

平成14年度環境測定分析  
統一精度管理調査結果  
(本編)

平成15年6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、カドミウム等の金属類を分析対象とした土壌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有機物質を分析対象とした模擬水質試料に関する高等精度管理調査、ベンゼン等の揮発性有機物質を分析対象とした模擬大気試料に関する高等精度管理調査、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等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」及び「同統一精度管理調査部会」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15年6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	7
5. 外れ値等に関する調査	9
6. その他	11
第2章 調査結果の概要	12
1. 統計結果	12
(1) はじめに	12
(2) 外れ値等の棄却	13
(3) 統計量	18
(4) ヒストグラム	37
2. 分析項目毎の結果	73
2.1 土壌試料	73
(1) カドミウム	73
(2) 鉛	78
(3) 水銀	82
2.2 模擬水質試料	84
(1) フタル酸ジ-n-ブチル	84
(2) ノニルフェノール	89
(3) 4-t-オクチルフェノール	95
(4) 4-n-オクチルフェノール	99
(5) エンドスルファン	102
(6) エチルベンゼン	105
(7) 塩化アリル	111
(8) 塩化ビニル	116
2.3 模擬大気試料	121
(1) ベンゼン	121
(2) トリクロロエチレン	124
(3) テトラクロロエチレン	127
(4) ジクロロメタン	130
2.4 ばいじん試料	133
(1) ダイオキシン類及びコプラナーPCB	133

## 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「今後の環境測定分析統一精度管理調査のあり方について」に基づいて、基準値、公的な分析方法等が規定さ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、基準値、公的な分析方法等が確立されていない（または規定されて間もない）または高度な分析技術を要する等測定項目に対して調査する「高等精度管理調査」に基づいて実施する。

##### (2) 調査の経過

- |                              |                            |
|------------------------------|----------------------------|
| ・調査計画の立案                     | 平成14年 6月                   |
| ・実施方法の検討                     | 平成14年 7月                   |
| ・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領）の作成      | 平成14年 8月                   |
| ・同上の送付<br>（大気試料）             | 平成14年 9月<br>(平成14年 9月～10月) |
| ・参加機関による分析実施                 | 平成14年 9月より12月              |
| ・分析結果の回収（提出期限）<br>土壌試料及び水質試料 | 平成14年10月31日                |
| 大気試料及びばいじん試料                 | 平成14年12月10日                |
| ・分析結果の整理・集計・解析               | 平成14年11月<br>～平成15年2月       |
| ・中間報告書のとりまとめ、公表              | 平成15年 2月                   |
| ・外れ値等に関するアンケート調査等            | 平成15年 2～3月                 |
| ・調査結果の考察                     | 平成15年 2～3月                 |
| ・最終的な報告書のとりまとめ               | 平成15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。
- ・外れ値等に関するアンケート及び現地調査を行う。
- ・環境省に設置する環境測定分析検討会及び同統一精度管理調査部会において解析・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

土壌試料（金属類分析用）中のカドミウム、鉛及び水銀の3項目とする。

#### 高等精度管理調査

- ・模擬水質試料（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、4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノール、エンドスルファン）の5項目及び揮発性有機物質（エチルベンゼン、塩化アリル、塩化ビニル）の3項目の計8項目とする。
- ・模擬大気試料（揮発性有機物質分析用）中の揮発性有機物質（ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジクロロメタン）の4項目とする。
- ・ばいじん試料1（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。

- ・ ばいじん試料2(ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用)もダイオキシン類及びコプラナーPCBを測定対象とし、ばいじん試料1と同様の異性体及び同族体を分析する。

## (2) 対象試料

参加機関に配布し、分析の対象とする試料は、金属類分析用の共通試料1(土壌試料)、環境ホルモン類及び揮発性有機物質分析用の共通試料2(模擬水質試料)、揮発性有機物質分析用の共通試料3(模擬大気試料)、ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用の共通試料4(ばいじん試料1)及び共通試料5(ばいじん試料2)の5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。

なお、ばいじん試料としては、A~Dの4種類の試料を調製し、参加機関には4種類のうちいずれかを共通試料4、共通試料5として送付する。

### 共通試料1

土壌(関東ローム黒土)を採取し、50 において乾燥、夾雑物を除去する。その後、100メッシュのふるいを通した部分を集め、さらに混合・均質化し、100mlのポリエチレン瓶に分注する。

### 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、環境分析用の4-t-オクチルフェノール、環境分析用の4-n-オクチルフェノール、環境分析用のエンドスルファン、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。

また、エンドスルファンについても、異性体が存在し、調製には 体と 体を等量用いる。

### 共通試料3

容器に9成分(ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、塩化ビニル、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、クロロホルム及び1,2-ジクロロエタン)各1ppmのガス、ベンゼン1ppmのガス、トリクロロエチレン1ppmのガス、テトラクロロエチレン1ppmのガス、ジクロロメタン1ppmのガスの所定量を充てんした後、窒素を所定の圧力まで充てんする。その後、各参加機関より送付された洗浄済みの試料採取容器(6リットルキャニスター)に分注する。

### ④ 共通試料4

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、夾雑物を除去する。その後、100メッシュのふるいを通した部分を集め、さらに混合・均質化し、50mlのガラス瓶に分注する。採取したばいじん試料はA~Dの4種類であり、4種類

の試料を調製する。

⑤ 共通試料 5

共通試料 4 と同様であり、A ~ D の 4 種類の試料を調製する。

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)	分析試料 *		
				希釈倍率	濃度 (設定値)	
共通試料 1	土壌試料	カドミウム 鉛 水銀	-	(含まれている濃度)		
共通試料 2	模擬水質試料	環境ホルモン類				
		フタル酸ジ-n-ブチル	5.5 mg/l	1000	5.5 µg/l	
		ニルフェノール	0.75 mg/l	1000	0.75 µg/l	
		4-t-オクチルフェノール	0.18 mg/l	1000	0.18 µg/l	
		4-n-オクチルフェノール	0.14 mg/l	1000	0.14 µg/l	
		インドスルファン	0.034mg/l	1000	0.034 µg/l	
		揮発性有機物質				
エチルベンゼン	0.33 mg/l	1000	0.33 µg/l			
塩化アリル	1.4 mg/l	1000	1.4 µg/l			
塩化ビニル	1.8 mg/l	1000	1.8 µg/l			
共通試料 3	模擬大気試料	揮発性有機物質				
		ベンゼン	12.8 ppb	1	12.8 ppb	41.6 µg/m <sup>3</sup>
		トリクロロエチレン	22.2 ppb	1	22.2 ppb	121 µg/m <sup>3</sup>
		テトラクロロエチレン	25.4 ppb	1	25.4 ppb	175 µg/m <sup>3</sup>
		ジクロロメタン	17.9 ppb	1	17.9 ppb	63.2 µg/m <sup>3</sup>
		(塩化ビニル)	10.2 ppb	1	10.2 ppb	26.5 µg/m <sup>3</sup>
		(1,3-ブタジエン)	10.5 ppb	1	10.5 ppb	23.6 µg/m <sup>3</sup>
		(アクリロニトリル)	10.1 ppb	1	10.1 ppb	22.3 µg/m <sup>3</sup>
		(クロホルム)	9.89ppb	1	9.89ppb	59.1 µg/m <sup>3</sup>
		(1,2-ジクロロエタン)	10.3 ppb	1	10.3 ppb	42.4 µg/m <sup>3</sup>
(窒素) **						
共通試料 4	ばいじん試料	ダイオキシン類及び コプラナー P C B ***	-	(含まれている濃度)		
共通試料 5	はいじん試料	ダイオキシン類及び コプラナー P C B ***	-	(含まれている濃度)		

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

注 2) \*\* : 共通試料 3 については、窒素ベースのガスである。

注 3) \*\*\* : 共通試料 4、5 については、それぞれ濃度の異なる A ~ D の 4 種類がある。

( 3 ) 分析方法

共通試料 1 については、「底質調査方法」(昭和 63 年環境庁水質保全局水質管理課)に定める方法により分析する。ただし、カドミウム及び鉛については、「底質調査方法」に定めるフレーム原子吸光法の他に、電気加熱原子吸光法、I C P 発光分析法及び I C P 質量分析法により測定してもよい。

共通試料 2 については、「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)に定める方法又は「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)に定める方法により分析する。なお、分析対象項目のうち環境ホルモン類の2項目(フタル酸ジ-n-ブチル及びノニルフェノール)及び揮発性有機物質の3項目(エチルベンゼン、塩化アリル及び塩化ビニル)は、昨年度に調査した項目であり、昨年度の調査結果を踏まえ、表1-3-3(2)のように限定した調査とする。

共通試料3については、「ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について」(平成9年環境庁告示第4号。以下、「大気環境基準告示」という)に定める「容器(キャスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法」により分析する。

共通試料4及び5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。なお、ばいじん試料中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの分析については、昨年度の調査結果を踏まえ、表1-3-5(2)のように調査する。

表1-3-2～表1-3-5に分析方法の概要を示す。

表1-3-2 共通試料1(土壌試料)に関する分析方法の概要

分析方法	カドミウム、鉛	水銀
フレイム原子吸光法		
電気加熱原子吸光法		
還元気化原子吸光法		
ICP発光分光分析法		
ICP質量分析法		

注) : 底質調査方法  
: (排水の検定方法等に採用されている)

表1-3-3(1) 共通試料2(水質試料)に関する分析方法の概要

分析方法	フタル酸ジ-n-ブチル	アルキルフェノール類	イントスルファン	揮発性有機物質
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法				
固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法				
固相抽出-イリ誘導体化-ガスクロマトグラフ質量分析法		*		
ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法				
ヘッドスペース-トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法				

注1) : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル  
: 要調査項目等調査マニュアル

注2) アルキルフェノール類: ノニルフェノール、4-t-オクチルフェノール及び4-n-オクチルフェノール

注3) \*: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに定められている方法であるが、今年度の調査では適用しない。



表 1 - 3 - 3 ( 2 ) 共通試料 2 ( 水質試料 ) に関する分析方法の概要  
( 追跡調査の概要 )

昨年度実施した項目	追跡調査の概要
環境ホルモン類 (フタル酸ジ-n-ブチル)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・試験操作については、試料95mlをとり、サロゲート物質を添加し、ヘキサン2.5mlによる抽出、窒素ガスにより1mlに濃縮、GC/MSによる測定とする。</li> <li>・空試験値の低減に留意する。</li> </ul>
(ノニルフェノール)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・試験操作については、試料1000mlをとり、溶媒抽出(ジクロロメタン50ml、2回)又は固相抽出(酢酸メチルによる溶出)を行った後、内標準を加え、GC/MSによる測定とする。</li> <li>・誘導体化(17β誘導体化等)は行わない。(注)</li> <li>・GC/MSにおける定量は、ピーク3本以上の面積(又は高さ)を用いた内標準法とする。</li> </ul>
揮発性有機物質 (エチルベンゼン、塩化アリル及び塩化ビニル)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・試験操作については、ヘッドスペース-GC/MS又はバグ・トラップ-GC/MSによる。</li> <li>・各項目とも共通試料と共に配布している混合の標準液(それぞれ100mg/l)を用いて検量線を作成する。</li> </ul>

注) 昨年度においては分析実施が少なかったため、誘導体化(17β誘導体化等)は行わない。

表 1 - 3 - 4 共通試料 3 ( 大気試料 ) に関する分析方法の概要

分析方法	揮発性有機物質
容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法	
捕集管採取(固体吸着)-ガスクロマトグラフ質量分析法	*
容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ法(FID)	* (ベンゼン)
捕集管採取(固体吸着)-ガスクロマトグラフ法(ECD)	* (トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン)

注 1 ) : 大気環境基準告示

注 3 ) \* : 今年度の調査では適用しない。

表 1 - 3 - 5 ( 1 ) 共通試料 4 及び 5 ( ばいじん試料 ) に関する分析方法の概要

分析方法	ダイキシン類及びコプラ-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

表 1 - 3 - 5 ( 2 ) 共通試料 4 及び 5 ( ばいじん試料 ) に関する分析方法の概要  
( 追跡調査の概要 )

昨年度実施した項目	追跡調査の概要
ダイオキシン類及びコプラナー P C B	<ul style="list-style-type: none"> <li>・クロマトグラムのピークの同定を間違わないように注意する。特に、コプラナー P C B に注意する ( 昨年度の結果では、同定の間違いと想定されるコプラナー P C B 異性体の結果が多かった )。</li> <li>・共通試料 4、5 とともに低濃度である ( 昨年度は高濃度であり、結果は良好であった )。</li> </ul>

( 4 ) 測定回数

共通試料 1 の金属類分析 ( 基本精度管理調査 ) については、測定回数 3 回とする。すなわち、同量の試料を 3 個採り、併行測定を行う。

共通試料 2 ~ 5 の分析 ( 高等精度管理調査 ) については、原則として測定回数 1 回とする。なお、2 回以上の測定を行った場合には、平均値とする。また、3 回以上の測定を行った場合には、標準偏差 ( 室内測定精度 ) を求める。

( 注 ) 「測定回数」とは、分析用試料のはかり取りから吸光度等の測定までの一連の操作を行った回数である。

( 5 ) 分析結果の回答方法

分析結果は、記入用紙に記入して作成し、郵送による回答とする。なお、今年度からは、ホームページに記入して作成することも可能とする。

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 4 9 6 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 4 7 7、回収率は 9 6 . 2 % 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	51	49 (50)	96.1
	市	45	45	100.0
民間機関		400	383	95.8
合計		496	477 (478)	96.2

(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 ( 1 ) 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料 1 (土壌試料)		共通試料 2 (水質試料)		共通試料 3 (大気試料)	
		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	42	41 (17)	31	28 (10)	34	34 (24)
	市	42	40 (19)	16	14 (5)	17	16 (9)
民間機関		367	351 (105)	164	130 (25)	58	53 (28)
合計		451	432 (141)	211	172 (40)	109	103 (61)

(注) ( )内は、ホームページによる回答数を示す。

表 1 - 4 - 2 ( 1 ) 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料 4 (ばいじん試料 1)		共通試料 5 (ばいじん試料 2)		備考
		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	2 6	2 4 ( 15)	2 6	2 4 ( 13)	共通試料 4、5 には A ~ D の 4 種類のばいじん試料がある。種類別の回収状況(内訳)は、以下の表に示す。
	市	7	6 ( 2)	7	6 ( 2)	
民間機関		1 4 3	1 2 7 ( 50)	1 4 3	1 2 7 ( 47)	
合計		1 7 6	1 5 7 ( 67)	1 7 6	1 5 7 ( 62)	

(注) ( ) 内は、ホームページによる回答数を示す。

表 1 - 4 - 2 ( 2 ) 試料別の調査結果の回収状況(共通試料 4、5 の内訳)

区分		ばいじん試料							
		試料 A		試料 B		試料 C		試料 D	
		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	参加 機関数	回答 機関数
公的機関	都道府県	1 4	1 4	1 4	1 3	1 2	1 1	1 2	1 0
	市	3	3	3	3	4	4	4	2
民間機関		7 1	6 0	7 1	6 5	7 2	6 8	7 2	6 1
合計		8 8	7 7	8 8	8 1	8 8	8 3	8 8	7 3

## 5 . 外れ値等に関する調査

### ( 1 ) アンケート調査

極端な分析結果(外れ値等)を示した機関及び測定項目を対象として、その原因又は想定される原因を調査するために、アンケート調査を実施する。極端な分析結果としては、土壌、水質及び大気試料では、Grubbsの方法による外れ値(棄却限界の下限を下回る値、上限を超える値)、不検出(ND)等とする。ばいじん試料(ダイオキシン類及びコプラナーPCB)では、異性体、TEQに関するGrubbsの方法による外れ値とする(詳細は後記の表 2 - 1 - 2 ~ 表 2 - 1 - 9 参照)。

アンケート調査の実施状況は、表 1 - 5 - 1 のとおりであり、外れ値及びNDの多い土壌試料(カドミウム)、ばいじん試料(ダイオキシン類及びコプラナーPCB)のアンケ

ート数が多くなっている。

表 1 - 5 - 1 アンケート調査の実施状況

試料と項目		アンケート数	回収数(回収率)
土壌試料	カドミウム	85	53
	鉛	16	12
	水銀	22	16
	計	123	81 (65.9)
水質試料	フタル酸ジ-n-ブチル	9	3
	ニルフェノール	1	0
	4-t-オクチルフェノール	7	6
	4-n-オクチルフェノール	0	0
	エンドスルファン	2	1
	エチルベンゼン	6	4
	塩化アリル	4	2
	塩化ビニル	2	1
	計	31	17 (54.8)
大気試料	ベンゼン	3	3
	トリクロロエチレン	4	4
	テトラクロロエチレン	6	6
	ジクロロメタン	1	1
	計	14	14 (100.0)
ばいじん試料	ダイオキシン類及びコプラ-PCB	82	57 (69.5)

(2) 現地調査

上記(1)のアンケート調査において、外れ値等が示された原因又は想定される原因が不明であり、希望があった場合にはその分析機関を訪問し、原因究明のための調査(聞き取り及び施設等の観察)を行う。

現地調査は3機関実施し、その内訳(実施状況)を表1-5-2に示す。

表 1 - 5 - 2 現地調査の実施状況

試料と項目		現地調査数
土壌試料	カドミウム	2
	鉛	0
	水銀	1
水質試料	フタル酸ジ-n-ブチル等	0
大気試料	ベンゼン等	0
ばいじん試料	ダイオキシン類及びポリナ-PCB	2

6 . その他

本調査は、（財）日本環境衛生センターが環境省の請負を受けて実施する。

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に示すように添付のない回答があった（添付のない回答数は項目により異なる）。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のとおりであり、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いるが、該当する回答数はなかった（表2-1-1を参照）。

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]土壌試料	カドミウム	38	3	0
[2]土壌試料	鉛	38	3	0
[3]土壌試料	水銀	30	1	0
[4]水質試料	フタル酸ジ-n-ブチル	4	0	0
[5]水質試料	アルキルフェノール類	4	0	0
[6]水質試料	エンドスルファン	1	0	0
[7]水質試料	揮発性有機物質	4	0	0
[8]大気試料	揮発性有機物質	12	0	0
[9]ばいじん試料	ダイオキシン類及びコプラ-PCB	3	0	0
[10]ばいじん試料	ダイオキシン類及びコプラ-PCB	3	0	0

(2) 外れ値等の棄却

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」と示す)

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、「統計的外れ値(Grubbs)」と示す)

を外れ値として棄却した。

なお、共通試料1の金属類分析(基本精度管理調査)については、室内の併行測定回数を3回としており、2回以下の結果は外れ値等として取り扱った(以下、「n=3」と示す)。

以上の方法によって、外れ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。土壌試料については表2-1-2及び表2-1-3、水質試料については表2-1-4及び表2-1-5、大気試料については表2-1-6及び表2-1-7、ばいじん試料(A~D)については表2-1-8及び表2-1-9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 外れ値等により棄却した回答数(土壌試料)

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 %
		n=3	ND等	Grubbs	計	
カドミウム	370	1	29	56	86	23.2(15.1)
鉛	422	1	0	16	17	4.0(3.8)
水銀	334	5	1	21	27	8.1(6.3)

注1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

注2) ( )内は統計的外れ値(Grubbsの方法による外れ値)の棄却率を示す。

表2-1-3 棄却限界値(土壌試料)

分析項目	Grubbsの方法		(参考) 外れ値棄却 後の平均値
	下限値	上限値	
カドミウム	0	0.416	0.183
鉛	52.4	179	116
水銀	0.0143	0.0823	0.0483

注) 単位は「mg/kg」である。



表 2 - 1 - 4 外れ値等により棄却した回答数（水質試料）

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		N D 等	Grubbs	計	
環境ホエン類					
フタル酸ジ <sup>o</sup> -n-フ <sup>o</sup> ル	90	0	9	9	10.0(10.0)
ノルフェノール	113	0	1	1	0.9( 0.9)
4-t-オクチルフェノール	107	0	7	7	6.5( 6.5)
4-n-オクチルフェノール	98	0	0	0	0.0( 0.0)
インド <sup>o</sup> スルファン	26	1	1	2	7.7( 3.8)
揮発性物質					
エチルベンゼン	97	0	6	6	6.2( 6.2)
塩化アリル	76	0	4	4	5.3( 5.3)
塩化ビニル	71	0	2	2	2.8( 2.8)

注 1 ) 棄却率 = ( 棄却数 ÷ 回答数 ) × 100。

注 2 ) ( ) 内は統計的外れ値 ( Grubbsの方法による外れ値 ) の棄却率を示す。

表 2 - 1 - 5 棄却限界値（水質試料）

分析項目	Grubbsの方法		( 参考 ) 外れ値棄却 後の平均値	( 参考 ) 調製濃度 ( 設定値 )
	下限値	上限値		
環境ホエン類				
フタル酸ジ <sup>o</sup> -n-フ <sup>o</sup> ル	2.91	7.30	5.10	5.5
ノルフェノール	0.0263	1.41	0.708	0.75
4-t-オクチルフェノール	0.0420	0.287	0.164	0.18
4-n-オクチルフェノール	0	0.305	0.145	0.14
インド <sup>o</sup> スルファン	0.00305	0.0733	0.0382	0.034
揮発性物質				
エチルベンゼン	0.120	0.484	0.302	0.33
塩化アリル	0.364	1.71	1.03	1.4
塩化ビニル	0.103	2.60	1.35	1.8

注 ) 単位は「 μg/l 」である。

表 2 - 1 - 6 外れ値等により棄却した回答数（大気試料）

分析項目	回答数	棄却数			棄却率
		N D 等	Grubbs	計	%
ベンゼン	102	0	3	3	2.9( 2.9)
トリクロロエチレン	103	0	4	4	3.9( 3.9)
テトラクロロエチレン	102	0	6	6	5.9( 5.9)
ジクロロメタン	101	0	1	1	1.0( 1.0)

注 1 ) 棄却率 = ( 棄却数 ÷ 回答数 ) × 100。

注 2 ) ( ) 内は統計的外れ値 ( Grubbsの方法による外れ値 ) の棄却率を示す。

表 2 - 1 - 7 棄却限界値（大気試料）

分析項目	Grubbsの方法		( 参考 ) 外れ値棄却 後の平均値	( 参考 ) 調製濃度 ( 設定値 )
	下限値	上限値		
ベンゼン	6.69	79.3	43.0	41.6
トリクロロエチレン	24.5	212	119	121
テトラクロロエチレン	51.7	318	185	175
ジクロロメタン	0.0885	138	69.2	63.2

注 ) 単位は「 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 」である。

表 2 - 1 - 8 外れ値等により棄却した回答数 (ばいじん試料 A ~ D)

区分	分析項目	試料 A				試料 B				試料 C				試料 D							
		回答数		棄却数		棄却率		棄却率		棄却率		棄却率		棄却率							
		数	ND等	Grubbs	計	%	(Grubbs)	数	ND等	Grubbs	計	(Grubbs)	数	ND等	Grubbs	計	(Grubbs)				
異性体 PCDD	2,3,7,8-TeCDD	77	2	0	2	2.6 (0.0)	81	0	3	3	3.7 (3.7)	83	1	1	2	2.4 (1.2)	73	1	1	2	2.7 (1.4)
	1,2,3,7,8-PeCDD	77	1	1	2	2.6 (1.3)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	1	0	1	1.2 (0.0)	73	0	4	4	5.5 (5.5)
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	77	2	0	2	2.6 (0.0)	81	1	2	3	3.7 (2.5)	83	4	1	5	6.0 (1.2)	73	2	3	5	6.8 (4.1)
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	77	0	0	0	0.0 (0.0)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	0	0	0	0.0 (0.0)	73	0	1	1	1.4 (1.4)
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	77	2	0	2	2.6 (0.0)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	1	0	1	1.2 (0.0)	73	2	3	5	6.8 (4.1)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	77	0	1	1	1.3 (1.3)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	0	0	0	0.0 (0.0)	73	0	0	0	0.0 (0.0)
	OCDD	77	0	2	2	2.6 (2.6)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	0	0	0	0.0 (0.0)	73	0	2	2	2.7 (2.7)
	2,3,7,8-TeCDF	77	0	3	3	3.9 (3.9)	81	0	3	3	3.7 (3.7)	83	0	2	2	2.4 (2.4)	73	0	3	3	4.1 (4.1)
	1,2,3,7,8-PeCDF	77	1	0	1	1.3 (0.0)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	0	0	0	0.0 (0.0)	73	0	1	1	1.4 (1.4)
	2,3,4,7,8-PeCDF	77	0	0	0	0.0 (0.0)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	0	0	0	0.0 (0.0)	73	0	1	1	1.4 (1.4)
PCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	77	0	1	1	1.3 (1.3)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	0	2	2	2.4 (2.4)	73	0	2	2	2.7 (2.7)
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	77	0	1	1	1.3 (1.3)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	0	1	1	1.2 (1.2)	73	1	2	3	4.1 (2.7)
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	77	14	3	17	22.1 (3.9)	81	18	3	21	25.9 (3.7)	83	31	3	34	41.0 (3.6)	73	19	2	21	28.8 (2.7)
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	77	0	2	2	2.6 (2.6)	81	0	3	3	3.7 (3.7)	83	2	1	3	3.6 (1.2)	73	1	2	3	4.1 (2.7)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	77	0	1	1	1.3 (1.3)	81	0	3	3	3.7 (3.7)	83	2	1	3	3.6 (1.2)	73	0	3	3	4.1 (4.1)
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	77	2	2	4	5.2 (2.6)	81	2	3	5	6.2 (3.7)	83	5	1	6	7.2 (1.2)	73	1	0	1	1.4 (0.0)
	OCDF	77	4	3	7	9.1 (3.9)	81	7	3	10	12.3 (4.7)	83	2	1	3	3.6 (1.2)	73	0	2	2	2.7 (2.7)
	TeCDDs	77	0	2	2	2.6 (2.6)	81	0	4	4	4.9 (4.9)	83	0	0	0	0.0 (0.0)	73	0	2	2	2.7 (2.7)
	PeCDDs	77	0	0	0	0.0 (0.0)	81	0	3	3	3.7 (3.7)	83	0	0	0	0.0 (0.0)	73	0	0	0	0.0 (0.0)
	HxCDDs	77	0	0	0	0.0 (0.0)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	0	0	0	0.0 (0.0)	73	0	0	0	0.0 (0.0)
同族体	HpCDDs	77	0	0	0	0.0 (0.0)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	0	0	0	0.0 (0.0)	73	0	2	2	2.7 (2.7)
	OCDD	77	0	2	2	2.6 (2.6)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	0	0	0	0.0 (0.0)	73	0	2	2	2.7 (2.7)
	PCDDs	77	0	0	0	0.0 (0.0)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	0	0	0	0.0 (0.0)	73	0	0	0	0.0 (0.0)
	TeCDFs	77	0	2	2	2.6 (2.6)	81	0	5	5	6.2 (6.2)	83	0	2	2	2.4 (2.4)	73	0	1	1	1.4 (1.4)
	PeCDFs	77	0	0	0	0.0 (0.0)	81	0	4	4	4.9 (4.9)	83	0	1	1	1.2 (1.2)	73	0	1	1	1.4 (1.4)
	HxCDFs	77	0	1	1	1.3 (1.3)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	0	1	1	1.2 (1.2)	73	0	1	1	1.4 (1.4)
	HpCDFs	77	0	3	3	3.9 (3.9)	81	0	3	3	3.7 (3.7)	83	0	1	1	1.2 (1.2)	73	0	3	3	4.1 (4.1)
	OCDF	77	4	4	8	10.4 (5.2)	81	7	5	12	14.8 (6.2)	83	2	1	3	3.6 (1.2)	73	0	2	2	2.7 (2.7)
	PCDFs	77	0	0	0	0.0 (0.0)	81	0	4	4	4.9 (4.9)	83	0	1	1	1.2 (1.2)	73	0	2	2	2.7 (2.7)
	PCDDs+PCDFs	77	0	0	0	0.0 (0.0)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	0	0	0	0.0 (0.0)	73	0	2	2	2.7 (2.7)
CoPCB ノノ 異性体	3,4,4',5'-TeCB	77	0	1	1	1.3 (1.3)	81	3	6	9	11.1 (7.4)	83	6	3	9	10.8 (3.6)	73	3	9	12	16.4 (12.3)
	3,3',4,4'-TeCB	77	0	5	5	6.5 (6.5)	81	0	8	8	9.9 (9.9)	83	3	4	7	8.4 (4.8)	73	1	4	5	6.8 (5.5)
	3,3',4,4',5'-PeCB	77	0	3	3	3.9 (3.9)	81	0	6	6	7.4 (7.4)	83	0	2	2	2.4 (2.4)	73	2	5	7	9.6 (6.8)
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	77	0	2	2	2.6 (2.6)	81	5	5	10	12.3 (6.2)	83	10	3	13	15.7 (3.6)	73	4	4	8	11.0 (5.5)
ノノ 異性体	2',3,4,4',5'-PeCB	77	1	4	5	6.5 (5.2)	81	5	8	13	16.0 (9.9)	83	12	5	17	20.5 (6.0)	73	9	7	16	21.9 (9.6)
	2,3',4,4',5'-PeCB	77	0	8	8	10.4 (10.4)	81	1	5	6	7.4 (6.2)	83	2	9	11	13.3 (10.8)	73	2	7	9	12.3 (9.6)
	2,3,3',4,4'-PeCB	77	1	5	6	7.8 (6.5)	81	0	4	4	4.9 (4.9)	83	1	9	10	12.0 (10.8)	73	1	10	11	15.1 (13.7)
	2,3,4,4',5'-PeCB	77	0	5	5	6.5 (6.5)	81	1	4	5	6.2 (4.9)	83	11	6	17	20.5 (7.2)	73	4	6	10	13.7 (8.2)
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	77	0	6	6	7.8 (7.8)	81	7	5	12	14.8 (8.2)	83	13	6	19	22.9 (7.2)	73	5	7	12	16.4 (9.6)
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	77	0	3	3	3.9 (3.9)	81	0	7	7	8.6 (6.6)	83	2	7	9	10.8 (8.4)	73	3	6	8	8.2 (4.1)
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	77	1	4	5	6.5 (5.2)	81	3	9	12	14.8 (11.1)	83	12	3	15	18.1 (3.6)	73	5	5	10	13.7 (6.8)
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	77	2	0	2	2.6 (0.0)	81	5	5	10	12.3 (6.2)	83	5	3	8	9.6 (3.6)	73	1	5	6	8.2 (6.8)
CoPCB その他	ノノ	77	0	5	5	6.5 (6.5)	81	0	8	8	9.9 (9.9)	83	0	5	5	6.0 (6.0)	73	0	9	9	12.3 (12.3)
	ノノ	77	0	6	6	7.8 (7.8)	81	0	5	5	6.2 (6.2)	83	0	9	9	10.8 (10.8)	73	0	6	6	8.2 (8.2)
	JT ライ-PCB	77	0	5	5	6.5 (6.5)	81	0	6	6	7.4 (7.4)	83	0	8	8	9.6 (9.6)	73	0	9	9	12.3 (12.3)
TEQ	PCDDs+PCDF	77	0	0	0	0.0 (0.0)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	0	0	0	0.0 (0.0)	73	0	3	3	4.1 (4.1)
	CoPCB	77	0	3	3	3.9 (3.9)	81	0	6	6	7.4 (7.4)	83	0	3	3	3.6 (3.6)	73	0	7	7	9.6 (9.6)
	TEQ(Total)	77	0	0	0	0.0 (0.0)	81	0	2	2	2.5 (2.5)	83	0	0	0	0.0 (0.0)	73	0	3	3	4.1 (4.1)

表 2 - 1 - 9 棄却限界値 (ばいじん試料 A ~ D)

区分	分析項目	試料 A			試料 B			試料 C			試料 D			
		Grubbsの方法		(参考)	Grubbsの方法		(参考)	Grubbsの方法		(参考)	Grubbsの方法		(参考)	
		下限値 (ng/g)	上限値 (ng/g)	平均値 (ng/g)	下限値 (ng/g)	上限値 (ng/g)	平均値 (ng/g)	下限値 (ng/g)	上限値 (ng/g)	平均値 (ng/g)	下限値 (ng/g)	上限値 (ng/g)	平均値 (ng/g)	
異性体 PCDD	2,3,7,8-TeCDD	0	0.00596	0.00293	0.000670	0.00420	0.00243	0.000387	0.00364	0.00201	0.000414	0.00278	0.00160	
	1,2,3,7,8-PeCDD	0	0.0118	0.00567	0.000535	0.00821	0.00437	0	0.00712	0.00352	0.000493	0.00555	0.00302	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0.0116	0.00535	0	0.00775	0.00379	0	0.00595	0.00272	0.000214	0.00509	0.00265	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0	0.0339	0.0146	0	0.0205	0.0102	0	0.0156	0.00692	0.000138	0.0124	0.00629	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0	0.0202	0.00815	0	0.0126	0.00578	0	0.0101	0.00429	0.000107	0.00864	0.00437	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0	0.255	0.0911	0	0.145	0.0630	0	0.0987	0.0394	0	0.101	0.0402	
	OCDD	0	0.385	0.119	0	0.223	0.0790	0	0.142	0.0487	0	0.148	0.0557	
	PCDF	2,3,7,8-TeCDF	0.00739	0.0480	0.0277	0.00645	0.0302	0.0183	0.00436	0.0174	0.0109	0.00362	0.0135	0.00854
		1,2,3,7,8-PeCDF	0	0.0431	0.0198	0.000339	0.0253	0.0128	0	0.0176	0.00874	0.00109	0.0139	0.00752
		2,3,4,7,8-PeCDF	0	0.0332	0.0161	0.00261	0.0198	0.0112	0.000857	0.0136	0.00725	0.00185	0.0115	0.00670
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0	0.0245	0.0108	0	0.0153	0.00766	0	0.0128	0.00578	0.000948	0.0130	0.00695	
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0	0.0258	0.0113	0	0.0159	0.00787	0	0.0122	0.00551	0.000225	0.0109	0.00558	
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0	0.00339	0.00135	0	0.00214	0.00092	0	0.00175	0.00078	0	0.00181	0.00088	
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0	0.0260	0.0110	0	0.0165	0.00771	0	0.0122	0.00534	0	0.0109	0.00506	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0	0.0525	0.0206	0	0.0352	0.0151	0	0.0309	0.0118	0	0.0306	0.0143	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0	0.00950	0.00378	0	0.00640	0.00273	0	0.00690	0.00291	0	0.0119	0.00498	
OCDF		0	0.0183	0.00642	0	0.0154	0.00537	0	0.0263	0.00929	0	0.0523	0.0200	
同族体	TeCDDs	0.0550	0.409	0.232	0.0900	0.310	0.200	0.0539	0.287	0.170	0.0579	0.229	0.144	
	PeCDDs	0.00125	0.425	0.213	0.0440	0.285	0.165	0.0326	0.227	0.130	0.0368	0.203	0.120	
	HxCDDs	0	0.625	0.279	0.00908	0.382	0.196	0	0.308	0.149	0.0257	0.315	0.170	
	HpCDDs	0	0.542	0.197	0	0.302	0.133	0	0.196	0.0824	0	0.179	0.0811	
	OCDD	0	0.385	0.119	0	0.222	0.0791	0	0.148	0.0499	0	0.148	0.0557	
	PCDDs	0	2.35	1.05	0.0688	1.47	0.770	0.0294	1.12	0.574	0.0929	1.06	0.576	
	TeCDFs	0.174	1.18	0.675	0.214	0.665	0.440	0.0898	0.447	0.268	0.0787	0.327	0.203	
	PeCDFs	0	0.525	0.249	0.0514	0.282	0.167	0.0243	0.194	0.109	0.0269	0.161	0.0940	
	HxCDFs	0	0.246	0.108	0.00344	0.148	0.0759	0	0.112	0.0528	0.00129	0.108	0.0547	
	HpCDFs	0	0.0980	0.0382	0	0.0640	0.0274	0	0.0570	0.0221	0	0.0625	0.0292	
	OCDF	0	0.0182	0.00637	0	0.0155	0.00536	0	0.0258	0.00916	0	0.0524	0.0201	
	PCDFs	0	2.14	1.07	0.262	1.17	0.716	0.102	0.827	0.465	0.149	0.651	0.400	
	PCDDs+PCDFs	0	4.58	2.14	0.280	2.71	1.49	0.169	1.94	1.05	0.306	1.63	0.970	
	CoPCB ノゾト 異性体	3,4,4',5-TeCB	0.00164	0.00905	0.535	0.00193	0.00484	0.00338	0.000993	0.00366	0.00233	0.000846	0.00259	0.00172
3,3',4,4'-TeCB		0.00728	0.0341	0.0207	0.00798	0.0237	0.0158	0.00522	0.0222	0.0137	0.00385	0.00229	0.0133	
3,3',4,4',5-PeCB		0.00251	0.0119	0.00721	0.00263	0.00659	0.00461	0.000933	0.00573	0.00333	0.00111	0.00425	0.00268	
3,3',4,4',5,5'-HxCB		0.00069	0.00464	0.00266	0.000612	0.00277	0.00169	0.000420	0.00186	0.00114	0.000256	0.00166	0.00096	
E/ノゾト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	0.00023	0.00376	0.00199	0.000310	0.00244	0.00137	0.000145	0.00186	0.00100	0	0.00177	0.00088	
	2,3',4,4',5-PeCB	0	0.0311	0.0153	0	0.0372	0.0155	0.000067	0.0241	0.0121	0.000707	0.0249	0.0128	
	2,3,3',4,4'-PeCB	0	0.0195	0.00949	0	0.0194	0.00792	0.000024	0.0114	0.00570	0.00128	0.00946	0.00537	
	2,3,4,4',5-PeCB	0.00013	0.00418	0.00215	0	0.00356	0.00171	0.000166	0.00207	0.00112	0	0.00189	0.00094	
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00045	0.00345	0.00195	0.000315	0.00254	0.00143	0.000155	0.00223	0.00119	0.000366	0.00197	0.00117	
	2,3,3',4,4',5-HxCB	0.00034	0.00721	0.00378	0.000290	0.00494	0.00261	0	0.00504	0.00218	0	0.00562	0.00214	
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.00064	0.00343	0.00204	0.000592	0.00227	0.00143	0	0.00211	0.00105	0.000025	0.00178	0.0009	
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.00043	0.00497	0.00270	0.000853	0.00264	0.00175	0.000366	0.00222	0.00129	0.000163	0.00237	0.00127	
	CoPCB その他	ノゾト体	0.0131	0.0598	0.0364	0.0147	0.0361	0.0254	0.00608	0.0351	0.0206	0.00991	0.0265	0.0182
E/ノゾト体		0.00272	0.0772	0.0400	0	0.0716	0.0335	0.000596	0.0492	0.0249	0	0.0533	0.0259	
コブナー-PCB		0.0136	0.140	0.0770	0.0117	0.105	0.0586	0.00264	0.0886	0.0456	0.0173	0.0702	0.0437	
TEQ	PCDD+PCDF	0	0.0579	0.0280	0.00498	0.0352	0.0201	0.000756	0.0280	0.0144	0.00443	0.0214	0.0129	
	CoPCB	0.00027	0.00126	0.00076	0.000281	0.000691	0.00049	0.000113	0.00058	0.00035	0.000118	0.00045	0.00028	
	TEQ(Total)	0	0.0595	0.0288	0.00534	0.0359	0.0206	0.00102	0.0284	0.0147	0.00452	0.0220	0.0133	

