試料とブランクのピーク比を検討した。表2-2-6より抽出濃縮比が50未満では測定濃度のばらつきが幾らか大きくなっていること、試料のピークに対するブランクのピークの比率が平均値、ばらつきとも悪くなっていることが分かる。今回の試料に含まれるフタル酸ジ-n-ブチルの濃度は添付のマニュアル（参考方法）で目標とされる検出下限の10倍程度であり、マニュアルで推奨されている濃縮倍率が抽出比

で38倍、揮発比で2.5倍の計95倍であることから考えると、最終的な濃縮率が50倍未満ではブランクの影響とも相まって測定感度にいくらか問題が現れてくる可能性も否めない。

以上のように今回の調査においては試料の濃縮倍率が測定結果に与える影響は低濃縮率での測定でより大きく現れており、その理由としては測定感度の問題とコンタミネーション等によるブランクの比率の問題が大きいと考えられる。

表 2 - 2 - 4 抽出濃縮比の解析

抽出濃縮比	回答数	平均値	SD	CV%
50以上	19	5.67	0.884	15.6
50未満	83	5.48	1.25	22.8

表 2 - 2 - 5 揮発濃縮比の解析

揮発濃縮比	回答数	平均値	SD	CV%
2.5超	8	5.58	1.26	22.6
2.5	41	5.4	1.17	21.7
2.5未満 (内1のもの)	51 (44)	5.59 (5.52)	1.19 (1.20)	21.3 (21.7)

表 2 - 2 - 6 揮発濃縮を行わなかった機関の抽出濃縮比の解析

抽出濃縮比	回答数	測定濃度			ブランク比率		
		平均値	SD	CV%	平均値	SD	CV%
50以上	15	5.72	0.95	16.6	0.047	0.052	110.6
50未満	29	5.42	1.31	24.2	0.122	0.183	150

⑱ その他

コメント欄に多数記載されていたが、使用する器具の洗浄（強熱乾燥）を充分に行うこと、溶媒や希釈水の管理を徹底すること、GC/MSのセプタムなどを新しいものに取り替えることなどに注意することも重要である。なお、コンタミネーションの影響を防ぐために溶媒抽出操作の際に塩析剤として添加する塩化ナトリウムを添加しなかったとしていた機関がみられたが、この点については抽出効率の点などを十分に検討する必要がある。

(c) 総括評価・今後の課題

以上のように、低濃度のフタル酸ジ-n-ブチルの測定においては試料の抽出濃縮比が測定値及びばらつきに影響しており、揮発濃縮による誤差の発生はほとんど無視できるものと考えられる。今回の結果をみる限り、マニュアルに指定されている抽出方法及び抽出濃縮比、揮発濃縮比で分析操作を行うことは、抽出効率、コンタミネーションなどの影響が小さく、測定値及びばらつきに対して良好な結果をもたらしていると考えられる。

(d) 過去の結果との比較

今回の調査結果を平成11年度に行ったフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの結果と比較したものを表 2 - 2 - 7 に示す。

回答機関数、平均値の設定値に対する割合（回収率）などは概略同じであるが、ばらつ

きの大きさは著しく減少した。ばらつきの減少は本年度と平成11年度におけるノニルフェノールの調査結果の比較においても認められ、環境ホルモン物質のような微量有機成分の分析技術が向上していることを示していると考えられる。

表 2 - 2 - 7 平成 11 年度のフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの結果との比較

分析項目	回答数	平均値	SD	CV%	設定値に対する割合%
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (平成11年度)	107	4.38	1.52	34.7	87.6
フタル酸ジ-n-ブチル (平成13年度)	103	5.51	1.18	21.5	91.8

(5) ノニルフェノール

(a) 異常値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

ノニルフェノールの分析では、回答された130機関の分析結果のうち、Grubbsの方法で14機関が棄却された。そのうち、3機関が棄却下限値(0.229 µg/l)未満であり、11機関が棄却上限値(0.905 µg/l)以上であった。棄却上限値を超えた機関が多かったが、有機物質の分析ではばらつきが大きいためGrubbsの方法による棄却下限値が非常に小さくなる(又は「0」となる)ことが多いため、棄却下限値未満の機関が少なくなると考えられる。

個別機関の棄却原因に関する解析・評価

個別機関の分析値及び考えられる棄却要因を表2-2-8に示す。棄却された要因としては、濃縮率で除することを忘れた等の計算ミスと考えられるものが5機関あった。また、検量線を4-n-ノニルフェノールで作成したことが原因で棄却されたと考えられるものが1機関あった。4-n-ノニルフェノールは枝分かれのあるノニルフェノールと異なり、質量数135のフラグメントイオンがほとんど出現しない。したがって、4-n-ノニルフェノールを標準物質として同質量数で検量線を作成すると、試料溶液中のノニルフェノールの濃度を過大に評価することとなる。

その他の8機関については、棄却要因は不明であるが、棄却上限を超えた回答が多かったことから、これらの機関ではガラス器具や実験雰囲気からの汚染があったことも考えられる

また、これら棄却された回答に限ったことではないが、報告書に検量線やクロマトグラムを添付していない機関が見受けられた。これらは分析結果を評価する上で重要なものであるから、忘れずに添付して頂けるようお願いしたい。

表2-2-8 棄却された分析結果の個別棄却要因の一覧

機関	分析結果 (µg/l)	考えられる棄却要因
A	1.88	不明．クロマトグラムが良くないためと想定される．
B	2.58	計算ミス．計算したところ約0.64 µg/lであった．
C	1.04	不明．
D	1.88	不明．クロマトグラムが良くないためと想定される．
E	1.12	計算ミス．クロマトグラムを見たところ0.5µg/l程度と想定される．
F	4.56	計算ミス．一桁間違えたと想定される．
G	0.04	不明．クロマトグラム等がないために検討できない．
H	1.42	計算ミス．計算したところ0.4µg/l強であった．
I	557	分析値を濃縮率で除するのを忘れている．計算すると0.557µg/lとなる．
J	0.104	不明．
K	1.2	不明．
L	1.03	不明．クロマトグラム等がないので検討できない．
M	0.195	不明．感度が良くないためと想定される．
N	4.55	検量線を4-n-ノニルフェノールで作成したためと想定される．

(b) 要因別の解析・評価の概要

①分析機関区分

異常値として棄却されたのは、公的機関4、民間機関10であった。公的機関に比べて民間機関は、平均値は小さく、室間精度は若干良くなかった。

②国際的な認証の取得

国際的な認証を取得している場合と取得していない場合において、平均値及び室間精度とも、一定の傾向はみられなかった。

③分析者の経験度

前年度に分析を実施したノニルフェノールの検体数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4つの水準に区分して比較したが、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

分析者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して比較したが、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

④分析に要した日数

分析に要した日数について、1日、2～5日、6～10日、11日以上の4水準に区分して比較した。ほとんどの機関で2～5日と回答しており、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

⑤室内測定精度

測定を3回以上行った機関のCV(%)について、2未満、2以上5未満、5以上10未満、10以上の4水準に区分して比較した。CVが大きくなるにつれて平均値が小さくなる傾向であり、また室間精度は10以上の水準で悪かったが、有意な差はなかった。

⑥室内測定回数

各機関における測定回数について、1から5までの各回数と6回以上の6つの水準に区別して比較した。2回の回答が36機関、3回が46機関と多かった。室間精度については、1回とした機関では悪く、6回以上と回答した機関では良いようにもみえたが、有意差はなかった。平均値については一部の水準間で有意差があったが、水準間の回答数の偏りがあり、一定の傾向はみられなかった。

⑦分析方法

回答の多かった分析方法は「溶媒抽出 - GC/MS法」52機関であり、「固相抽出 - GC/MS法」31機関、「固相抽出 - エチル誘導体化-GC/MS法」14機関、「溶媒抽出 - エチル誘導体化-GC/MS法」11機関と続いた。各分析法間で平均値、室間精度ともに有意な差はなかった。

⑧クリーンアップの方法

ほとんどの機関がクリーンアップを行わなかった(116機関中の113)。

⑨抽出溶媒の種類

すべての機関とも抽出溶媒にジクロロメタンを使用していた。

⑩固相の形式と充填剤の種類

固相の形式はカートリッジ型とする回答が34機関であり、ディスク型とする回答(9機関)よりも多かった。充填剤の種類はPSとする回答が多く(32機関)、ODS(5機関)がそれに続いた。固相の形式や充填剤の種類による平均値や室間精度の差はみられなかった。

⑪濃縮方法

濃縮方法はロータリーエバポレーターとの回答が57機関、その他という回答が54機関であった。平均値、室間精度ともに差はなかった。

⑫試料の濃縮比

試料の濃縮比はほとんどが100～1000倍と回答しており(107機関)、1000～10000倍が6機関、10～100倍が2機関であった。濃縮比が高くなると平均値が高くなるようにもみえたが、有意差はなかった。また、室間精度についても、有意差はなかった。

⑬ GC/MSへの注入量

GC/MSへの試料注入量はほとんどが1μlであり(84機関)、水準間に平均値、室間精度ともに有意な差はなかった。

⑭ 試料の指示値に対する空試験の指示値の割合

試料の指示値に対する空試験値の指示値の比率を0.05未満、0.05以上0.1未満、0.1以上0.2未満、0.2以上の4つの水準に区分して比較した。平均値は比率が高くなるにつれて低くなるような傾向がみられたが、有意差はなかった。室間精度は比率とともに悪化し、0.05未満の水準と0.2以上の水準で有意差がみられた。したがって、よい分析値を得るためには、空試験値(=汚染)の低減に努める必要があると考えられる。

⑮ 分析方法別の定量方法

分析方法別の定量方法について検討した。ほとんどの機関では内標準法を選択しており、他の定量方法に比べて平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

⑯ 標準原液

標準原液を購入している回答(39機関)と自家調製している回答(77機関)に区分して比較した。室間精度は大差なかったが、平均値は自家調製している場合で有意に大きかった。

⑰ 測定質量数、装置の型式及びイオン検出法

測定質量数は、135が73機関、177が14機関、163が7機関、207が6機関であった。135に比べて他の質量数で室間精度がやや良いようにみられたが、有意差はなかった。測定質量数の選択は誘導体化の有無によって変わってくるので、この結果は誘導体化の有無を反映しているものである。このことについては⑲の項を参照。

装置の型式は、大部分が四重極型(97機関)であった。平均値は二重収束型 > 四重極型 > イオントラップ型の順で高く、室間精度も同様の順で良好であったが、有意差はなかった。

イオン検出法は、大部分がSIM法(99機関)であった。

⑱ ピークの積分方法

ノニルフェノールは多くの異性体の混合物であり、GC/MSで測定すると複数のピークが観察される。定量する際に、それらのピークの積分の方法によって、定量結果に違いが出ることが考えられる。ここでは、1本のピークのみを積分した群、3本以上のピークを個別に積分した群、すべてのピークを一括して積分した群に分けて、平均値と室間精度について解析した(2本のピークを個別に積分したという機関はなかった)。その結果、平均値は1本のピークのみを積分した群でやや低かったが、有意差はなかった。また、室間精度は一括して積分した群でやや劣っているようにみえたが、有意差はなかった。ノニルフェノールに限らず、多くの異性体が存在するような測定対象物質(例えばダイオキシン類)の分析においては、ピークが十分に分離するようにGC/MSの条件を設定した上で、それぞれのピークを個別に積分して定量すべきであろう。

表 2 - 2 - 9 ピークの積分の方法と分析結果との関係

積分の方法	回答数	平均値 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV %
1本	4	0.511	0.0785	15.4
3本以上	36	0.555	0.0774	14.0
一括	30	0.558	0.122	21.9

⑨ 誘導体化の有無

環境ホルモン測定方法通知では、ノニルフェノールの分析方法としてエチル誘導体化してGC/MSで測定する方法が示されている。また、今回の調査ではトリメチルシリル化してGC/MSで測定したという報告もある。一般に、フェノール類は誘導体化することによってGCカラム等への吸着が抑制されることから、クロマトグラムの品質が向上して定量性が改善される。反面、分析工程が長くなることから回収率の低下が懸念される。ここでは、誘導体化を行わなかった群と何らかの誘導体化を行った群に分けて、平均値と室間精度について解析を行った。その結果、平均値は両方の群でほぼ同じであった。室間精度は、誘導体化を行った群で若干良いようにみえたが、有意差はなかった。以上から、今回の調査と同レベルの環境試料を分析する場合には、誘導体化の有無はそれほど考慮する必要がないと考えられる。ただし、実試料の分析においては、ノニルフェノールの濃度と感度の関係や工数等を考慮し、誘導体化を行うべきか判断する必要がある。

表 2 - 2 - 1 0 誘導体化の有無と分析結果との関係

誘導体化	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D.	CV %
行わない	83	0.567	0.101	17.9
行った	30	0.565	0.0763	13.5

(c) 高度解析・評価結果の概要

ここでの解析は、要因間の相互作用等による誤差を左右する原因を追及することを目的としている。

異常値等の原因解析は、Zスコアによって分析結果を5つのカテゴリに分類した後、目的変数を「Zスコアのカテゴリ」とし、正準判別分析及び樹形モデル(分類樹)による解析を行った。システムティックな誤差要因の解析は、偏差(分析結果 - 調製濃度)を目的変数として、Zスコアが-2~+2である優良な分析結果を対象とし、重回帰分析及び樹形モデル(回帰樹)による解析を行った。

なお、解析対象は溶媒抽出 - GC/MS法としている。

① 異常値等の原因解析

- ・濃縮方法：その他の濃縮方法の回答には、大きな値(Zスコアが+1以上)の回答の割合が高くなっていた。濃縮方法には、KD、ロータリーエバポレーターがあり、その他の方法としては窒素パージが大部分である。この窒素パージにより分析結果が大きくなる原因は明らかでない。
- ・試料の指示値：指示値が小さい場合には小さい値の異常値(Zスコアが-2以下)、大きい場合には大きい値の異常値(Zスコアが+2以上)を含む傾向がある。分析方法(ガスクロマトグラフ質量分析法)及び濃縮率が同じであれば、分析結果は指示値に比例するために、当然の結果となっていると考えられる。なお、大きい値の多くの原因は汚染が考えられる。

② システムティックな誤差要因の解析

- ・濃縮方法：濃縮方法がロータリーエバポレーターでない場合、分析結果が小さくなる傾向があった。①と同様、その原因は明らかでない。
- ・標準原液：濃縮方法がロータリーエバポレーターであり、標準原液が自作の場合、購入

に比べて分析結果が大きくなる傾向があった。この傾向は、すべての分析方法を含めた要因解析の結果（b）⑯と同様であるが、原因は明らかでない。

（d）総括評価・今後の課題

個別機関の棄却要因の検討の結果、5機関が計算ミス、1機関が不適切な標準物質の使用によるものと推測された。こうした要因については、複数の人間で作業工程や計算の過程をチェックすることで改善できると考えられる。また、棄却要因が不明な機関では棄却上限値を超えている回答が多かったことから、ガラス器具等からの汚染が考えられる。

分析結果に影響を与える要因としては、次のようなものが考えられる。

(i) 空試験値の指示値の試料の指示値に対する比率が高くなると、室間精度が悪化し、平均値も低下するような傾向がみられるので、汚染の低減が重要な課題となる。参加機関からのコメントにも、汚染の低減に留意している旨の記載が多かった。

(ii) 積分方法に関しては、1本のピークを積分した場合に平均値がやや低くなる傾向にあり、複数ピークを一括して積分すると室間精度がやや悪化する傾向にあるので、複数のピークを個別に積分して定量することが望ましい。

(iii) 誘導体化に関しては、平均値については行わない群と行った群で差はなく、室間精度は行った群でやや良好であった。試料中の濃度等を考慮して、必要に応じて誘導体化を選択するとよいと考えられる。

その他の分析上の留意点として、以下のような点が挙げられる。

(i) ノニルフェノールは多くの異性体を含んでおり、その分離が問題となる。また、内標準(多環芳香族炭化水素の重水素体)もピーク幅が広がりやすいことから、GC条件を適切に設定することが必要となる。ピークの実験状況や内標準の半値幅等を目安にGCの状況を管理して行くことが望ましい。

(ii) 濃縮方法により分析結果に影響が出ていたが、解析方法によりその傾向は一定でなかった。濃縮方法には、ロータリーエバポレーターやKD、窒素パーズ等があり、いずれも適切な操作が求められる。

(iii) 今回はサロゲート物質の使用に関して指示がなかったが、可能であればサロゲート物質を使用して回収率の補正を行った方がよい。

以上のように、空試験の低減、ピークの積分方法等の問題点があり、これらを詳細に規定し、再度の調査により確認することも重要である。

（e）過去の結果との比較

平成11年度においては、ノニルフェノールが調査対象となっており(設定濃度は0.90 μg/l)、その際の結果を表2-2-11に示す。本年度の調査では設定濃度がやや低くなっているにもかかわらず、平成11年度の結果と比較して平均値及び室間精度は有意に良好となっており、分析技術の向上がうかがえる。

表2-2-11 平成11年度と13年度の比較

実施年度	回答数	平均値 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV %
平成13年度	116	0.567	0.0967	17.0
平成11年度	86	0.763	0.246	32.3

(6) エチルベンゼン

(a) 異常値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

揮発性物質としてエチルベンゼン、塩化アリル、塩化ビニルが取り上げられたが、今回の項目中参加機関が最も少なく、エチルベンゼン90機関、塩化アリル59機関、塩化ビニル53機関であり、COD等の項目に比較し1/10に近い数であった。