(注) 「平均値」は、外れ値等を棄却後の値を示す。

(3) 統計量

前記(2)で統計的外れ値となった分析結果の棄却前後の統計量を算出し、試料別に表にまとめた。土壌試料は表2-1-10、水質試料は表2-1-11、大気試料は表2-1-12に示す。ばいじん試料については、試料A～D別に表2-1-13～表2-1-16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1)、最小値、最大値を示す。また、水質試料及び大気試料については設定値(調製濃度)、土壌試料及びばいじん試料については中央値を併記する。また、土壌試料については、3回の室内併行測定を行っており、室内精度(注2)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」の結果を除いている。

(注1)「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。

(注2)「室内精度」は、試験所内のばらつきの程度であり、室間精度と同様に標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。

表2-1-10 外れ値棄却前後の平均値及び精度等(土壌試料)  
(室間精度等)

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値	室間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
				S.D. (mg/kg)	CV %			
カドミウム	前	340	2.07	20.0	966.6	0.0271	364	0.189
	後	284	0.183	0.0629	34.4	0.0271	0.397	0.179
鉛	前	421	117	29.8	25.4	8.98	428	118
	後	405	116	16.6	14.4	53.5	176	118
水銀	前	328	0.618	5.90	954.8	0.0107	74.3	0.0483
	後	307	0.0483	0.0102	21.1	0.0172	0.0817	0.0478

(室内精度)

分析項目	棄却 *	室内 測定 回数 n	回答 数	室内併行測定精度		室内併行測定精度 CV %		
				S.D. (mg/kg)	CV %	最小値	最大値	中央値
カドミウム	後	3	284	0.0148	8.1	0	42.9	3.7
鉛	後	3	405	3.83	3.3	0	13.4	2.0
水銀	後	3	307	0.00271	5.6	0	23.2	2.9

注) \*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「n=3」のもの及び分析結果が「ND等」であるものは含まない。

表 2 - 1 - 1 1 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (水質試料)

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値	室間精度		最小値 ( $\mu\text{g/l}$ )	最大値 ( $\mu\text{g/l}$ )	調製濃度 (設定値) ( $\mu\text{g/l}$ )
				S.D. ( $\mu\text{g/l}$ )	CV %			
フタル酸ジ-n-ブチル	前	90	12.3	58.0	470.4	0.902	546	
	後	81	5.10	0.663	13.0	3.37	5.10	
フタル酸ジ-n-ブチル**	前	71	13.8	64.0	462.4	0.902	546	5.5
	後	66	5.10	0.676	13.2	3.37	7.10	
ノニルフェノール	前	113	0.716	0.218	30.5	0.129	1.60	
	後	112	0.708	0.203	28.7	0.129	1.24	
ノニルフェノール**	前	103	0.722	0.221	30.6	0.129	1.60	0.75
	後	102	0.713	0.204	28.6	0.129	1.24	
4-t-オクチルフェノール	前	107	0.190	0.119	62.4	0.0780	0.904	0.18
	後	100	0.164	0.0362	22.0	0.0780	0.260	
4-n-オクチルフェノール	前	98	0.145	0.0476	32.8	0.0715	0.302	0.14
	後	98	0.145	0.0476	32.8	0.0715	0.302	
インドスルファゾン	前	25	0.0589	0.104	176.9	0.0148	0.555	0.034
	後	24	0.0382	0.0127	33.2	0.0148	0.0669	
イソハクセン	前	97	0.853	5.25	615.4	0.0890	52.0	0.33
	後	91	0.302	0.0542	18.0	0.120	0.446	
塩化アリル	前	76	1.09	0.398	36.4	0.280	3.00	1.4
	後	72	1.03	0.205	19.8	0.420	1.67	
塩化ビニル	前	71	1.41	0.516	36.6	0.206	3.96	1.8
	後	65	1.35	0.383	28.4	0.206	2.24	

注 1) \*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

注 2) \*\*: フタル酸ジ-n-ブチル及びノニルフェノールについては、表 1 - 3 - 3 ( 2 ) の追跡調査としての分析方法とおりでないものを除いている。なお、揮発性有機物質 (イソハクセン、塩化アリル及び塩化ビニル) については、すべての回答が追跡調査の分析方法とおりとなっている。

表 2 - 1 - 1 2 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（大気試料）

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値	室間精度		最小値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	最大値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	調製濃度 (設定値) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
				S.D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %			
ベンゼン	前後	102 99	43.9 43.0	14.7 10.8	33.6 25.0	0.112 12.3	123 75.0	41.6
トリクロロエチレン	前後	103 99	122 119	41.1 27.8	33.7 23.5	0.383 40.0	357 194	121
テトラクロロエチレン	前後	102 96	196 185	73.4 39.6	37.5 21.4	0.609 95.5	637 280	175
ジクロロメタン	前後	101 100	70.7 69.2	25.4 20.4	35.9 29.5	0.247 0.247	222 134	63.2

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

表 2 - 1 - 1 3 ( 1 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
(ばいじん試料 A : 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 %			
PCDD D 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	前 後	75	0.00293	0.000925	31.6	0.00028	0.055	0.0030
			75	0.00293	0.000925	31.6	0.00028	0.055	0.0030
	1,2,3,7,8-PeCDD	前 後	76	0.00583	0.00234	40.1	0.00070	0.018	0.0061
			75	0.00567	0.00188	33.1	0.00070	0.0093	0.0060
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前 後	75	0.00536	0.00192	35.8	0.00090	0.0090	0.0057
			75	0.00536	0.00192	35.8	0.00090	0.0090	0.0057
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前 後	77	0.0146	0.00589	40.4	0.0020	0.029	0.016
			77	0.0146	0.00589	40.4	0.0020	0.029	0.016
1,2,3,7,8,9-HxCDD	前 後	75	0.00815	0.00369	45.3	0.0012	0.018	0.0082	
		75	0.00815	0.00369	45.3	0.0012	0.018	0.0082	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前 後	77	0.0963	0.0671	69.7	0.0076	0.49	0.093	
		76	0.0911	0.0497	54.6	0.0076	0.25	0.093	
OCDD	前 後	77	0.131	0.109	83.3	0.0017	0.70	0.11	
		75	0.119	0.0811	68.0	0.0017	0.32	0.10	
PCDF D F 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	前 後	77	0.0267	0.00780	29.2	0.00081	0.037	0.029
			74	0.0277	0.00619	22.4	0.012	0.037	0.029
	1,2,3,7,8-PeCDF	前 後	76	0.0198	0.00711	36.0	0.0015	0.037	0.021
			76	0.0198	0.00711	36.0	0.0015	0.037	0.021
	2,3,4,7,8-PeCDF	前 後	77	0.0162	0.00518	32.1	0.0014	0.026	0.017
			77	0.0162	0.00518	32.1	0.0014	0.026	0.017
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前 後	77	0.0110	0.00450	41.0	0.0015	0.026	0.011
			76	0.0108	0.00418	38.8	0.0015	0.019	0.011
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前 後	77	0.0113	0.00439	38.9	0.0015	0.022	0.012
			77	0.0113	0.00439	38.9	0.0015	0.022	0.012
1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	63	0.00153	0.00102	66.6	0.00030	0.0063	0.0014	
		60	0.00136	0.000637	47.0	0.00030	0.0029	0.0014	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	前 後	77	0.0116	0.00557	48.2	0.0015	0.032	0.012	
		75	0.0110	0.00456	41.4	0.0015	0.019	0.012	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	前 後	77	0.0213	0.0115	54.2	0.0020	0.076	0.021	
		76	0.0206	0.00971	47.4	0.0020	0.041	0.021	
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前 後	75	0.00409	0.00239	58.3	0.00056	0.015	0.0041	
		73	0.00383	0.00181	47.2	0.00056	0.0080	0.0041	
OCDF	前 後	73	0.00844	0.0123	146.0	0.00070	0.099	0.0063	
		70	0.00642	0.00363	56.5	0.00070	0.015	0.0061	

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



表 2 - 1 - 1 3 ( 2 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
( ばいじん試料 A : 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 %			
P C D D 同 族 体	TeCDDs	前	77	0.227	0.0631	27.8	0.015	0.37	0.23
		後	75	0.232	0.540	23.3	0.097	0.37	0.23
	PeCDDs	前	77	0.213	0.0643	30.2	0.017	0.33	0.23
		後	77	0.213	0.0643	30.2	0.017	0.33	0.23
	HxCDDs	前	77	0.279	0.105	37.6	0.025	0.50	0.30
		後	77	0.279	0.105	37.6	0.025	0.50	0.30
	HpCDDs	前	77	0.197	0.105	53.0	0.018	0.52	0.20
後		77	0.197	0.105	53.0	0.018	0.52	0.20	
OCDD	前	77	0.131	0.109	83.3	0.0017	0.70	0.11	
	後	75	0.119	0.0811	68.2	0.0017	0.32	0.10	
PCDDs	前	77	1.05	0.394	37.5	0.10	1.9	1.1	
	後	77	1.05	0.394	37.5	0.10	1.9	1.1	
P C D F 同 族 体	TeCDFs	前	77	0.659	0.181	27.4	0.031	0.97	0.69
		後	75	0.675	0.153	22.6	0.30	0.97	0.69
	PeCDFs	前	77	0.249	0.0838	33.7	0.020	0.44	0.27
		後	77	0.249	0.0838	33.7	0.020	0.44	0.27
	HxCDFs	前	77	0.110	0.0455	41.2	0.014	0.27	0.12
		後	76	0.108	0.0418	38.7	0.014	0.18	0.12
	HpCDFs	前	77	0.0472	0.0632	133.7	0.0036	0.54	0.040
後		75	0.0384	0.0182	47.5	0.0036	0.083	0.039	
OCDF	前	73	0.00968	0.0163	168.8	0.00070	0.10	0.0063	
	後	69	0.00640	0.00363	57.0	0.00070	0.015	0.0061	
PCDFs	前	77	1.07	0.325	30.5	0.10	1.9	1.1	
	後	77	1.07	0.325	30.5	0.10	1.9	1.1	
同族体の合計 ( PCDDs + PCDFs )		前	77	2.11	0.700	33.0	0.21	3.8	2.2
		後	77	2.11	0.700	33.0	0.21	3.8	2.2

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

表 2 - 1 - 1 3 ( 3 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
( ばいじん試料 A : 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	77	0.00529	0.00122	23.1	0.0011	0.0086	0.0054
			76	0.00535	0.00113	21.1	0.0021	0.0086	0.0055
	3,3',4,4'-TeCB	前 後	77	0.0236	0.0180	76.3	0.00039	0.16	0.021
			72	0.0207	0.00410	19.8	0.0085	0.033	0.021
3,3',4,4',5-PeCB	前 後	77	0.00824	0.00740	89.9	0.00070	0.064	0.0075	
		74	0.00721	0.00143	19.9	0.0027	0.010	0.0075	
3,3',4,4',5,5' -HxCB	前 後	77	0.00263	0.000645	24.5	0.00046	0.0042	0.0027	
		76	0.00266	0.000600	22.5	0.0011	0.0042	0.0027	
モノ オル ト 異 性 体	2',3,4,4',5-PeCB	前 後	76	0.00216	0.000909	42.1	0.00026	0.0067	0.0021
			72	0.00199	0.000540	27.1	0.00026	0.0031	0.0020
	2,3',4,4',5-PeCB	前 後	77	0.0211	0.0243	115.0	0.0040	0.20	0.015
			69	0.0153	0.00486	31.8	0.0040	0.028	0.014
	2,3,3',4,4'-PeCB	前 後	76	0.0119	0.0119	100.1	0.0019	0.081	0.0094
			71	0.00949	0.00307	32.3	0.0019	0.018	0.0093
	2,3,4,4',5-PeCB	前 後	77	0.00250	0.00165	66.1	0.00031	0.013	0.0021
			72	0.00215	0.000619	28.8	0.00031	0.0035	0.0021
2,3',4,4',5,5' -HxCB	前 後	77	0.00209	0.000878	42.0	0.00024	0.0068	0.0020	
		72	0.00195	0.000460	23.5	0.00067	0.0031	0.0019	
2,3,3',4,4',5-HxCB	前 後	77	0.00411	0.00205	49.8	0.00058	0.016	0.0038	
		74	0.00378	0.00105	27.8	0.00058	0.0068	0.0037	
2,3,3',4,4',5' -HxCB	前 後	76	0.00211	0.000648	30.7	0.00046	0.0047	0.0021	
		74	0.00204	0.000426	20.7	0.00079	0.0029	0.0021	
2,3,3',4,4',5,5' -HpCB	前 後	75	0.00270	0.000693	25.7	0.00073	0.0049	0.0027	
		75	0.00270	0.000693	25.7	0.00073	0.0049	0.0027	
そ の 他	ノンオルト **	前 後	77	0.0400	0.0229	57.1	0.0026	0.21	0.037
			72	0.0364	0.00715	19.6	0.014	0.058	0.036
	モノオルト **	前 後	77	0.0486	0.0404	83.1	0.011	0.33	0.039
71			0.0400	0.0114	28.6	0.011	0.075	0.038	
計 (コプラナーPCB)	前 後	77	0.0887	0.0574	64.7	0.014	0.41	0.076	
		72	0.0770	0.0194	25.2	0.014	0.14	0.075	

注1) \*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。  
注2) \*\*: 「ノンオルト」はノンオルトの4異性体濃度の和、「モノオルト」はモノオルトの8異性体濃度の和、「コプラナーPCB」は「ノンオルト」と「モノオルト」の和を示す。

表 2 - 1 - 1 3 ( 4 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
( ばいじん試料 A : 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 (PCDD + PCDF)	前	77	0.0278	0.00902	32.4	0.0030	0.047	0.031
		後	77	0.0278	0.00902	32.4	0.0030	0.047	0.031
	コプラナー P C B (CoPCB)	前	77	0.000861	0.000744	86.4	0.000076	0.0065	0.00079
		後	74	0.000758	0.000149	19.6	0.00029	0.0010	0.00079
	(PCDD + PCDF) + (CoPCB)	前	77	0.0288	0.00926	32.3	0.0036	0.048	0.031
		後	77	0.0288	0.00926	32.3	0.0036	0.048	0.031

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

表 2 - 1 - 1 4 ( 1 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
( ばいじん試料 B : 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	81	0.00248	0.000726	29.3	0.00036	0.055	0.0024
			78	0.00243	0.000535	22.0	0.00084	0.0035	0.0024
	1,2,3,7,8-PeCDD	前 後	81	0.00459	0.00178	38.7	0.0013	0.014	0.0045
			79	0.00437	0.00116	26.6	0.0013	0.0072	0.0045
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前 後	80	0.00407	0.00215	52.7	0.00050	0.0017	0.0041
			78	0.00379	0.00120	31.6	0.00050	0.0069	0.0041
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前 後	81	0.0107	0.00416	39.1	0.0026	0.030	0.011
79			0.0102	0.00311	30.5	0.0026	0.018	0.011	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	前 後	81	0.00620	0.00336	54.2	0.0013	0.023	0.0064	
		79	0.00579	0.00207	35.7	0.0013	0.011	0.0064	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前 後	81	0.0661	0.0312	47.9	0.0019	0.19	0.068	
		79	0.0630	0.0250	39.6	0.0019	0.12	0.066	
OCDD	前 後	81	0.0842	0.0544	64.6	0.0018	0.32	0.078	
		79	0.0790	0.0436	55.2	0.0018	0.21	0.076	
P C D F 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	前 後	81	0.0182	0.00536	29.4	0.00082	0.045	0.019
			78	0.0183	0.00360	19.6	0.0077	0.029	0.019
	1,2,3,7,8-PeCDF	前 後	81	0.0132	0.00460	34.8	0.0023	0.032	0.013
			79	0.0128	0.00378	29.5	0.0023	0.023	0.013
	2,3,4,7,8-PeCDF	前 後	81	0.0112	0.00296	26.4	0.0024	0.021	0.011
			80	0.0111	0.00276	24.9	0.0024	0.019	0.011
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前 後	81	0.00805	0.00338	42.0	0.0017	0.024	0.0080
			79	0.00766	0.00233	30.4	0.0017	0.014	0.0079
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前 後	81	0.00825	0.00336	40.7	0.0014	0.023	0.0083
			79	0.00787	0.00242	30.7	0.0014	0.013	0.0082
1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	63	0.00159	0.00373	234.7	0.00020	0.027	0.00095	
		60	0.000916	0.000384	41.9	0.00020	0.0020	0.00093	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	前 後	81	0.00824	0.00379	46.0	0.0010	0.025	0.0081	
		78	0.00771	0.00266	34.5	0.0010	0.013	0.0081	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	前 後	81	0.0169	0.0116	68.6	0.0039	0.078	0.015	
		78	0.0151	0.00610	40.5	0.0039	0.033	0.015	
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前 後	79	0.00315	0.00262	83.0	0.00030	0.018	0.0027	
		76	0.00273	0.00112	41.0	0.00030	0.0054	0.0027	
OCDF	前 後	74	0.00701	0.00928	132.4	0.00093	0.061	0.0054	
		71	0.00537	0.00307	57.1	0.00093	0.015	0.0052	

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

表 2 - 1 - 1 4 ( 2 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
( ばいじん試料 B : 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	81	0.204	0.0674	33.1	0.018	0.65	0.20
		後	77	0.200	0.0334	16.7	0.098	0.28	0.20
	PeCDDs	前	81	0.168	0.0500	29.7	0.022	0.36	0.17
		後	78	0.165	0.0366	22.2	0.058	0.28	0.17
	HxCDDs	前	81	0.202	0.0676	33.5	0.038	0.46	0.21
		後	79	0.196	0.0565	28.9	0.038	0.31	0.21
	HpCDDs	前	81	0.139	0.0626	44.9	0.027	0.39	0.14
後		79	0.133	0.0510	38.3	0.027	0.24	0.14	
OCDD	前	81	0.0844	0.0541	64.2	0.0097	0.32	0.078	
後	79	0.0792	0.0432	54.6	0.0097	0.21	0.076		
PCDDs	前	81	0.795	0.264	33.2	0.16	1.8	0.81	
	後	79	0.770	0.212	27.6	0.16	1.4	0.80	
PCDF 同族 体	TeCDFs	前	81	0.448	0.128	28.5	0.026	1.1	0.44
		後	76	0.440	0.0687	15.6	0.26	0.62	0.44
	PeCDFs	前	81	0.171	0.0500	29.2	0.028	0.38	0.17
		後	77	0.167	0.0350	21.0	0.056	0.24	0.17
	HxCDFs	前	81	0.0801	0.0341	42.7	0.017	0.25	0.081
		後	79	0.0759	0.0219	28.9	0.017	0.13	0.081
	HpCDFs	前	81	0.0324	0.0276	85.1	0.0058	0.18	0.028
後		78	0.0274	0.0111	40.2	0.0058	0.063	0.028	
OCDF	前	74	0.00838	0.0122	146.2	0.00093	0.061	0.0054	
後	69	0.00536	0.00311	58.0	0.00093	0.015	0.0050		
PCDFs	前	81	0.740	0.218	29.4	0.17	1.7	0.73	
	後	77	0.716	0.138	19.3	0.34	1.1	0.73	
同族体の合計 ( PCDDs + PCDFs )	前	81	1.54	0.461	29.9	0.33	3.5	1.5	
	後	79	1.49	0.367	24.6	0.33	2.7	1.5	

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

表 2 - 1 - 1 4 ( 3 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
( ばいじん試料 B : コプラナー P C B )

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	78	0.0183	0.124	679.1	0.0013	1.1	0.0035
		後	72	0.00338	0.000442	13.1	0.0025	0.0046	0.0035
	3,3',4,4'-TeCB	前	81	0.0159	0.0178	91.5	0.00049	0.13	0.016
		後	73	0.0158	0.00240	15.2	0.011	0.023	0.016
3,3',4,4',5-PeCB	前	81	0.00511	0.00268	52.3	0.00095	0.024	0.0046	
	後	75	0.00461	0.000604	13.1	0.0030	0.0060	0.0046	
3,3',4,4',5,5' -HxCB	前	76	0.00227	0.00384	169.2	0.00046	0.034	0.0017	
	後	71	0.00169	0.000331	19.5	0.0011	0.0027	0.0017	
モノ オル ト異 性体	2',3,4,4',5-PeCB	前	76	0.00362	0.0115	316.7	0.00068	0.072	0.0014
		後	69	0.00137	0.000325	23.7	0.00068	0.0021	0.0013
	2,3',4,4',5-PeCB	前	80	0.0305	0.0742	243.7	0.0054	0.48	0.014
		後	75	0.0155	0.00661	42.6	0.0054	0.036	0.013
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	81	0.0142	0.0318	223.8	0.0019	0.20	0.0071
		後	77	0.00792	0.00347	43.9	0.0019	0.019	0.0070
	2,3,4,4',5-PeCB	前	80	0.00277	0.00539	194.4	0.00029	0.036	0.0016
		後	76	0.00171	0.000566	33.2	0.00029	0.0035	0.0016
2,3',4,4',5,5' -HxCB	前	74	0.00308	0.00956	310.7	0.00038	0.060	0.0014	
	後	69	0.00143	0.000342	23.9	0.00038	0.0025	0.0014	
2,3,3',4,4',5-HxCB	前	80	0.00389	0.00602	154.6	0.00060	0.040	0.0025	
	後	73	0.00263	0.000706	26.9	0.00060	0.0048	0.0024	
2,3,3',4,4',5' -HxCB	前	78	0.00175	0.00149	85.3	0.00028	0.011	0.0015	
	後	69	0.00143	0.000258	18.0	0.00080	0.0021	0.0014	
2,3,3',4,4',5,5' -HpCB	前	76	0.00191	0.000906	47.5	0.00069	0.0070	0.0018	
	後	71	0.00175	0.000274	15.7	0.0012	0.0025	0.0018	
そ の 他	ノンオルト **	前	81	0.0463	0.128	276.2	0.0032	1.1	0.026
		後	73	0.0254	0.00328	12.9	0.018	0.036	0.026
	モノオルト **	前	81	0.0607	0.136	224.1	0.010	0.86	0.032
後		76	0.0335	0.0115	34.5	0.010	0.068	0.031	
計 ** (コプラナーPCB)	前	81	0.107	0.205	191.5	0.014	1.2	0.057	
	後	75	0.0586	0.0142	24.3	0.014	0.10	0.056	

注1) \*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。  
注2) \*\*: 「ノンオルト」はノンオルトの4異性体濃度の和、「モノオルト」はモノオルトの8異性体濃度の和、「コプラナーPCB」は「ノンオルト」と「モノオルト」の和を示す。

表 2 - 1 - 1 4 ( 4 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
( ばいじん試料 B : 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 (PCDD + PCDF)	前	81	0.0207	0.00660	31.9	0.0062	0.051	0.021
		後	79	0.0200	0.00482	24.1			
	コプラナー P C B (CoPCB)	前	81	0.000546	0.000312	57.1	0.00010	0.0026	0.00048
後		75	0.000486	0.0000625	12.9	0.00032			
	(PCDD + PCDF) + (CoPCB)	前	81	0.0214	0.00684	32.2	0.0067	0.054	0.022
		後	79	0.0206	0.00487	23.8			

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

表 2 - 1 - 1 5 ( 1 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
(ばいじん試料 C : 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 %			
PCDD D 異性体	2,3,7,8-TeCDD	前後	82	0.00205	0.000571	27.9	0.00060	0.0047	0.0020
			81	0.00201	0.000491	24.4	0.00060	0.0035	0.0020
	1,2,3,7,8-PeCDD	前後	82	0.00352	0.00108	30.7	0.0014	0.0067	0.0036
			82	0.00352	0.00108	30.7	0.0014	0.0067	0.0036
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前後	79	0.00279	0.00118	42.2	0.00080	0.0087	0.0029
			78	0.00272	0.000981	36.1	0.00080	0.0049	0.0029
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前後	83	0.00692	0.00260	37.5	0.0026	0.015	0.0072
			83	0.00692	0.00260	37.5	0.0026	0.015	0.0072
1,2,3,7,8,9-HxCDD	前後	82	0.00429	0.00175	40.8	0.00082	0.010	0.0044	
		82	0.00429	0.00175	40.8	0.00082	0.010	0.0044	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前後	83	0.0394	0.0178	45.2	0.0020	0.079	0.041	
		83	0.0394	0.0178	45.2	0.0020	0.079	0.041	
OCDD	前後	83	0.0506	0.0292	57.7	0.0060	0.13	0.047	
		83	0.0506	0.0292	57.7	0.0060	0.13	0.047	
PCDF D 異性体	2,3,7,8-TeCDF	前後	83	0.0112	0.00278	24.8	0.0060	0.026	0.011
			81	0.0109	0.00198	18.1	0.0060	0.016	0.011
	1,2,3,7,8-PeCDF	前後	83	0.00874	0.00267	30.6	0.0040	0.017	0.0088
			83	0.00874	0.00267	30.6	0.0040	0.017	0.0088
	2,3,4,7,8-PeCDF	前後	83	0.00725	0.00193	26.5	0.0030	0.013	0.0076
			83	0.00725	0.00193	26.5	0.0030	0.013	0.0076
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前後	83	0.00599	0.00249	41.6	0.0015	0.015	0.0058
			81	0.00578	0.00212	36.7	0.0015	0.012	0.0058
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前後	83	0.00560	0.00212	38.7	0.0019	0.013	0.0056
			82	0.00551	0.00202	36.6	0.0019	0.011	0.0056
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	52	0.000938	0.000719	76.6	0.00019	0.0044	0.00081
49			0.000783	0.000311	39.7	0.00019	0.0015	0.00080	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	前後	81	0.00544	0.00229	42.0	0.0016	0.014	0.0053	
		80	0.00534	0.00209	39.1	0.0016	0.010	0.0053	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	前後	81	0.0126	0.00783	62.3	0.0014	0.061	0.012	
		80	0.0120	0.00566	47.3	0.0014	0.030	0.012	
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前後	78	0.00300	0.00140	46.9	0.00081	0.0093	0.0028	
		77	0.00292	0.00121	41.6	0.00081	0.0053	0.0028	
OCDF	前後	81	0.00951	0.00600	63.0	0.0015	0.039	0.0080	
		80	0.00915	0.00503	55.0	0.0015	0.022	0.0080	

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



表 2 - 1 - 1 5 ( 2 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
( ばいじん試料 C : 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	83	0.171	0.0351	20.6	0.067	0.27	0.17
		後	83	0.171	0.0351	20.6	0.067	0.27	0.17
	PeCDDs	前	83	0.130	0.0293	22.6	0.047	0.20	0.14
		後	83	0.130	0.0293	22.6	0.047	0.20	0.14
	HxCDDs	前	83	0.149	0.0480	32.3	0.047	0.26	0.16
		後	83	0.149	0.0480	32.3	0.047	0.26	0.16
	HpCDDs	前	83	0.0824	0.0341	41.4	0.024	0.16	0.085
後		83	0.0824	0.0341	41.4	0.024	0.16	0.085	
OCDD	前	83	0.0506	0.0292	57.7	0.0060	0.13	0.047	
	後	83	0.0506	0.0292	57.7	0.0060	0.13	0.047	
PCDDs	前	83	0.582	0.155	26.6	0.20	0.92	0.61	
	後	83	0.582	0.155	26.6	0.20	0.92	0.61	
PCDF 同族 体	TeCDFs	前	83	0.275	0.0686	25.0	0.12	0.61	0.27
		後	81	0.268	0.0538	20.1	0.12	0.43	0.27
	PeCDFs	前	83	0.110	0.0277	25.1	0.058	0.21	0.11
		後	82	0.109	0.0255	23.4	0.058	0.16	0.11
	HxCDFs	前	83	0.0536	0.0192	35.9	0.012	0.12	0.056
		後	82	0.0528	0.0179	33.9	0.012	0.099	0.056
	HpCDFs	前	83	0.0230	0.0132	57.5	0.0018	0.096	0.023
後		82	0.0221	0.0105	47.6	0.0018	0.047	0.022	
OCDF	前	81	0.00953	0.00598	62.8	0.0015	0.039	0.0080	
	後	80	0.00916	0.00501	54.7	0.0015	0.022	0.0080	
PCDFs	前	83	0.471	0.121	25.8	0.24	0.96	0.48	
	後	82	0.465	0.109	23.5	0.24	0.77	0.48	
同族体の合計 ( PCDDs + PCDFs )	前	83	1.05	0.266	25.3	0.44	1.8	1.1	
	後	83	1.05	0.266	25.3	0.44	1.8	1.1	

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

表 2 - 1 - 1 5 ( 3 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
( ばいじん試料 C : 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	77	0.0142	0.101	712.4	0.0013	0.89	0.0023
		後	74	0.00233	0.000408	17.5	0.0013	0.0034	0.0023
	3,3',4,4'-TeCB	前	80	0.0141	0.00337	23.8	0.0081	0.027	0.013
		後	77	0.0137	0.00256	18.7	0.0081	0.022	0.013
3,3',4,4',5-PeCB	前	83	0.00345	0.00107	31.0	0.0020	0.0094	0.0032	
	後	81	0.00333	0.000724	21.7	0.0020	0.0057	0.0032	
3,3',4,4',5,5' -HxCB	前	73	0.00121	0.000426	35.2	0.00056	0.0033	0.0011	
	後	70	0.00114	0.000221	19.4	0.00056	0.0017	0.0011	
モ ノ オル ト 異 性 体	2',3,4,4',5-PeCB	前	71	0.00131	0.00125	95.0	0.00029	0.0075	0.0010
		後	66	0.00100	0.000265	26.4	0.00029	0.0018	0.0010
	2,3',4,4',5-PeCB	前	81	0.0166	0.0175	104.9	0.0014	0.14	0.012
		後	72	0.0121	0.00368	30.4	0.0014	0.021	0.012
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	82	0.00807	0.0106	131.5	0.0020	0.093	0.0055
		後	73	0.00570	0.00173	30.4	0.0020	0.011	0.0052
	2,3,4,4',5-PeCB	前	72	0.00147	0.00158	107.7	0.00070	0.013	0.0011
		後	66	0.00112	0.000293	26.1	0.00070	0.0020	0.0011
2,3',4,4',5,5' -HxCB	前	70	0.00151	0.00142	94.2	0.00051	0.010	0.0010	
	後	64	0.00119	0.000321	27.0	0.00051	0.0021	0.0011	
2,3,3',4,4',5-HxCB	前	81	0.00268	0.00200	74.8	0.00090	0.013	0.0020	
	後	74	0.00218	0.000874	40.2	0.00090	0.0047	0.0020	
2,3,3',4,4',5' -HxCB	前	71	0.00118	0.000795	67.5	0.00043	0.0068	0.0010	
	後	68	0.00105	0.000325	30.9	0.00043	0.0021	0.0010	
2,3,3',4,4',5,5' -HpCB	前	78	0.00139	0.000613	44.0	0.00073	0.0053	0.0013	
	後	75	0.00129	0.000282	21.8	0.00073	0.0022	0.0013	
そ の 他	ノンオルト **	前	83	0.0327	0.0996	304.4	0.0030	0.92	0.020
		後	78	0.0206	0.00439	21.8	0.0070	0.034	0.020
	モノオルト **	前	83	0.0328	0.0316	96.5	0.0020	0.26	0.025
後		74	0.0249	0.00741	29.8	0.0020	0.048	0.024	
計 ** ( コプラナー PCB )	前	83	0.0655	0.105	160.8	0.0054	0.95	0.045	
	後	75	0.0456	0.0131	28.7	0.0054	0.084	0.044	

注1) \*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。  
注2) \*\*: 「ノンオルト」はノンオルトの4異性体濃度の和、「モノオルト」はモノオルトの8異性体濃度の和、「コプラナーPCB」は「ノンオルト」と「モノオルト」の和を示す。

表 2 - 1 - 1 5 ( 4 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
( ばいじん試料 C : 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 (PCDD + PCDF)	前	83	0.0144	0.00410	28.5	0.0062	0.027	0.015
		後	83	0.0144	0.00410	28.5	0.0062	0.027	0.015
	コプラナー P C B (CoPCB)	前	83	0.000364	0.000114	31.4	0.00022	0.00095	0.00034
		後	80	0.000347	0.0000708	20.3	0.00022	0.00057	0.00034
	(PCDD + PCDF) + (CoPCB)	前	83	0.0147	0.00413	28.0	0.0066	0.028	0.015
		後	83	0.0147	0.00413	28.0	0.0066	0.028	0.015

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

表 2 - 1 - 1 6 ( 1 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
(ばいじん試料 D : 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 %			
PCDD D 異性体	2,3,7,8-TeCDD	前後	72	0.00163	0.000458	28.1	0.00090	0.0040	0.0016
			71	0.00160	0.000363	22.7	0.00090	0.0026	0.0016
	1,2,3,7,8-PeCDD	前後	73	0.00351	0.00291	82.9	0.0015	0.0026	0.0030
			69	0.00302	0.000777	25.7	0.0015	0.0052	0.0030
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前後	71	0.00289	0.00138	47.9	0.00080	0.010	0.0028
			68	0.00265	0.000751	28.3	0.00080	0.0049	0.0028
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前後	73	0.00644	0.00225	35.0	0.0020	0.017	0.0064
			72	0.00629	0.00188	29.9	0.0020	0.011	0.0064
1,2,3,7,8,9-HxCDD	前後	71	0.00467	0.00191	40.9	0.0013	0.012	0.0047	
		68	0.00437	0.00131	30.0	0.0013	0.0066	0.0047	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前後	73	0.0402	0.0185	45.9	0.0036	0.098	0.041	
		73	0.0402	0.0185	45.9	0.0036	0.098	0.041	
OCDD	前後	73	0.0598	0.0372	62.1	0.012	0.21	0.056	
		71	0.0557	0.0282	50.7	0.012	0.13	0.056	
PCDF D 異性体	2,3,7,8-TeCDF	前後	73	0.00889	0.00227	25.5	0.0053	0.019	0.0086
			70	0.00854	0.00151	17.7	0.0053	0.013	0.0086
	1,2,3,7,8-PeCDF	前後	73	0.00763	0.00219	28.7	0.0037	0.016	0.0075
			72	0.00752	0.00197	26.2	0.0037	0.013	0.0075
	2,3,4,7,8-PeCDF	前後	73	0.00683	0.00183	26.8	0.0032	0.016	0.0069
			72	0.00670	0.00148	22.1	0.0032	0.011	0.0069
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前後	73	0.00723	0.00248	34.3	0.0033	0.019	0.0075
			71	0.00695	0.00184	26.5	0.0033	0.010	0.0075
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前後	72	0.00583	0.00219	37.6	0.0020	0.015	0.0060
			70	0.00558	0.00164	29.4	0.0020	0.0095	0.0059
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	54	0.000962	0.000505	52.5	0.00014	0.0032	0.00091
52			0.000882	0.000294	33.4	0.00014	0.0017	0.00090	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	前後	72	0.00536	0.00253	47.2	0.0018	0.017	0.0052	
		70	0.00506	0.00179	35.3	0.0018	0.010	0.0052	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	前後	73	0.0159	0.0103	64.6	0.0045	0.083	0.015	
		70	0.0143	0.00501	35.1	0.0045	0.025	0.015	
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前後	72	0.00498	0.00211	42.4	0.0012	0.011	0.0049	
		72	0.00498	0.00212	42.4	0.0012	0.011	0.0049	
OCDF	前後	73	0.0211	0.0120	56.6	0.0054	0.065	0.019	
		71	0.0200	0.00991	49.6	0.0054	0.041	0.018	

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

表 2 - 1 - 1 6 ( 2 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
( ばいじん試料 D : 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 %			
P C D D 同 族 体	TeCDDs	前	73	0.144	0.0335	21.1	0.090	0.27	0.14
		後	72	0.143	0.0268	18.8	0.090	0.22	0.14
	PeCDDs	前	73	0.120	0.0255	21.2	0.066	0.20	0.12
		後	73	0.120	0.0255	21.2	0.066	0.20	0.12
	HxCDDs	前	73	0.170	0.0442	26.0	0.063	0.29	0.18
		後	73	0.170	0.0442	26.0	0.063	0.29	0.18
	HpCDDs	前	73	0.0833	0.0355	42.6	0.025	0.20	0.083
後		71	0.0802	0.0305	38.1	0.025	0.17	0.082	
OCDD	前	73	0.0596	0.0366	61.3	0.012	0.20	0.056	
	後	71	0.0557	0.0282	50.7	0.012	0.13	0.056	
PCDDs	前	73	0.576	0.148	25.6	0.29	1.0	0.59	
	後	73	0.576	0.148	25.6	0.29	1.0	0.59	
P C D F 同 族 体	TeCDFs	前	73	0.205	0.0425	20.7	0.12	0.37	0.20
		後	72	0.203	0.0380	18.7	0.12	0.31	0.20
	PeCDFs	前	73	0.0955	0.0239	25.0	0.045	0.20	0.092
		後	72	0.0940	0.0205	21.8	0.045	0.14	0.092
	HxCDFs	前	73	0.0558	0.0190	34.1	0.020	0.14	0.058
		後	72	0.0547	0.0163	29.9	0.020	0.099	0.058
	HpCDFs	前	73	0.0320	0.0173	54.3	0.0098	0.13	0.031
後		70	0.0292	0.0102	35.0	0.0098	0.050	0.030	
OCDF	前	73	0.0212	0.0120	56.5	0.0054	0.065	0.020	
	後	71	0.0201	0.00991	49.4	0.0054	0.041	0.019	
PCDFs	前	73	0.409	0.0960	23.4	0.21	0.82	0.40	
	後	71	0.400	0.0770	19.3	0.21	0.55	0.40	
同族体の合計 ( PCDDs + PCDFs )		前	73	0.991	0.238	24.0	0.51	1.8	1.0
		後	71	0.970	0.203	21.0	0.51	1.4	1.0