エチルベンゼンにおいて異常値として棄却された機関は90機関中8機関、棄却率8.9%であり、環境ホルモン類のノニルフェノールに次いで多かった。

棄却された分析結果は、すべてGrubbsの方法による統計的異常値によるものであり、下限値未満での棄却はなく、すべて上限値以上での棄却であった。

個別機関の棄却原因に関する解析・評価

棄却された8機関の分析結果等を表2-2-12に示す。また、検量線の作成等におけるデータを基に簡易的に算出した測定値の結果を表2-2-13に示す。この結果、簡易的に計算を行った結果から5機関は単純な計算間違いと想定される。

特に、A,B,D,Gにみられるように、エチルベンゼンと塩化ビニルの測定値を入れ替えることにより両者とも妥当な値(設定値に近い値)となることを考えれば、エチルベンゼンと塩化ビニルの結果を入れ違えたと想定される。また、Cは検量線の範囲が広く、濃度間隔の取り方が不相当であった。検量線の理想的な取り方は、予想濃度範囲の50~150%の範囲内のできるだけ等間隔で6点程度とるのが良い。Fは希釈を間違えて100倍にしたとのコメントがあったが、正しい方法(1000倍希釈)で測定をやり直していない。Eについての原因は不明である。

異常値の多くは初歩的なミスと考えられるが、このミスを出している機関の半数は国際認証をとっていた。外部に分析結果を出す前の内部での見直しが必要であると考えられる。

表2-2-12 棄却された分析結果等

機関	分析値	分析項目数	測定回数	国際認証	分析法	P.T.、 H.S.のメ- カ-	GC/MSのメ- カ-	サロゲ- ト	定量方法	標準原液
A	3.10	3	4	なし	P.T	a1	b1	なし	内標準法	購入
B	1.15	3	2	なし	H.S	a2	b2	なし	内標準法	自作
C	3.70	3	5		H.S	a2	b2	なし	内標準法	購入
D	2.26	3	5	有り	H.S	a2	b2	なし	内標準法	自作
E	1.021	1	2	なし	P.T	a1	b3	なし	絶対検量	自作
F	4.872	1	9	有り	H.S	a3	b1	なし	絶対検量	購入
G	2.45	3	3	有り	H.S	a3	b1	なし	内標準法	自作
H	0.987	3(2)	3	有り	P.T	a1	b4	なし	絶対検量	自作

測定質量数	検出限界	検量線の点数	範囲	最高濃度	試料液	ブランク
91	0.02	6	0.01-1.0	293271	170999	0
106	0.01		0.2-2.0	73847	18489	7427
91	0.03	5	0.1-50	6.025	0.445	0
91	0.2	6	0.2-4	378134	94037	25259
91	0.1	7	0.276-2.76	3091.871	1150.806	23.918
	0.0499	5	0-100	4184350	2668847	0
91	0.02	7	0.036-3.56	1060134	104761	3521
91	0.01	3	0.01-1	3298	1376	31

注)分析法:P.T(ル-ジ・トラップ)、H.S(ヘッドスペース)

表 2 - 2 - 1 3 簡易的に算出した分析結果

機関	エチルベンゼン		塩化アリル		塩化ビニル	
	分析結果	簡易計算	分析結果	簡易計算	分析結果	簡易計算
A	3.10	0.583	2.26	1.71	0.585	2.46
B	1.15	0.300	1.06	1.12	0.348	1.19
C	3.70	3.69	1.80	1.80	2.02	2.01
D	2.26	0.728	1.35	1.33	0.616	2.23
E	1.02	1.01				
F	4.87	63.8				
G	2.45	0.341	1.83	1.38	0.455	1.83
H	0.987	0.408	0.404	0.960	<1	
I	0.302	0.109	2.33	0.919	4.05	1.60

異常値等(塩化ビニルについても合わせて示す)

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

①分析機関区分

異常値として棄却されたのは、公的機関1、民間機関7であった。平均値、室間精度とも、公的機関と民間機関で大きな差はなかった。

②国際的な認証の取得

国際的な認証を取得している場合と取得していない場合において、平均値及び室間精度とも、一定の傾向はみられなかった。

③分析者の経験度

前年度に分析した検体数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4つの水準に区分して比較した。ほとんどの機関が50未満と回答しており、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

分析者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して比較したが、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

④分析に要した日数

分析に要した日数について、1日、2～5日、6～10日、11日以上の4水準に区分して比較した。ほとんどの機関で2～5日と回答しており、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

⑤室内測定精度

測定を3回以上行った機関のCV(%)について、2未満、2以上5未満、5以上10未満、10以上の4水準に区分して比較した。室内精度が2%未満の機関においては室間精度が20.2%であるのに対し、室内精度が5以上10%未満では26.7%、室内精度が10%以上では40.9%となり、室内精度が悪くなると室間精度も悪くなる傾向を示した。

⑥室内測定回数

各機関における測定回数について、1から5までの各回数と6回以上の6つの水準に区別して比較した。3回の回答が多かったが、平均値、室間精度ともに一定の傾向はみられなかった。

⑦分析方法

低濃度の揮発性有機化合物の分析方法としてページ・トラップ - GC/MS法とヘッドスペース - GC/MS法がある。ヘッドスペース - GC/MS法は温度、放置時間等の平衡条件の影響を受けやすく、沸点の高い化合物で感度は悪いが、高沸点の化合物の汚染がなく、高感度であり、操作が簡単である等の特徴を持つ。一方、ページ・トラップ - GC/MS法は室内空気や水

のブランクの影響が大きく、パージによる水分の影響がある。また、操作に熟練を要するが、高感度で低濃度試料の測定に適しており、分析時間が比較的短い等の特徴を持っている。

分析方法別の回答数は、ヘッドスペース - GC/MS法約70%、パージ・トラップ - GC/MS法約30%であった。今回の試料は低濃度で、共存成分も単純であることから分析方法間の差はみられなかった。

⑧ 試料量

ヘッドスペース - GC/MS法では、すべての機関とも試料量は5～25mlであった。また、パージ・トラップ - GC/MS法では、ほとんどの機関が5～25mlであった。

⑨ トラップ管充てん剤の種類

トラップ管の捕集能力は破過容量で決まるが、破過容量は温度によって影響される。また、トラップ管からの脱着は脱着時間の影響を受ける。

参考方法にはトラップ管の例として、室温で捕集する場合には充てん剤にポリマー（テナックス等）、シリカゲル及び活性炭を3層に充てんしたもの、-20℃程度で捕集する場合にはポリマー（テナックス等）を用いる。室温で行った場合は（テナックス+活性炭+シリカゲル）、偏り（平均値が小さい）、室間精度とも、-20℃で行った場合に比較して悪い結果を示した。

⑩ 試料の指示値に対する空試験の指示値の割合

試料の指示値に対する空試験値の指示値の比率を0.05未満、0.05以上0.1未満、0.1以上0.2未満、0.2以上の4つの水準に区分して比較した。回答の多くは0.05未満であり、空試験の比率は小さかった。分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

⑪ 分析方法別の定量方法

分析方法別の定量方法については、ヘッドスペース - GC/MS法、パージ・トラップ - GC/MS法とも、ほとんどの機関で内標準法を選択していた。他の定量方法（絶対検量線法）との間に平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

⑫ 標準原液

標準原液を購入している回答(43機関)と自家調製している回答(35機関)に区分して比較した。平均値、室間精度とも、有意な差はみられなかった。

また、分析方法別に検討した結果においても差はみられなかった（表2-2-14）。

ただし、同様の揮発性物質である塩化アリル及び塩化ビニルにおいては、市販品を購入した場合と自家調製した場合で平均値に有意な差が認められている。

表2-2-14 標準原液に関する分析方法別の解析

項目 (測定法)	標準原液	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度		設定値に対する割合
				S . D	CV %	
エチルベンゼン (H . S)	購入	31	0.391	0.0905	23.1	97.6
	自作	27	0.344	0.120	34.9	86.0
エチルベンゼン (P . T)	購入	12	0.355	0.111	31.4	88.8
	自作	12	0.371	0.090	24.3	92.7

⑬ 定質量数、装置の型式及びイオン検出法

測定質量数は、91が74機関、106が7機関であった。分析結果との関係については、平均

値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

装置の型式は、大部分が四重極型(81機関中の76)であった。

イオン検出法は、大部分がSIM法(77機関中の74)であった。

⑭ 食塩添加量

ヘッドスペース法では、分析項目(物質)の溶解度を小さくする目的から食塩を試料量の3%添加する。添加することによりヘッドスペースも小さくなる。

図2-2-2に示すように、エチルベンゼンでは食塩を添加しなかった場合、大部分の分析結果が調製濃度 $0.4\mu\text{g/l}$ より小さな値であり、平均値が小さくなる傾向を示した。

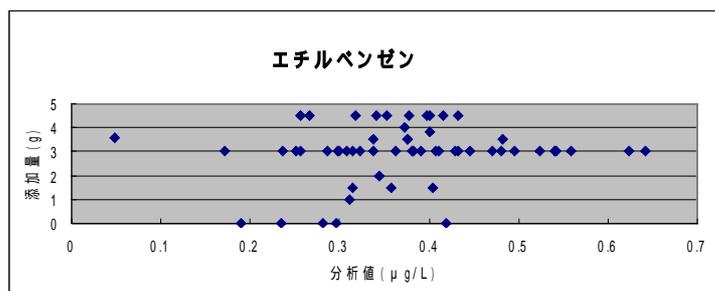


図2-2-2 食塩添加量と分析結果の分布

(c) 総括評価・今後の課題

エチルベンゼンは、塩化アリル、塩化ビニルと同時分析が可能である。棄却された分析結果をみると、単純なミスが多かった。特に、塩化ビニルとの記入間違いと考えられるものが棄却された8件中の4件であり、これは分析以前の問題であると考えられる。

また、分析操作において、それぞれの操作(食塩の添加等)の意味を理解し、分析を行うことが重要である。

(7) 塩化アリル

(a) 異常値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

棄却範囲が下限値0、上限値は平均値の約2倍の2.78 µg/lと幅が広いため、統計的異常値で棄却された機関はなかった。

なお、ND等で棄却された機関もなかった。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

①分析機関区分

平均値については、公的機関1.85 µg/l、民間機関1.35 µg/lであり、民間機関の方が小さかった。室間精度については、公的機関と民間機関で大きな差はなかった。

②国際的な認証の取得

国際的な認証を取得している場合と取得していない場合において、平均値及び室間精度とも、一定の傾向はみられなかった。

③分析者の経験度

前年度に分析した検体数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4つの水準に区分して比較した。ほとんどの機関が50未満と回答しており、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

分析者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して比較したが、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

④分析に要した日数

分析に要した日数について、1日、2～5日、6～10日、11日以上の4水準に区分して比較した。ほとんどの機関で2～5日と回答しており、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

⑤室内測定精度

測定を3回以上行った機関のCV(%)について、2未満、2以上5未満、5以上10未満、10以上の4水準に区分して比較した。室内精度が2%未満の機関においては室間精度が22.7%であるのに対し、室内精度が2%以上の水準では29.1～52.8%となり、室内精度が悪くなると室間精度も悪くなる傾向がみられた。

⑥室内測定回数

各機関における測定回数について、1から5までの各回数と6回以上の6つの水準に区別して比較した。3回、5回の回答が多かったが、平均値、室間精度ともに一定の傾向はみられなかった。

⑦分析方法

低濃度の揮発性有機化合物の分析方法としてページ・トラップ - GC/MS法とヘッドスペース - GC/MS法がある。ヘッドスペース - GC/MS法は温度、放置時間等の平衡条件の影響を受けやすく、沸点の高い化合物で感度は悪いが、高沸点の化合物の汚染がなく、高感度であり、操作が簡単である等の特徴を持つ。一方、ページ・トラップ - GC/MS法は室内空気や水のブランクの影響が大きく、ページによる水分の影響がある。また、操作に熟練を要するが、高感度で低濃度試料の測定に適しており、分析時間が比較的短い等の特徴を持っている。

分析方法別の回答数は、ヘッドスペース - GC/MS法約70%、ページ・トラップ - GC/MS法約30%であった。今回の試料は低濃度で、共存成分も単純であることから分析方法間の差

はみられなかった。

⑧ 試料量

ヘッドスペース - GC/MS法では、すべての機関とも試料量は5～25mlであった。また、ページ・トラップ - GC/MS法では、ほとんどの機関が5～25mlであった。

⑨ トラップ管充てん剤の種類

トラップ管の捕集能力は破過容量で決まるが、破過容量は温度によって影響される。また、トラップ管からの脱着は脱着時間の影響を受ける。

参考方法にはトラップ管の例として、室温で捕集する場合には充てん剤にポリマー（テナックス等）、シリカゲル及び活性炭を3層に充てんしたもの、-20℃程度で捕集する場合にはポリマー（テナックス等）を用いる。室温で行った場合（テナックス+活性炭+シリカゲル）と-20℃で行った場合の間には、平均値、室間精度とも、差はみられなかった。

⑩ 試料の指示値に対する空試験の指示値の割合

試料の指示値に対する空試験値の指示値の比率を0.05未満、0.05以上0.1未満、0.1以上0.2未満、0.2以上の4つの水準に区分して比較した。ほとんどの回答は0.05未満であり、空試験の比率は小さかった。分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

⑪ 分析方法別の定量方法

分析方法別の定量方法については、ヘッドスペース - GC/MS法、ページ・トラップ - GC/MS法とも、ほとんどの機関で内標準法を選択していた。他の定量方法（絶対検量線法）との間に平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

⑫ 標準原液

標準原液を購入している回答（31機関）と自家調製している回答（25機関）に区分して比較した。

平均値については、自家調製が小さく、有意な差がみとめられた。室間精度については、自家調製の方が悪かったが、有意な差とはなっていなかった。また、分析方法別に検討した結果においても、平均値に差がみられ、自家調製の方が小さかった（表2-2-15）。

表2-2-15 標準原液に関する分析方法別の解析

項目 (測定法)	標準原液	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度		設定値に対する割合
				S . D	CV %	
塩化アリル (H . S)	購入	21	1.39	0.287	20.6	92.7
	自作	19	1.22	0.449	36.8	81.2
塩化アリル (P . T)	購入	10	1.63	0.569	34.9	108.7
	自作	9	1.41	0.448	31.8	93.8

⑬ 定質量数、装置の型式及びイオン検出法

測定質量数は、76が34機関、41が24機関であった。分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

装置の型式は、大部分が四重極型（59機関中の55）であった。

イオン検出法は、大部分がSIM法（56機関中の54）であった。

⑭ 食塩添加量

ヘッドスペース法では、分析項目（物質）の溶解度を小さくする目的から食塩を試料量の3%添加する。添加することによりヘッドスペースも小さくなる。

図 2 - 2 - 3 に示すように、塩化アリルでは食塩の添加に関しては顕著な傾向はみられなかった。

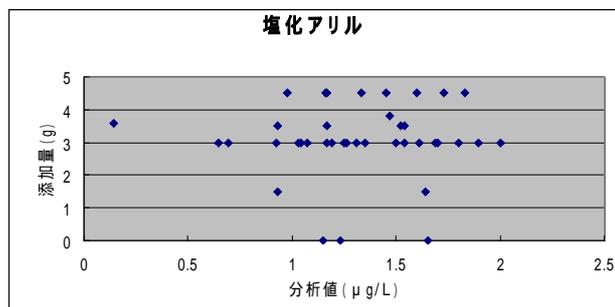


図 2 - 2 - 3 食塩添加量と分析結果の分布

(c) 総括評価・今後の課題

塩化アリルは、エチルベンゼン、塩化ビニルと同時分析が可能である。この項目では棄却された分析結果はなかったが、エチルベンゼンと同様に評価できると考えられる。

なお、同様の揮発性物質である塩化ビニルと共に、市販品を購入した場合と自家調製した場合で平均値に有意な差が認められており、同一の標準液を用いた調査の必要性が考えられる。

(8) 塩化ビニル

(a) 異常値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

棄却範囲が下限値0、上限値は平均値の約2倍の3.59であり、上限値を超える統計的異常値が1機関であった。なお、ND等とした1機関があった。

統計的異常値で棄却された機関は、検量線の作成点数が3点であり、濃度間隔の取り方が不適當であった。提出されたデータから試算すると1.60で平均値に近い値であった。計算間違いがあったものと考えられる。

なお、エチルベンゼンでみられたように塩化ビニルとの記入間違いであると想定される分析結果があったが、塩化ビニルの分析結果は棄却されなかった。記入間違いであるならば、塩化ビニルの分析結果も正しいものではない。棄却下限値が0であったため異常値として取り扱われなかったに過ぎず、本来であれば正常な分析結果から外すべきものとも考えられる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

①分析機関区分

平均値、室間精度とも、公的機関と民間機関で大きな差はなかった。

②国際的な認証の取得

国際的な認証を取得している場合と取得していない場合において、平均値及び室間精度とも、一定の傾向はみられなかった。

③分析者の経験度

前年度に分析した検体数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4つの水準に区分して比較した。ほとんどの機関が50未満と回答しており、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

分析者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して比較したが、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

④分析に要した日数

分析に要した日数について、1日、2～5日、6～10日、11日以上の4水準に区分して比較した。ほとんどの機関で2～5日と回答しており、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