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

表 2 - 1 - 1 6 ( 3 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
( ばいじん試料 D : 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	70	0.00197	0.000752	38.1	0.0010	0.0046	0.0017
			61	0.00172	0.000273	15.8			
	3,3',4,4'-TeCB	前 後	72	0.0166	0.0194	177.1	0.0067	0.17	0.013
			68	0.0133	0.00293	21.9			
3,3',4,4',5-PeCB	前 後	71	0.00340	0.00406	119.5	0.0016	0.035	0.0026	
		66	0.00268	0.000486	18.1				
3,3',4,4',5,5' -HxCB	前 後	69	0.00106	0.000505	47.4	0.00039	0.0033	0.00093	
		65	0.000956	0.000217	22.7				
モノ オル ト異 性体	2',3,4,4',5-PeCB	前 後	64	0.00121	0.00130	107.4	0.00040	0.0080	0.00080
			58	0.000872	0.000282	32.4			
	2,3',4,4',5-PeCB	前 後	71	0.0194	0.0309	159.1	0.0010	0.24	0.012
			64	0.0128	0.00375	29.3			
	2,3,3',4,4'-PeCB	前 後	72	0.00932	0.0168	179.8	0.0014	0.11	0.0054
			62	0.00537	0.00127	23.7			
	2,3,4,4',5-PeCB	前 後	69	0.00127	0.00135	106.1	0.00027	0.0096	0.00090
			63	0.000938	0.000296	31.5			
2,3',4,4',5,5' -HxCB	前 後	68	0.00164	0.00204	124.7	0.00060	0.016	0.0012	
		61	0.00117	0.000251	21.4				
2,3,3',4,4',5-HxCB	前 後	70	0.00274	0.00394	143.7	0.0011	0.033	0.0017	
		67	0.00214	0.00108	50.3				
2,3,3',4,4',5' -HxCB	前 後	68	0.00107	0.000835	77.9	0.00030	0.0069	0.00090	
		63	0.000902	0.000273	30.2				
2,3,3',4,4',5,5' -HpCB	前 後	72	0.00138	0.000594	43.1	0.00056	0.0046	0.0012	
		68	0.00127	0.000339	26.7				
そ の 他	ノンオルト **	前 後	73	0.0226	0.0238	105.3	0.0021	0.21	0.018
			64	0.0182	0.00257	14.1			
	モノオルト **	前 後	73	0.0370	0.0541	146.0	0.0019	0.41	0.024
67			0.0259	0.00846	32.7				
計 ** ( コプラナー PCB )	前 後	73	0.0596	0.0728	122.2	0.0040	0.48	0.043	
		64	0.0437	0.00820	18.8				

注1) \*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。  
注2) \*\*: 「ノンオルト」はノンオルトの4異性体濃度の和、「モノオルト」はモノオルトの8異性体濃度の和、「コプラナーPCB」は「ノンオルト」と「モノオルト」の和を示す。

表 2 - 1 - 1 6 ( 4 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等  
( ばいじん試料 D : 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 (PCDD + PCDF)	前	73	0.0137	0.00457	33.4	0.0072	0.035	0.013
		後	70	0.0129	0.00261	20.2	0.0072	0.018	0.013
	コプラナー P C B (CoPCB)	前	73	0.000348	0.000412	118.7	0.0000034	0.0036	0.00028
		後	66	0.000284	0.0000510	18.0	0.00017	0.00041	0.00028
	(PCDD + PCDF) + (CoPCB)	前	73	0.0140	0.00467	33.3	0.0075	0.035	0.013
		後	70	0.0133	0.00268	20.2	0.0075	0.019	0.013

注) \*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、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、土壌試料は図2-1-1、水質試料は図2-1-2、大気試料は図2-1-3、ばいじん試料(A~D)は図2-1-4~図2-1-7に示す。

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外れ値等棄却後の平均値を1とした場合の相対値を示す。縦軸には各階級の度数の全回答数(外れ値等を含めた回答数)に対する割合(%)を示す。

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。

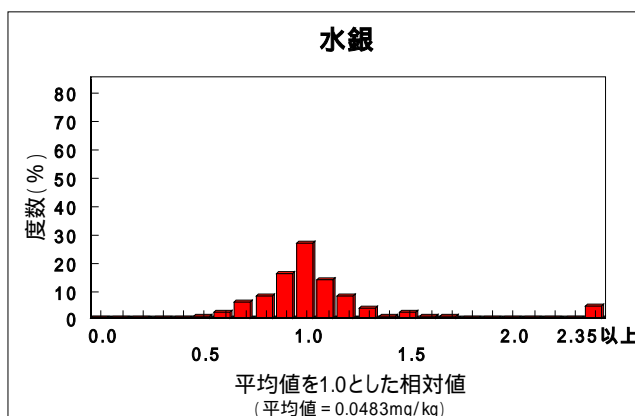
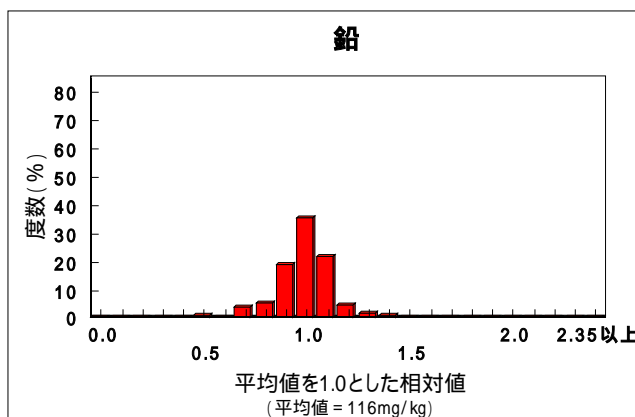
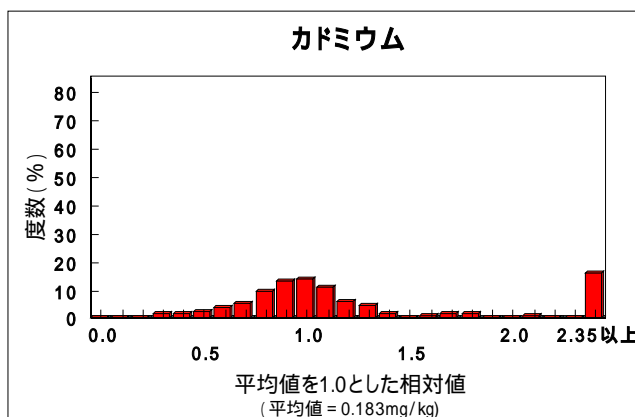


図2-1-1 土壌試料に関するヒストグラム



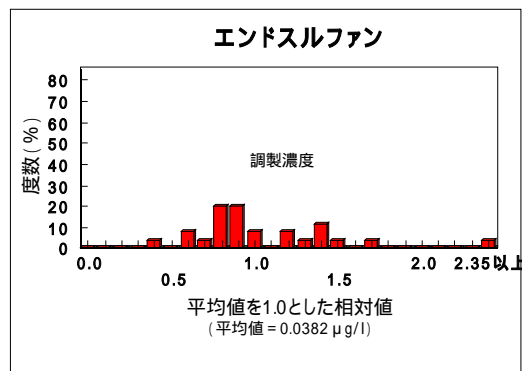
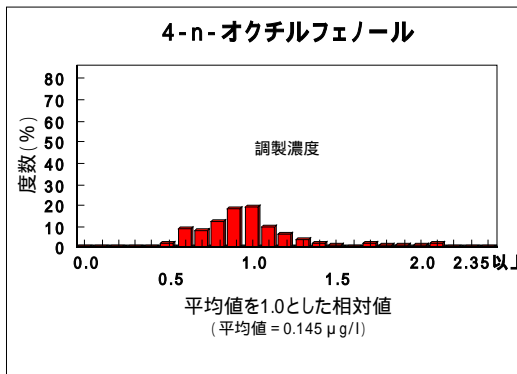
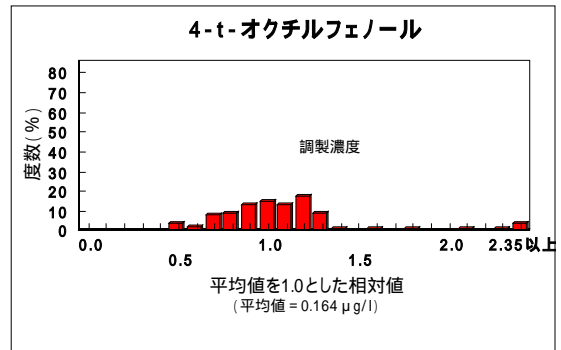
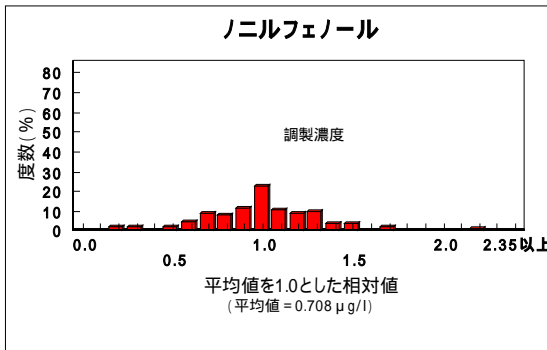
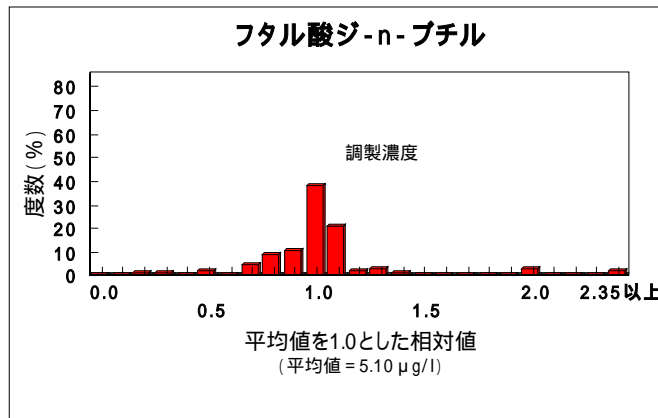


図 2 - 1 - 2 ( 1 ) 水質試料に関するヒストグラム  
( 環境ホルモン類 )

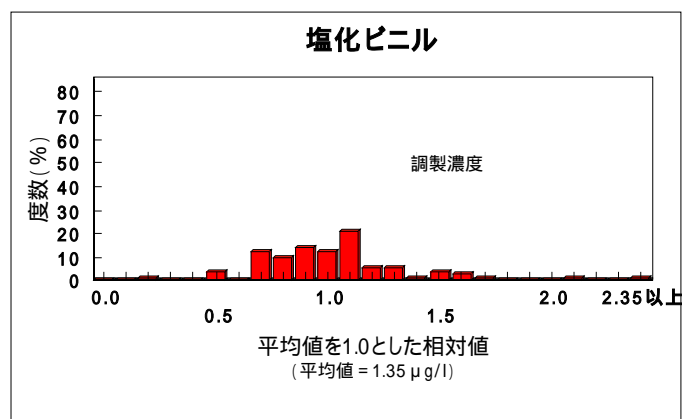
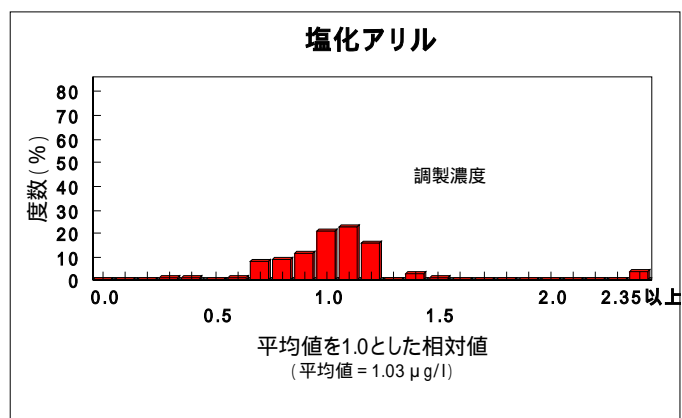
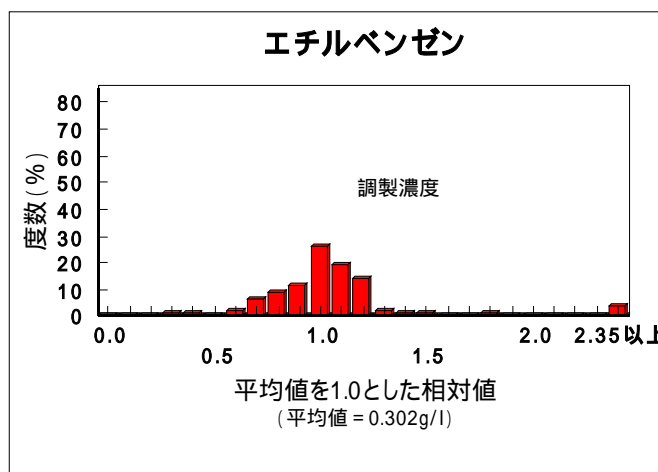


図 2 - 1 - 2 ( 2 ) 水質試料に関するヒストグラム  
(揮発性有機物質)

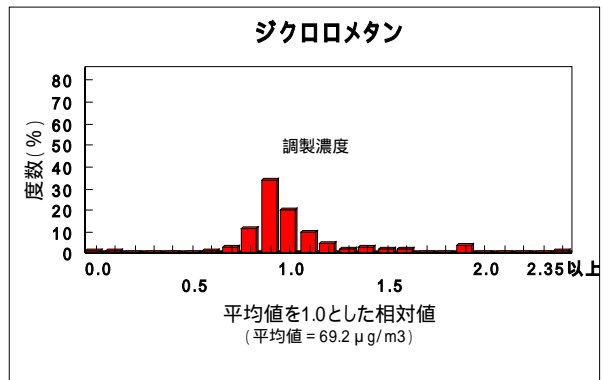
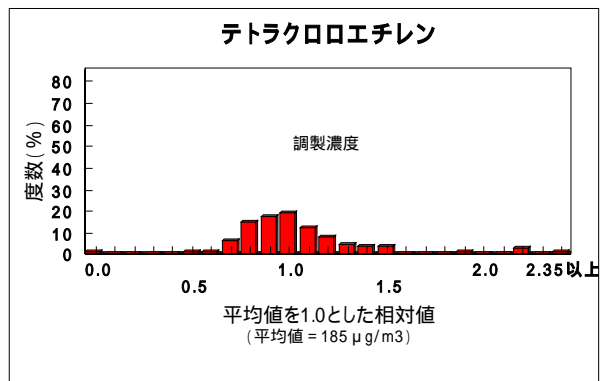
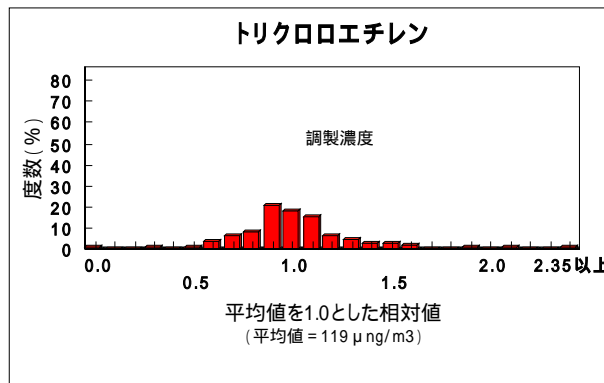
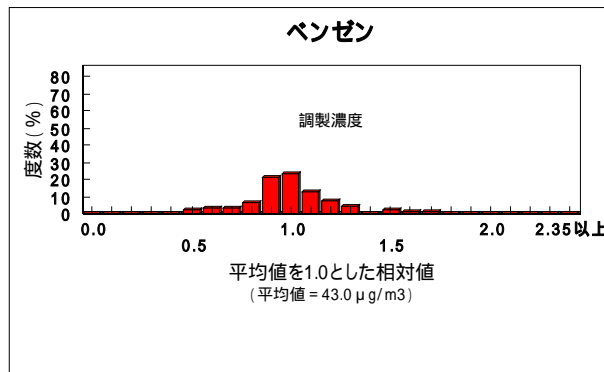


図 2 - 1 - 3 大気試料に関するヒストグラム  
(揮発性有機物質)

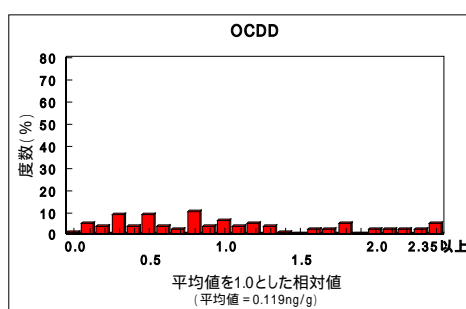
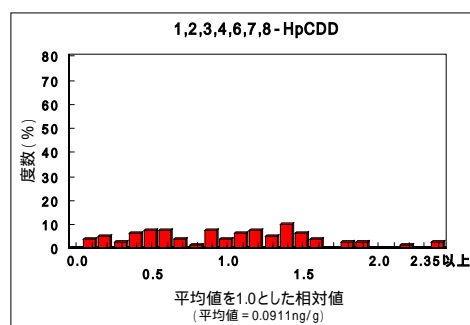
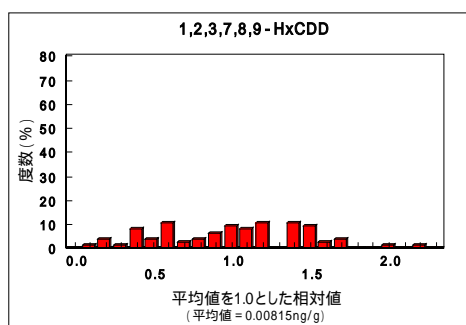
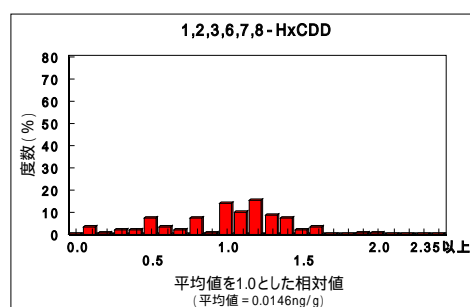
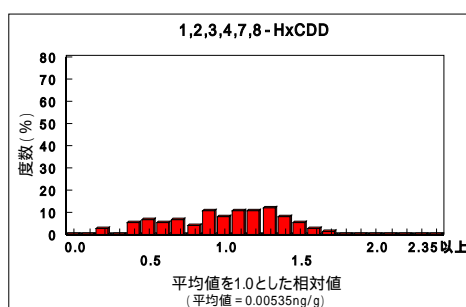
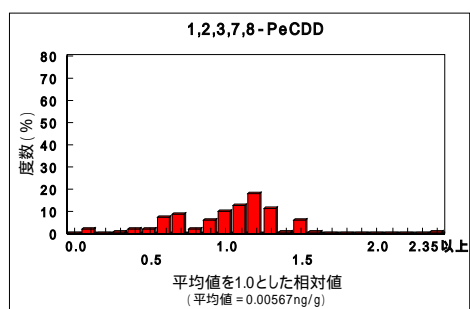
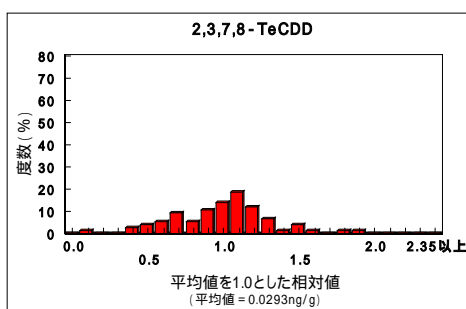


図 2 - 1 - 4 ( 1 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 A : P C D D 異性体

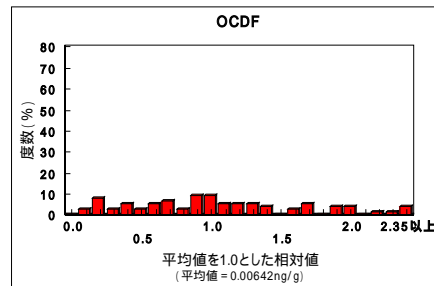
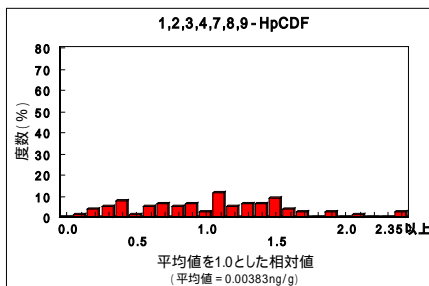
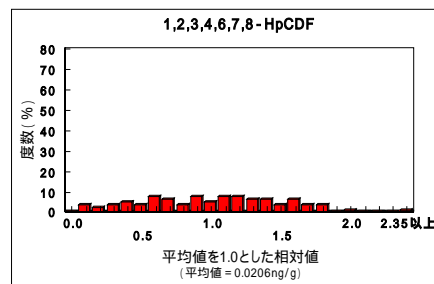
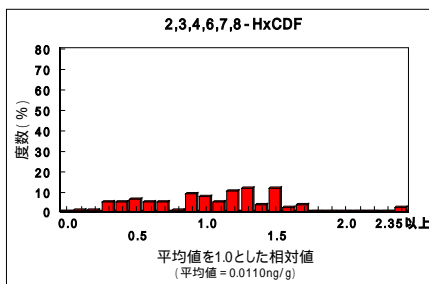
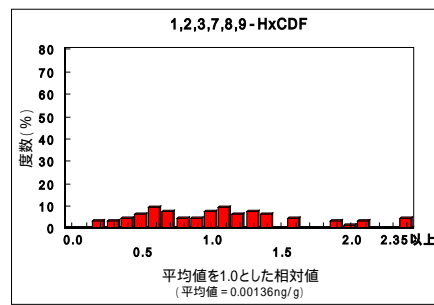
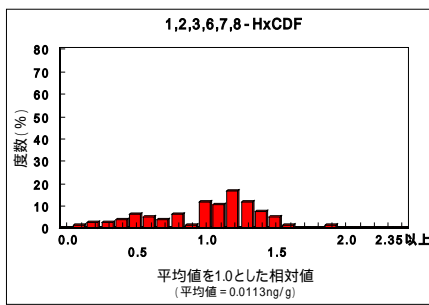
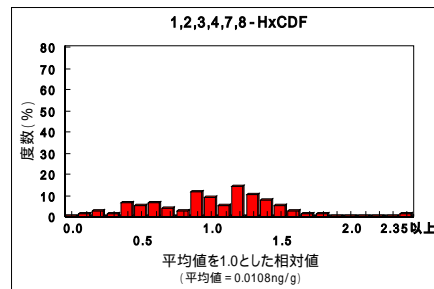
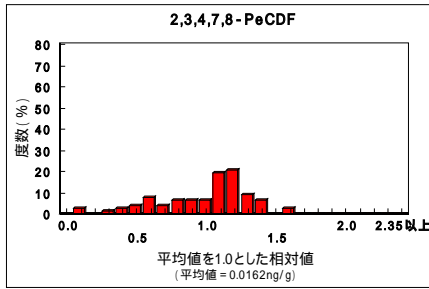
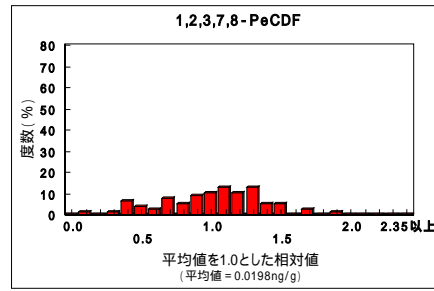
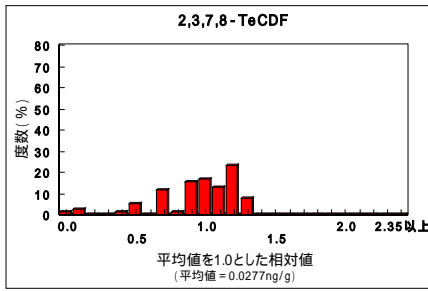


図2 - 1 - 4 (2) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料A : PCDF異性体

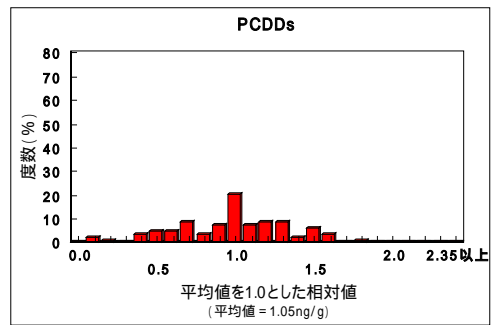
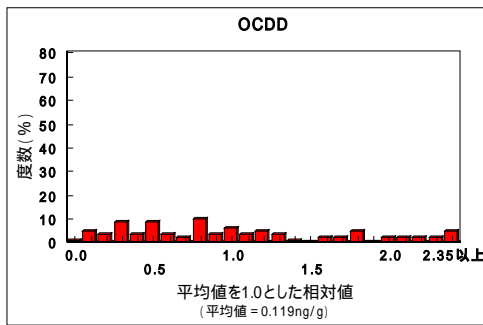
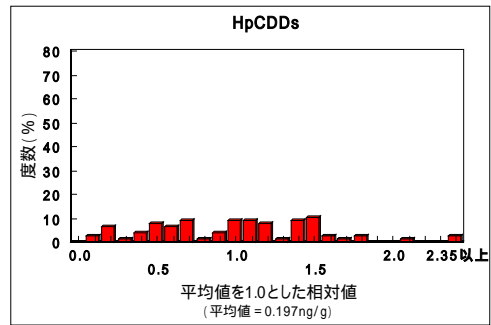
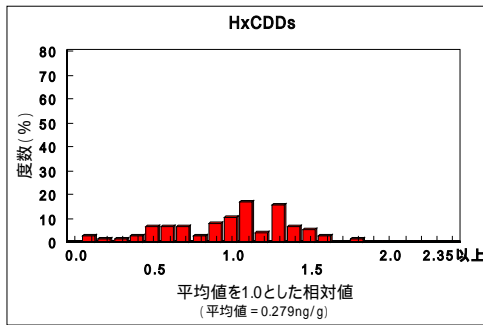
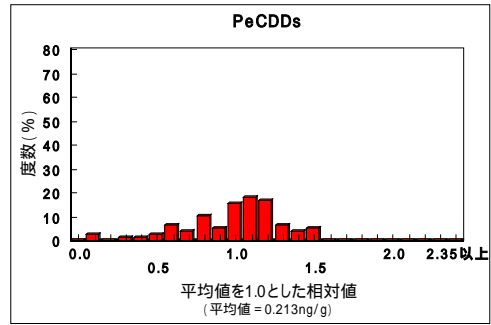
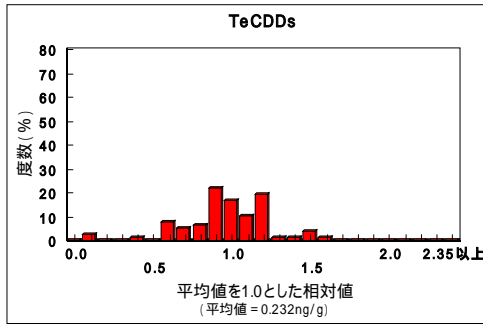


図 2 - 1 - 4 ( 3 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 A : P C D D 同族体

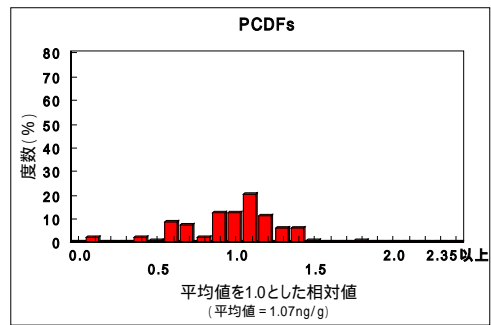
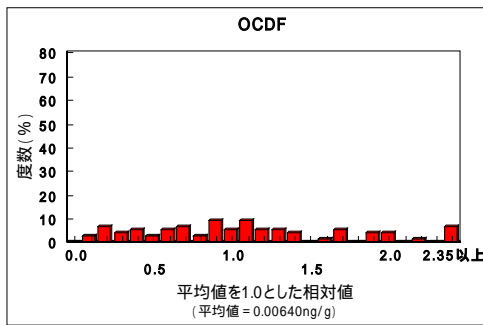
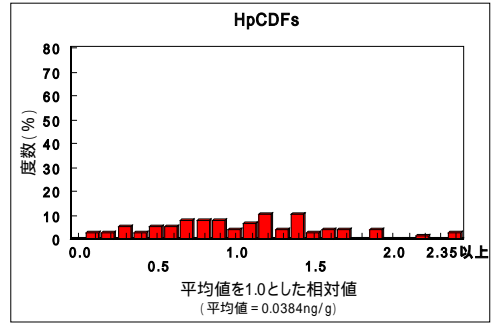
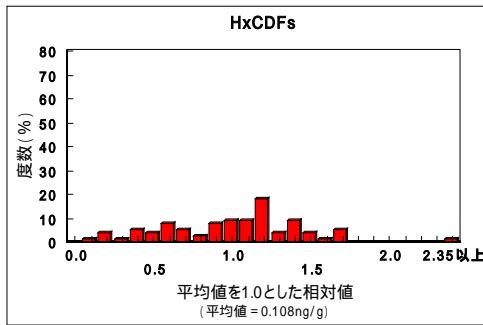
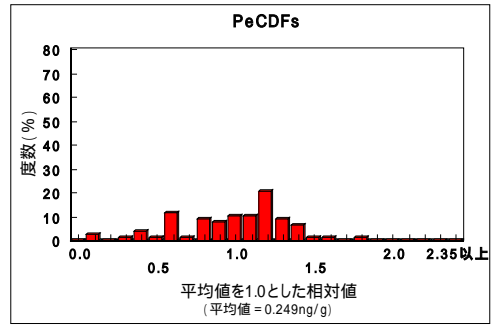
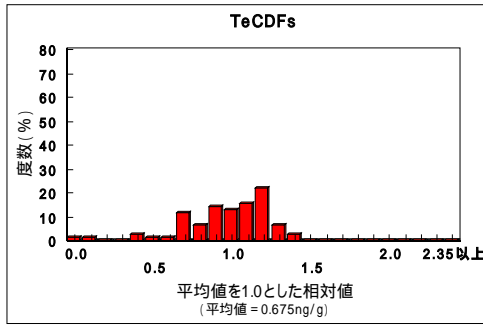


図 2 - 1 - 4 ( 4 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 A : P C D F 同族体

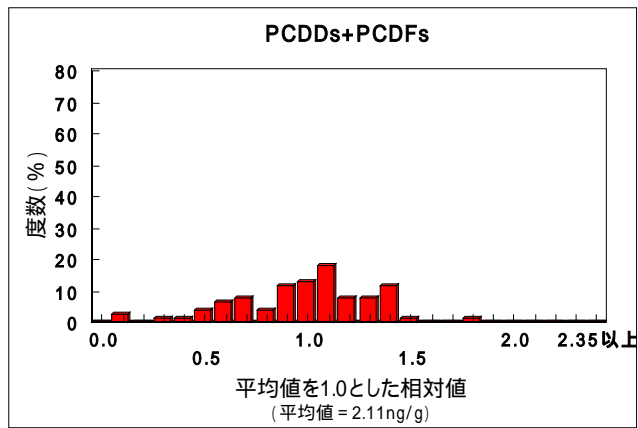


図 2 - 1 - 4 ( 5 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 A : ダイオキシン類同族体 ( P C D D + P C D F )

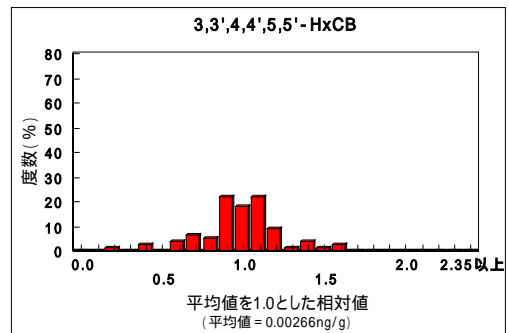
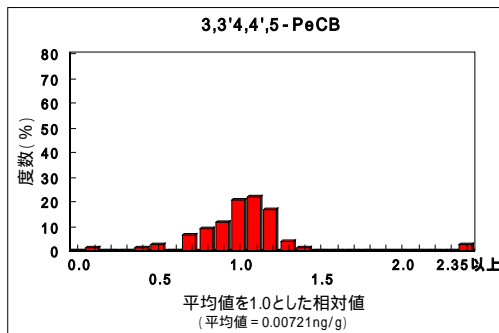
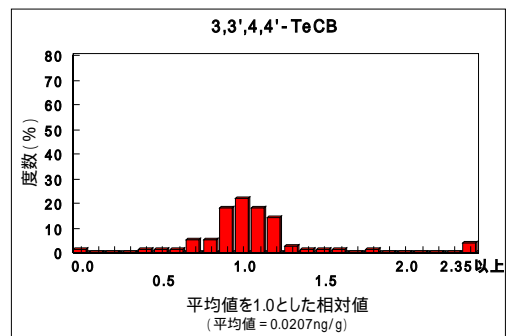
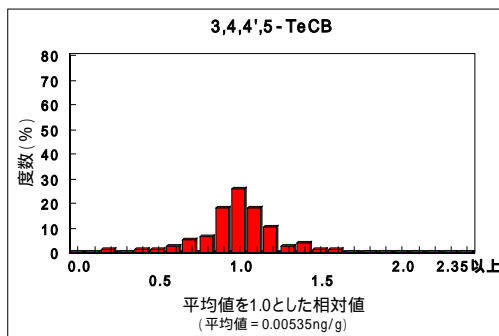


図 2 - 1 - 4 ( 6 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 A : ノンオルト C o P C B 異性体



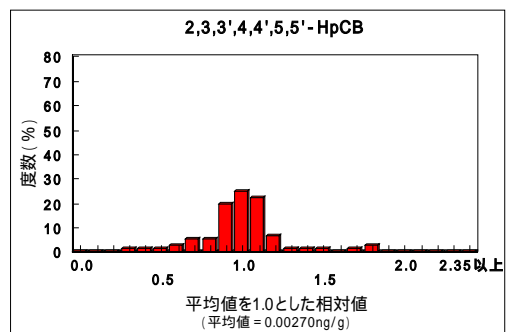
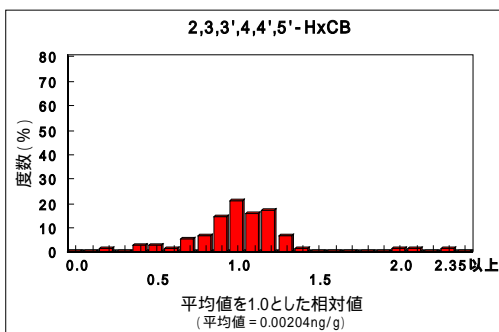
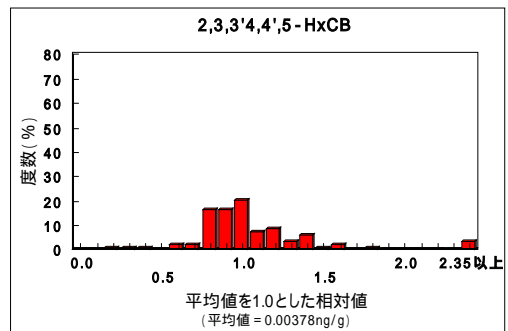
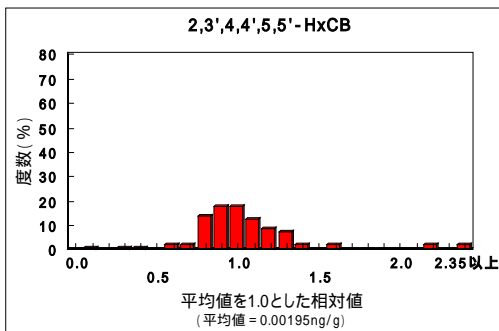
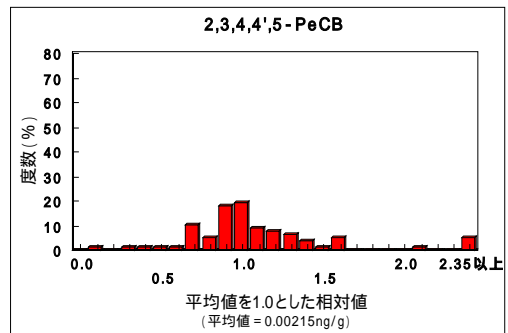
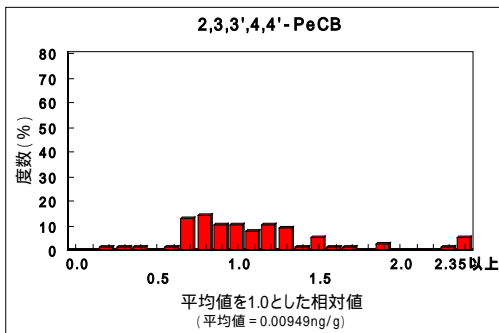
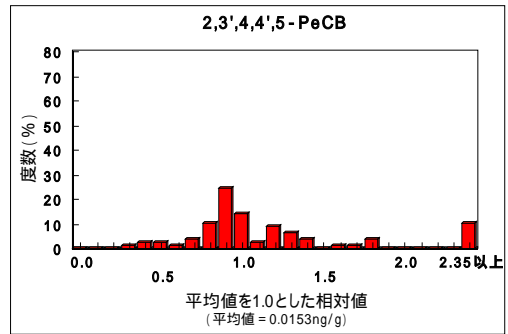
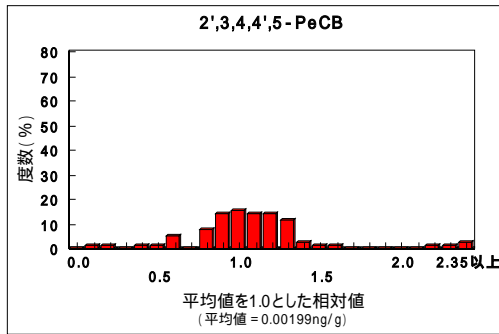


図 2 - 1 - 4 ( 7 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 A : モノオルト C o P C B 異性体