⑤室内測定精度

測定を3回以上行った機関のCV(%)について、2未満、2以上5未満、5以上10未満、10以上の4水準に区分して比較した。室内精度が2%未満の機関においては、室間精度が26.2%であるのに対し、室内精度が2以上5%未満では38.7%のように、室内精度が悪くなると室間精度も悪くなる傾向を示した。また、室内精度が2%未満の機関では平均値が1.93(設定値の96.5%)であるのに対し、5%以上では1.47(設定値の73.5%)、10%以上では回答数が少ないが1.16(設定値の58.0%)と低くなっている。この原因としては、塩化ビニルの沸点は-13.7と低く、迅速で正確な分析操作が要求されるためであると考えられる。

⑥室内測定回数

各機関における測定回数について、1から5までの各回数と6回以上の6つの水準に区別して比較した。3回、5回の回答が多かったが、平均値、室間精度ともに一定の傾向はみられなかった。

⑦分析方法

低濃度の揮発性有機化合物の分析方法としてページ・トラップ - GC/MS法とヘッドスペース - GC/MS法がある。ヘッドスペース - GC/MS法は温度、放置時間等の平衡条件の影響を受けやすく、沸点の高い化合物で感度は悪いが、高沸点の化合物の汚染がなく、高感度であり、操作が簡単である等の特徴を持つ。一方、ページ・トラップ - GC/MS法は室内空気や水のブランクの影響が大きく、ページによる水分の影響がある。また、操作に熟練を要するが、高感度で低濃度試料の測定に適しており、分析時間が比較的短い等の特徴を持っている。

分析方法別の回答数は、ヘッドスペース - GC/MS法約70%、ページ・トラップ - GC/MS法約30%であった。塩化ビニルは、エチルベンゼン、塩化アリルに比較して平均値の設定値に対する割合及び室間精度とも最も悪い結果を示したが、分析方法間の有意な差はみられなかった。

⑧ 試料量

ヘッドスペース - GC/MS法では、すべての機関とも試料量は5～25mlであった。また、ページ・トラップ - GC/MS法では、ほとんどの機関が5～25mlであった。

⑨ トラップ管充てん剤の種類

トラップ管の捕集能力は破過容量で決まるが、破過容量は温度によって影響される。また、トラップ管からの脱着は脱着時間の影響を受ける。

参考方法にはトラップ管の例として、室温で捕集する場合には充てん剤にポリマー（テナックス等）、シリカゲル及び活性炭を3層に充てんしたもの、-20℃程度で捕集する場合にはポリマー（テナックス等）を用いる。室温で行った場合（テナックス+活性炭+シリカゲル）と-20℃で行った場合の間には、平均値、室間精度とも、差はみられなかった。

⑩ 試料の指示値に対する空試験の指示値の割合

試料の指示値に対する空試験値の指示値の比率を0.05未満、0.05以上0.1未満、0.1以上0.2未満、0.2以上の4つの水準に区分して比較した。ほとんどの回答は0.05未満であり、空試験の比率は小さかった。分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

⑪ 分析方法別の定量方法

分析方法別の定量方法については、ヘッドスペース - GC/MS法、ページ・トラップ - GC/MS法とも、ほとんどの機関で内標準法を選択していた。他の定量方法（絶対検量線法）との間に平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

⑫ 標準原液

標準原液を購入している回答(28機関)と自家調製している回答(19機関)に区分して比較した。

平均値については、自家調製が小さく、有意な差がみとめられた。室間精度については、自家調製の方が悪かったが、有意な差とはなっていなかった。同様の傾向は、塩化アリルでもみられていた。

また、分析法別に検討した結果では、ヘッドスペース法において平均値に差がみられ、自家調製の平均値が小さかった（表2-2-16）。

表 2 - 2 - 1 6 標準原液に関する分析方法別の解析

項目 (測定法)	標準原液	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度		設定値に対 する割合
				S . D	CV %	
塩化ビニル (H . S)	購入	20	1.88	0.448	23.8	94.0
	自作	16	1.24	0.493	39.9	61.8
塩化ビニル (P . T)	購入	12	1.62	0.831	51.3	81.0
	自作	3	2.10	0.285	13.6	105.2

⑬ 定質量数、装置の型式及びイオン検出法

測定質量数は、大部分が48(51機関中の48)であった。

装置の型式は、大部分が四重極型(51機関中の47)であった。

イオン検出法は、大部分がSIM法(49機関中の48)であった。

⑭ 食塩添加量

ヘッドスペース法では、分析項目(物質)の溶解度を小さくする目的から食塩を試料量の3%添加する。添加することによりヘッドスペースも小さくなる。

図 2 - 2 - 4 に示すように、塩化ビニルでは食塩の添加に関しては顕著な傾向はみられなかった。これは塩化ビニルの沸点が低いため塩析効果を必要としないものと考えられる。

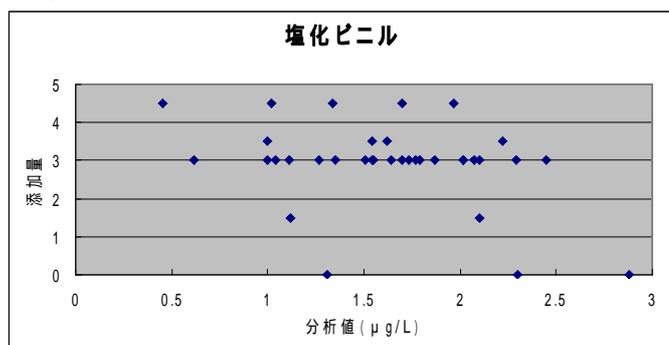


図 2 - 2 - 4 食塩添加量と測定値の分布

(c) 総括評価・今後の課題

塩化ビニルは、エチルベンゼン、塩化アリルと同時分析が可能である。この項目では棄却された分析結果は2件であり、異常値とはならなかったがエチルベンゼンとの記入間違いと考えられるものが4件もあり、これは分析以前の問題である。

また、分析操作において、それぞれの操作(食塩の添加等)の意味を理解し、分析を行うことが重要である。特に、塩化ビニルなど沸点の低い化合物を取り扱う場合は一段の注意が必要である。

なお、同様の揮発性物質である塩化アリルと共に、市販品を購入した場合と自家調製した場合で平均値に有意な差が認められており、同一の標準液を用いた調査の必要性が考えられる。

(9) ダイオキシン類及びコプラナー P C B

(a) 異常値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

異常値等の回答数は表 2 - 1 - 6 に示した。全体の回答機関数153のうち、37機関の分析結果が棄却値を含んでいた。棄却理由はいずれも、Grubbsの方法により統計的異常値と判定されたものであった。

ダイオキシン類はPCDD、PCDF及びコプラナー P C B (Co-PCB) に分けられるが、棄却された異性体の分析結果のうち、PCDDに関するものが6件、PCDF及びCo-PCBではそれぞれ20件、22件であった。14機関は複数の項目で棄却された。

PCDD異性体の分析結果が棄却される場合、棄却された異性体に認められる平均値とのずれがPCDD、PCDF及びCo-PCBのすべての異性体、あるいは複数の異性体に共通して認められる傾向にあった。

PCDFでは、17件が1,2,3,7,8,9-HxCDFの棄却であった。その他の棄却は、PCDDと同様に、棄却された異性体と平均値とのずれが複数の異性体に共通して認められる傾向にあった。

Co-PCBの棄却された分析結果は、Non-ortho異性体に関するものが9件、Mono-ortho異性体が22件、両方の異性体に重複しているものが7件であった。Co-PCBについても、PCDD及びPCDFと同様に、棄却された異性体では平均値とのずれが複数の異性体に共通して認められる傾向があった。しかし、Co-PCBでは棄却された異性体のみが異常値という傾向の分析結果が多数あり、棄却された異性体も多種に及んでいた。

今回の棄却された分析結果はPCDDが6件であり、PCDFも1,2,3,7,8,9-HxCDFの棄却を除けば7件とPCDDと近似した数になる。それに比べ、Co-PCBは異常値を示す異性体も多様で、その数も27件と多く、重点的に対策を取る必要があると考えられた。

個別機関の棄却原因に関する解析・評価

統計的異常値と判定された機関の分析結果について、個別の棄却理由の検討を行った結果、代表的な棄却理由等を表 2 - 2 - 1 7 に示す。

棄却理由として想定された主なものは、次のとおりである。以下の大部分については、チェック体制等の内部精度管理体制を整えることによって改善が可能と考えられる。

- ・ 間違ったピークアサイン：ピークの分離不足
 - 不適切な前処理（前処理の不適切、不十分な分画等）
 - 内標準物質（クリーンアップスパイク）の添加不足
 - 不適切な分析条件（分離カラム、昇温の不適切等）
- ・ 回収が不十分：抽出でのロス等
- ・ 標準液、内標準液による間違い：濃度の間違い、添加量の間違い等
- ・ 計算間違い：データ解析操作での間違い等