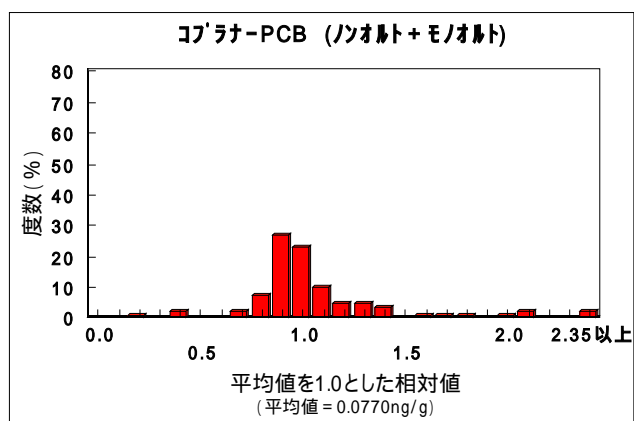
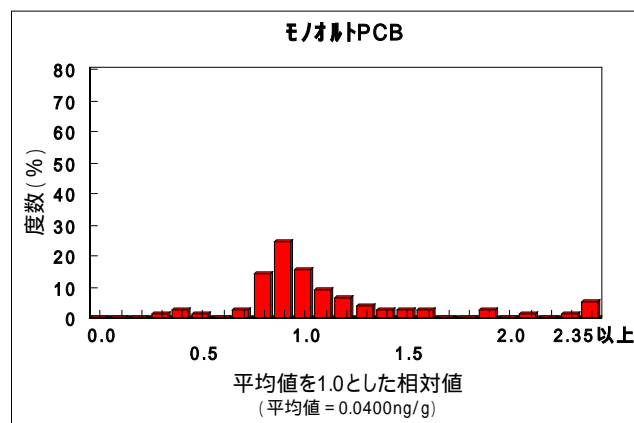
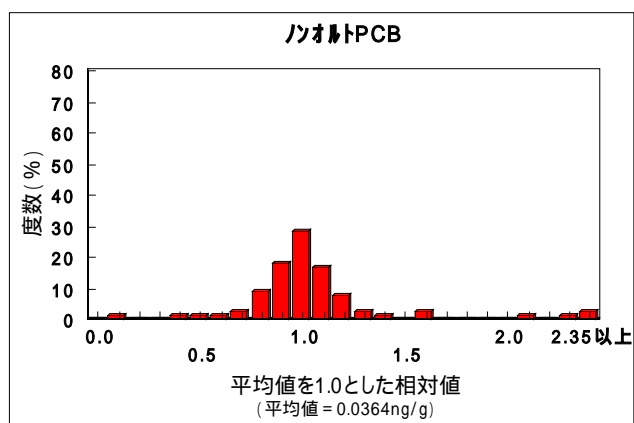


図 2 - 1 - 4 ( 8 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 A : C o P C B

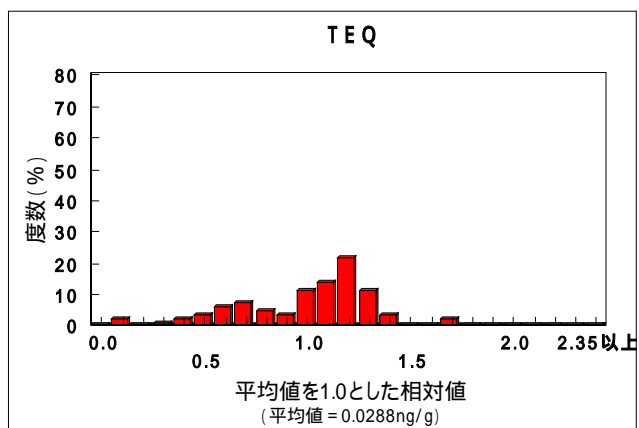
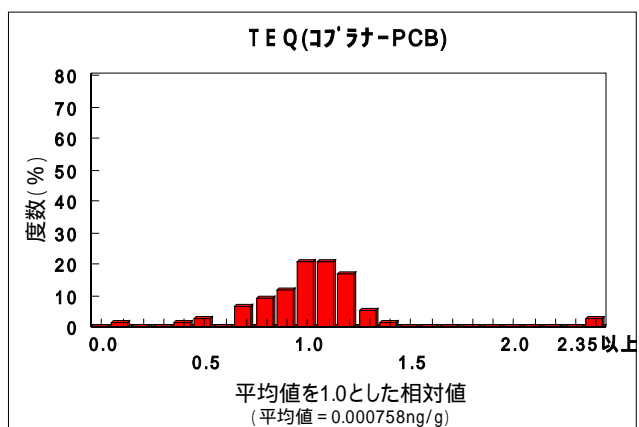
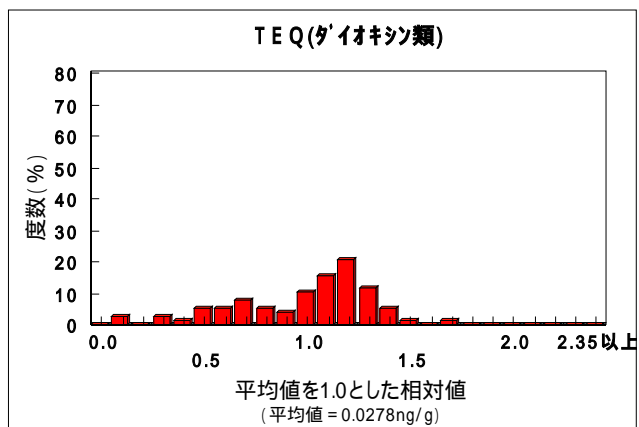


図 2 - 1 - 4 ( 9 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 A : T E Q

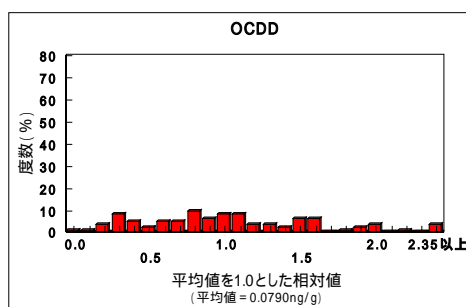
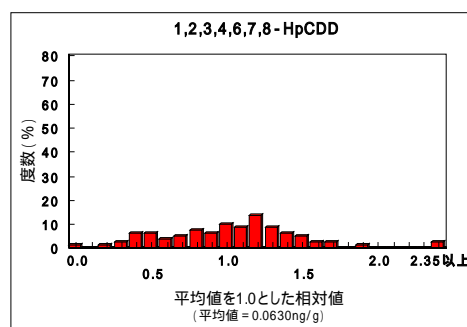
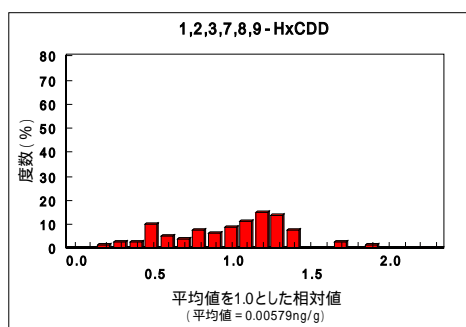
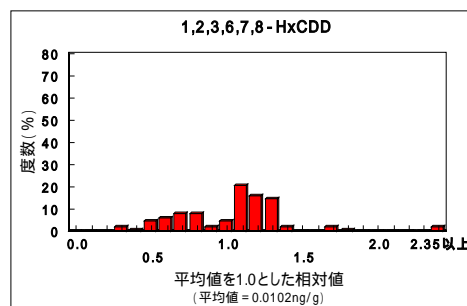
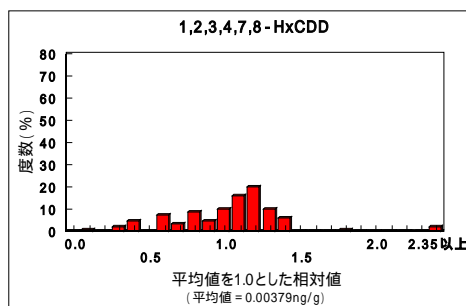
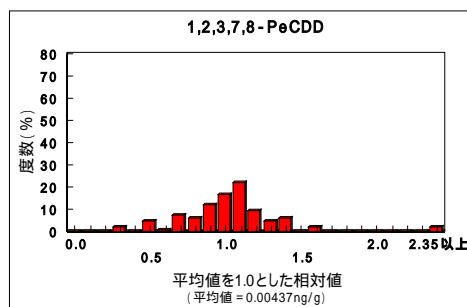
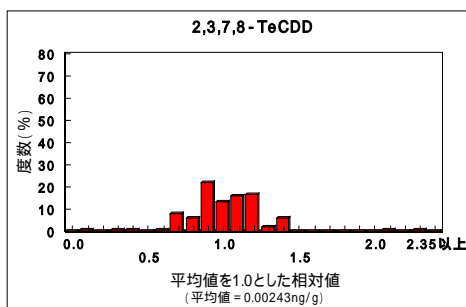


図 2 - 1 - 5 ( 1 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 B : P C D D 異性体

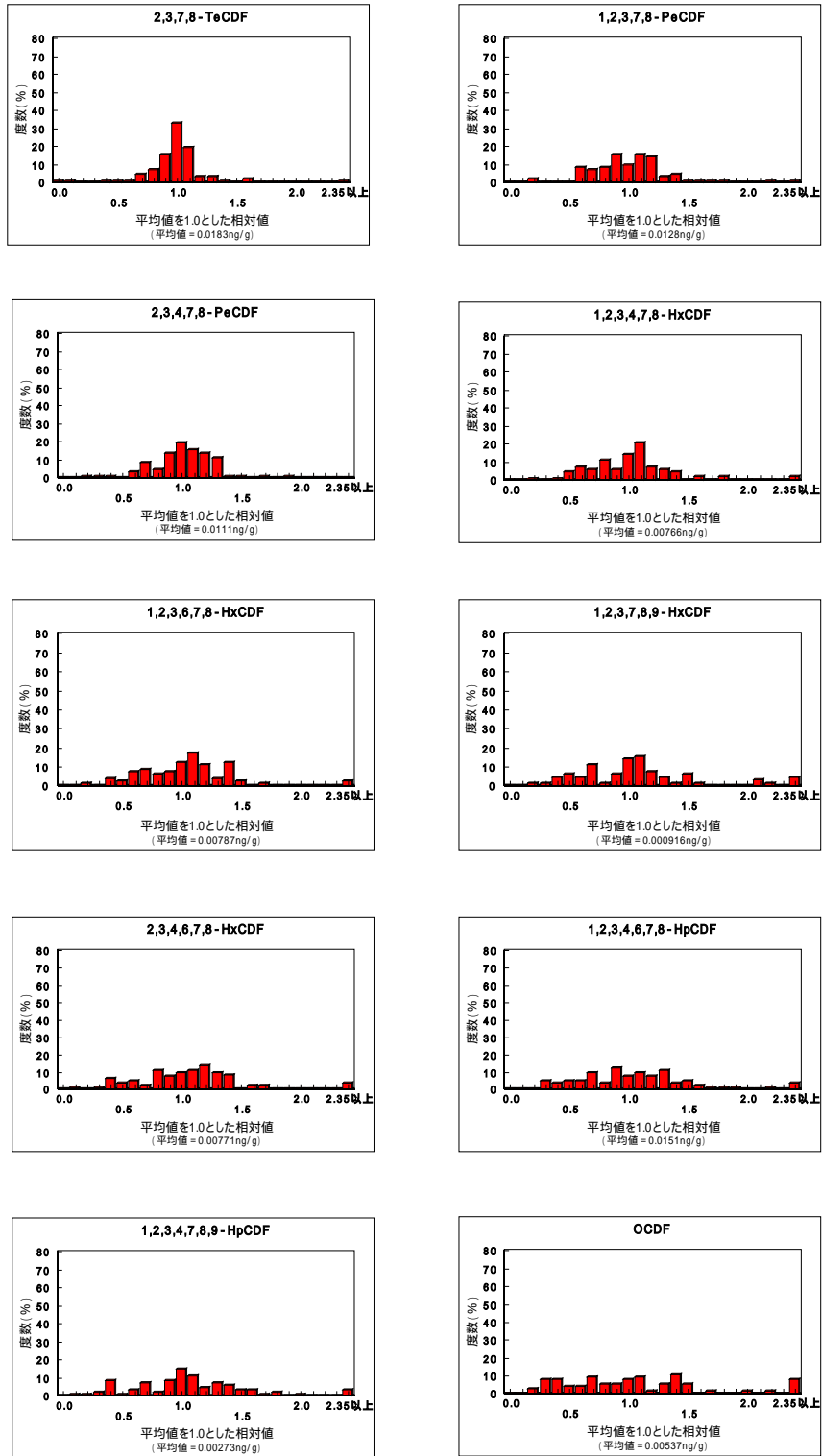


図 2 - 1 - 5 ( 2 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 B : P C D F 異性体

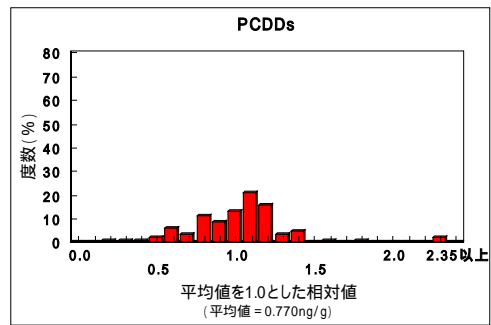
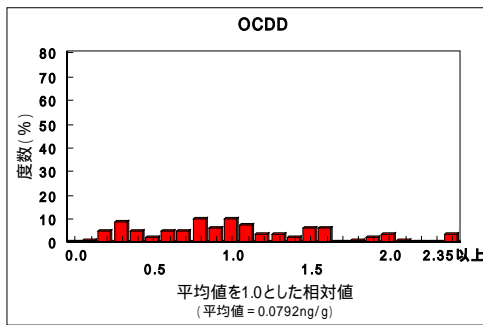
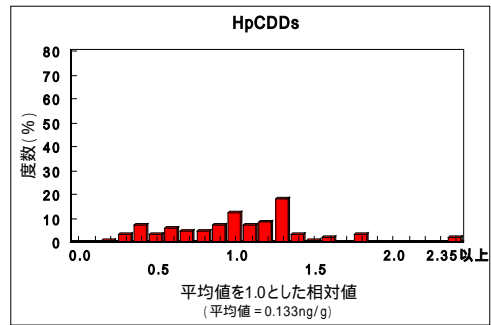
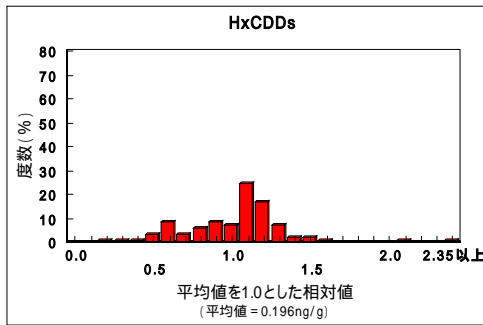
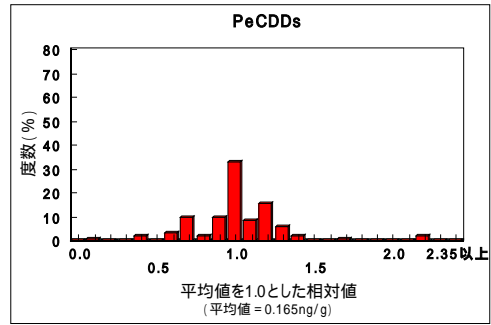
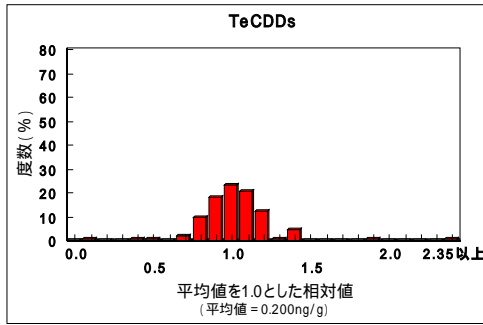


図 2 - 1 - 5 ( 3 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 B : P C D D 同族体

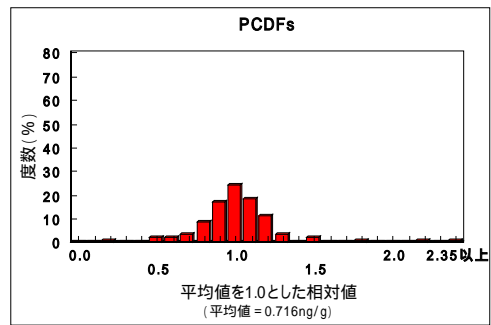
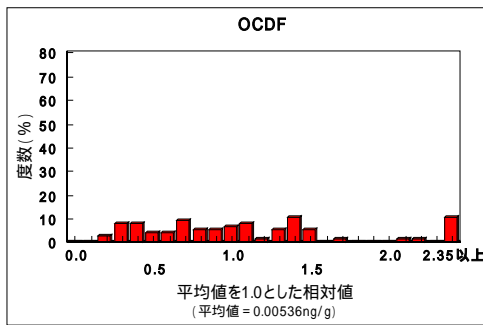
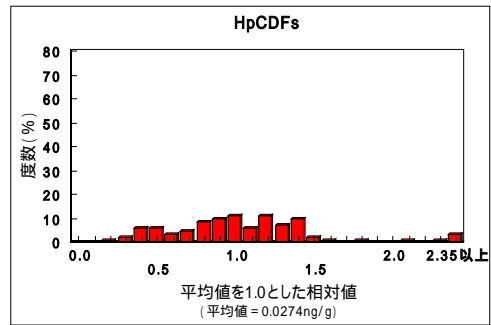
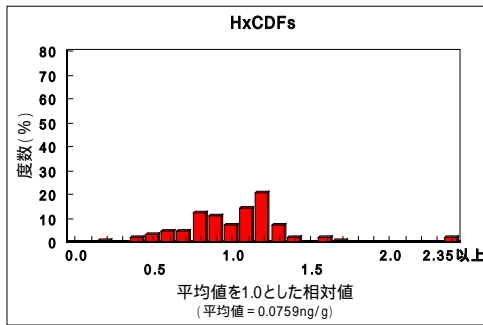
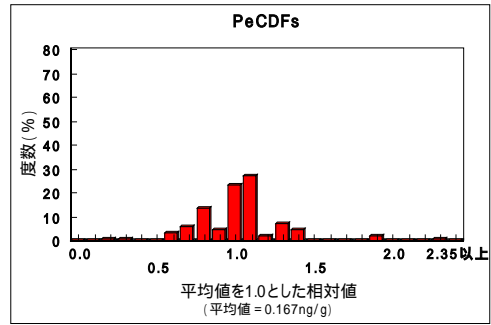
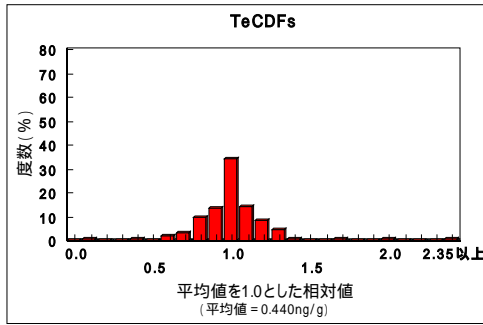


図 2 - 1 - 5 ( 4 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 B : P C D F 同族体

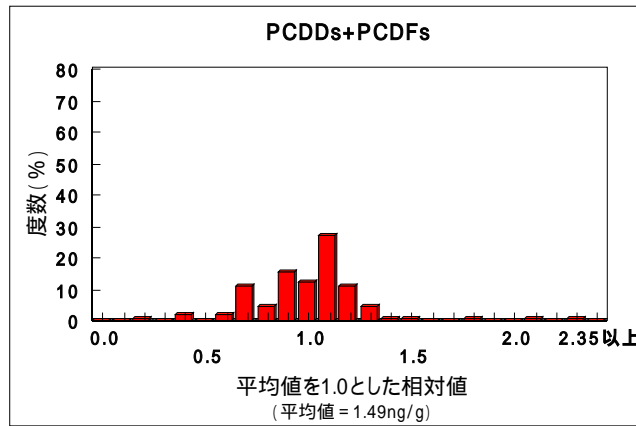


図 2 - 1 - 5 ( 5 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 B : ダイオキシン類同族体 ( P C D D + P C D F )

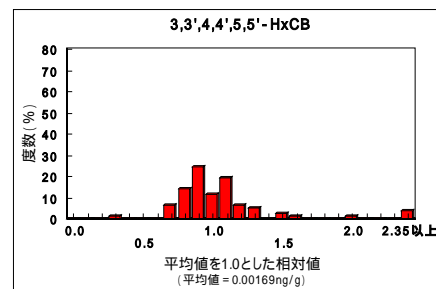
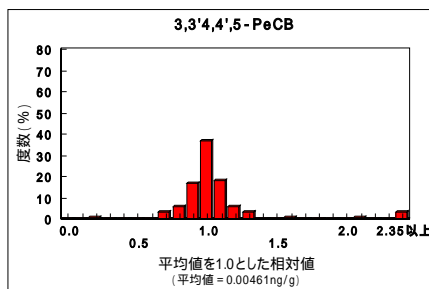
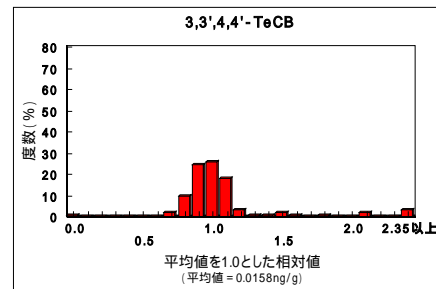
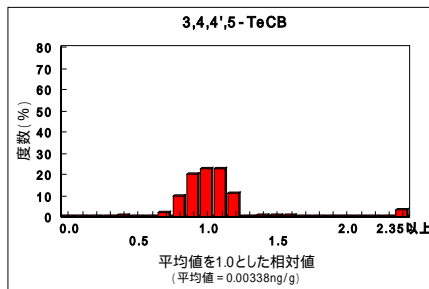


図 2 - 1 - 5 ( 6 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 B : ノンオルト C o P C B 異性体



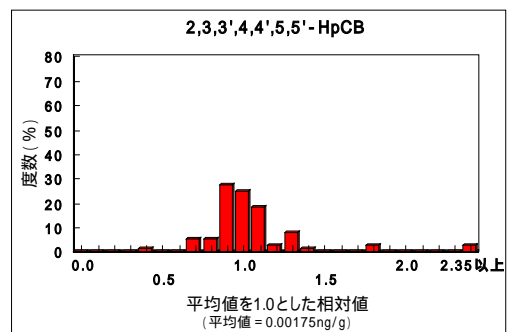
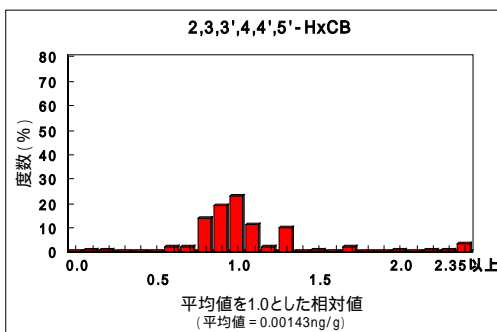
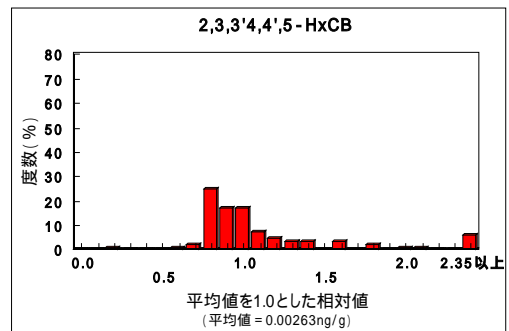
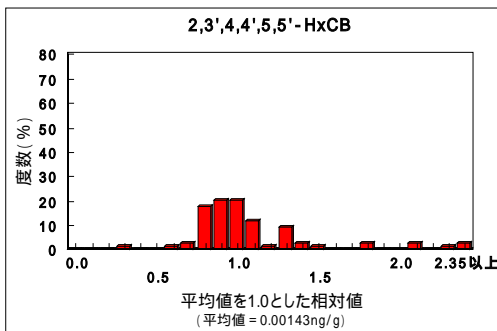
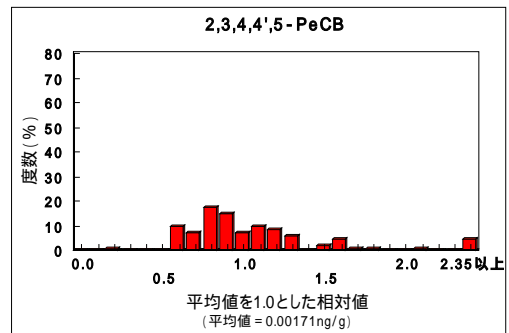
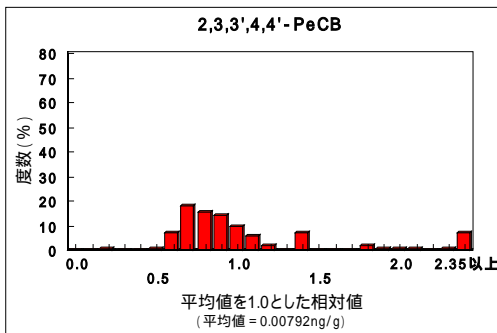
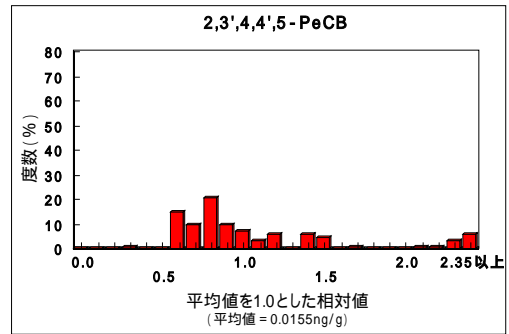
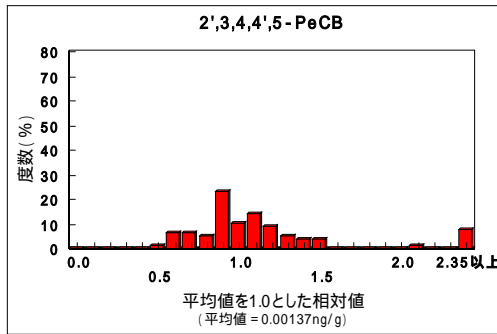


図 2 - 1 - 5 ( 7 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 B : モノオルト C o P C B 異性体

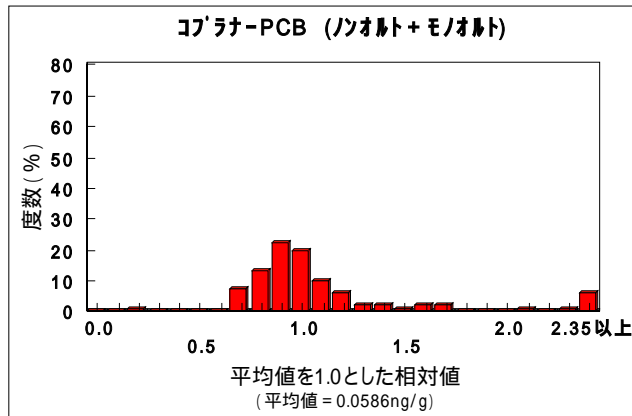
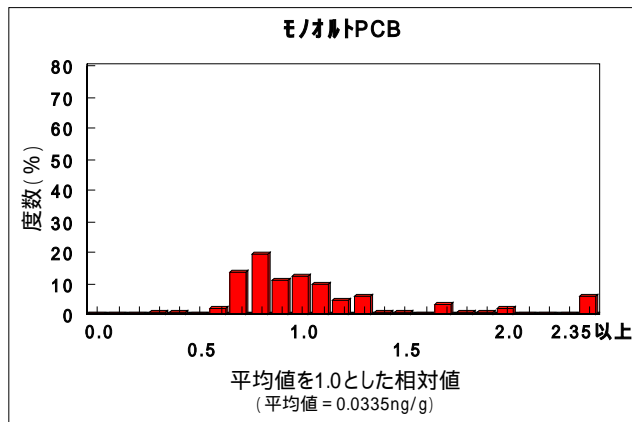
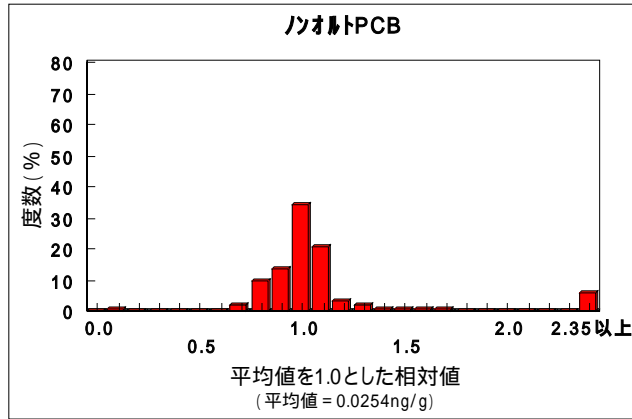


図 2 - 1 - 5 ( 8 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 B : C o P C B

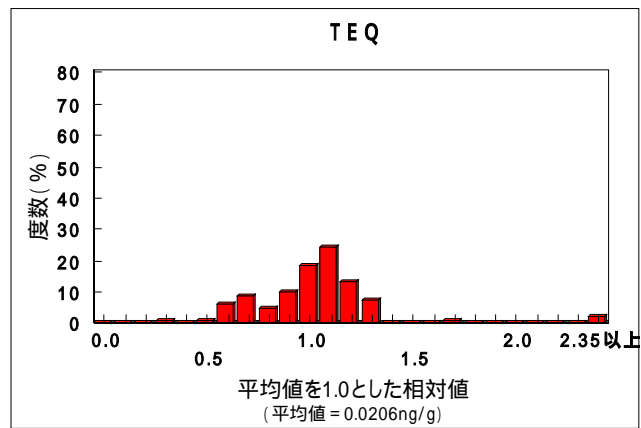
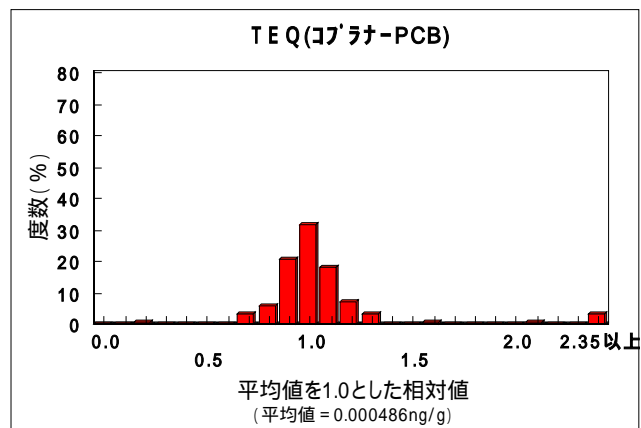
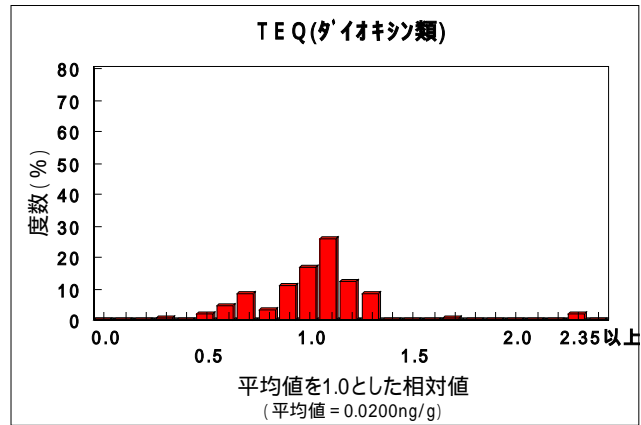


図 2 - 1 - 5 ( 9 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 B : T E Q

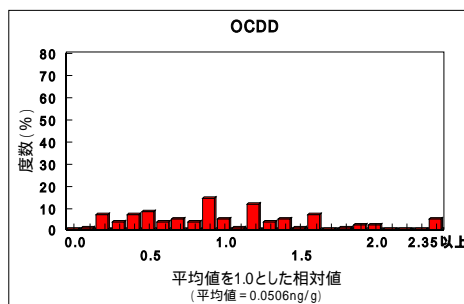
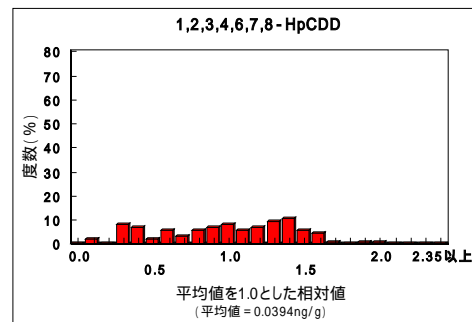
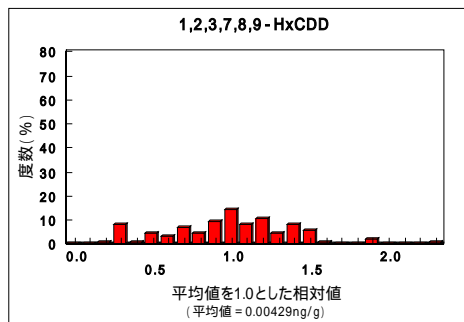
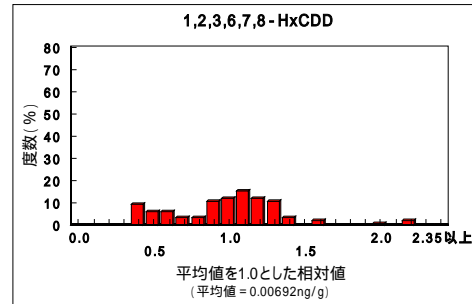
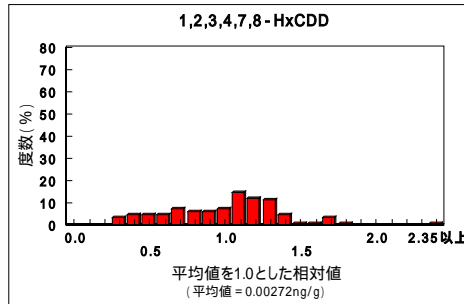
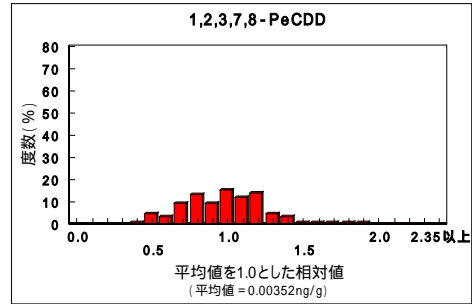
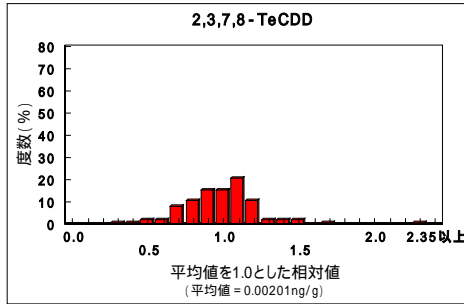


図 2 - 1 - 6 ( 1 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 C : P C D D 異性体

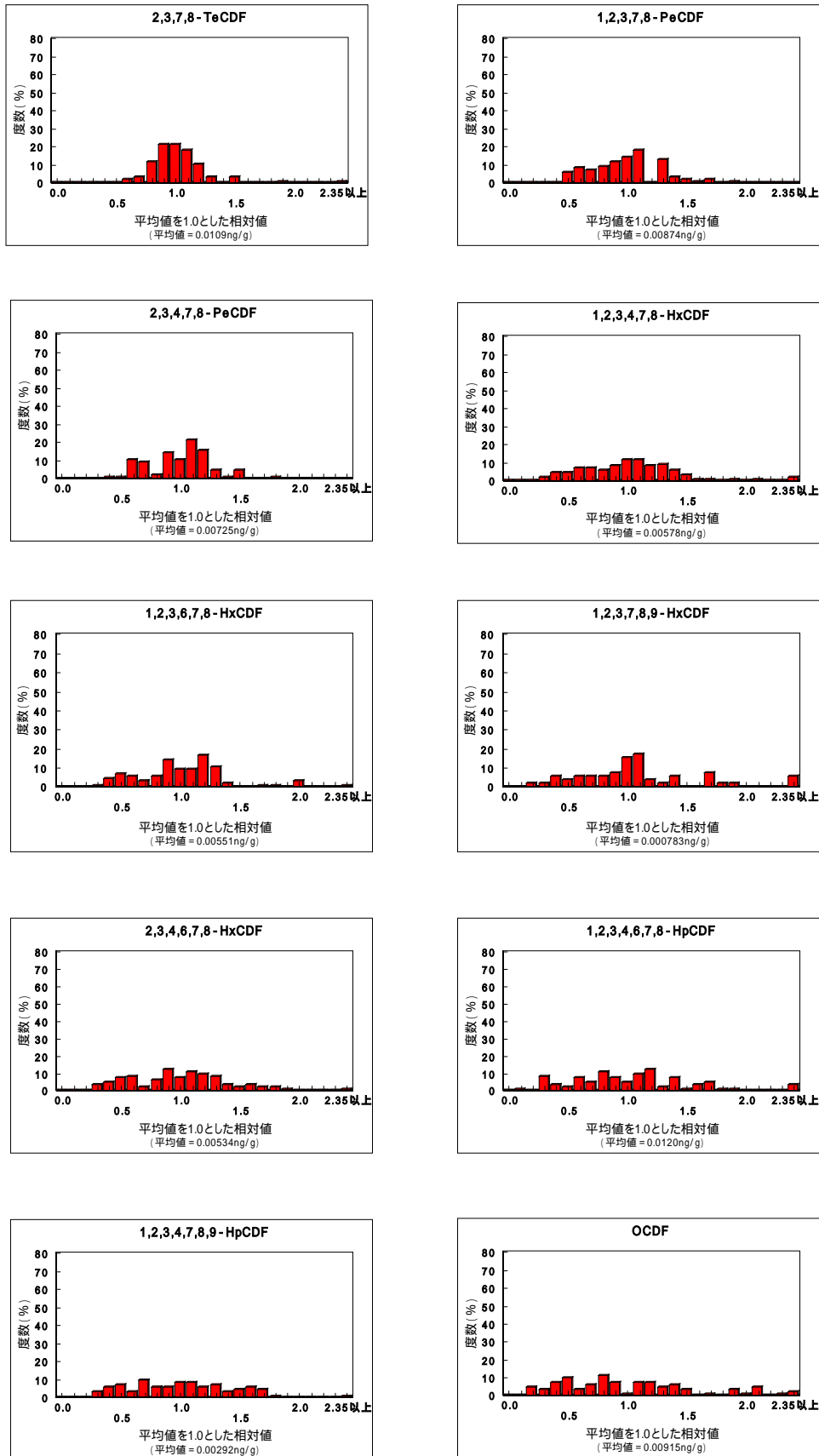


図 2 - 1 - 6 ( 2 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
 試料 C : P C D F 異性体

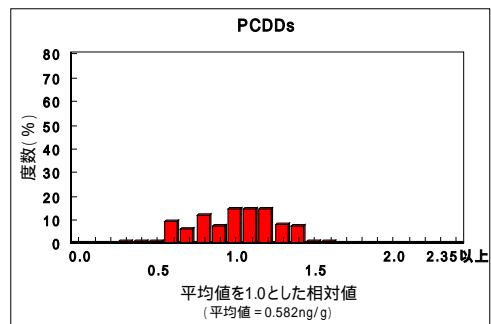
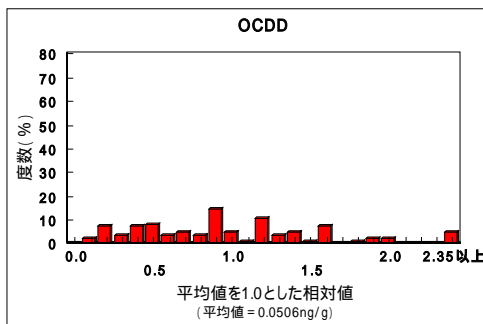
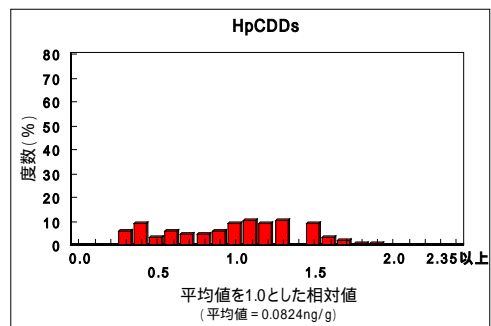
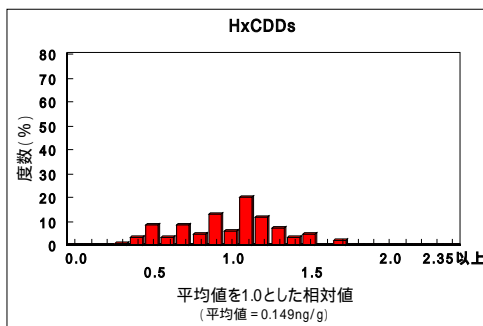
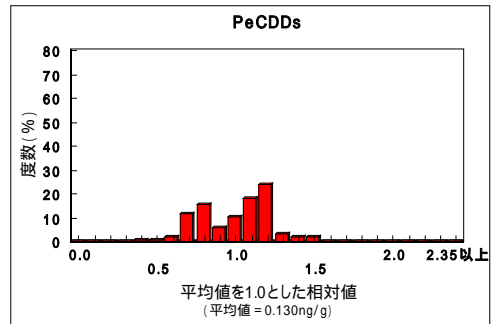
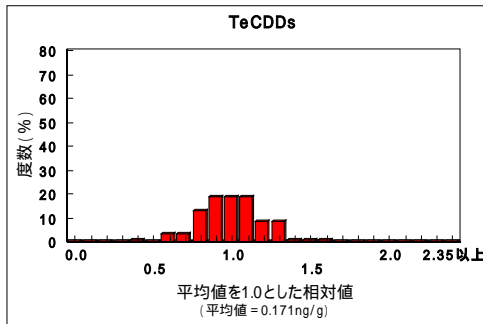


図 2 - 1 - 6 ( 3 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 C : P C D D 同族体

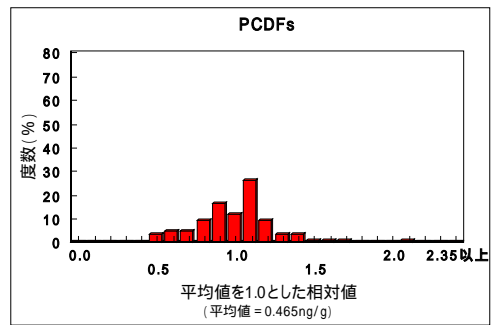
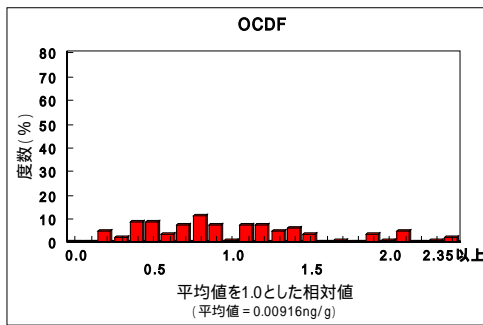
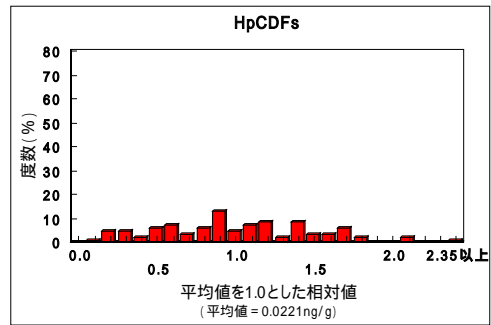
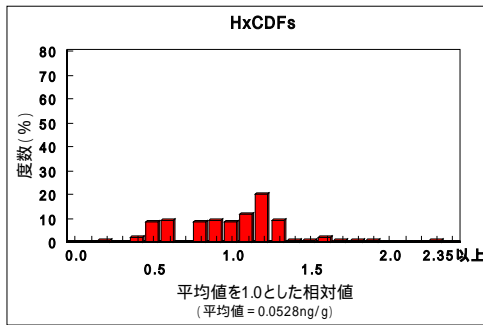
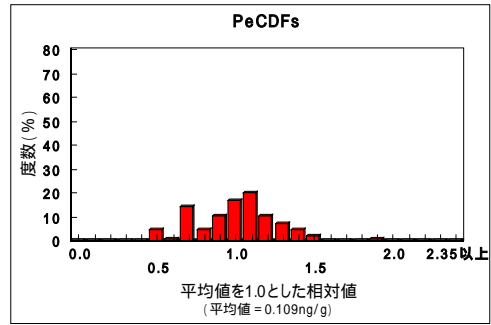
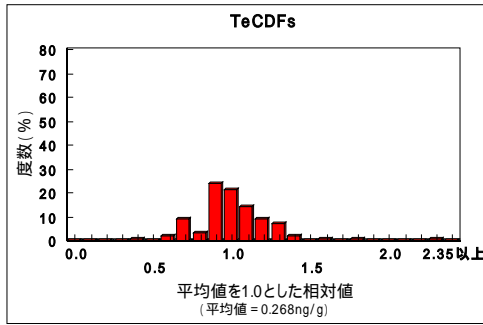


図 2 - 1 - 6 ( 4 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 C : P C D F 同族体

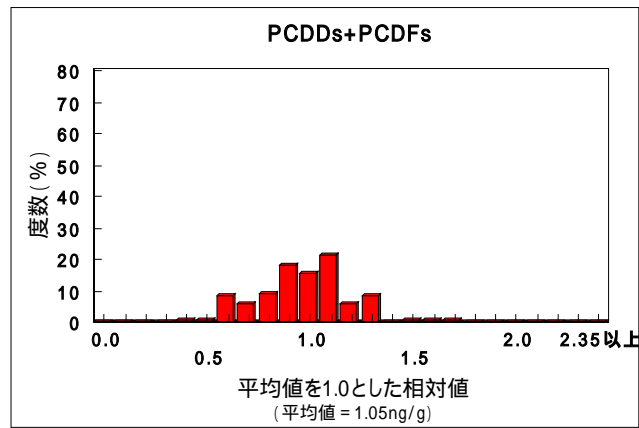


図 2 - 1 - 6 ( 5 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 C : ダイオキシン類同族体 ( P C D D + P C D F )

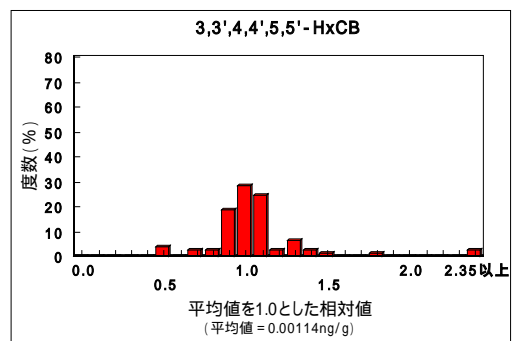
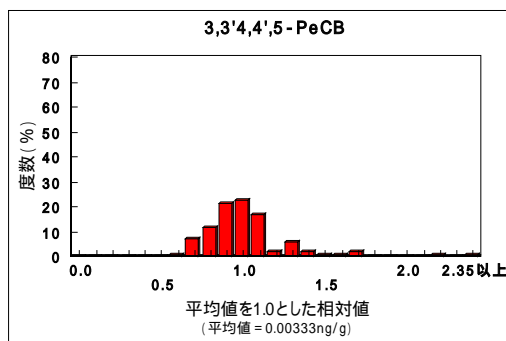
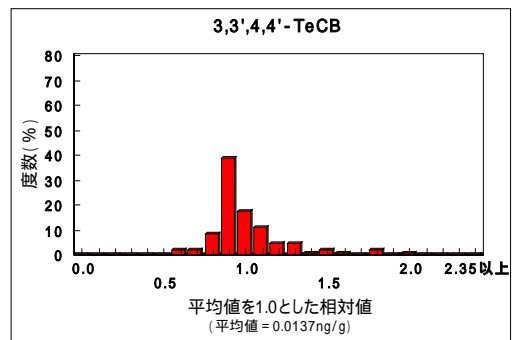
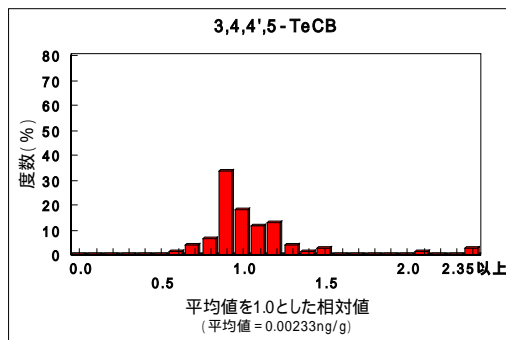


図 2 - 1 - 6 ( 6 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 C : ノンオルト C o P C B 異性体



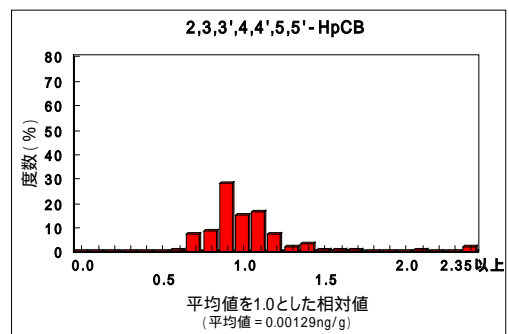
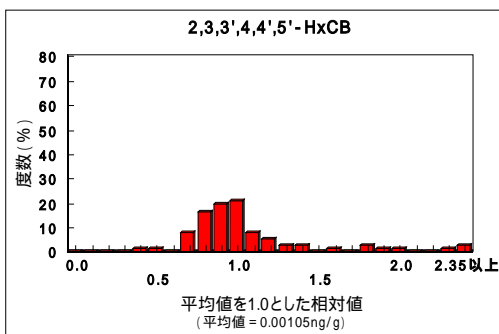
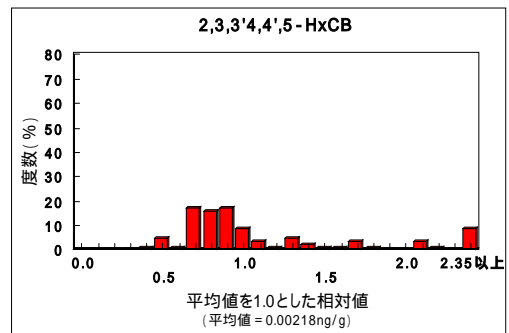
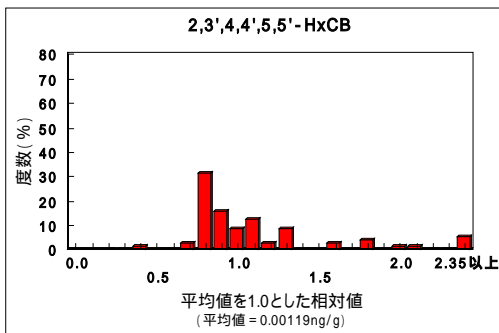
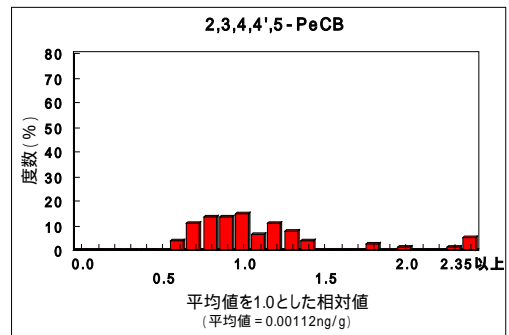
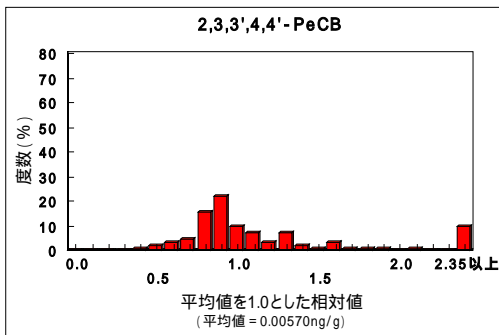
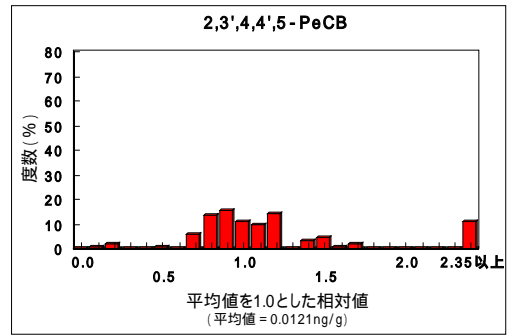
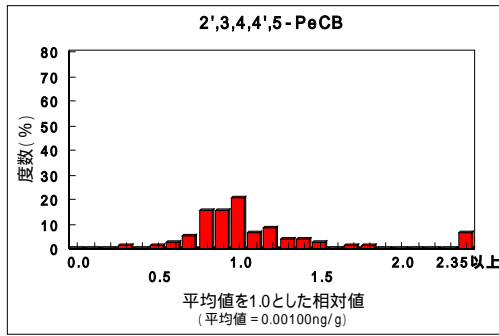


図 2 - 1 - 6 ( 7 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 C : モノオルト C o P C B 異性体

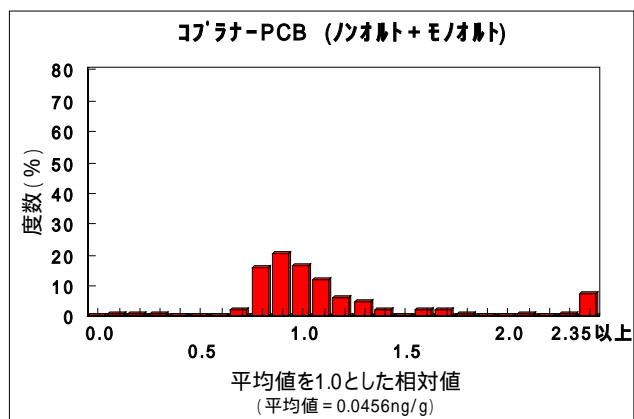
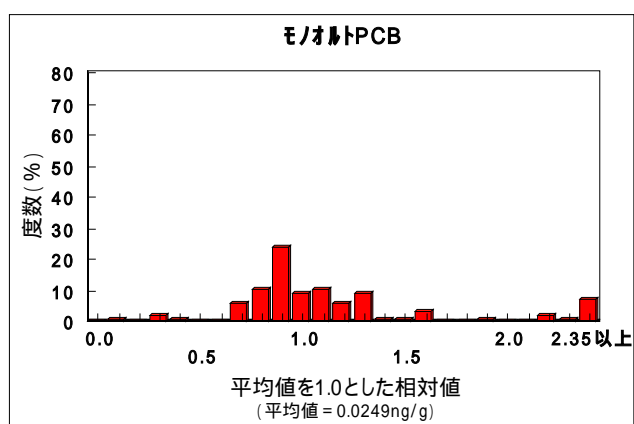
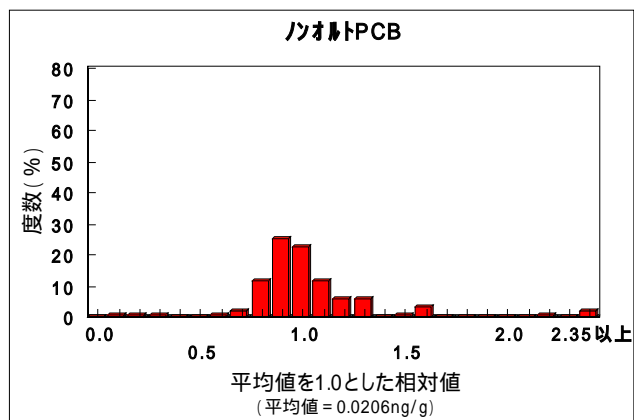


図 2 - 1 - 6 ( 8 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 C : C o P C B

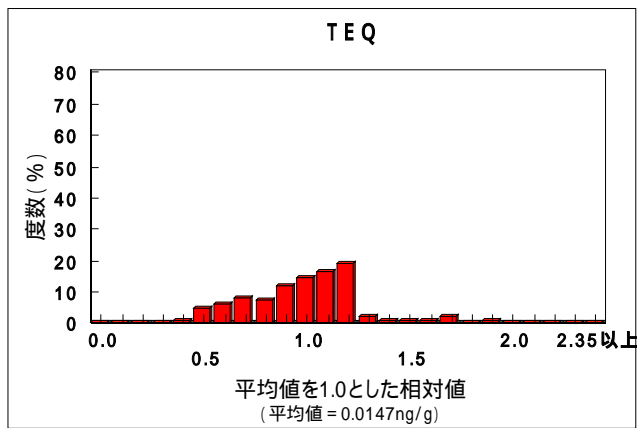
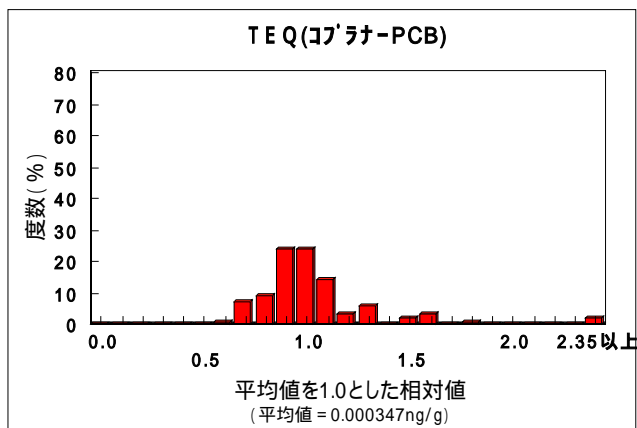
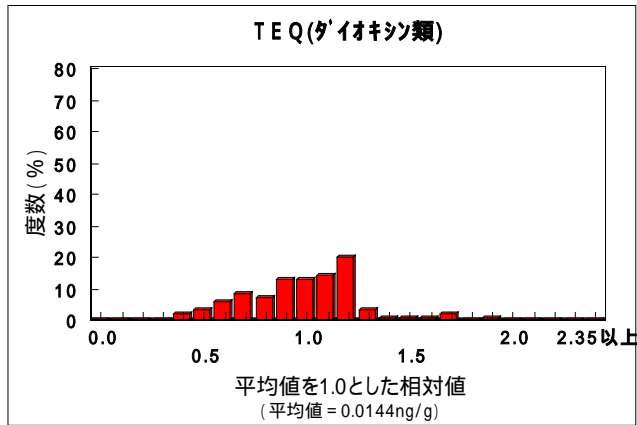


図 2 - 1 - 6 ( 9 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 C : T E Q

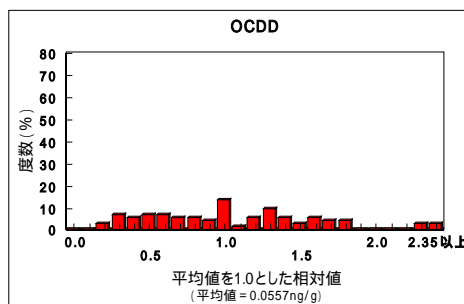
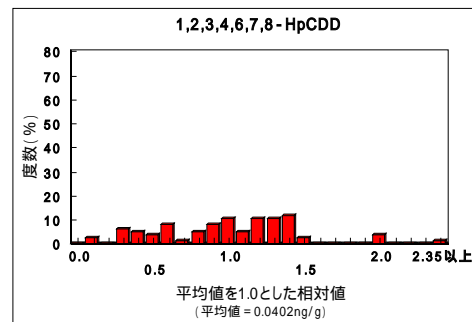
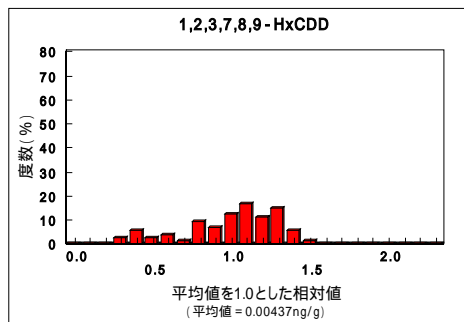
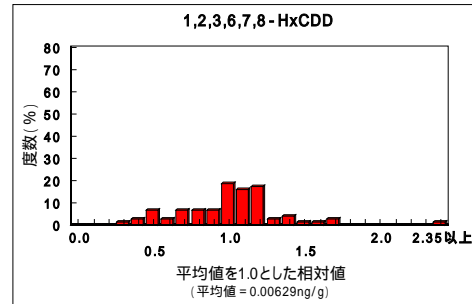
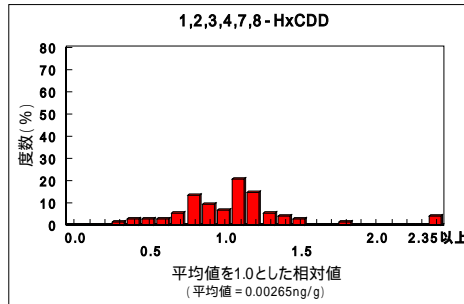
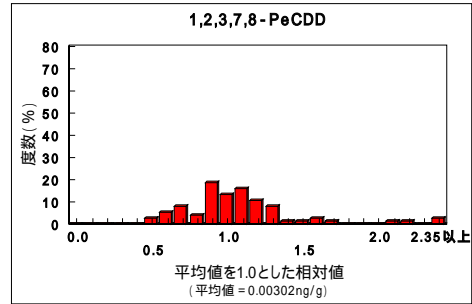
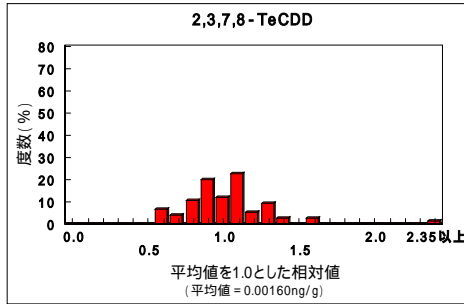


図 2 - 1 - 7 ( 1 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 D : P C D D 異性体

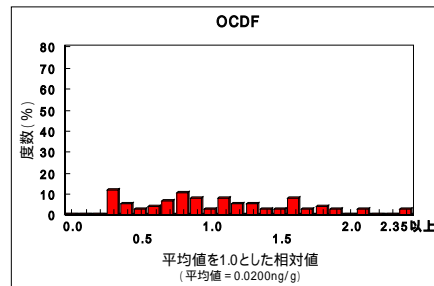
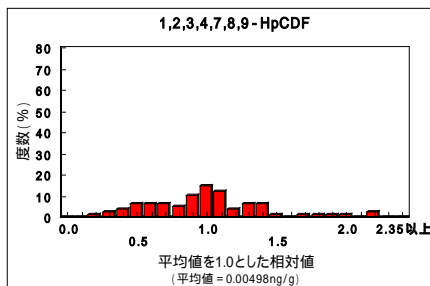
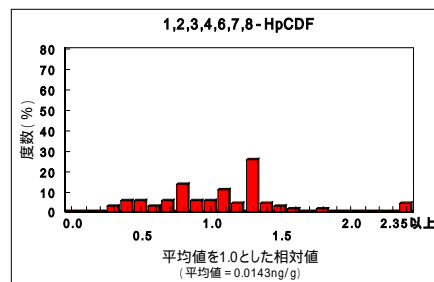
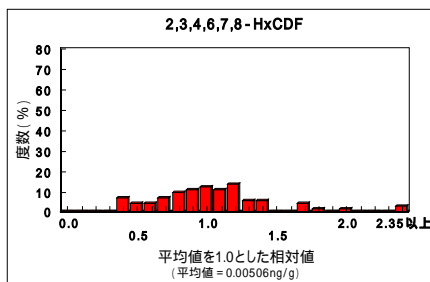
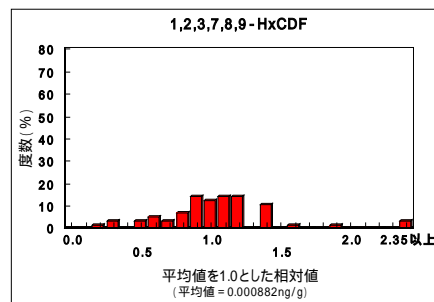
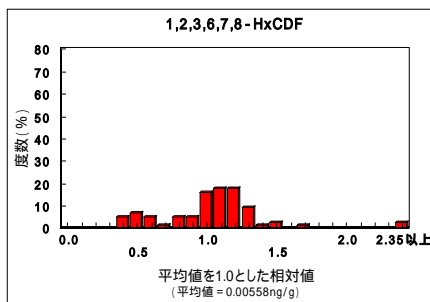
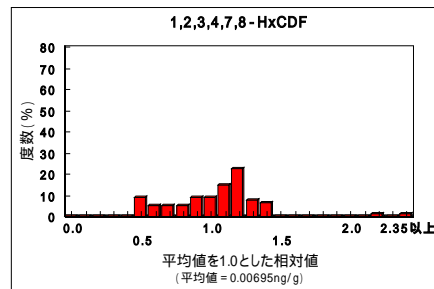
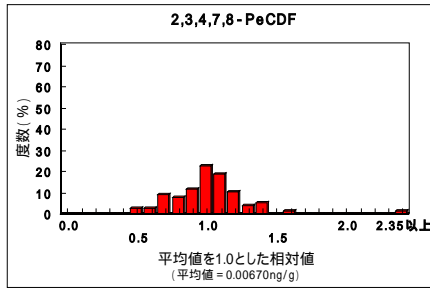
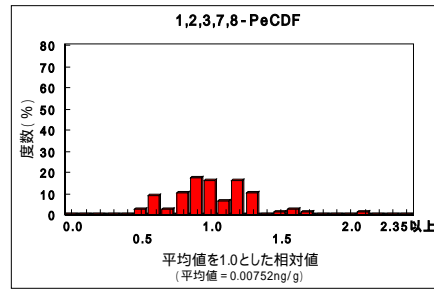
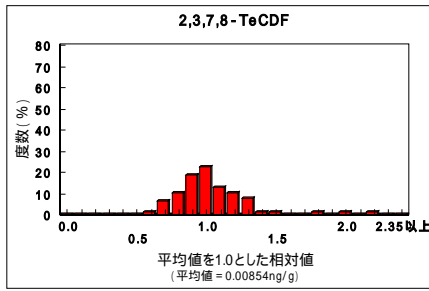


図 2 - 1 - 7 ( 2 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 D : P C D F 異性体

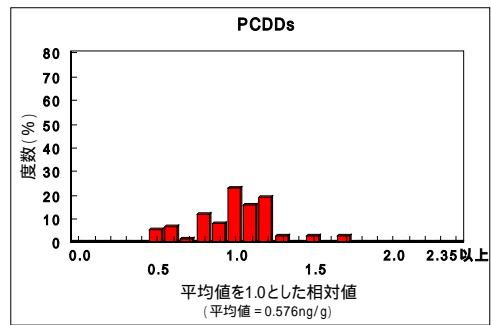
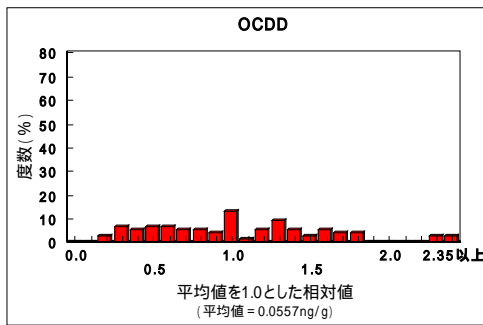
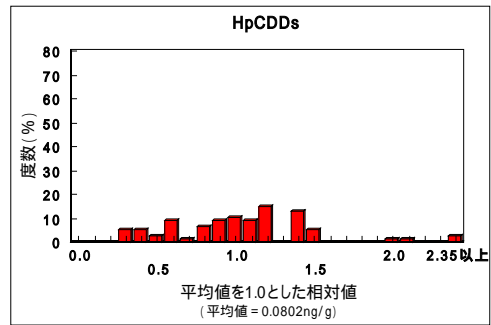
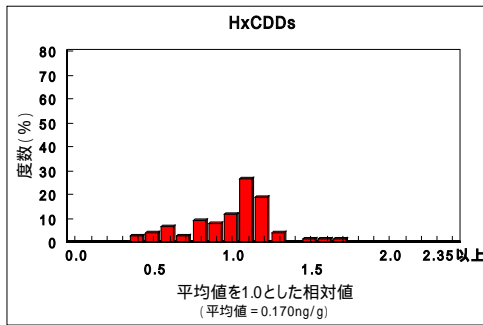
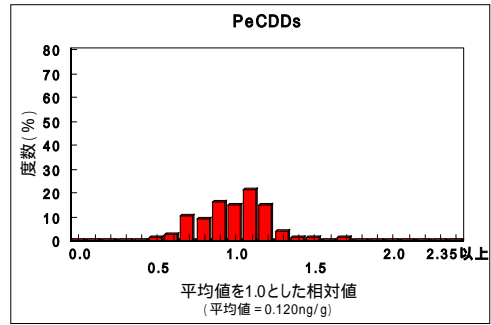
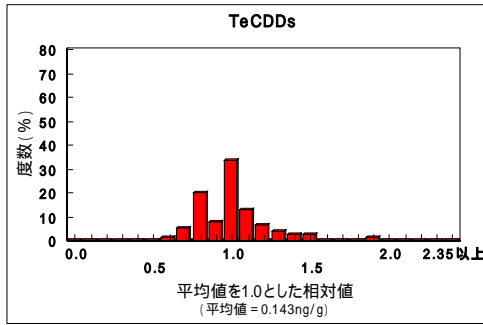


図 2 - 1 - 7 ( 3 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 D : P C D D 同族体

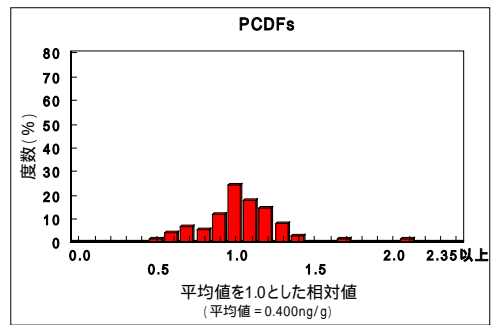
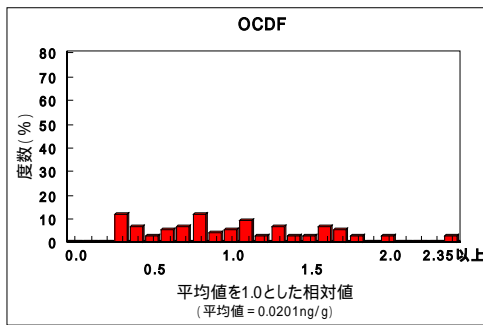
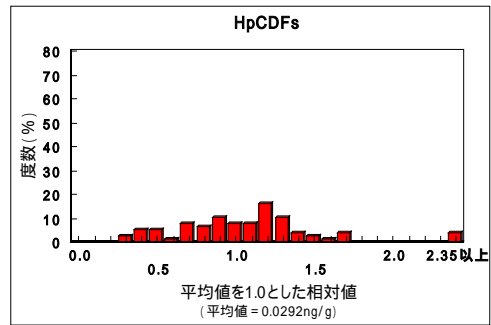
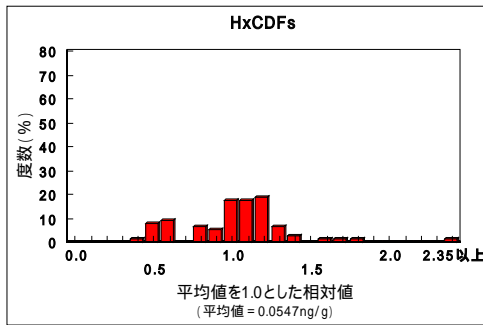
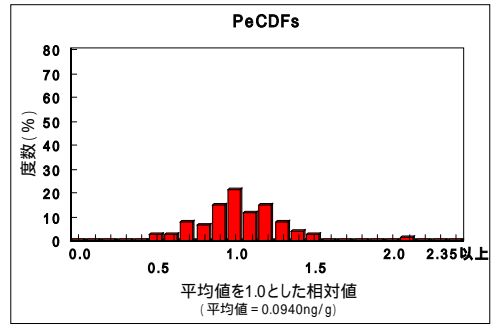
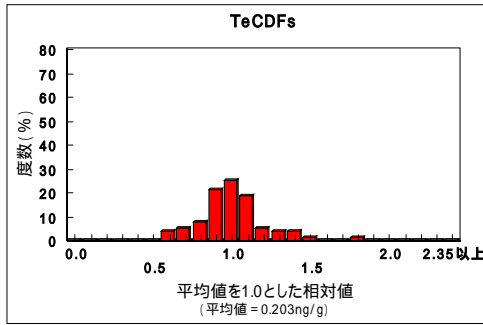


図 2 - 1 - 7 ( 4 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 D : P C D F 同族体

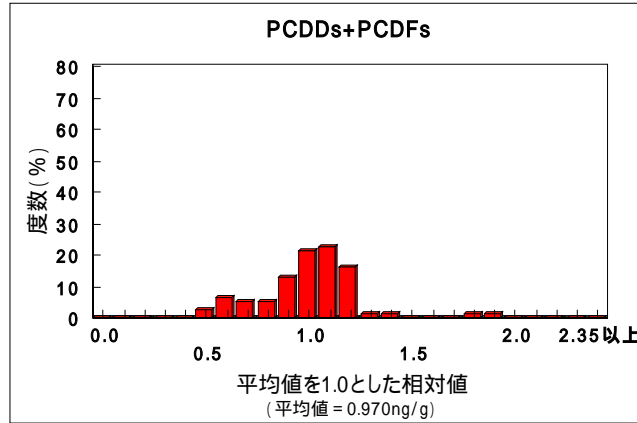


図 2 - 1 - 7 ( 5 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 D : ダイオキシン類同族体 ( P C D D + P C D F )

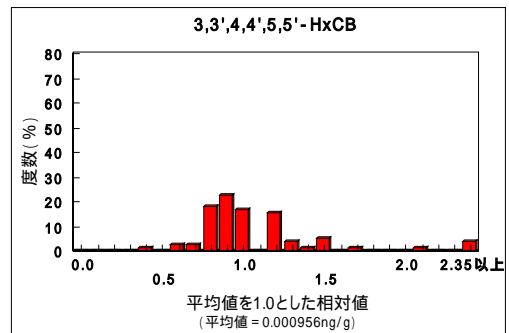
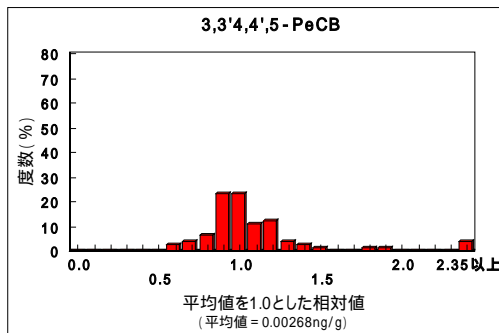
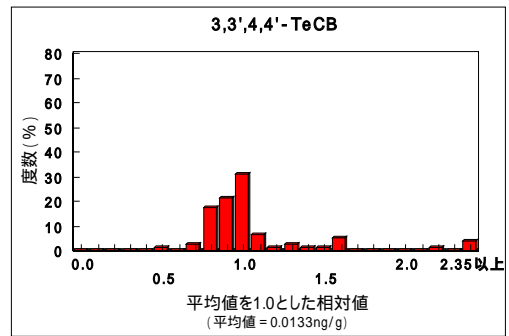
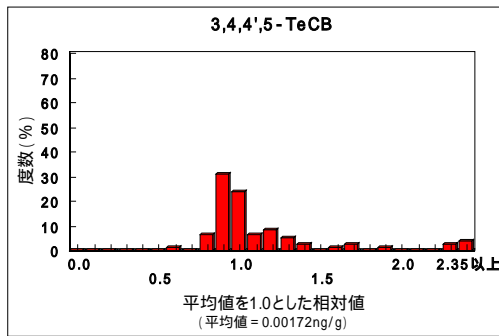


図 2 - 1 - 7 ( 6 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 D : ノンオルト C o P C B 異性体



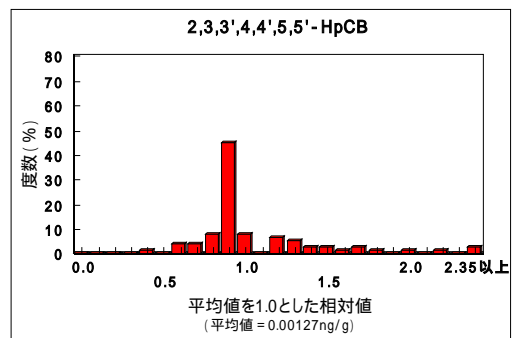
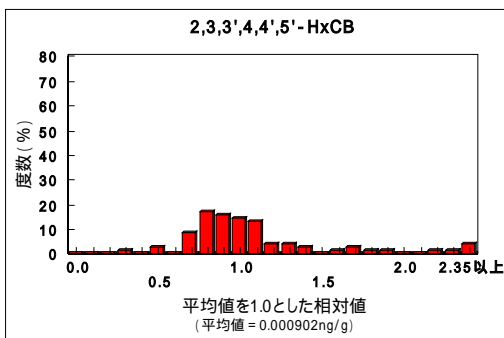
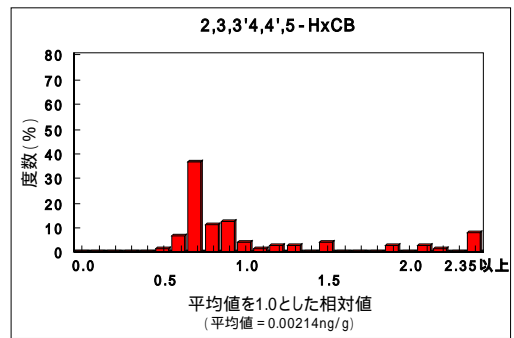
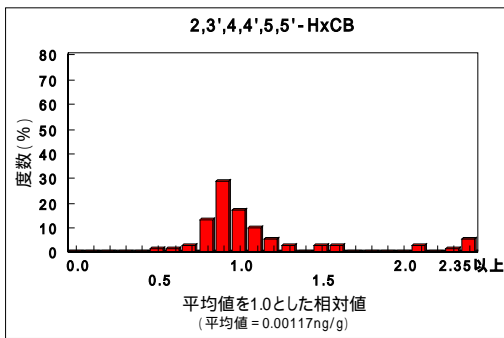
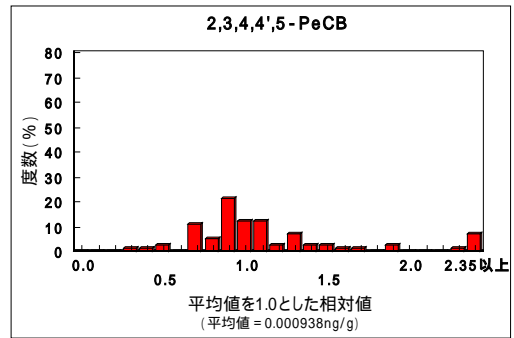
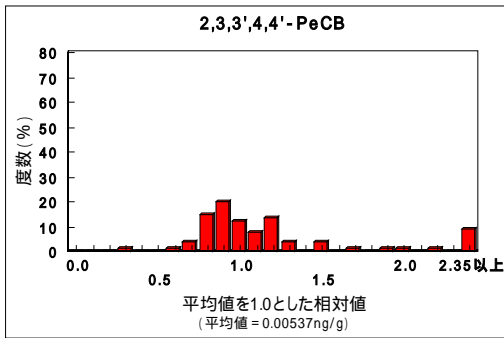
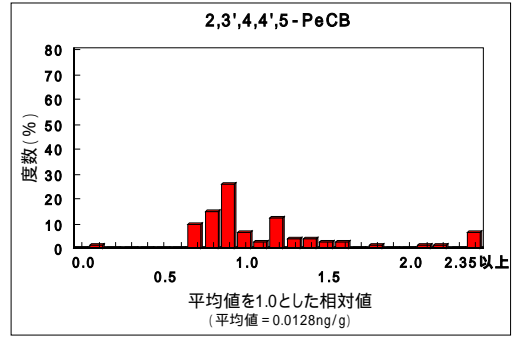
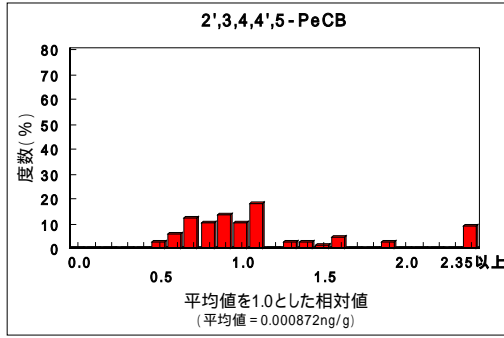