表 2 - 2 - 1 7 棄却された分析結果の代表的な個別棄却要因の一覧

機関	考えられる要因と対策
A	1,2,3,7,8,9-HxCDFが妨害ピークと重なって高値になっている。分離が不十分で昇温条件を変更し、適切なピークアサインを行えば改善すると考えられる。
B	#123(2',3,4,4',5-PeCB), #114(2,3,4,4',5-PeCB)が分離不十分、ピークが重なり高値になっている。GC/MS分析で分離できるカラムを用いれば解決する。あるいは、前処理での分画操作を工夫すれば対応できる可能性が高い。
C	2,3,7,8-TCDFのみ下限値を超え棄却され、すべてのPCDF異性体が全体的に低値を示す傾向にある。PCDD、Co-PCBは問題なく、前処理の問題とは考えにくい。まず、本調査で共通試料として配布された標準液試料等を測定し、内標準物質の濃度及びデータ解析操作をチェックする必要がある。
D	1,2,3,7,8-PeCDD及びHxCDDの2つの異性体が上限値を超えている。4塩素から6塩素のPCDD及びPCDFが全体的に高い傾向にある。しかし、7塩素化及び8塩素化異性体は問題ない。計算ミスの可能性が高い。
E	#114(2,3,4,4',5-PeCB)のみ高値を示す。隣接している強度の高いピークを間違っアサインしている可能性が高い。チェック体制を整える必要がある。
F	#123(2',3,4,4',5-PeCB)のみ高値を示している。単純な計算ミスも考えられるが、隣接する強度の強いピークをアサインした可能性が高い。対応するクリーンアップスパイクを添加していないため、発生しやすい状況にある。定量対象異性体に対応するすべてクリーンアップスパイクを添加すれば今後、同様のミスは起こりにくい。
G	#156(2,3,3',4,4',5-HxCB)のみ高値を示している。近接した付近に妨害ピーク多数あり。ピーク形状からもピークが重なっていると考えられる。前処理での精製が不十分であると考えられる。
H	PCDD、PCDF及びCo-PCBのすべての異性体濃度が低い傾向にある。まず、クリーンアップスパイクの調製ミスが考えられる。本調査で共通試料として配布された標準液試料等を測定し、クリーンアップスパイクのチェック及びデータ解析操作でのミスも確認すべきである。もし、問題がなければ、抽出操作でのロスをチェックする。
F	1,2,3,4,7,8,9-HpCDFの定量値がピーク強度に相当していない。計算ミスの可能性が高い。チェック体制を整える必要がある。

#は、IUPAC No.を示す。

(b) 要因別の解析・評価の概要

ここでの解析結果は、TEQ(ダイオキシン類)及びTEQ(コプラナーPCB)を対象として、一要因毎に行ったものである。

①分析機関区分

異常値棄却後の平均値については、公的機関が73.1ng-TEQ/g(ダイオキシン類)、0.440ng-TEQ/g(コプラナーPCB)、民間機関が74.3ng-TEQ/g(ダイオキシン類)、0.436ng-TEQ/g(コプラナーPCB)であり、両者の差はほとんどなかった。

室間精度(CV%)も、公的機関が9.4%(ダイオキシン類)、9.0%(コプラナーPCB)、民間機関が13.2%(ダイオキシン類)、12.9%(コプラナーPCB)であり、両者の差はほとんどなかった。

②国際的な認証の取得

国際的な認証を取得している場合と取得していない場合において、平均値及び室間精度

とも、一定の傾向はみられなかった。

③分析者の経験度

前年度に分析を実施したダイオキシン類の検体数を10以下、10～100、100～500、500を超えるの4つの水準に区分して比較したが、平均値、室間精度とも、一定の傾向は認められなかった。

分析者のダイオキシン類分析の経験年数を1年以下、1～2、2～5、5年を超えるの4水準に区分して比較したが、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

④室内測定回数

各機関における測定回数について、1から5までの各回数と6回以上の6つの水準に区別して比較した。大部分は1～3回の回答であった。

分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

⑤分析方法（クリーンアップ操作）

分析方法としては、全回答とも、抽出、クリーンアップ、ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作となっていた。

抽出操作については、すべての回答とも塩酸処理後、残渣はトルエン等の溶媒を用いたソックスレー抽出、ろ液・洗液はジクロロメタン等を用いた液・液抽出を行っており、機関による大きな違いはなかった。また、ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作についても、すべて高分解能MSによる測定であり、機関による大きな違いはなかった。

クリーンアップ操作については、最初の操作として、多くの回答が多層シリカゲルクロマトグラフィー、硫酸処理・シリカゲルクロマトグラフィー又は硫酸処理・多層シリカゲルクロマトグラフィーであった。次の操作としては、「ダイオキシン類用」と「コプラナーPCB用」の試料液を調製していた。その方法としては、活性炭カラムクロマトグラフィーによる分画を行って調製、液を2分割後アルミナクロマトグラフィーによって調製する回答が多かった。他に、活性炭カラムクロマトグラフィーとアルミナクロマトグラフィーによる調製、活性炭カラムHPLCによる分画を行って調製、アルミナクロマトグラフィーによる分画を行って調製する方法等があった。なお、その他の処理としては、硫黄（硫化物）に対する銅による処理や硝酸銀シリカゲルによる処理、活性炭カラムクロマトグラフィーによる処理等を行っている回答もあったが、大部分は何も行っていなかった。

これらのクリーンアップの方法と分析結果の関係については、各種のクリーンアップの方法に回答が分散しており、平均値、室間精度において明らかな傾向がみられなかった。

⑥スパイク

すべての回答ともクリーンアップスパイクを添加しており、添加箇所は抽出前（試料に添加）又は抽出後（抽出液に添加）に分かれ、大部分は抽出後であった。添加箇所と分析結果との関係については、室間精度に関しては差がみられなかったが、平均値に関しては、ダイオキシン類の場合抽出前に添加した方が抽出後に比べて大きな値となっていた。

クリーンアップスパイクの回収率については、添加箇所に関わらず、大部分の回答は回収率70～100%であり、70%未満は少なかった。ダイオキシン類に関しては、クリーンアップスパイクの回収率と分析結果の関係には一定の傾向はみられなかったが、コプラナーPCBの場合、回収率70%未満の回答数は少ないが、室間精度が良くない傾向がみられた。

なお、シリジンスパイクについては、すべての回答とも添加していた。

⑦試料量

試料のはかり取り量については、1g程度の回答が多く、2gを超えるの回答は少なかった。

た。

分析結果との関係については、一定の傾向はみられなかった。

⑧ガスクロマトグラフ質量分析用の試料溶液の調製方法

ガスクロマトグラフ質量分析用の試料溶液1ml中に含まれる試料量(mg)を算出し、それに関する解析を行った。試料中のダイオキシン類及びコプラナーPCB濃度は高いために回答としては、0.001g以下、0.001~0.005gが多く、0.05gを超える回答は少なかった。

分析結果との関係については、一定の傾向はみられなかった。

⑨ガスクロマトグラフの分離カラム数

ガスクロマトグラフの分離カラム数については、回答の多くはカラム数3(145機関中の回答数123)であり、次にカラム数4(回答数19)、その他は3回答であった。回答の多いカラム数3では、ダイオキシン類分析に2、コプラナーPCB分析に1としていた。

分析結果との関係については、一定の傾向はみられなかった。

⑩ガスクロマトグラフ質量分析計の分解能及びイオン化電圧

分解能は、10000未満の回答はなく、10000~12000以上であった。分析結果の関係については、一定の傾向はみられなかった。

イオン化電圧は、40V未満の回答が多く、次いで40~70Vであり、70Vを超える回答は少なかった。分析結果との関係については、一定の傾向はみられなかった。

(c) 高度解析・評価結果の概要

要因間の相互作用等による誤差を左右する原因を追究することを目的として、以下の2つの解析を行う。

- ・異常値等の原因解析は、Zスコアによって分析結果を5つのカテゴリに分類した後、目的変数を「Zスコアのカテゴリ」とし、正準判別分析及び樹形モデル(分類樹)による解析を行った。
- ・システムティックな誤差要因の解析は、偏差(分析結果 - 平均値)を目的変数として、Zスコアが-2~+2である優良な分析結果を対象とし、重回帰分析及び樹形モデル(回帰樹)による解析を行った。

解析対象項目としては、次の5項目(異性体)を選定した。

- ・ダイオキシン類(PCDD): 2,3,7,8-TeCDD
(精度等に大きな等大きな差がみられなかったため、1項目を選定)
- ・ダイオキシン類(PCDF): 1,2,3,7,8,9-HxCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF
(精度等の良くない1,2,3,7,8,9-HxCDF、比較的良い1,2,3,4,7,8-HxCDFの2項目を選定)
- ・コプラナーPCB: 3,3',4,4'-TeCB、2,3,4,4',5-PeCB
(比較的精度等の良いノンオルト体の3,3',4,4'-TeCB、良くないモノオルト体の2,3,4,4',5-PeCBの2項目を選定)