図 2 - 1 - 7 ( 7 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 D : モノオルト C o P C B 異性体

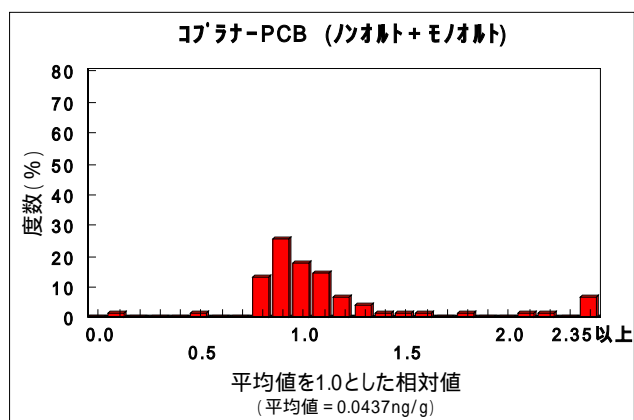
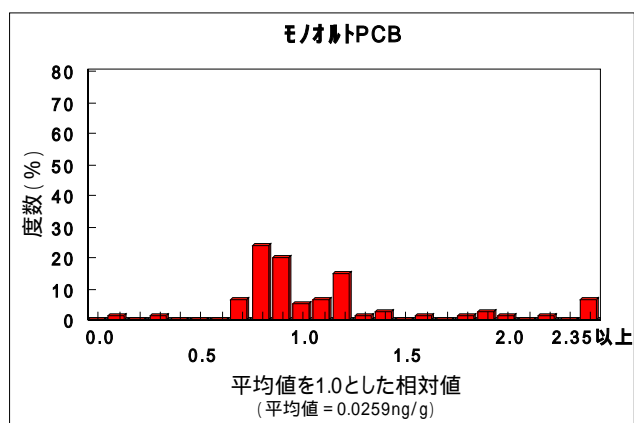
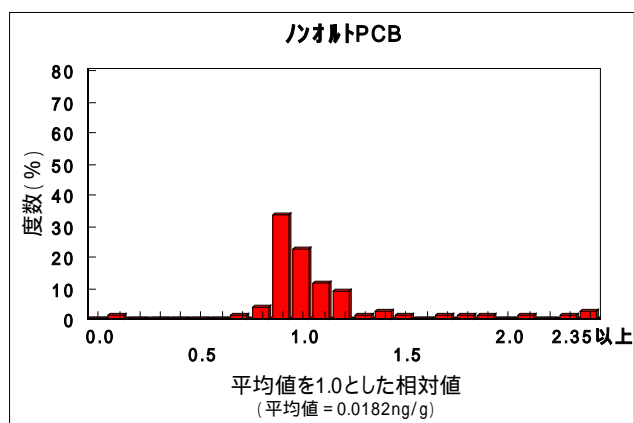


図 2 - 1 - 7 ( 8 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料 D : C o P C B

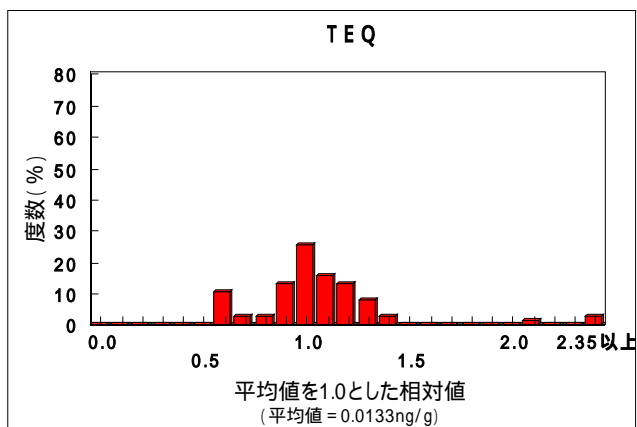
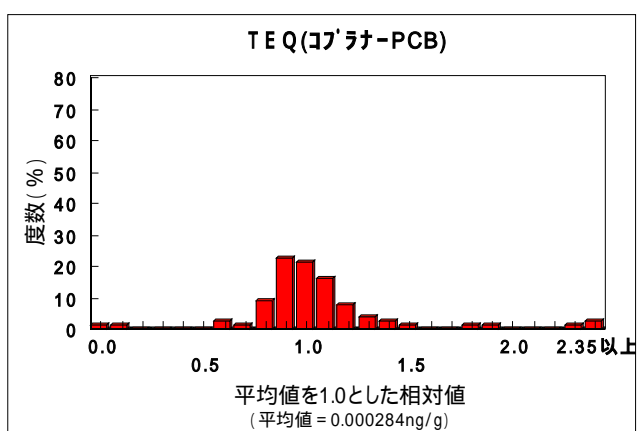
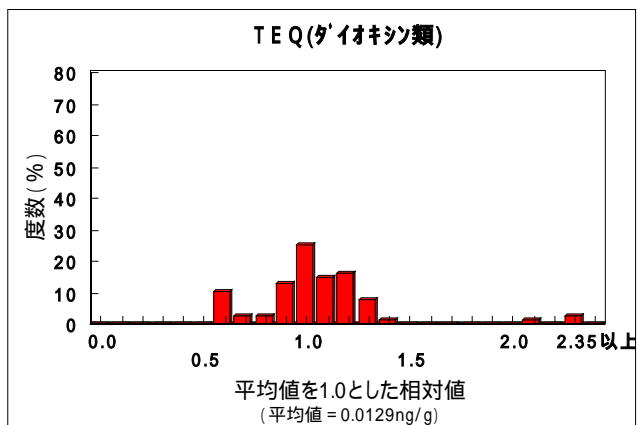


図 2 - 1 - 7 ( 9 ) ばいじん試料に関するヒストグラム  
試料D : T E Q

## 2. 分析項目毎の結果

### 2.1 土壌試料

#### (1) カドミウム

##### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

###### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

回答数は全体で370機関。分析結果について測定を3回行っていなかった機関が1機関、検出下限以下として棄却された機関が29機関、Grubbsの方法により統計的に外れ値として棄却された機関が56機関であり、合計して86機関、棄却率は23.2%であった。検出下限以下として棄却された機関のうちフレイム原子吸光法が21機関(72%)、ICP発光分光分析法が6機関(20.7%)、ICP質量分析法が2機関(6.9%)であり、電気加熱原子吸光法は棄却された機関はなかった。棄却後の平均値は0.183mg/kgであるが、測定の検出下限として報告された値がこの値以下であったにもかかわらず測定できなかった機関が原子吸光法で8機関、ICP発光分光分析法が2機関あった。統計的に外れ値として棄却された値は、方法によらずすべて高濃度側に外れていた。また、ばらつきが大きいため棄却の下限値は0に振り切れた。方法別には原子吸光法が11機関(19.6%)、電気加熱原子吸光法が2機関(3.6%)、ICP発光分光分析法が41機関(73.2%)、ICP質量分析法が2機関(3.6%)で圧倒的にICP発光分光分析法が多かった。

外れ値等を棄却後の機関数は284、平均値は全体で0.183mg/kgであり、室間精度は全体で34.4%である。全体のヒストグラムは非常にブロードな分布を示しており、金属類の中ではもっともばらつきが大きかった。

###### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

検出限界以下として棄却された29機関のうちフレイム原子吸光法が21機関で一番多かったが、外れ値等のアンケート結果(以下、アンケートという)によるとその原因は装置の感度不足によるもの12機関、試料処理に問題があったとする機関が3機関、不明・回答なしが6機関であった。ICP発光分光分析法、ICP質量分析法については共存物質の影響としているのが1機関ずつで残りは回答なしであった。フレイム原子吸光法の1機関が検出下限<0.0006 mg/kg、ICP発光分光分析法の1機関が検出下限<0.000484 mg/kgとなっていたが溶媒抽出等を行わない直接測定としての値であるので記載ミスが疑われる。フレイム原子吸光法について検出下限以下の21機関のうち溶媒抽出を行った機関は6機関(29%)しかなく、棄却されなかった機関のうち溶媒抽出を行った機関の割合が87%であるのと比較すると著しく低い。これはICP発光分光分析法も同様で、溶媒抽出を行った機関はわずかに1機関のみであった(ICP発光分光分析法で棄却されなかった機関のうち溶媒抽出を行った機関は79%)。また、使用した試料量についても原子吸光法で検出下限以下となった機関は平均値が3.1gであるのに対して、棄却されなかった機関は4.1gとより多量の試料を使用している傾向があった。したがって、検出下限以下とした機関は、溶媒抽出や試料量を増やすなどの検討を行わずそのまま分析している傾向があった。ただし、感度が不足するため試料量を増やそうとしても今回の試料は全体で50gしかなく、土壌試料分析に不慣れなためか、再度試料量を増やして3回分析を行うことはできなかったとする回答があった。

Grubbsの方法により統計的に外れ値として棄却されたのは56機関で、このうち分析結果

の記載間違いとした機関が全部で4機関、標準液の濃度の間違いとした機関が4機関あった。フレーム原子吸光法では感度不足と塩類の干渉を棄却原因としてあげたのが2機関ずつあった。ICP発光分光分析法では分光干渉を挙げたのが13機関ともっとも多く、機器のドリフト1機関、汚染2機関であった。したがって、主な棄却原因としては原子吸光法及びICP発光分光分析法の感度が十分でないことと、マトリックスによる干渉が大きかったことであると考えられる。

なお、外れ値の原因が不明であった2機関の現地調査でも、溶媒抽出を行っておらず、フレーム原子吸光法又はICP発光分光分析法で測定していたが、感度が十分でないこととマトリックスによる干渉の大きかったことが外れ値の原因となっていた。

図2-2-1-1に外れ値の方法別の分布を示したが、特にICP発光分光分析法のばらつきが大きかった。ICP発光分光分析法については測定波長の選択がもっとも問題であり、棄却されたグループ（高濃度に含まれる鉄などの干渉がある226.502nmで測定した機関が42%もあり、より干渉の少ない214.438 nmが50%、さらに干渉の少ない228.802nmが7.9%）と棄却されなかったグループ（干渉の大きい226.502nmが20%と少なく、より干渉の少ない214.438 nmが18%、さらに干渉の少ない228.802nmが61%と一番多い）では、選択した測定波長の傾向に大きな違いがあり、慎重に測定波長を検討している場合に良い結果が得られた傾向があったのが大きな特徴である。

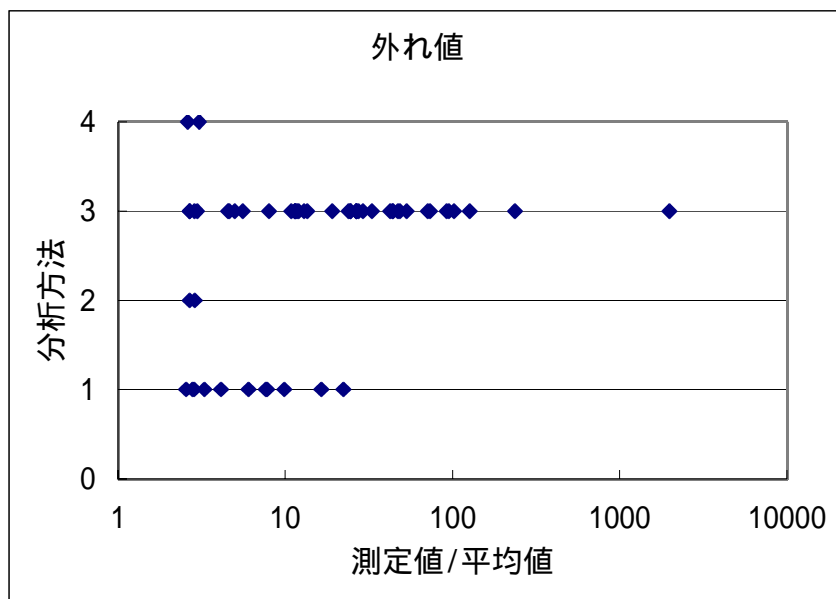


図2-2-1-1 外れ値の方法別の分布

1：フレーム原子吸光法、2：電気加熱原子吸光法、3：ICP発光分光分析法、4：ICP質量分析法

## (b) 要因別の解析・評価結果の概要

### 1) 分析者の経験度

昨年度の検体数及び経験年数とも、平均値、室間精度において、一部の水準間で差がみられたが（500検体以上で平均値がやや小さかった）、一定の傾向は認められなかった。

### 2) 分析に要した日数

分析に要した日数は2～10日が多かった（67%）。1日という回答の平均値が明らかに低

い値であり、室間精度も小さかった。

### 3) 室内測定精度

室内測定精度と平均値には一定の傾向は見られなかったが、室内測定精度が悪くなると室間精度も悪くなる傾向があった。

### 4) 分析方法別の傾向

分析方法別にはフレイム原子吸光法が96機関（34%）、電気加熱原子吸光法が96機関（34%）、ICP発光分光分析法が46機関（16%）、ICP質量分析法が45機関（16%）であり、フレイム原子吸光法と電気加熱原子吸光法が多かったが、各方法とも機関数にそれほど大きな偏りはなかった。平均値はフレイム原子吸光法がやや小さく、ICP発光分光分析法がやや大きかった。各方法別のヒストグラムをみると原子吸光法がやや低濃度側に偏っている。室間精度は各方法ともほとんど同じであり一定の傾向は見られなかったが（やや電気加熱原子吸光法が悪く、ICP質量分析法がよい）、各方法別のヒストグラム（外れ値を除いた）をみるとICP質量分析法が比較的きれいな分布を示し、電気加熱原子吸光法は幾分ブロードな分布を示しばらつきが大きいことを示している。

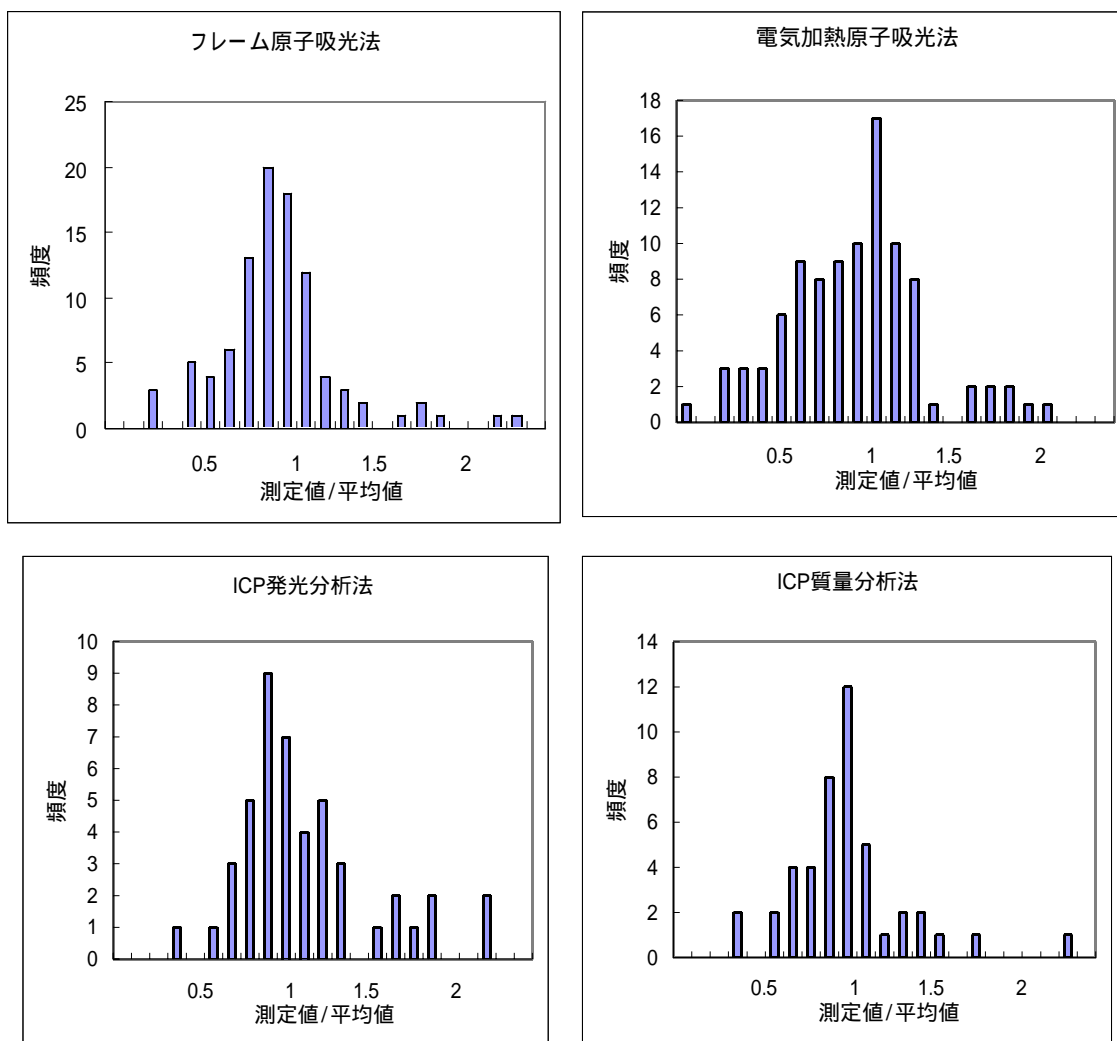


図 2 - 2 - 1 - 2 分析方法別のヒストグラム

#### 5) 試料溶液の調製方法

フレイム原子吸光法及びICP発光分光分析法ともに直接測定するには感度が不足するため溶媒抽出が圧倒的であった(フレイム原子吸光法では87%が溶媒抽出、ICP発光分光分析法では79%が溶媒抽出)。フレイム原子吸光法については試料g/定容量mlが0.05以上の室間精度が12.9%と良かった。ICP発光分光分析法については回答数が少ないため有意であるかどうか不明である。

#### 6) 電気加熱原子吸光法のモディファイアーの使用

使用したモディファイアーはPdが多く(74%)、平均値、室間精度ともPdを使用した場合がもっとも良かった。

#### 7) 空試験と試料の指示値の比

空試験/試料は0.1未満が67%でもっとも多かった。平均値、室間精度とも一定の傾向は見られなかった。

#### 8) 分析方法別の定量方法

フレイム原子吸光法はすべて絶対検量線法であった。電気加熱原子吸光法は標準添加法が51機関でもっとも多く(57%)、絶対検量線法が39機関(43%)であり、標準添加法の室間精度が明らかによかった。ICP発光分光分析法は絶対検量線法がもっとも多く(64%)、内標準法が32%であり、平均値、室間精度とも一定の傾向は見られなかった。ICP質量分析法は内標準法がもっとも多く(81%)、平均値、室間精度とももっともよかった。絶対検量線法の平均値は非常に悪かったが、これはICP質量分析法の装置による信号強度の時間変化がかなりあったためではないかと考えられる。

#### (c) 過去の結果との比較

カドミウムを対象とした調査は、平成7年度に工場跡地土壌を対象に行った。濃度は2.81 mg/kgで今回の試料の十数倍あり、かなり高濃度であったため室間精度は10.9%と今回の試料と比較してかなり良かった。分析方法には顕著な違いがあり、フレイム原子吸光法が圧倒的に多く、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法は少なかった。特にICP質量分析法はわずかに1機関であった。室間精度は溶媒抽出を行ったフレイム原子吸光法が他の方法より顕著によかった。今回の試料については、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法の機関数に大きな差がなく、また室間精度についてもほとんど差がなかったのが特徴である。今回の試料は低濃度であったため、どの方法で行っても測定は容易でなかったと考えられる。

#### (d) 総括評価・今後の課題

試料の分解に苦労したという回答が非常に多かった。指定された塩酸・硝酸分解では試料は完全に分解しないため残渣が多量に残り苦労している例が多かった。すなわち、多量の酸を加えたときに反応して吹きこぼれたり、有機物が多く不溶解残渣や析出物ができたり、溶液の粘性が大きくなったりして突沸しやすくなったりした。特に感度の不足を補うため試料を多量に用いるとますますこの点の問題が大きくなった。また、有機物の分解に多量の硝酸、塩酸を繰り返し加えて加熱したり、さらに過塩素酸や過酸化水素を加えて長

時間加熱処理をしなければならず、操作が複雑で長時間になることによる試料の揮散、損失や回収率の低下を心配する声が多かった。また、過塩素酸分解でどこまで分解を継続すべきか（完全に透明になるまでか）不確かであったとする回答も多かった。

土壌分析に不慣れであるという回答が多かった。今回の試料の平均値0.183mg/kgという値は土壌のカドミウム濃度としては特段低値ではないが、フレイム原子吸光法とICP発光分光分析法にとっては直接測定には感度が不足しており、また、土壌には鉄やアルミニウムなどが高濃度で含有されるためマトリックスによる干渉が非常に大きな問題であった。棄却されたグループに溶媒抽出をしなかった機関が多く、また、処理した試料も少ない傾向があった。特にICP発光分光分析法では、棄却された機関の中に鉄などによる分光干渉を十分に検討しなかった（測定波長を変更しなかった）機関が多かったのが特徴である。

なお、試料量について、不満がみられた。濃度が低いため試料量を増やそうとしても全体で50gと限られており、また3回測定して報告しなければならないため、測定がうまくいかなかった場合に試料量を変化させて再測定して検討したくても行うことはできなかったとする回答があった。この点については、配布時の試料の量に応じた1回の測定に使用する試料量（計りとり量）を決めること、また土壌試料の分析経験を積むことが必要であると思われる。



## ( 2 ) 鉛

### ( a ) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

#### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

回答数は全体で422機関。分析結果について測定を3回行っていなかった機関が1機関であった。今回の試料は鉛の濃度が高かったため検出下限以下として棄却された機関はなかった。

Grubbsの方法により統計的に外れ値として棄却されたのは16機関であり、棄却されたのは合計して17機関で、棄却率は4.0%であった。統計的に外れ値として棄却された値は低濃度側に7機関、高濃度側9機関であった。方法別にはフレーム原子吸光法が3機関、電気加熱原子吸光法が5機関、ICP発光分光分析法が8機関、ICP質量分析法は棄却された機関はなかった。それぞれの方法の回答のうち棄却された割合がもっとも多かったのは電気加熱原子吸光法で次にICP発光分光分析法が多かった。

外れ値等を棄却後の機関数は405、平均値は全体で116mg/kgであり、室間精度は全体で4.4%である。ヒストグラムはややブロードであるが比較的良好な正規分布を示している。

#### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

棄却原因に関しては、アンケートでは計算間違いによとした機関が全部で3機関、標準液濃度の間違いが2機関、試料処理が4機関であった。フレーム原子吸光法では計算間違いが多く、ICP発光分光分析法では分光干渉と試料前処理法が多かった。今回の試料については鉛濃度が高かったため、主な棄却原因は測定法の問題というよりは、試料分解法・汚染などの試料前処理の方が大きいと考えられる。

### ( b ) 要因別の解析・評価結果の概要

#### 1) 分析者の経験度

昨年度の検体数及び経験年数とも、平均値、室間精度において、一部の水準間で小さな差がみられたが一定の傾向は認められなかった。

#### 2) 分析に要した日数

分析に要した日数は2～10日が多かった(71%)。1日という回答の室間精度が非常に良かったが回答数が多くないので明確ではない。

#### 3) 室内測定精度

ほとんどが室内測定精度5%未満であり(87%)、平均値は室内測定精度が悪くなると低くなり室間精度も悪くなる傾向があった。

#### 4) 分析方法別の傾向

分析方法別にはフレーム原子吸光法が239機関(59%)、電気加熱原子吸光法が24機関(5.9%)、ICP発光分光分析法が106機関(26%)、ICP質量分析法が35機関(8.6%)であり、フレーム原子吸光法がもっとも多く、ついでICP発光分光分析法が多かった。平均値は電気加熱原子吸光法がやや大きく、ICP発光分光分析法がやや小さかった。室間精度は電気加熱原子吸光法が大きくICP発光分光分析法、フレーム原子吸光法、ICP質量分析法の順であった。分析方法別のヒストグラムをみると電気加熱原子吸光法が明らかにばらつきが大きく、

フレイム原子吸光法とICP質量分析法がばらつきが小さかった。

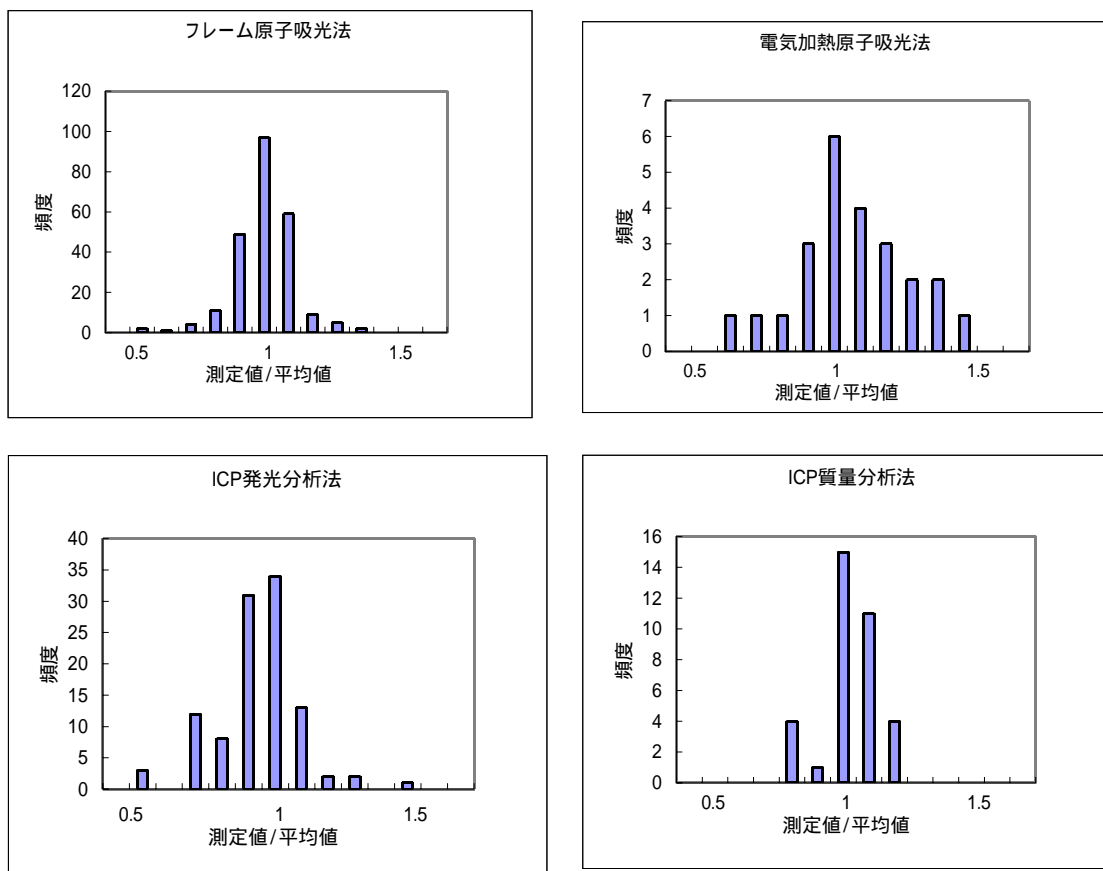


図 2 - 2 - 1 - 3 分析方法別のヒストグラム

#### 5) 試料溶液の調製方法

フレイム原子吸光法及びICP発光分光分析法ともに溶媒抽出がもっとも多かった（フレイム原子吸光法のうちの50%、ICP発光分光分析法の55%が溶媒抽出を行った）。フレイム原子吸光法については試料g/定容量mlが大きくなるほど室間精度が良くなる傾向があった。ICP発光分光分析法については試料g/定容量mlが0.05以上で室間精度が良くなかった。

#### 6) 電気加熱原子吸光法のモディファイアーの使用

モディファイアーについては使用しない、Pdを使用、Pd以外を使用、とする回答がほぼ同数で、Pdを使用した場合が平均値がやや大きく、室間精度は悪かった。

#### 7) 空試験と試料の指示値の比

空試験/試料は0.1未満が88%でもっとも多かった。0.1以上0.3未満の区間で平均値が一番大きく、室間精度はもっとも悪かった。

#### 8) 分析方法別の定量方法

フレイム原子吸光法はほとんどが絶対検量線法であり（99%）、標準添加法が2機関だけあった。電気加熱原子吸光法は標準添加法が15機関でもっとも多く、絶対検量線法が5機関

であり、標準添加法の平均値は有意に大きかったが室間精度が小さかった。ICP発光分光分析法は絶対検量線法がもっとも多く（65%）、内標準法が28%であり、平均値は一定の傾向は見られなかったが、内標準法の室間精度が良かった。ICP質量分析法は内標準法がもっとも多く（88%）、平均値は一定の傾向は見られなかったが、室間精度はよかった。

### （c）高度解析結果の概要

高度解析は、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。

解析は、次の3つの観点から進める。

- ・極端な分析結果（外れ値）の発生要因（前年度も実施）

分析結果をZスコアによるクラスタ化し、目的変数を「Zスコアによるカテゴリー」として、樹形モデル（分類樹）による解析を行う。

- ・システムティックな分析誤差の発生要因（前年度も実施）

Zスコアが-2～+2の優良な分析結果による解析結果から、より精度の高くなる要因を抽出するために、樹形モデル（回帰樹）による解析を行う。この場合の目的変数については、「分析結果 - 中央値」とする。

- ・ばらつきの発生原因

分析誤差のばらつきを大きくする要因を抽出するために、拡張アソシエーションによる解析を行う。この場合の目的変数については、「分析結果 - 中央値」とする。

なお、解析対象は、ICP発光分光分析法としている。

#### 1) 極端な分析結果（外れ値等）の原因解析

P値が0.4029とかなり大きくなっているため、Zスコアによるクラスタ化は全体として有意な分類であるとはいえない結果となった。

#### 2) システムティックな誤差要因解析

解析結果としては、「バックラウト補正を行わなかったものは、分析結果が小さくなる傾向」、「バックラウト補正を行ったもので試料量/定容量が0.00962以下の場合、分析結果が大きくなる傾向」、「バックラウト補正を行ったもので試料量/定容量が0.0495以上のうち定量方法に絶対検量線法を用いた場合、分析結果が小さく、標準添加、内標準法を用いた場合、分析結果は大きくなる傾向」であった。

今回の鉛のICP発光分光分析による値のばらつきの主要な原因は測定法の問題というよりは、分解方法・汚染などの試料前処理の方が大きいと考えられる。この部分のすべてが定量的なパラメータとして表せておらず限られた変数となり、上記のように分析化学的に説明の難しい結果になったと考えられる。

#### 3) ばらつきの発生原因解析

「溶媒抽出の実施を実施しない」及び「空試験と試料の指示値の比が0.05481以上」は、ばらつきを大きくする主要因として抽出された。

限られた変数による解析であり、今回の鉛は比較的高濃度であったが、低濃度試料と同様に「共存するマトリックスを除去するために溶媒抽出の実施」及び「雰囲気による汚染の低減」はばらつきを抑えることになっていたと考えられた。

( d ) 過去の結果との比較

鉛を対象とした調査では、平成7年度に工場跡地土壌を対象に行った。濃度は69 mg/kgと約半分であるが、今回と同様に比較的高濃度であったため測定の難易度は同程度であり、分析精度は今回の試料とほとんど変わらなかった。誤差要因としては分解法及び溶媒抽出などの土壌試料の前処理法が大きかったと考えられる。分析方法には顕著な違いがあり、フレーム原子吸光法が圧倒的に多く、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法が少なかった。特にICP質量分析法についてはわずかに1機関であった。今回の試料ではICP質量分析法は35機関あった。鉛の分析は感度的にICP質量分析法が非常に有利であり、最近のICP質量分析法の普及による分析精度の向上が大いに期待される。

( e ) 総括評価・今後の課題

試料の分解処理についてはカドミウムと同じため、酸による有機物等の処理などカドミウムの場合と問題になる点も同じであった。しかしながら、濃度の低かったカドミウムの場合と異なり、鉛の濃度が100mg/kgを超えてかなり高かったので測定は容易で検出下限以下となる機関はなかった。したがって、感度を上げるという意味では溶媒抽出は必要ないとする機関も複数あったが、共存するマトリックスを除去するために溶媒抽出を行ったとする機関も多かった。

なお、解析結果では、今回の鉛は比較的高濃度であったが、ICP発光分光分析法において低濃度試料と同様に「共存するマトリックスを除去するために溶媒抽出の実施」及び「雰囲気による汚染の低減」がばらつきを小さくするために必要と考えられた。

### ( 3 ) 水銀

#### ( a ) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

##### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

水銀を対象とする共通試料 1 の分析に参加した機関は 4 5 1 機関あるが、この内水銀の分析結果を回答した機関は 3 3 4 機関で、鉛、カドミウム、水銀の中では 3 番目である。棄却された機関の総数は、2 7 機関で、公的機関 7 機関、民間機関 2 0 機関となっている。これらの内訳は、公的機関 7 機関は全て Grubbs の方法によって棄却された機関であり、Grubbs の下限値以下の機関はなく、全て上限値を超えて棄却されている。民間機関で棄却された機関は、併行測定回数 3 回以下 4 機関、ND 等で棄却された機関 1 機関、Grubbs の方法によって棄却された機関 1 5 機関である。Grubbs の方法による棄却では、下限値以下の機関は 2 機関で、上限値を超える機関は 1 3 機関である。

##### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

棄却された機関の内、ND 等で棄却された 1 機関は、感度不足により分析結果が低値になったことによるものである。

Grubbs の方法により棄却された機関の内、下限値で棄却された機関 2 機関は、試料の測定感度が低く、土壌試料の分解が適正でない又は分析装置の調整不足によると考えられる。

Grubbs の方法の上限値を超えた 2 0 機関の内、土壌試料濃度への換算間違い等の計算間違いが多く、アンケートで明確としている 7 機関、アンケートでは異なった原因又は不明としているが計算間違いと想定される 8 機関もある ( 表 2 - 2 - 1 - 1 参照 )。他の原因としては、「汚染」があり、「分析装置の調整不足」、「分解の不十分」等も上げられている。

なお、外れ値の原因が不明であった 1 機関の現地調査では、硝酸による分解時間が短いため、「分解の不十分」が外れ値となった原因と考えられた。

#### ( b ) 要因別の解析・評価結果の概要

分析結果のヒストグラムは、平均値を最大度数とするほぼ正規分布の度数分布であり、今年度測定の鉛に次いで良好な結果が得られている。

昨年度の検体数及び経験年数に関する解析では、検体数又は経験年数の違いによる有意差は認められない。

室内測定精度に関する解析では、室内測定精度が大きくなると室間精度も大きくなる傾向が認められる。土壌の分解が不十分になる又は分析過程での汚染による測定値のばらつきが原因と推測される。

このことは空試験と試料の指示値の比に関する解析で指示値の比が 0.1 以上 0.3 未満で測定された結果が多いことから、多くの機関が高いブランク値で測定していると推測される。

分析方法による解析、還元気化原子吸光装置の方式による解析からは、有意差は認められない。

表 2 - 2 - 1 - 1 外れ値の原因 (Grubbsの方法の上限値を超えたもの)

外れ値の原因		回答数のないものは1回答
A.原因が明確(アンケート及び分析条件等から明確)		
計算間違い	単純な計算間違い(桁の間違い)	2回答
	土壤試料濃度への換算間違い	3回答
	定容量の間違い	
	単位間違い	
	データの取り違い	
	空試験値が大きいことから汚染	
-----		
B.原因がほぼ明確(分析条件等からほぼ明確、括弧内はアンケートによる原因)		5回答
計算間違い	土壤試料濃度への換算間違い(測定時の発泡)	
"	"(分析機器の調整不足)	
"	"(空試験値の変動)	
"	"(試料量が少ないためにばらつく)	
"	"(汚染)	
-----		
C.原因を推定(分析条件等から推定、アンケートは不明又は回答なし)		7回答
	検量線の感度不足(分析装置の調整不足)	
	検量線の感度不足、計算間違い	
	空試験値が大きい(汚染)	
	計算間違い(土壤試料濃度への換算間違い)	3回答
	分析感度が足りない(分解の不十分)	

(c) 過去の結果との比較

水銀を対象とした最近の調査では、平成4年度に工場跡地土壌、平成12年度に模擬水質試料を対象に調査を行っている。いずれも設定濃度が今年度調査より高いため、測定精度は若干良いが、解析結果はほとんど変わらない。室内測定精度が大きくなると室間精度も悪くなる傾向が今年度と同様に認められる。棄却された原因も計算間違いと汚染によるものが主であり、平成4年度の工場跡地土壌の100分の1低い今年度の濃度レベルでも測定精度は若干悪くなる程度でほとんど同様の解析結果が得られている。水銀分析法がほぼ確立した分析法となっていることが伺われる。

(d) 総括評価・今後の課題

本年度調査では、非常に低濃度の土壤試料でも過去の調査結果とほとんど同様の結果が得られ、水銀分析法が確立した分析法となっていることが伺われる。

外れ値等の棄却原因の主な理由は、計算間違いと汚染によると推測される。汚染では、ブランク値が大きくなることにより測定値のばらつきを大きくしていると推測される。

本年度も過去の調査と同様に、特に大きな問題は見いだされず、土壤試料の水銀分析は確立されたものと考えられるが、計算間違いや汚染による影響が大きく、室間精度の向上を一層図る必要がある。

## 2.2 模擬水質試料

### (1) フタル酸ジ-n-ブチル

#### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

##### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

参加機関総数 90 機関のうち、9 機関のデータが棄却された。棄却理由は何れも Grubbs の方法により統計的外れ値と判定されたものであり、5 機関の値が上限値を超えるもの、4 機関の値が下限値を下回るものであった。棄却上限値は 7.30 µg/l、下限値は 2.91 µg/l であった。

##### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

統計的外れ値と判定された 9 機関のデータについて個別に棄却理由の検討を行った結果を表 2-2-2-1 に示す。

なお、このような検討を行うためには測定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。

表 2-2-2-1 棄却されたデータの個別理由 設定値 5.5 µg/l

機関	分析値 (µg/L)	考えられる棄却要因
A	546	設定値の100倍であることから、前処理における濃縮比(95倍)の補正または検量線溶液の桁間違いなどが考えられる。
B	2.57	添付資料だけでは判断できないが、希釈等の計算間違いまたは前処理操作における抽出効率が悪かった可能性がある。
C	10.0	添付資料に問題はなく、試料溶液の希釈や濃縮倍率、検量線溶液の作成時の希釈などでのケアレスミスによる可能性がある。(アンケートでは抽出時の汚染と推定している)
D	10.0	添付資料に問題はなく、試料溶液の希釈や濃縮倍率、検量線溶液の作成時の希釈などでのケアレスミスによる可能性がある。(アンケートでは、標準液濃度の間違いと推定している)
E	9.98	指定された抽出操作・濃縮倍率ではないが、添付資料からは特に問題はない。試料溶液や検量線溶液の作成時の希釈などでのケアレスミスによる可能性がある。(アンケートでは、試料溶液と検量線溶液に添加した内標準濃度が異なっていたことが原因であるとしている)
F	1.31	添付資料の検量線には特に問題はない。空試験の値が非常に高いことが影響している可能性がある。
G	114	添付資料がないため詳細は不明である。
H	2.48	添付資料がないため詳細は不明である。
I	0.902	クロマトグラムのベースが変動しており、分析条件に問題がある可能性がある。空試験の値も高めである。

#### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回のフタル酸ジ-n-ブチルに関する調査は、13年度の調査結果を受けて追跡調査として

企画されたものであり、分析方法については推奨方法を遵守することを参加機関に要請して行っている。外れ値を示した9機関を除いた81機関についてその分析方法は以下の通りであった。

本報告では、追跡調査としての比較を行う観点から上記の1のカテゴリーに属する66機関についてのみを調査対象とし、測定結果に影響を与える要因を以下のように抽出し、それぞれが結果に及ぼす可能性について考察を行った。

表 2 - 2 - 2 - 2 測定に使用された前処理方法

1	溶媒抽出-GC/MS (推奨方法)	66機関
2	溶媒抽出-GC/MS (その他)	14機関
3	SPME	1機関

#### 1) 昨年度の検体数に関する解析

各機関がフタル酸ジ-n-ブチルについて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、精度共に差は見られなかった。

#### 2) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を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10年以上の区分では経験年数2年未満及び2年以上5年未満の区分に較べてばらつきが小さくなる傾向が見られた。平均値には有意の差は見られなかった。経験によるノウハウの蓄積が精度の良い測定に重要であることを示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が大きい物質であることから、このような傾向がより明確に現れている可能性がある。

#### 3) 分析に要した日数に関する解析

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11日以上の区分では平均値が設定値の76%程度と有意に低い値を示し、ばらつきも有意に大きかった。このことから、精度のよい測定を行うためには測定日数は可能な限り短期間とすべきであろう。

#### 4) 室内測定精度に関する解析

各機関の分析値の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、精度共に差は見られなかった。

#### 5) 室内測定回数に関する解析

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、精度共に差は認められなかった。

#### 6) クリーンアップの方法に関する解析

回答のあった58機関全てでクリーンアップ操作を省略していた。



#### 7)GC/MSへの注入量に関する解析

注入量を1  $\mu$ L以下、1  $\mu$ Lを越えて2  $\mu$ L以下、2  $\mu$ Lを越えるの3階級に区分して解析した。52機関が1  $\mu$ L以下、14機関が1~2  $\mu$ Lとしていたが、その他の区分と特に大きな差は見られなかった。

#### 8)試料の指示値に対する空試験の指示値の割合に関する解析

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。今回の調査では66機関中64機関が0.05未満の区分となり、比較は行えなかった。

#### 9)分析方法別の定量方法に関する解析

回答のあった64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。内標準での精度が絶対検量線での精度よりも有意に高くなった。

#### 10)標準原液に関する解析

標準原液について、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、精度共統計的な有意差はなかったが、自家調製を用いた場合、幾らかばらつきが大きいようにも見える。各機関が調製する際の秤量値にばらつきがあり、これが市販品のばらつきよりも大きいためと考えられる。

#### 11)サロゲート物質の仕様に関する解析

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

#### 12)測定質量数に関する解析

測定質量数は1機関を除き149であった。

#### 13)装置の型式に関する解析

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。測定値は幾らかばらついて見えるが、両側危険率5%で有意差はなかった。

#### 14)イオン検出法に関する解析

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。平均値、精度共に有意差はないが、MCの平均値が幾らか高い値のようにも見える。

#### (c)過去の結果との比較

平成13年度に行われたフタル酸ジ-n-ブチルに関する調査結果と、14年度の追跡調査の結果を比較して、特徴的と思われる部分は以下の通りである。

経験年数に関する解析：測定者の経験年数が10年以上の区分では経験年数2年未満及び2年以上5年未満の区分に較べてばらつきが小さくなる傾向が見られた。平均値には有意の差が見られず、ばらつきに影響する傾向は13年度の調査結果と一致している。これは13年度の調査結果報告にも示したように経験によるノウハウの蓄積が精度の良い測定に重要で

あることを意味していると考えられる。

分析に要した日数に関する解析：11日以上区分では平均値が設定値の76%程度と有意に低い値を示し、ばらつきも有意に大きかった。13年度調査では11以上の区分の平均値が幾らか高い値となっていた。誤差の現れ方は逆であるが、いずれも試料を長期間放置することで真値からのずれが生じることを示しており、精度のよい測定を行うためには測定日数は可能な限り短期間とすべきであろう。

室内測定精度及び室内測定回数に関する解析：13年度では室内精度や室内回数が上昇すると室間精度が上昇する傾向を示したが、14年度調査ではこのような傾向は得られていない。個々のCV%値を比較すると14年度調査ではいずれの区分においても精度が上昇しており、このことから14年度では有意差が現れなかったものと思われる。測定方法を統一することで室間のデータの精度を上昇させることができると言えよう。

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合に関する解析：13年度調査では機関毎の変動が大きく、4階層のいずれにも複数の機関のデータが区分されたが、14年度では最も小さい階層に64機関のデータが属し、2機関のみが最大階層に属していた。このように分布位置が大きく変化した理由としては、13年度調査では抽出方法や液量、濃縮比率がバラバラであるのに対して、14年度調査では推奨法のみ使用としたために不確定要因が大きく減少したためであると考えられる。

分析方法別の定量方法に関する解析：絶対検量線による平均値が内標準での平均値よりも幾らか低いように見える点や、標準原液を自家調製した場合に幾らかばらつきが大きく見える点はいずれも13年度、14年度の2回の調査に共通しており、フタル酸ジ-n-ブチルの分析における特徴的な点とすることができよう。

その他：13年度の調査において、試料の濃縮方法と比率について検討を行ったが、14年度調査ではこれらの前処理操作をすべて推奨法に統一している。13年度の調査結果から、試料中のフタル酸ジ-n-ブチル濃度が本調査での濃度レベル（検出下限の10倍程度）の場合には試料の抽出濃縮比が低倍率の場合に測定結果に影響が現れてくること、窒素ガスによる揮発濃縮による誤差は非常に小さいことを報告した。14年度調査の結果が良好なことから推奨法に示された操作による抽出濃縮及び揮発濃縮は誤差要因にはなりにくいことが明らかと言える。

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、13年度に行ったフタル酸ジ-n-ブチルの結果と比較したものを表2-2-2-3に示す。

表2-2-2-3 過去のフタル酸ジアルキルの調査結果との比較

	機関数	平均値	SD	CV%	%設定値
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
フタル酸ジ-n-ブチル (平成14年度)	66	5.10	0.676	13.2	92.7

設定値からの回収率は僅かずつ上昇しているものの有意差ではない。一方、測定値のば

らつきの大きさは著しく減少した。13年度の調査結果報告において、ばらつきの減少は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察したが、14年度の調査結果に見られるばらつきの著しい減少は、むしろ測定方法や測定条件を推奨法に統一したことが大きく寄与しているのではないかと考えられる。指定された抽出操作は共栓付き試験管内でマグネチックスターラーによる攪拌であるが、13年度の調査ではこの方法以外に分液ロートによる振とう抽出などの報告があった。また、塩析剤として添加する塩化ナトリウムを省略している機関も複数存在していた。抽出操作では溶媒の体積比による濃縮比率が同じであっても、全体の液量、抽出容器、振とう方法、共存物質の有無など様々な条件が抽出効率の低下やコンタミネーションの発生などを引き起こし、結果的に誤差要因になると考えられる。このような誤差を発生させうる要因を推奨法で統一したことが14年度調査におけるばらつきの減少につながっているものと考えられる。

#### (d) 総括評価・今後の課題

以上のように、測定における前処理方法を推奨法に統一した14年度調査結果は、統一していない13年度の結果と較べてばらつきが非常に小さく良好な値となった。13年度及び14年度の結果から、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。

(2) ノニルフェノール

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 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、回答数113のうちGrubbsの方法で1回答が棄却された。Grubbsの方法による棄却上限値は0.0263 μg/l、棄却上限値は1.41 μg/lであり、棄却された回答は、上限値を超えたものであった。検出力不足(ND等)による棄却はなかった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

棄却された機関の分析値を表に示す。この機関は全アルキルフェノールを分析しているが、分析値の設定値に対する比を見るとノニルフェノールのみ高くなっている。このことから、棄却原因としてはノニルフェノールの検量線溶液の調製ミスの可能性が高いと考えられる。

また、棄却はされなかったものの、ノニルフェノールと4-t-オクチルフェノールの分析値を間違えて報告書に記入したと考えられる回答が4機関あった(後述)。これらを入れ替えて計算すると、外れ値棄却後の平均値は0.728 μg/l(設定値の97.0%)、CVは24.3%となった。

表2-2-2-4 棄却された機関の分析値と設定値との比

NP=ノニルフェノール、t-OP=4-t-オクチルフェノール、n-OP=4-n-オクチルフェノール

機関	分析値 (μg/l)			分析値の設定値に対する比		
	NP	t-OP	n-OP	NP	t-OP	n-OP
A	<u>1.60</u>	0.120	0.0900	<u>2.13</u>	0.667	0.642

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回のノニルフェノールに関する調査は、平成13年度の調査結果を受けての継続調査であり、分析方法については推奨方法を提示し、これに従って分析することを参加機関に要請している。外れ値を示した1機関を除いた112機関の分析方法は、次表のとおりであった。

表2-2-2-5 分析方法ごとの回答数(ノニルフェノール)

分析方法	回答数
1. 溶媒抽出-GC/MS (推奨方法)	63
2. 固相抽出-GC/MS (推奨方法)	39
3. その他 - 溶媒抽出-TMS誘導体化-GC/MS	5
4. 溶媒抽出-エチル誘導体化-GC/MS	1
5. 固相抽出-TMS誘導体化-GC/MS	1
6. 固相抽出-エチル誘導体化-GC/MS	2
7. 固相抽出-LC/MS	1

以後の解析では、推奨方法(溶媒抽出-GC/MS又は固相抽出-GC/MS)通りに分析している結果を対象にしている(分析方法に関する解析を除く)。

1) 昨年度の検体数に関する解析

各機関が前年度に行ったノニルフェノールの検体数について、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。多くの機関で50未満(78回答)であった。一部の水準間でばらつきに有意差があったが、検体数が増えるほど結果が改善されるような傾向は見られなかった。

#### 2) 経験年数に関する解析

分析担当者の経験年数を、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見られなかった。

#### 3) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数について、1日、2～5日、6～10日、11日以上4水準に区分して比較した。多くの機関で2～5日と回答している(67回答)。一部の水準間でばらつきに有意差があった。また、有意差はなかったが、日数が長くなるにつれて平均値が低下する傾向が見られた。

#### 4) 室内測定精度に関する解析

測定を複数回繰り返して行った機関の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が悪化すると、平均値が低下する傾向があった。13年度の調査でも同様の傾向があった。

#### 5) 室内測定回数に関する解析

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回と回答した機関が多く(38回答)、次いで1回(26回答)、2回(19回答)の順であった。測定回数による平均値、ばらつきの違いはなかった。

#### 6) 分析方法に関する解析

溶媒抽出-GC/MS法に対して、固相抽出-GC/MS法の方が平均値が低い傾向にあった(有意差なし)。13年度ではそのような傾向は見られなかった。

#### 7) クリーンアップの方法に関する解析

すべての機関でクリーンアップを実施していなかった。

#### 8) 固相カラムの種類と充填材の種類に関する解析

カラム型(29回答)に対してディスク型(9回答)の方が平均値が有意に低かった。ばらつきもディスク型で大きくなる傾向があった(有意差なし)。13年度ではそのような傾向は見られなかった。充填材の種類はポリスチレン(28回答)が最も多かった。

#### 9) 濃縮方法に関する解析

その他(42回答)はロータリーエバポレーター(32回答)より平均値が若干低かった。H13年度ではそのような傾向は見られなかった。その他(主に窒素吹き付けと考えられる)を回答した機関は、固相抽出-GC/MS法で分析している機関に多いため、このような結果になったと考えられる。

#### 10) GC/MSへの注入量に関する解析

1～2 $\mu$ l (24回答)で1 $\mu$ l以下(76回答)よりばらつきが大きかった。平均値には違いはなかった。13年度ではそのような傾向は見られなかった。

#### 11)空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験と試料の指示値の比について、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つの水準に区別して比較した。0.05未満とした回答が最も多く、(70回答)、ついで0.05以上0.1未満(14回答)、0.1以上0.2未満(9回答)、0.2以上(6回答)の順であった。最も高かった回答では、空試験と試料の指示値の比は0.32であった。平均値やばらつきとの関係については、特に傾向は見られなかった。13年度の調査でのこの解析についての結果は、0.05未満(74回答)、0.05以上0.1未満(21回答)、0.1以上0.2未満(8回答)、0.2以上(6回答)であり、ほとんど変わらなかった。ノニルフェノールの分析においては、依然として汚染対策が重要な課題であるといえる。

#### 12)分析方法別の定量方法に関する解析

分析方法別に定量方法について検討した。ほとんどの機関で内標準法を選択しており、他の定量方法に比べて平均値、ばらつきともに有意差はなかった。

#### 13)標準原液に関する解析

標準溶液を自家調製した群(69回答)は、購入した群(32回答)に比べて平均値が高い傾向にあった(有意差なし)。13年度でも同様の傾向が見られた(有意差あり)。ばらつきには違いはなかった。

#### 14)測定質量数に関する解析

ほとんどが質量数135(98回答)であった。

#### 15)装置の型式に関する解析

四重極型(82回答)が最も多く、次いでイオントラップ型(11回答)、二重収束型(8回答)の順であった。イオントラップ型が二重収束型に比べてばらつきが有意に大きかった。13年度でも、イオントラップ型は他の型式に比べてばらつきが大きい傾向にあった(有意差なし)。平均値は二重収束型で高い傾向にあったが、有意差はなかった。

#### 16)イオン検出法に関する解析

ほとんどがSIM(79回答)であった。

#### 17)ピークの積分方法と測定結果との関係に関する解析

13年度の調査において、ノニルフェノールのピークの積分方法と定量結果との関係について検討した。その際、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、全てのピークを一括して積分した群に分けて、平均値とばらつきについて解析し、(i)平均値は1本のピークのみを積分した群でやや低い、(ii)ばらつきは一括して積分した群でやや劣る、と指摘した(有意差なし)。その結果に基づいて、今回の調査では、実施要領に「ノニルフェノールの場合には、ピーク3本以上のピーク面積(又はピーク高さ)を用いた内標準法とし、その濃度は異性体濃度の合計として求める」という記述を加えている。

今回、複数のピークを個別に積分して定量したものと、一括して積分して定量したものについて比較した(表2 - 2 - 2 - 6)。その結果、平均値は一括して積分した群で高かったが、有意差はなかった。また、ばらつきは個別で積分した群で大きかったが、有意差はなかった。

今回の調査では、13年度の調査と異なり複数のピークを個別に積分する方法の優位性は示されなかった。しかし、一括して積分したことで、積分のベースラインがクロマトグラムのベースラインの上に来ている(積分値が負の値になる)報告例もあったので、可能な限り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と考えられる。

表2 - 2 - 2 - 6 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 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度	
			S.D.	CV %
個別	53	0.695	0.214	30.8
一括	50	0.721	0.198	27.5

### (c) 高度解析結果の概要

高度解析は、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。解析は、以下のように鉛(2.1の(2)(c)参照)と同様に実施する。

- ・ 極端な分析結果(外れ値)の発生要因(前年度も実施)  
目的変数は、「Zスコアによるカテゴリー」とする。
- ・ システマティックな分析誤差の発生要因(前年度も実施)  
目的変数は、「分析結果 - 調製濃度」とする。
- ・ ばらつきの発生原因  
目的変数は、「分析結果 - 調製濃度」とする。  
なお、解析対象は、溶媒抽出-GC/MS法とする。

#### 1) 極端な分析結果(外れ値等)の原因解析

「標準原液を購入した」回答は、分析結果が小さくなる傾向があった。「標準溶液の自作」はノニルフェノール秤量時のばらつきはある程度考えられるが、「標準原液を購入した」に比べて分析結果が大きくなる(特定の方向に偏る)理由は明かでない。

#### 2) システマティックな誤差要因解析

「試料と検量線の最高濃度の指示値が0.0612以下」の回答は分析結果が小さくなる傾向、「試料と検量線の最高濃度の指示値が0.999以上」の回答は分析結果が大きくなる傾向であった。

この解析結果は、「試料の指示値が小さいものは分析結果は小さく、指示値が大きいものは分析結果は大きい」ということを相対化して言い換えているものとも考えられ、至極妥当な結果であると思われる。

#### 3) ばらつきの発生原因解析

「検量線の最高濃度が4ng以上」、「検量線の最高濃度が1ng以下」とも、ばらつきを大きくする要因として抽出された。また、「試料と検量線の最高濃度の指示値の比が0.348以上0.656未満」、「分析に要した日数が5日以上」も、ばらつきを大きくする要因として抽出された。

この解析結果から、検量線作成のための適切な濃度の設定の必要性をうかがわせるが、「試料と検量線の最高濃度の指示値の比が0.348以上0.656未満」がばらつきの原因としての合理的な説明は難しい。なお、「分析に要した日数が5日以上」ではノニルフェノールのガラス容器への吸着や分解が考えられ、ばらつきの要因となっており、また分析結果が小さくなることが考えられる。

#### (d) 過去の結果との比較

ノニルフェノールは過去、平成11年度と13年度に調査対象となっている。本年度と過去の調査結果を表2-2-2-7に示した。平均値の設定値に対する比は、本年度と13年度はほぼ同じで、11年度よりも改善されていた。ばらつき(CV%)は、11年度よりは若干良かったものの、13年度よりは悪かった。今回はオクチルフェノールも分析対象になっており、これらのGCでの保持時間はノニルフェノールのそれと接近している。このことにより、クロマトグラム上でオクチルフェノールからの妨害があつて、ばらつきが大きくなった可能性がある。

表2-2-2-7 過去の調査結果との比較(ノニルフェノール)

実施年度	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		設定値 %
			S.D.	CV %	
平成14年度	112	0.708	0.203	28.7	94.4
平成13年度	116	0.567	0.0967	17.0	94.5
平成11年度	86	0.763	0.246	32.3	84.8

いずれも外れ値棄却後の値

#### (e) 総括評価・今後の課題

今回、ノニルフェノールでは、Grubbsの棄却上限値を超えて棄却された回答が1回答あった。棄却要因を検討したところ、検量線溶液の調製間違いである可能性が高いと考えられた。また、棄却されなかったものの、4-t-オクチルフェノールと分析値を取り違えて記入したと考えられる回答も幾つかあったので、報告書への記入の際には十分注意して頂きたい。

分析結果に影響を与える要因としては、次のようなものが挙げられる。(i)分析に要した日数が長くなると平均値が低下し、ばらつきが大きくなる傾向があった。(ii)室内測定精度が悪化すると平均値が低下する傾向があった。したがって、試料は到着後(採取後)すぐに分析できるようにすべきである。(iii)溶媒抽出-GC/MS法よりも固相抽出-GC/MS法の方が平均値が低い傾向があった。また、ディスク型固相を使用している場合にその傾向が強くなった。固相抽出は溶媒を大量に消費しないなどの長所があるが、操作が煩雑になるので、



実施にあたっては十分に習熟する必要がある。(iv)標準原液を自家調製すると、平均値が高くなる傾向にある。ノニルフェノールは常温で粘稠な液体なので、秤量の際には注意する必要がある。(v)13年度に指摘した積分方法(一括して積分するより、複数本を個別に積分すべき)に関しては、今回は特に優位性は見られなかった。しかし、可能な限り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、以下のような点を挙げておく。(i)ノニルフェノールは洗剤の原料等として使用されていることもあり、器具からの汚染には十分に注意する必要がある。本年度の調査における空試験値の応答値と試料の応答値の比は、13年度とほとんど変わらず、依然として汚染対策が重要な課題となっている。(ii)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。GCの測定条件を適切に設定することが必要となる。

( 3 ) 4-t-オクチルフェノール

( a ) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

4-t-オクチルフェノールの分析では、回答数107のうちGrubbsの方法で7回答が棄却された。Grubbsの方法による棄却下限値は0.0420 μg/l、上限値は0.287 μg/lであった。棄却された回答は、いずれも棄却上限値(0.287 μg/l)を超えたものである。検出力不足(ND等)による棄却はなかった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

棄却された機関の分析値を表 2 - 2 - 2 - 8 に示す。分析値の設定値に対する比を見ると、機関DからGでは4-t-オクチルフェノールが3.27~5.02と高い反面、ノニルフェノールが0.17~0.30と低くなっている。4-n-オクチルフェノールが1に近い値になっていることを考えると、これらの機関ではノニルフェノールと4-t-オクチルフェノールの分析値を逆に記入してしまったものと考えられる。アンケートでも、「ノニルフェノールと4-t-オクチルフェノールの分析値を逆に記入」と3機関からの回答があった。一般的な液相のキャピラリーカラムで測定した場合、保持時間の順は4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール、4-n-オクチルフェノールとなるため、この順に報告書に記載したものと考えられる。これらを入れ替えて計算すると、外れ値棄却後の平均値は0.165 μg/l (設定値の91.6%)、CVは22.2%となった。

機関AとBは全てのアルキルフェノールで分析値が設定値より高くなっており、棄却要因は分析時の汚染か検量線溶液の調製間違いによるものと考えられる。アンケートでは、機関Aは分析結果がばらつき、原因明確となっていない。機関Bは全てのアルキルフェノールの分析値が設定値の2倍近くとなっている。アンケートでは、標準液調製時の希釈倍率の間違えを原因としている。

機関Cは4-t-オクチルフェノールの分析値のみ高くなっている。報告書の数値から計算してみたが特に間違いも見つからなかった。検量線とクロマトグラムが添付されていなかったため不可能であった。

機関Cに限らず、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は幾つか見受けられた。これらは分析結果を検討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 - 2 - 8 棄却された機関の分析値と設定値に対する比

NP=ノニルフェノール、t-OP=4-t-オクチルフェノール、n-OP=4-n-オクチルフェノール

機関	分析値 (μg/l)			分析値の設定値に対する比		
	NP	t-OP	n-OP	NP	t-OP	n-OP
A	0.999	<u>0.299</u>	-	1.33	1.66	-
B	1.22	<u>0.349</u>	0.265	1.63	1.94	1.89
C	0.552	<u>0.373</u>	0.125	0.74	2.07	0.89
D	0.129	<u>0.588</u>	0.096	<i>0.17</i>	<u>3.27</u>	0.69
E	0.224	<u>0.608</u>	0.161	<i>0.30</i>	<u>3.38</u>	1.15
F	0.143	<u>0.812</u>	0.144	<i>0.19</i>	<u>4.51</u>	1.03
G	0.221	<u>0.904</u>	0.147	<i>0.29</i>	<u>5.02</u>	1.05

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 昨年度の検体数に関する解析

各機関が前年度に行った4-t-オクチルフェノールの検体数について、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。多くの機関で50未満(74回答)であった。平均値やばらつきに有意差はなかった。

2) 経験年数に関する解析

分析担当者の経験年数を、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、ばらつきともに有意な差は見られなかった。

3) 分析に要した日数に関する解析

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。多くの機関で2~5日と回答している(67回答)。日数が長くなるにつれて平均値が低下する傾向があった。また、有意差はなかったが、日数が長くなるにつれてばらつきが大きくなる傾向が見られた。

4) 室内測定精度に関する解析

測定を複数回繰り返して行った機関の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10以上の水準で平均値が有意に低かった。また、CVが大きくなるとばらつきも大きくなるような傾向が見られた(有意差なし)。ばらつきについては、11年度も同様の傾向を示している(有意差有り)。

5) 室内測定回数に関する解析

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回と回答した機関が多く(38回答)、次いで1回(26回答)、2回(19回答)の順であった。測定回数による平均値の違いはなかった。また、測定回数が増えるにつれてばらつきが小さくなるようにも見えたが、有意差はなかった。

6) 分析方法に関する解析

溶媒抽出-GC/MS法に対して、固相抽出-GC/MS法の方が平均値が低い傾向にあった(有意差なし)。11年度の調査ではそのような傾向はなかった。

7) クリーンアップの方法に関する解析

1回答を除き、クリーンアップを実施していなかった。

8) 固相カラムの種類と充填材の種類に関する解析

カラム型(27回答)に対してディスク型(8回答)の方が平均値が低い傾向にあった(有意差なし)。ばらつきもディスク型で大きくなる傾向があった(有意差なし)。充填材の種類はポリスチレン(30回答)が最も多かった。

9) 濃縮方法に関する解析

その他(41回答)はロータリーエバポレーター(33回答)より平均値が若干低かった。その他(主に窒素吹き付けと考えられる)を回答した機関は、固相抽出-GC/MS法で分析している

機関に多いため、このような結果になったと考えられる。

10)GC/MSへの注入量に関する解析

1~2 $\mu$ l (21回答)と1 $\mu$ l以下(77回答)の間で、平均値、ばらつきに違いはなかった。

11)空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験と試料の指示値の比について、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つの水準に区別して比較した。水準毎の回答数は、0.05未満(83回答)、0.05以上0.1未満(11回答)、0.1以上0.2未満(2回答)であり、0.2以上とした回答はなかった。

12)分析方法別の定量方法に関する解析

分析方法別に定量方法について検討した。ほとんどの機関で内標準法を選択しており、他の定量方法に比べて平均値、ばらつきともに有意差はなかった。

13)標準原液に関する解析

標準溶液を自家調製した群(68回答)は購入した群(31回答)の間で、平均値、ばらつきに違いはなかった。

14)測定質量数に関する解析

ほとんどが質量数135(90回答)で、次いで207(6回答)、107(2回答)であった。質量数207はトリメチルシリル化して測定したものである。

15)装置の型式に関する解析

四重極型(83回答)が最も多く、次いでイオントラップ型(10回答)、二重収束型(6回答)の順であった。二重収束型はイオントラップ型に比べてばらつきが有意に大きかった。平均値は二重収束型で低い傾向にあったが、有意差はなかった。

16)イオン検出法に関する解析

ほとんどがSIM(78回答)であった。

(c)過去の結果との比較

4-t-オクチルフェノールは、平成11年度に本調査の対象物質となっている。本年度と過去の調査結果を表2-2-2-9に示す。

平均値の設定値に対する比は、11年度とほとんど変わらなかった。ばらつきは、11年度と比較して改善された。

表2-2-2-9 過去の調査結果との比較(4-t-オクチルフェノール)

実施年度	回答数	平均値 ( $\mu$ g/l)	室間精度		設定値 %
			S.D.	CV %	
平成14年度	100	0.164	0.0362	22.0	91.1
平成11年度	95	0.135	0.0393	29.2	90.0

(d) 総括評価・今後の課題

今回、4-t-オクチルフェノールでは、Grubbsの棄却上限値を超えて棄却されたものが7回答あった。棄却要因を検討したところ、ノニルフェノールと取り違えて記入したと考えられる回答が4、分析中の汚染が検量線溶液の調製間違いと考えられる回答が2、原因が分からなかった回答が1であった。

分析結果に影響を与える要因としては、次のようなものが挙げられる。(i)分析に要した日数が長くなると平均値が低下し、ばらつきが大きくなる傾向があった。(ii)室内測定精度が悪化すると平均値が低下し、ばらつきが大きくなる傾向があった。(iii)溶媒抽出-GC/MS法よりも固相抽出-GC/MS法の方が平均値が低い傾向があった。また、ディスク型固相を使用している場合にその傾向が強くなった。固相抽出は溶媒を大量に消費しないなどの長所があるが、操作が煩雑になるので、実施にあたっては十分に習熟する必要がある。

その他の分析上の留意点として、以下の点を挙げておく。(i)オクチルフェノールは洗剤の原料等として使用されているので、器具からの汚染には十分に注意する必要がある。今回、空試験値の応答値と試料の応答値の比は、全ての回答で0.05未満となっており、汚染対策がかなり進んできたことが伺えた。(ii)オクチルフェノールや内標準(多環芳香族炭化水素のd体)はテーリングしやすく、実際、テーリングのひどいクロマトグラムも見られたので、GCの測定条件を適切に設定する必要がある。

#### (4) 4-n-オクチルフェノール

##### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

今回、4-n-オクチルフェノールの分析において、分析値が外れ値となった機関はなかった。Grubbsの方法による棄却下限値は $0\mu\text{g/l}$ 、棄却上限値は $0.305\mu\text{g/l}$ であった。

##### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

###### 1) 昨年度の検体数に関する解析

各機関が前年度に行った4-n-オクチルフェノールの検体数について、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。多くの機関で50未満(74回答)であった。一部水準間の平均値やばらつきに有意差があった。

###### 2) 経験年数に関する解析

分析担当者の経験年数を、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。一部の水準間でばらつきに有意差があった。

###### 3) 分析に要した日数に関する解析

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。多くの機関で2~5日と回答している(63回答)。他のアルキルフェノールの場合と異なり、日数と平均値、ばらつきの間に明瞭な傾向は見られなかった。

###### 4) 室内測定精度に関する解析

測定を複数回繰り返して行った機関の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10以上の水準で平均値が低く、一部水準間と有意差があった。また、CVが大きくなるとばらつきも大きくなるような傾向が見られた(有意差なし)。

###### 5) 室内測定回数に関する解析

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回と回答した機関が多く(35回答)、次いで1回(27回答)、2回(18回答)の順であった。測定回数による平均値の違いはなかった。また、測定回数が増えるにつれてばらつきが小さくなる傾向があり、一部水準間で有意差があった。

###### 6) 分析方法に関する解析

溶媒抽出-GC/MS法に対して、固相抽出-GC/MS法の方が平均値が有意に低かった。ばらつきは、固相抽出-GC/MS法の方が溶媒抽出-GC/MS法よりも小さかった。

###### 7) クリーンアップの方法に関する解析

1回答を除き、クリーンアップを実施していなかった。

###### 8) 固相カラムの種類と充填材の種類に関する解析

カラム型(23回答)に対し、ディスク型(9回答)の方がばらつきが大きかった(一部項目間で有意差)。他のアルキルフェノールと異なり、平均値については違いがなかった。充填材

の種類はポリスチレン(27回答)が最も多かった。

#### 9)濃縮方法に関する解析

その他(37回答)はロータリーエバポレーター(35回答)より平均値が低く、ばらつきも小さかった。その他(主に窒素吹き付けと考えられる)を回答した機関は、固相抽出-GC/MS法で分析している機関に多いため、このような結果になったと考えられる。

#### 10)GC/MSへの注入量に関する解析

1~2 $\mu$ l(22回答)と1 $\mu$ l以下(73回答)の間で、平均値、ばらつきに違いはなかった。

#### 11)空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験と試料の指示値の比について、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つの水準に区別して比較した。水準毎の回答数は、0.05未満(85回答)、0.05以上0.1未満(5回答)、0.1以上0.2未満(4回答)であり、0.2以上とした回答はなかった。

#### 12)分析方法別の定量方法に関する解析

分析方法別に定量方法について検討した。ほとんどの機関で内標準法を選択しており、他の定量方法に比べて平均値、ばらつきともに有意差はなかった。

#### 13)標準原液に関する解析

標準溶液を自家調製した群(68回答)は購入した群(31回答)の間で、平均値、ばらつきに違いはなかった。

#### 14)測定質量数に関する解析

ほとんどが質量数107(82回答)で、次いで179(6回答)、206(5回答)であった。質量数179はトリメチルシリル化して測定したものであり、また206は最も強いフラグメントイオンの代わりに分子イオンを選択して測定したものである。

#### 15)装置の型式に関する解析

四重極型(82回答)が最も多く、次いでイオントラップ型(10回答)、二重収束型(4回答)の順であった。二重収束型はイオントラップ型に比べてばらつきが有意に大きかった。平均値は二重収束型で高い傾向にあったが、有意差はなかった。

#### 16)イオン検出法に関する解析

ほとんどがSIM(76回答)であった。

#### (c) 総括評価・今後の課題

4-n-オクチルフェノールでは、検出力不足(ND等)やGrubbsの方法で棄却される回答はなかった。

分析結果に影響を与える要因としては、次のようなものが挙げられる。(i)室内測定精度が悪化すると平均値が低下する傾向があった。(ii)室内測定回数が増えると、ばらつきが小さくなる傾向があった。(iii)溶媒抽出-GC/MS法よりも、固相抽出-GC/MS法の方が平均値

が低い傾向があった。ばらつきは固相抽出-GC/MS法で小さかった。カラム型固相よりもディスク型固相でばらつきが大きかった。固相抽出は溶媒を大量に消費しないなどの長所があるが、操作が煩雑になるので、実施にあたっては十分に習熟する必要がある。

その他の分析上の留意点として、以下のような点を挙げておく。(i)オクチルフェノールは界面活性剤の原料等として使用されているので、器具からの汚染には十分に注意する必要がある。今回、空試験値の応答値と試料の応答値の比は、全ての回答で0.05未満となっており、汚染対策がかなり進んできたことが伺えた。(ii)オクチルフェノールや内標準(多環芳香族炭化水素のd体)はテーリングしやすく、実際にテーリングのひどいクロマトグラムも見られたので、GCの測定条件を適切に設定する必要がある。



## (5) エンドスルファン

### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

#### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

参加機関総数 26 機関のうち、1 機関の回答は「1.0 µg/l 以下」であった。この機関の回答をあらかじめ除いた 25 機関のデータを用いて Grubbs の方法による外れ値の検定を行った。棄却上限値は 0.0733 µg/l、下限値は 0.00305 µg/l であった。判定の結果、1 機関のデータが Grubbs の方法による上限値を超えており外れ値と判定された。

#### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

「1.0 µg/l 以下」と報告した 1 機関及び統計的外れ値と判定された 1 機関のデータについて個別に棄却理由の検討を行った結果を表 2 - 2 - 2 - 10 に示す。

表 2 - 2 - 2 - 10 棄却されたデータの個別棄却要因の一覧

機関	分析値 (µg/L)	考えられる棄却要因
A	0.555	報告書の記載では前処理に問題はなかった。アンケートの結果では、「データファイルを間違っていた」。なお、GC/MS 測定においてサンプルの体が検出されていないことの検討が必要と思われる。
B	< 1.0	試料溶液の希釈や濃縮などの操作を指定された方法で行っていない。SPME での抽出を行っているが、報告されている検出下限が 1.0 µg/L と非常に高いため測定不可能となっている。推奨法では試料を 1000 倍に濃縮することとなっており、SPME での濃縮倍率が低かったことが考えられる。また、体が検出されていないことも検討を要する。

なお、このような検討を行うためには測定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

測定結果に影響を与える要因を以下のように抽出し、それぞれが結果に及ぼす可能性について考察を行った。

#### 1) 昨年度の検体数に関する解析

各機関がエンドスルファンについて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、精度共に差は見られなかった。

#### 2) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を 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。経験年数が少ないと測定精度が幾らか低下するようにも見えるが有意差はなかった。

#### 3) 分析に要した日数に関する解析

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。2～5日と6～10日の区分で平均値に有意差が見られた。また、両側危険率5%で有意な差ではないものの、11日以上ではばらつきが大きくなっていた。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。

#### 4)室内測定精度に関する解析

各機関の分析値の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、精度共に有意差はなかった。

#### 5)室内測定回数に関する解析

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、精度共に有意差は見られなかった。

#### 6)分析方法に関する解析

23機関中22機関が溶媒抽出-GC/MS法であった。

#### 7)クリーンアップの方法に関する解析

22機関全てでクリーンアップ操作を省略していた。

#### 8)抽出溶媒の種類に関する解析

23機関中22機関がヘキサンを使用していた。

#### 9)濃縮方法に関する解析

回答した20機関の中で15機関がロータリーエバポレータ、1機関がKD、4機関がその他の方法を使用していた。

#### 10)GC/MSへの注入量に関する解析

注入量を1 $\mu$ L以下、1 $\mu$ Lを越えて2 $\mu$ L以下、2 $\mu$ Lを越えるの3階級に区分して解析した。17機関が1 $\mu$ L、6機関が1～2 $\mu$ Lとしていたが、大きな差は見られなかった。

#### 11)試料の指示値に対する空試験の指示値の割合に関する解析

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。23機関の内22機関が0.05未満の区分に属しており、本調査ではブランク値が非常に小さいことが分る。

#### 12)分析方法別の定量方法に関する解析

溶媒抽出-GC/MSにより測定を行った22機関の内、19機関が内標準法、3機関が絶対検量線法で定量していた。固相抽出を行った1機関は内標準法であった。内標準法での測定結果が絶対検量線法での結果よりも平均値が低く、ばらつきが大きいように見えるが、統計的には有意差はなかった。