異常値の原因解析及びシステムティックな誤差要因の解析結果とも、解析対象の異性体毎に要因の抽出を試みたが、その原因を分析化学的に説明できるものは少なかった。この理由については、次のようなことが考えられた。

- ・個別の棄却原因としては、前記(a)に示したように異性体ごとに異常値の棄却原因が異なっていることが多い。しかし、前記(a)で棄却原因となっているピークアサ

インの間違い等のほとんどの原因は、要因別解析及び高度解析とも対象の要因（説明変数）に含まれていない。また、これらの要因は、調査時に参加機関からの回答を求めている。

- ・前処理、クリーンアップ、GC/MS測定等の分析条件は、各機関により異なり、多岐にわたっている。

したがって、今後、これらの解析を行う場合には、対象要因（説明変数）の検討が必要と考えられる。

（d）総括評価・今後の課題

回答機関数153のうち、37機関の分析結果が統計的異常値を含んでいた。その内訳は、PCDDに関するものが6回答、PCDF及びCo-PCBではそれぞれ20、27回答であった。複数の項目で棄却されていた回答も多くあった。

棄却数の多いPCDFでは、17件が1,2,3,7,8,9-HxCDFの棄却であり、この異性体を除くとPCDDと近似した数になる。Co-PCBでは、27回答のうちNon-ortho異性体に関するものが9、Mono-ortho異性体が22、両方の異性体に重複しているものが7回答であった。Co-PCBでは棄却された異性体のみが異常値という傾向の分析結果が多数あり、棄却された異性体も多種に及んでいた。

これらの棄却された分析結果の分析条件等から想定される原因や要因別の解析結果から、分析操作上の留意点として次のことが上げられる。

- ・ピークアサインの間違いをなくす。

これは、ピークの分離が良くないこと等により、間違っただピークをアサインしている例が多い。ピークの分離は、適切な前処理や適切な分離カラムの選択等が重要であり、また、アサインを間違わないためには適切な内標準物質（クリーンアップスパイク）の添加が望まれる。

- ・回収を十分なものとする。

解析結果では、クリーンアップスパイクの回収が低いと室間精度が悪くなっており、抽出、クリーンアップ時のロス等のないような操作条件を設定が重要である。

- ・標準液及び内標準液の濃度、添加量の間違いをなくす。

分析操作が適切であり、計算間違いがないにも関わらず、分析結果が外れている場合があり、これは標準液濃度の間違いや内標準液の濃度及び添加量の間違いが想定される。標準液及び内標準液の濃度、添加量の間違いは、分析結果に直接関係するために、正確な濃度、添加量が重要である。

- ・計算間違い

以上の主な留意点の多くは、チェック体制等の内部精度管理体制を整えることによって改善が可能と考えられる。

なお、Co-PCBは異常値となった異性体が多様であり、その数も多く、今後検討する必要が考えられる。

（e）過去の結果との比較

ダイオキシン類に関する調査は平成10年度から始まり、今年度は4年目となっている。これまでの試料、参加機関数等を表2-2-18に示す。

①ダイオキシン類異性体

・固形試料

結果は表 2 - 2 - 1 9 (1)のとおりであり、1,2,3,7,8,9-HxCDFは精度が悪く、この項目を除くと、異常値棄却後の室間精度(CV)はばいじん試料(10年度)が20~30%程度、海底質試料(10年度)が20~40%程度、土壌試料(11年度)が20~30%程度、湖沼底質試料(12年度)が10~30%程度(特に濃度の低い2,3,7,8-TeCDDを除く)であり、相応のばらつきであった。今年度(13年度)のばいじんは、底質や土壌に比べて濃度は高く、室間精度(CV)は10~20%程度と良い結果であった。10年度の同様のばいじん試料の結果と比べても良くなっている。

これらの試料の1,2,3,7,8,9-HxCDF(12年度の2,3,7,8-TeCDDも含めてる)を除く項目の平均値は中央値とほぼ一致しており、ヒストグラムにおいては概ね平均値を中心とした分布となっていた。なお、これら項目の平均値は、ほぼ真の値を表していると考えられた。

1,2,3,7,8,9-HxCDFについては、過去の結果では、過大な分析結果が多いために、異常値棄却後の室間精度は、ばいじん試料(10年度)で66.5%、海底質試料(10年度)で116.7%、土壌試料(11年度)で93.3%、湖沼底質試料(12年度)で60.3%といずれも大きなばらつきであった。また、平均値は中央値と一致せず、中央値は平均値よりも小さな値であり、ヒストグラムにおいて最大度数を示す階級は中央値よりも更に小さい値となっていた。「平均値」、「中央値」、「最大度数を示す階級値」の離れる割合は、ばいじん試料(10年度)が小さく、湖沼底質試料(12年度)、土壌試料(11年度)、海底質試料(10年度)の順に大きくなっており、この順に正確さが悪くなっていた。

今年度のばいじん試料中の1,2,3,7,8,9-HxCDFの結果については、室間精度30.1%と過去の結果より良くなり、平均値と中央値は概略一致していた。

・標準液試料

結果は表 2 - 6 - 1 9 (2)参照)に示すとおりであり、異常値を棄却すると12年度試料の1,2,3,7,8,9-HxCDFを除き室間精度は10~20%となり、12年度までの固形試料の室間精度(概ね20~40%)よりも良好であった(12年度試料の1,2,3,7,8,9-HxCDFは、低濃度のために室間精度は良くなかったと考えられる)。

今年度のばいじん試料の結果は良好であり、これらの標準液試料に関する精度に近づいていると考えられる。

表 2 - 2 - 1 8 これまでの調査対象試料等 (ダイオキシン類及びコプラナーPCB)

年度	試料	分析対象	回答 機関数	参加 機関数
10年	ばいじん試料	ダイオキシン類(異性体、同族体)	61	75
	底質試料(海域)	ダイオキシン類(異性体、同族体)	59	
11年	メタン溶液調製試料 (標準液試料)	ダイオキシン類(異性体)	97	112
	土壌試料	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	96	
12年	標準液試料	ダイオキシン類(異性体)	126	140
	底質試料(湖沼)	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	126	
13年	ばいじん試料	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	153	165

表 2 - 6 - 1 9 (1) ダイオキシン類異性体に関する異常値等を棄却前後の
の平均値及び精度 (固形試料)

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値)	室間精度 C V %
10年	ばいじん 試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	61 59	3.39 (2.3) ng/g 2.89 (2.3) ng/g	97.7 66.5
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前 後	- -	- -	23.4 ~ 84.3 20.8 ~ 33.6
	底質試料 (海域)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	32 31	27.4 (12) pg/g 20.2 (11) pg/g	170.1 116.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前 後	- -	- -	26.3 ~ 246.3 18.9 ~ 38.2
11年	土壌試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	73 67	12.7 (7.8) pg/g 8.70 (6.0) pg/g	124.8 93.3
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前 後	- -	- -	26.4 ~ 77.0 21.4 ~ 31.6
12年	底質試料 (湖沼)	2,3,7,8-TeCDD	前 後	87 83	0.626 (0.33) pg/g 0.413 (0.33) pg/g	270.1 51.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	95 86	1.60 (0.90) pg/g 0.989(0.80) pg/g	166.3 60.3
		上記の2項目以外の 15異性体	前 後	- -	- -	24.9 ~ 247.4 10.2 ~ 26.2
13年	ばいじん 試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	153 136	4.09 (3.2) ng/g 3.18 (3.2) ng/g	73.8 30.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前 後	- -	- -	14.3 ~ 81.5 11.8 ~ 22.8

表 2 - 6 - 1 9 (2) ダイオキシン類異性体に関する異常値等を棄却前後の平均値及び精度 (標準液試料)

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値)	室間精度 C V %	調製濃度 (設定値)
11 年	汚染溶液 調製試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	96 94	7.83 (7.6) ng/ml 7.74 (7.6) ng/ml	28.4 20.5	8.0ng/ml
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前 後	- -	- -	17.0 ~ 28.5 13.1 ~ 20.5	-
12 年	標準液 試料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	62 60	4.01 (1.2) ng/ml 1.91 (1.2) ng/ml	377.8 85.3	1.0ng/ml
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前 後	- -	- -	40.4 ~ 203.9 8.5 ~ 21.8	-
	標準液 試料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	64 60	1.98 (1.2) ng/ml 1.65 (1.2) ng/ml	84.6 64.9	1.0ng/ml
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前 後	- -	- -	16.6 ~ 59.7 8.1 ~ 14.9	-

② ダイオキシン類同族体

過去2年間の固形試料中のダイオキシン類同族体の結果 (表 2 - 6 - 2 0 参照) については、ばいじん試料 (10年度)、海底質試料 (10年度)、土壌試料 (11年度) とともに、室間精度は20 ~ 30%程度であり、ダイオキシン類異性体 (1,2,3,7,8,9-HxCDFを除く) と同程度であった。12年度の湖沼底質については室間精度10 ~ 20%程度、今年度のばいじん試料も10 ~ 20%程度であり、過去よりも若干良くなったと考えられる。

また、これらの試料のすべての同族体とも、平均値と中央値はほぼ一致しており、ヒストグラムは平均値を中心とした分布となっていた。

表 2 - 6 - 2 0 ダイオキシン類同族体に関する異常値等を棄却前後の精度 (範囲)

年度	試料	棄却	室間精度 C V %
10 年	ばいじん 試料	前 後	23.7 ~ 47.7 22.4 ~ 30.7
		前 後	26.3 ~ 190.3 18.2 ~ 30.4
11 年	土壌試料	前 後	26.1 ~ 85.2 22.1 ~ 34.5
12 年	底質試料 (湖沼)	前 後	22.9 ~ 231.5 8.9 ~ 18.9
13 年	ばいじん 試料	前 後	13.8 ~ 22.8 11.4 ~ 22.8

③コプラナー P C B

11年度の土壌試料中のコプラナー P C B の分析結果（表 2 - 6 - 2 1 参照）については、2,3,4,4',5-PeCB及び2,3',4,4',5,5'-HxCBの2項目は精度が悪く、これらの項目を除くと、異常値棄却後の室間精度（CV）は20～30%程度、ダイオキシン類異性体（1,2,3,7,8,9-HxCDFを除く）より若干悪い程度であり、相応のばらつきであった。12年度の湖沼底質は、すべての項目とも室間精度は10～30%程度であり、11年度の結果と同程度か、若干良くなっていた。今年度のばいじんはすべての項目とも10～20%程度であり、12年度までの結果よりも良好であると考えられる。

11年度の2,3,4,4',5-PeCB及び2,3',4,4',5,5'-HxCBを除く項目の平均値は、中央値とほぼ一致しており、ヒストグラムにおいては概ね平均値を中心とした分布となっていた。これらの項目の平均値は、ほぼ真の値を表していると考えられた。

なお、土壌試料の2,3,4,4',5-PeCB及び2,3',4,4',5,5'-HxCBについては、過大な値となる分析結果が多いために、異常値棄却後の室間精度は各々42.1%、64.8%といずれも大きなばらつきであった。また、平均値は中央値と一致せず、中央値は平均値よりも小さな値であり、ヒストグラムにおいて最大度数を示す階級は中央値と概ね一致していた。これらの項目の中央値（最大度数を示す階級）は、ほぼ真の値を表していると考えられた。

表 2 - 6 - 2 1 コプラナー P C B 異性体に関する異常値等を棄却前後の平均値及び精度

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値（中央値）	室間精度 C V %
11年	土壌試料	2,3,4,4',5-PeCB	前	69	4.26 (2.4) pg/ml	152.7
			後	63	2.66 (2.2) pg/ml	42.1
		2,3',4,4',5,5'-HxCB	前	78	19.2 (13) pg/ml	102.5
後	76	16.6 (13) pg/ml	64.8			
前	-	-	-	45.7～148.9		
後	-	-	-	21.1～34.0		
12年	底質試料 （湖沼）	2,3,4,4',5-PeCB	前	120	7.15 (6.4) pg/g	63.5
			後	118	6.72 (6.4) pg/g	29.1
		2,3',4,4',5,5'-HxCB	前	120	7.59 (6.4) pg/g	65.9
後	112	6.56 (6.3) pg/g	21.5			
前	-	-	-	19.7～509.9		
後	-	-	-	13.6～29.9		
13年	ばいじん 試料	2,3,4,4',5-PeCB	前	153	0.218 (0.16) ng/g	175.9
			後	143	0.161 (0.16) ng/g	21.6
		2,3',4,4',5,5'-HxCB	前	153	1.28 (1.1) ng/g	84.5
後	144	1.13 (1.1) ng/g	13.7			
前	-	-	-	63.5～261.1		
後	-	-	-	12.2～18.7		

④ T E Q

・ 固形試料

T E Q (ダイオキシン類)の結果(表2 - 6 - 2 2 (1)参照)については、ばいじん試料(10年度)は異常値がなく、室間精度(CV)22.7%、海底質試料(10年度)は異常値が5回答、室間精度は異常値棄却後19.2%、土壌試料(11年度)は異常値が3回答、室間精度は21.1%であった。湖沼底質(12年度)は低濃度であったが、異常値が5回答、室間精度は14.6%と過去よりも若干良くなっていた。今年度のばいじん試料は、異常値が5回答、室間精度が9.0%であり、精度は更に良くなっていると考えられる。

T E Q (コプラナー P C B)については、土壌試料(11年度)は異常値が4回答、室間精度は異常値棄却後27.3%であった。低濃度であった湖沼底質(12年度)は異常値が7回答であり、室間精度は18.8%であり、精度は良くなっていた。今年度のばいじん試料では、異常値が2回答であり、室間精度は12.9%となり、更に良くなっていると考えられる。

T E Q (ダイオキシン類 + コプラナー P C B)については、概略 T E Q (ダイオキシン類)と同様の傾向であり、今年度のばいじん試料に関して精度は良くなっていると考えられる。

平均値については、すべての固形試料とも、また T E Q (ダイオキシン類)、T E Q (コプラナー P C B)、T E Q (ダイオキシン類 + コプラナー P C B)とも、中央値とほぼ一致しており、概ね平均値を中心とした分布となっていた。すべての試料とも、平均値はほぼ真の値を表していると考えられた。

・ 標準液試料

T E Q (ダイオキシン類)の結果(表2 - 6 - 2 2 (2)参照)については、異常値を棄却すると、11年度試料の室間精度は11.8%、12年度試料の室間精度は10.3%(試料A)、9.7%(試料B)であった。平均値については、中央値とほぼ一致しており、概ね平均値を中心とした分布となっていた。平均値は、ほぼ真の値を表していると考えられた。

今年度のばいじん試料の結果は良好であり、これらの標準液試料に関する精度に近づいていると考えられる。

表 2 - 6 - 2 2 (1) T E Qに関する異常値等を棄却前後の平均値及び精度 (固形試料)

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値)	室間精度 C V %
10年	ばいじん試料	ダイオキシン類	前	61	25.9 (26) ng/g	22.7
			後	61	25.9 (26) ng/g	22.7
	底質試料 (海域)	ダイオキシン類	前	59	112 (96) pg/g	81.1
			後	54	94.6(95) pg/g	19.2
11年	土壌試料	ダイオキシン類	前	96	83.5 (81) pg/g	46.9
			後	93	78.5 (81) pg/g	21.1
		コプラナ-PCB	前	78	1.39 (1.3) pg/g	73.7
			後	74	1.25 (1.3) pg/g	27.3
		ダイオキシン類 + コプラナ-PCB	前	78	80.4 (82) pg/g	23.7
			後	76	79.2 (82) pg/g	21.2
12年	底質試料 (湖沼)	ダイオキシン類	前	126	9.60 (8.4) pg/g	111.1
			後	121	8.39 (8.4) pg/g	14.6
		コプラナ-PCB	前	123	0.636(0.47)pg/g	263.6
			後	116	0.474(0.47)pg/g	18.8
		ダイオキシン類 + コプラナ-PCB	前	123	10.2 (8.9) pg/g	107.3
			後	118	8.87(8.8) pg/g	14.9
13年	ばいじん試料	ダイオキシン類	前	153	73.7 (74) ng/g	12.5
			後	148	74.1 (74) ng/g	9.0
		コプラナ-PCB	前	153	0.463(0.44)ng/g	67.1
			後	151	0.467(0.44)ng/g	12.9
		ダイオキシン類 + コプラナ-PCB	前	153	74.2 (75) ng/g	12.3
			後	148	74.5 (75) ng/g	9.0

表 2 - 6 - 2 2 (2) T E Qに関する異常値等を棄却前後の平均値及び精度 (標準液試料)

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値)	室間精度 C V %	調製濃度 (設定値)
11年	汚濁溶液調製試料	ダイオキシン類	前	96	29.3 (29) ng/ml	20.0	28.3ng/ml
			後	93	28.9 (29) ng/ml	11.8	
12年	標準液試料 A	ダイオキシン類	前	62	15.5 (12) ng/ml	171.1	11.6ng/ml
			後	58	12.1 (12) ng/ml	10.3	
	標準液試料 B	ダイオキシン類	前	64	10.0 (10) ng/ml	16.8	9.61ng/ml
			後	61	10.2 (10) ng/ml	9.7	