#### 13)標準原液に関する解析

標準原液を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。平均値は市販品を用いた機関の値が設定値よりも低く、自作では高くなったが有意差とはならなかった。ばらつきは市販品を使用した機関の方が大きくなったがこれも有意差ではなかった。

#### 14) サロゲート物質の仕様に関する解析

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

#### 15) 測定質量数に関する解析

報告書に記載のあった16機関はすべて195を使用していた。

#### 16) 装置の型式に関する解析

使用したGC/MSの型式は単収束、二重収束、四重極、イオントラップの4形式で、四重極型が最も多かった。測定値は幾らかばらついて見えるが、両側危険率5%で有意差はなかった。

#### 17) イオン検出法に関する解析

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の方が幾らか高い値となった。

#### (c) 総括評価・今後の課題

以上のように、低濃度のエンドスルファンを対象物質として調査を行ったが、分析に要した日数以外には統計上有意差となるような傾向は見られなかった。これは参加機関数が26機関であり、他の4種の環境ホルモン物質がいずれも100機関程度の参加があることに較べて非常に少ないことも理由の一つであろう。また、今回の調査対象となった5種類の環境ホルモン物質の中で、データのばらつきが33.2%と最も高い値を示した。この値は平成11年度に調査を行ったビスフェノールA、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ノニルフェノール、4-t-オクチルフェノールのばらつきの値と近い値であった。年間の検体数が50未満の機関が70%程度存在することも考えると、測定におけるノウハウの蓄積が充分ではないことが考えられる。なお、棄却された2機関ではいずれも 体又は 体のいずれかが検出されておらず、この点についての検討が必要と思われる。

## (6) エチルベンゼン

### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

#### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

水質模擬試料の揮発性物質として、昨年度に引き続きエチルベンゼン、塩化アリル及び塩化ビニルが分析対象物質として取り上げられた。分析方法として、パージトラップ - ガスクロマトグラフ - 質量分析法又はヘッドスペース - ガスクロマトグラフ - 質量分析法の2方法が指定された。また、昨年度調査の解析で分析値に影響を及ぼすと推定された標準溶液を、共通試料と共に統一標準溶液として配布して分析を行った。

昨年度の回答数は90機関であったが、本年度は97機関とわずかに増加した。回答数は、3物質の揮発性物質の中で最も回答数が多かった。「検出されない」等、統計処理のできない表記や数値を記載された回答の機関はなかった。今回の揮発性物質は同時に分析できることから、分析を試みたが報告するに満足できる分析結果が得られなかったことにより、回答をしなかった機関もあるかもしれない。

棄却された分析結果は、すべてGrubbsの方法による統計的外れ値によるものであり、97機関中6機関、棄却率6.2%と揮発性物質の中で最も高い棄却率であった。これは、揮発性物質の3物質の中で、測定しやすいことから、多くの機関が分析結果を回答してきた結果によるかもしれない。棄却された分析結果を回答した1機関は棄却下限値未満の分析結果による棄却であったが、他の5機関は棄却上限値以上の分析結果による棄却であった。

#### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

棄却された6機関の分析結果を表2-2-2-11に示す。機関Aについては、検量線の設定濃度を0、0.01、0.04、0.2、0.4、5、50 $\mu\text{g/l}$ としていることから、低濃度範囲における検量線の求め方が不正確となる可能性が示唆される。しかも、5 $\mu\text{g/l}$ 以下の濃度の測定値を用いて暫定的に検量線を引きなおした場合にも、検量線の直線性が低かった( $R^2=0.93\sim 0.94$ )。これらのことから、高濃度までの範囲で検量線を求めたことから検量線の見かけ上の直線性は高いとの結果を得ているが、実際は機器整備が不良で今回の試料濃度の分析には不適な状況であった可能性が指摘できる。したがって、今回の試料濃度では、機器整備状況の不良のため、設定濃度近傍の検量線の求め方が不正確になり、設定濃度の27.0%、平均値(0.302 $\mu\text{g/l}$ )の29.5%と低い分析結果を算出したと考えられる。アンケートでは、間違っただけで定性モードで測定し、定量モードで測定しなおしたが、後での測定のために目的物質が揮散したと考えている。また、塩化アニル及び塩化ビニルについては外れ値とはなっていないが、設定値の51.6%及び36.8%、平均値の70.1%及び49.0%と低い分析結果を算出していることは、共通の原因によると思われる。

機関Bについては、添付されている情報が不十分で、棄却原因は不明であった。棄却原因の解析だけではなく、様々な解析に利用できることから、分析結果を出すために必要な情報の添付は是非心がけていただきたい。なお、アンケートでは、分析経験がなく、標準液及び試料溶液の調製に問題があったと推定している。

機関Cについては、検量線の設定濃度を0、0.2、2.0、5.0 $\mu\text{g/l}$ としていることから、今回の設定濃度では検量線のための設定濃度幅が不適當であり、精確な分析結果を算出することができなかつたと考えられる。可能な限り設定濃度に近い濃度で、理想的には予想濃度の50~150%の範囲内で等間隔で5点程度とることがよい。なお、アンケートでは、検出器の劣化(修理直前)であり、感度不足のために微量成分は誤差が大きくなつたと推定して

いる。

機関Dについては、検量線の直線性は高いが ( $R^2=0.999$ )、実際には検量線分析値が想定検量線の上下に分散しており、設定濃度に近い濃度での分析精度が不十分であったと考えられる。

機関Eについては、検量線の設定濃度が0、10及び1000  $\mu\text{g/l}$ の3点であり、設定濃度の範囲、設定濃度の測定数が適切ではなかった。また、分析結果算出の際 $\text{mg/l}$ 単位の有効数字3桁で行い、報告では表示単位の  $\mu\text{g/l}$ で表記していると推測される。今回の場合、表示単位の有効数字を考慮しているか否かは不明であるが、一般論としてこの点についても、数字の取り扱いには担当者の十分な認識が必要である。

機関Gについては、分析結果の記載を入れ間違えていた。報告書の記載まで含めて分析機関の管理（結果の品質管理）であることを忘れず、分析技術のみではなく、あらゆる点の質の向上を目指していくことが必要である。実際、アンケートでも、エチルベンゼンと塩化アリルの結果を逆に記載したことを原因としている。

表 2 - 2 - 2 - 1 1 棄却値を出した機関の分析結果（エチルベンゼン）

機関	設定値 ( $\mu\text{g/l}$ )	分析値 ( $\mu\text{g/l}$ )	設定値に対する割合 (%)
A	0.33	0.089	27.0
B		0.731	221.5
C		0.819	248.2
D		0.530	160.6
E		52.0	15758
G		1.11	336.4

#### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

##### 1) 分析機関区分に関する解析

外れ値として棄却されたのは民間の6機関であった。棄却後の平均値で、公的機関と民間機関との間には違いが見られなかった。室間精度については回答数にもよるが、市の機関の間では室間におけるばらつきが少なく(7.4%)、都道府県の機関間では28.9%であった。公的機関全体としてみると、44.4%と室間のばらつきは大きかった。民間機関間の室間のばらつきは17.1%であり、全体としては18.0%であった。

##### 2) 国際的な認証の取得に関する解析

何らかの認証を受けている機関40機関に対して、認証を受けていない機関は35機関との回答であった。2機関ではあったが、ISO 17025取得機関の平均値は他の機関の平均値に比べ低かった(設定値の80.9%)。認証の対象項目は定かではないが、分析機関として厳しい認証を取得している機関であっても必づしも集団の平均的な分析値を出しているとはいえないといえる。複数の国際的な認証を取得している機関は設定値に近い分析結果を出していた。また、ISO 9000シリーズを取得している機関の分析結果も設定値に比べ、低めであった。

### 3) 昨年度の検体数に関する解析

検体数50未満、50以上100未満、100以上500未満及び500以上の4群に区分して解析した。4群の間で平均値及び室間精度に違いは見られなかった。

### 4) 経験年数に関する解析

経験年数2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満及び10年以上の4群に区分して解析した。4群の間で平均値及び室間精度に違いは見られなかった。

### 5) 分析に要した日数に関する解析

分析日数1日、2日から5日、6日から10日及び11日以上の4群に区分して解析した。4群の間で平均値及び室間精度に違いは見られなかった。

### 6) 室内測定精度に関する解析

室内測定精度が2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満及び10%以上の4群に区分して解析した。4群の中で5%以上の2群では全体の平均値に比べ大きな分析値であったが、平均値及び室間精度に統計的な違いは見られなかった。

### 7) 室内測定回数に関する解析

室内測定回数が1回、2回、3回、4回、5回及び6回以上の群に区分して解析した。室間精度に違いは見られなかったが、平均値で6回以上の群では1回、2回又は5回の群との間に違いがみられた。これは必要以上に測定回数を増やした場合、測定中に試料の濃度低下をきたし、その影響が結果に反映する可能性が示唆される。

### 8) 分析方法に関する解析

ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析法とパージトラップ - ガスクロマトグラフ質量分析法に区分して解析した。ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析法により分析した機関は60機関で、パージトラップ - ガスクロマトグラフ質量分析法の31機関に比べ約2倍であった。両群の間で平均値及び室間精度に違いは見られなかった。

### 9) 試料量に関する解析

ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析法とパージトラップ - ガスクロマトグラフ質量分析法に区分して解析した。試料量は多くの機関で、5ml以上25ml未満であった。それぞれ、98.3%及び80.6%であったため、試料量の違いによる差違は比較することができなかった。

### 10) トラップ管充てん剤の種類に関する解析

テナックス + 活性炭 + シリカゲル、テナックス及びその他の3群に区分して解析した。平均値に違いは見られなかったが、テナックス + 活性炭 + シリカゲルの群とその他の群の間に室間精度に違いがみられた。

### 11) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験値と、空試験値を試料測定値で除した指示値の比はほとんどの機関が0.05未満（

97.7%)であった。空試験と試料の指示値の比の違いによる差は比較することができなかった。

#### 12)分析方法別の定量方法に関する解析

ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析法とパージトラップ - ガスクロマトグラフ質量分析法別に、絶対検量線法、標準添加法及び内標準法に区分して解析した。それぞれ86.7%と77.4%と、多くの機関が内標準法を用いていた。室間精度にそれぞれの群間で差はみられなかったが、パージトラップ - ガスクロマトグラフ - 質量分析法の絶対検量線法(0.265 µg/l)と内標準法(0.315 µg/l)の間の平均値に差が認められた。また、両分析方法とも、絶対検量線法が内標準法に比べ平均値が低い傾向が見られた。

#### 13)サロゲート物質の使用に関する解析

ほとんどの機関が使用していなかった(92.2%)が、両群の間で平均値及び室間精度の違いは見られなかった。

#### 14)測定質量数に関する解析

測定質量数91で測定した機関は80機関(87.9%)、106で測定した機関は11機関(12.1%)であった。両群の間で平均値に差がみられなかったが、91で測定した機関の群の方が室間のばらつきは大きい傾向が見られた。

#### 15)装置の型式に関する解析

質量分析計の型式が四重極型の機関が84機関(94.4%)であった。その他の機関は、二重収束型が1機関、イオントラップ型が4機関であった。平均値及び室間精度に違いはみられなかったが、型式の種類の違いによる差を比較することはできなかった。

#### 16)イオン検出法に関する解析

SIM法により分析した機関は82機関(95.3%)で、マススペクトル法で分析した機関は4機関(4.7%)であった。平均値及び室間精度に違いはみられなかったが、イオン検出法の違いによる差を比較することはできなかった。

#### 17)標準液調製時の温度に関する解析

10 未満の冷媒を使用したり冷却して調製した群、10 から20 、20 から30 の室温で調製した群、30 以上で調製した群に区分して解析した。30 以上で調製した機関はみられなかったが、多くの機関では室温(20 から30 ; 83.5%)で調製していた。標準液調製時の温度の違いの群間で、平均値と室間精度に違いはみられなかった。

#### (c) 追跡調査の解析・評価結果概要

昨年度の分析結果から、標準物質が購入又は自作により平均値に差が認められたため、平成14年度の調査では標準物質も統一して作成、配布して分析を行った。

分析方法は、ほとんどの機関において、パージトラップ - ガスクロマトグラフ - 質量分析法又はヘッドスペース - ガスクロマトグラフ - 質量分析法の2方法で分析されていたことから、この2方法によって分析をするように指定した。

表 2 - 2 - 2 - 1 2 分析結果 (エチルベンゼン)

平成13 年度				平成14 年度			
設定値 ( $\mu\text{g/l}$ )	棄却後の平 均値( $\mu\text{g/l}$ )	設定値に対 する割合 (%)	棄却後の室 間のばらつ き(%)	設定値 ( $\mu\text{g/l}$ )	棄却後の平均 値( $\mu\text{g/l}$ )	設定値に 対する割 合(%)	棄却後の室 間のばらつ き(%)
0.40	0.367	91.8	28.4	0.33	0.302	91.5	18.0

期待された平均値の設定値への近似は見とめられなかった。分析方法(パージトラップガスクロマトグラフ - 質量分析法及びヘッドスペースガスクロマトグラフ - 質量分析法)による差違は、平成13年度、平成14年度ともに認められなかった。室間のばらつきは、平成13年度で28.4%であったものが、平成14年度では18.0%と改善された。

揮発性物質のように、標準物質の調製に試験室間の差が出やすい分析対象項目については、統一した標準原液の使用が、試験室間のばらつきを削減する一つ的手段であることが示唆された。

(d) 分析機関からの分析上の注意点のコメント

- 分析環境からの汚染に注意した(2件)。
- 極力、室内の温度を一定にした。
- 室内温度、雰囲気についても注意しながらすばやく調製した。
- 希釈や分取などの操作を速やかに行い、揮散に気をつけた(22件)。
- 希釈の行程を最少にするため、アンプルから分取後、1段階で1000倍希釈を行った。
- 測定物質が揮散しないように、ホールピペットの先端を溶媒の中に入れて試料を注入した(2件)。
- 攪拌は最少にとどめた(6件)。回転子の使用など。
- 測定対象物が揮散しないように、調製後すぐに分析した(5件)。
- 試料調製後直ちに空隙のないねじロビンに移し入れた。
- 標準液の調製を、揮散しないように保冷库、保冷剤使用など冷媒を使用し、低温に保つようにした(5件)。
- ブランク値の低減に努めた。
- 希釈に市販のミネラルウォーターを使用した(7件)。
- 標準液は - 20 で器具、試薬、ホールピペットを一晩ひやし、低温下ですばやく調製した。模擬試料は、一式を4 で冷蔵し、同様に低温下で1000倍希釈した。温度による溶媒の体積変化の影響を防ぐため、一連の希釈工程を同温度で行うようにした。
- 使用器具、水、溶媒は冷却して使用した(8件)。
- 配布の標準液以外でも、手持ちの標準液でも確認測定を実施した。
- ブランク値が大きかったため、使用するガラス器具、塩化ナトリウムは使用直前まで高温でエージングした(2件)。
- 希釈水、試薬、器具からの汚染に気をつけた(3件)。
- 測定装置の安定性に気をつけた。
- 4-プロモフルオロベンゼンによる内標準法で定量する計画であったが、検量線の直線性



や再現性が十分えられなかった。

○原液を1000倍希釈するときの混合の仕方ではらつきが出るように思われた。

○バイアル中の塩化ナトリウムがなくなるまで良く振った。

○試料液の汚染を防ぐため、塩化ナトリウムは加えなかった。

○配布の標準液は、試料同様複数を希望いたします。

○試料液、標準液ともに量が欲しかった。

○検量線の範囲を高い濃度でとってしまい、試料の濃度が検量線の範囲を外れてしまった。やり直しができなかった。

## (7) 塩化アリル

### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

#### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

水質模擬試料の揮発性物質として、昨年度に引き続きエチルベンゼン、塩化アリル及び塩化ビニルが分析対象物質として取り上げられた。分析方法として、パージトラップ - ガスクロマトグラフ - 質量分析法又はヘッドスペース - パージトラップ - ガスクロマトグラフ - 質量分析法の2方法が指定された。また、昨年度調査の解析で分析値に影響を及ぼすと推定された標準溶液を、共通試料と共に統一標準溶液として配布して分析を行った。

昨年度の回答数は59機関であったが、本年度は76機関と増加した。回答数は、3物質の揮発性物質の中で二番目の回答数であった。「検出されない」等、統計処理のできない表記や数値を記載された回答の機関はなかった。今回の揮発性物質は同時に分析できることから、分析を試みたが報告するに満足できる分析結果が得られなかったことにより、回答をしなかった機関もあるかもしれない。

棄却された分析結果は、すべてGrubbsの方法による統計的外れ値によるもので、76機関中4機関、棄却率5.3%であり、揮発性物質の中で二番目に高い棄却率であった。棄却された分析結果を回答した1機関は棄却下限値未満の分析結果による棄却であったが、他の3機関は棄却上限値以上の分析結果による棄却であった。

#### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

棄却された4機関の分析結果を表2-2-2-13に示す。

機関Bについては、添付されている情報が不十分で、棄却原因は不明であった。棄却原因の解析だけではなく、様々な解析に利用できることから、分析結果を出すために必要な情報の添付は是非心がけていただきたい。なお、アンケートでは、分析経験がなく、標準液及び試料溶液の調製に問題があったと推定している。

機関Eについては、検量線の設定濃度が0、10及び1000 µg/lの3点であり、設定濃度の範囲、設定濃度の測定数が適切ではなかった。また、分析結果算出の際mg/l単位の有効数字3桁で行い、報告では表示単位のµg/lで表記していると推測される。今回の場合、表示単位の有効数字を考慮しているか否かは不明であるが、一般論としてこの点についても、数字の取り扱いには担当者の十分な認識が必要である。

機関Fについては、棄却原因は明確にはならなかったが、検量線の直線性が低く( $R^2 = 0.9556$ ) 検出下限値が1.25 µg/lであることから、今回の設定濃度での分析精度の確保が十分でなかったと推測される。

機関Gについては、分析結果の記載を入れ間違えていた。報告書の記載まで含めて分析機関の管理(結果の品質管理)であることを忘れず、分析技術のみではなく、あらゆる点の質の向上を目指していくことが必要である。実際、アンケートでも、エチルベンゼンと塩化アリルの結果を逆に記載したことを原因としている。

表 2 - 2 - 2 - 1 3 棄却値を出した機関の分析結果（塩化アリル）

機関	設定値（ $\mu\text{g/l}$ ）	分析値（ $\mu\text{g/l}$ ）	設定値に対する割合（%）
B	1.4	2.46	175.7
E		3.00	214.3
F		2.66	190.0
G		0.28	20.0

（b）要因別の解析・評価結果の概要

1)分析機関区分に関する解析

外れ値として棄却されたのは民間の4機関であった。棄却後の平均値で、公的機関と民間機関との間には違いが見られなかった。室間精度については回答数にもよるが、市の機関の間ではばらつきが少なく（8.5%）、都道府県の機関内では25.5%であった。

2)国際的な認証の取得に関する解析

何らかの認証を受けている機関32機関に対して、認証を受けていない機関は25機関との回答であった。ISO 14001取得機関の平均値は他の機関の平均値に比べ低かった（設定値の64.5%）。また、ISO 9000シリーズを取得している機関の分析結果の室間のばらつきは小さかった（7.7%）。

3)昨年度の検体数に関する解析

検体数50未満、50以上100未満、100以上500未満及び500以上の4群に区分して解析した。50以上100未満の検体数の群が他の群に比べ平均値が僅かに大きく、室間のばらつきが小さかったが、統計的に有意な差は見られなかった。

4)経験年数に関する解析

経験年数2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満及び10年以上の4群に区分して解析した。4群の間で平均値に違いはみられなかったが、10年以上の経験年数の群では室間のばらつきの大きさが認められた。

5)分析に要した日数に関する解析

分析日数1日、2日から5日、6日から10日及び11日以上4群に区分して解析した。分析日数1日の群の平均値が低かったが、平均値も室間精度も統計的に有意な差は見られなかった。

6)室内測定精度に関する解析

室内測定精度が2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満及び10%以上の4群に区分して解析した。平均値では、4群の中で5%以上10%未満の群が高く、10%以上の群では低かったが、統計的に有意な差は見られなかった。5%以上10%未満の群では室間のばらつきの大きさが認められた。

#### 7)室内測定回数に関する解析

室内測定回数が1回、2回、3回、4回、5回及び6回以上の群に区分して解析した。平均値では1回、2回及び6回以上の群が低く、4回、又は5回の群では高い傾向がみられたが、統計的に有意な差は見られなかった。4回の群では1回の群や6回の群に比べばらつきが少ないことが認められた。

#### 8)分析方法に関する解析

ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析法とパージトラップ - ガスクロマトグラフ質量分析法に区分して解析した。ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析法により分析した機関は48機関で、パージトラップ - ガスクロマトグラフ質量分析法の24機関に比べ2倍であった。両群の間で平均値及び室間精度に違いは見られなかった。

#### 9)試料量に関する解析

ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析法とパージトラップ - ガスクロマトグラフ質量分析法に区分して解析した。試料量は多くの機関で、5ml以上25ml未満であった。それぞれ、97.9%及び79.2%であったため、試料量の違いによる差は比較することができなかった。

#### 10)トラップ管充てん剤の種類に関する解析

テナックス + 活性炭 + シリカゲル、テナックス及びその他の3群に区分して解析した。平均値に違いは見られなかったが、テナックス + 活性炭 + シリカゲルの群とその他の群の間に室間精度に違いがみられた。

#### 11)空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験値を試料測定値で除した指示値の比はほとんどの機関が0.05未満(91.2%)であった。空試験と試料の指示値の比の違いによる差は比較することができなかった。

#### 12)分析方法別の定量方法に関する解析

ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析法とパージトラップ - ガスクロマトグラフ質量分析法別に、絶対検量線法、標準添加法及び内標準法に区分して解析した。それぞれ93.8%と66.7%と、多くの機関が内標準法を用いていた。ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析法の絶対検量線法で室間精度が悪かった。ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析法の絶対検量線法(0.816 µg/l)と内標準法(1.03 µg/l)の平均値の間に差が認められた。平均値及び室間精度に統計的な有意差はみられなかった。

#### 13)サロゲート物質の使用に関する解析

ほとんどの機関が使用していなかった(93.0%)が、両群の間で平均値及び室間精度に違いは見られなかった。

#### 14)測定質量数に関する解析

測定質量数41で測定した機関は33機関(45.8%)、76で測定した機関は38機関(52.8%)、39で測定した機関は1機関であった。3群の間で、平均値及び室間精度に違いはみられな

った。

#### 15)装置の型式に関する解析

質量分析計の型式が四重極型の機関が66機関（93.0%）であった。その他の機関は、二重収束型が1機関、イオントラップ型が4機関であった。型式の種類の違いによる平均値及び室間精度の差を比較することはできなかった。

#### 16)イオン検出法に関する解析

SIM法により分析した機関は64機関（94.1%）で、マススペクトル法で分析した機関は4機関（5.9%）であった。室間精度に違いがみられたが、イオン検出法の違いによる差を比較することはできなかった。

#### 17)標準液調製時の温度に関する解析

10 未満の冷媒を使用したり冷却して調製した群、10 から20 、20 から30 の室温で調製した群、30 以上で調整した群に区分して解析した。30 以上で調製した機関はみられなかったが、多くの機関では室温（20 から30 ; 80.9%）で調製していた。標準液調製時の温度の違いの群の間で、平均値及び室間精度に違いはみられなかった。

#### (c) 追跡調査の解析・評価結果概要

昨年度の分析結果では、標準物質が購入又は自作により平均値に差が認められたため、平成14年度の調査では標準物質も統一して作成し配布して分析を行った。

分析方法は、ほとんどの機関において、パージトラップ - ガスクロマトグラフ - 質量分析法又はヘッドスペース - ガスクロマトグラフ - 質量分析法の2方法で分析されていたことから、この2方法によって分析をするように指定した。

期待された平均値の設定値への近似は認められなかった。分析方法（パージトラップ - ガスクロマトグラフ - 質量分析法及びヘッドスペース - ガスクロマトグラフ - 質量分析法）による差違は、平成13年度、平成14年度ともに認められなかった。室間のばらつきは、平成13年度で31.5%であったものが、平成14年度では19.8%と改善された。

揮発性物質のように、標準物質の調製に試験室間の差が出やすい分析対象項目については、統一した標準原液の使用が、試験室間のばらつきを削減する一つの手段であることが示唆された。

表 2 - 2 - 2 - 1 4 分析結果（塩化アリル）

平成13年度				平成14年度			
設定値（ $\mu\text{g/l}$ ）	棄却後の平均値（ $\mu\text{g/l}$ ）	設定値に対する割合（%）	棄却後の室間のばらつき（%）	設定値（ $\mu\text{g/l}$ ）	棄却後の平均値（ $\mu\text{g/l}$ ）	設定値に対する割合（%）	棄却後の室間のばらつき（%）
1.5	1.38	92.0	31.5	1.4	1.03	73.6	19.8

#### (d) 分析機関からの分析上の注意点のコメント

- 塩化アリの定量について、質量数 41 では未知ピークの妨害をうけたため、質量数 76 で定量した。
- 塩化アリの定量について、質量数 76 では妨害ピークが隣接するため、質量数 41 で定量した。
- ばらつきが大きかった。
- 分析環境からの汚染に注意した（2件）。
- 極力、室内の温度を一定にした。
- 室内温度、雰囲気についても注意しながらすばやく調製した。
- 希釈や分取などの操作を速やかに行い、揮散に気をつけた（22件）。
- 希釈の行程を最少にするため、アンプルから分取後、1段階で1000倍希釈を行った。
- 測定物質が揮散しないように、ホールピペットの先端を溶媒の中に入れて試料を注入した（2件）。
- 攪拌は最少にとどめた（6件）。回転子の使用など。
- 測定対象物が揮散しないように、調製後すぐに分析した（5件）。
- 試料調製後直ちに空隙のないねじロビンに移し入れた。
- 標準液の調製を、揮散しないように保冷库、保冷剤使用など冷媒を使用し、低温に保つようにした（5件）。
- ブランク値の低減に努めた。
- 希釈に市販のミネラルウォーターを使用した（7件）。
- 標準液は -20 で器具、試薬、ホールピペットを一晩ひやし、低温下ですばやく調製した。模擬試料は、一式を 4 で冷蔵し、同様に低温下で1000倍希釈した。温度による溶媒の体積変化の影響を防ぐため、一連の希釈工程を同温度で行うようにした。
- 使用器具、水、溶媒は冷却して使用した（8件）。
- 配布の標準液以外でも、手持ちの標準液でも確認測定を実施した。
- ブランク値が大きかったため、使用するガラス器具、塩化ナトリウムは使用直前まで高温でエージングした（2件）。
- 希釈水、試薬、器具からの汚染に気をつけた（3件）。
- 測定装置の安定性に気をつけた。
- 4-プロモフルオロベンゼンによる内標準法で定量する計画であったが、検量線の直線性や再現性が十分えられなかった。
- 原液を1000倍希釈するときの混合の仕方ではばらつきが出るように思われた。
- バイアル中の塩化ナトリウムがなくなるまで良く振った。
- 試料液の汚染を防ぐため、塩化ナトリウムは加えなかった。
- 配布の標準液は、試料同様複数を希望いたします。
- 試料液、標準液ともに量が欲しかった。
- 検量線の範囲を高い濃度でとってしまい、試料の濃度が検量線の範囲を外れてしまった。やり直しができなかった。

## ( 8 ) 塩化ビニル

### ( a ) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

#### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

水質模擬試料の揮発性物質として、昨年度に引き続きエチルベンゼン、塩化アリル及び塩化ビニルが分析対象物質として取り上げられた。分析方法として、パージトラップ - ガスクロマトグラフ - 質量分析法又はヘッドスペース - ガスクロマトグラフ - 質量分析法の2方法が指定された。また、平成13年度調査の解析で分析値に影響を及ぼすと推定された標準溶液を、共通試料と共に統一標準溶液として配布して分析を行った。

昨年度の回答数は52機関であったが、本年度は71機関と大きく増加した。3物質の揮発性物質の中で最も回答数の増加が見られた。「検出されない」等、統計処理のできない表記や数値を記載された回答の機関はなかった。今回の揮発性物質は同時に分析できることから、分析を試みたが報告するに満足できる分析結果が得られなかったことにより、回答をしなかった機関もあるかもしれない。

棄却された分析結果は、すべてGrubbsの方法による統計的外れ値によるものであり、71機関中2機関、棄却率2.8%で、揮発性物質の中で最も低い棄却率であった。これは、揮発性物質の3物質の中でも測定しにくいことから、分析を試みたが報告するに満足できる分析結果が得られなかったことにより、回答をしなかった機関もあるかもしれない。棄却された分析結果を回答した2機関は、棄却上限値以上の分析結果による棄却であった。

#### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

棄却された2機関の分析結果を表2 - 2 - 2 - 15に示す。

機関Bについては、添付されている情報が不十分で、棄却原因は不明であった。棄却原因の解析だけではなく、様々な解析に利用できることから、分析結果を出すために必要な情報の添付は是非心がけていただきたい。なお、アンケートでは、分析経験がなく、標準液及び試料溶液の調製に問題があったと推定している。

機関Dについては、チャートでは検量線の最大濃度が2.0 $\mu\text{g/l}$ であり、試料算定濃度が検量線の最大値を超えていた(報告書では20 $\mu\text{g/l}$ と記載)。実際の試料設定濃度は検量線の範囲内に入っているが、検量線範囲内の分析精度が低いために正確な分析値を求めることができなかったのではないかと推測される。検量線の直線性は確保されてはいるが( $R^2 = 0.993$ )、分析値が検量線の上下に分散しており、検量線範囲内の分析精度が不十分であった可能性が考えられる。

表2 - 2 - 2 - 15 棄却値を出した機関の分析結果(塩化ビニル)

機関	設定値 ( $\mu\text{g/l}$ )	分析値 ( $\mu\text{g/l}$ )	設定値に対する割合 (%)
B	1.8	3.96	220.0
D		2.78	154.4

### ( b ) 要因別の解析・評価結果の概要

#### 1) 分析機関区分に関する解析

外れ値として棄却されたのは民間の2機関であった。棄却後の平均値で、公的機関と民間機関との間には違いが見られなかった。市の機関の平均値は都道府県や民間の機関の平均値に比べ低かった。それぞれ、 $1.19 \mu\text{g/l}$ 、 $1.50 \mu\text{g/l}$ 及び $1.35 \mu\text{g/l}$ であった。室間精度については回答数にもよるが、市の機関の間ではばらつきが少なく(13.6%)、都道府県の機関内では21.4%であった。

## 2)国際的な認証の取得に関する解析

何らかの認証を受けている機関30機関に対して、認証を受けていない機関は25機関との回答であった。ISO 17025及びISO 14001取得機関の平均値は他の機関の平均値に比べ低かった(それぞれ設定値の65.0%と71.1%)。また、ISO 9000シリーズを取得している機関の分析結果の室間におけるばらつきは小さかった(12.4%)。

## 3)昨年度の検体数に関する解析

検体数50未満、50以上100未満、100以上500未満及び500以上の4群に区分して解析した。平均値では、100以上500未満の検体数の群が他の群に比べ小さく(設定値の63.3%)、50以上100未満の検体数の群の室間のばらつきは小さかった(6.8%)。

## 4)経験年数に関する解析

経験年数2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満及び10年以上の4群に区分して解析した。4群の間で平均値に違いはみられなかったが、2年以上の経験年数の群では室間精度の悪さが認められた。

## 5)分析に要した日数に関する解析

分析日数1日、2日から5日、6日から10日及び11日以上4群に区分して解析した。群の間で、平均値及び室間精度において統計的に有意な差は見られなかった。

## 6)室内測定精度に関する解析

室内測定精度が2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満及び10%以上の4群に区分して解析した。平均値では、4群の中で2%以上5%未満の群では僅かに低く、10%以上の群では高かったが、統計的に有意な差は見られなかった。室間精度は、統計的に有意な差は見られなかった。

## 7)室内測定回数に関する解析

室内測定回数が1回、2回、3回、4回、5回及び6回以上の群に区分して解析した。平均値は、統計的に有意な差は見られなかった。1回の群では室間のばらつきが大きく、6回の群ではばらつきが少なかった。

## 8)分析方法に関する解析

ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法とパージトラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法に区分して解析した。ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法により分析した機関は47機関、パージトラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法では22機関で、両群の間で平均値も室間精度にもともに違いは見られなかった。

## 9)試料量に関する解析



ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ - 質量分析法とパージトラップ - ガスクロマトグラフ - 質量分析に区分して解析した。試料量は多くの機関で、5ml以上25ml未満であった。それぞれ、97.8%及び72.7%であったため、試料量の違いによる差違は比較することができなかった。

#### 10) トラップ管充てん剤の種類に関する解析

テナックス + 活性炭 + シリカゲル、テナックス及びその他の3群に区分して解析した。室間精度に違いは見られなかったが、平均値ではテナックス + 活性炭 + シリカゲルの群が低く、その他の群では高かった。

#### 11) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験値を試料測定値で除した指示値の比はほとんどの機関が0.05未満(94.0%)であった。空試験と試料の指示値の比の違いによる差違は比較することができなかった。

#### 12) 分析方法別の定量方法に関する解析

ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析法とパージトラップ - ガスクロマトグラフ質量分析法別に、絶対検量線法、標準添加法及び内標準法に区分して解析した。それぞれ89.4%と72.7%と、多くの機関が内標準法を用いていた。ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析法の絶対検量線法で室間精度が悪かった。平均値は、統計的な有意差はみられなかった。

#### 13) サロゲート物質の使用に関する解析

ほとんどの機関が使用していなかった(92.6%)が、両群の間で平均値及び室間精度の違いは見られなかった。

#### 14) 測定質量数に関する解析

測定質量数64で測定した機関は66機関(97.1%)、62で測定した機関は2機関(2.9%)であった。3群の間で違いはみられなかった。

#### 15) 装置の型式に関する解析

質量分析計の型式が四重極型の機関が64機関(94.1%)であった。その他の機関は、二重収束型が1機関、イオントラップ型が4機関であった。型式の種類の違いによる平均値及び室間精度の差を比較することはできなかった。

#### 16) イオン検出法に関する解析

SIM法により分析した機関は61機関(93.8%)で、マススペクトル法で分析した機関は4機関(6.2%)であった。室間精度に違いがみられたが、イオン検出法の違いによる差を比較することはできなかった。

#### 17) 標準液調製時の温度に関する解析

10 未満の冷媒を使用したり冷却して調製した群、10 から20、20 から30 の室温で調製した群、30 以上で調整した群に区分して解析した。30 以上で調製した機関はみ

られなかったが、多くの機関では室温（20 から30 ；84.6%）で調製していた。標準液調製時の温度の違いの群の間で、平均値と室間精度に違いはみられなかった。

（c）追跡調査の解析・評価結果概要

昨年度の分析結果から、標準物質が購入又は自作により平均値に差が認められたため、平成14年度の調査では標準物質も統一して作成し配布して分析を行った。

分析方法は、ほとんどの機関において、パージトラップ - ガスクロマトグラフ - 質量分析法又はヘッドスペース - ガスクロマトグラフ - 質量分析法の2方法で分析されていたことから、この2方法によって分析をするように指定した。

表 2 - 2 - 2 - 1 6 分析結果（塩化ビニル）

平成13 年度				平成14 年度			
設定値 ( $\mu\text{g/l}$ )	棄却後の平 均値( $\mu\text{g/l}$ )	設定値に対 する割合 (%)	棄却後の室 間のばらつ き(%)	設定値 ( $\mu\text{g/l}$ )	棄却後の平均 値( $\mu\text{g/l}$ )	設定値に 対する割 合(%)	棄却後の室 間のばらつ き(%)
2.0	1.63	81.5	38.4	1.8	1.35	75.0	28.4

期待された平均値の設定値への近似は見とめられなかった。分析方法（パージトラップ - ガスクロマトグラフ - 質量分析法及びヘッドスペース - ガスクロマトグラフ - 質量分析法）による差違は、平成13年度、平成14年度ともに認められなかった。室間のばらつきは、平成13年度で38.4%であったものが、平成14年度では28.4%と改善された。

揮発性物質のように、標準物質の調製に試験室間の差が出やすい分析対象項目については、統一した標準原液の使用が、試験室間のばらつきを削減する一つ的手段であることが示唆された。

（d）分析機関からの分析上の注意点のコメント

- 塩化ビニルの確認イオンとして、質量数 = 64 を測定したがブランク値が高く、定量イオン（質量数 = 62）のみで行った。
- 塩化ビニルの保持があまりよくなく、積分条件を考慮した。
- 塩化ビニルが作成した検量線を超えそうだったので、2倍希釈して測定した。
- 良好なピーク形状を得ることが困難であった（他1件）。
- 現在使用しているトラップ管では分析困難であった。
- 目標定量下限値付近では、参照イオンのピーク手前に同一質量数のピークが出現し、うまく分離できなかった。
- 感度が悪く、目標検出下限値に遠く及ばなかった。
- 分析環境からの汚染に注意した（2件）。
- 極力、室内の温度を一定にした。
- 室内温度、雰囲気についても注意しながらすばやく調製した。
- 希釈や分取などの操作を速やかに行い、揮散に気をつけた（22件）。
- 希釈の行程を最少にするため、アンプルから分取後、1段階で1000倍希釈を行った。
- 測定物質が揮散しないように、ホールピペットの先端を溶媒の中に入れて試料を注入し

た（2件）。

- 攪拌は最少にとどめた（6件）。回転子の使用など。
- 測定対象物が揮散しないように、調製後すぐに分析した（5件）。
- 試料調製後直ちに空隙のないねじロビンに移し入れた。
- 標準液の調製を、揮散しないように保冷库、保冷剤使用など冷媒を使用し、低温に保つようにした（5件）。
- ブランク値の低減に努めた。
- 希釈に市販のミネラルウォーターを使用した（7件）。
- 標準液は - 20 で器具、試薬、ホールピペットを一晩ひやし、低温下ですばやく調製した。模擬試料は、一式を4 で冷蔵し、同様に低温下で1000倍希釈した。温度による溶媒の体積変化の影響を防ぐため、一連の希釈工程を同温度で行うようにした。
- 使用器具、水、溶媒は冷却して使用した（8件）。
- 配布の標準液以外でも、手持ちの標準液でも確認測定を実施した。
- ブランク値が大きかったため、使用するガラス器具、塩化ナトリウムは使用直前まで高温でエージングした（2件）。
- 希釈水、試薬、器具からの汚染に気をつけた（3件）。
- 測定装置の安定性に気をつけた。
- 4-プロモフルオロベンゼンによる内標準法で定量する計画であったが、検量線の直線性や再現性が十分えられなかった。
- 原液を1000倍希釈するときの混合の仕方でばらつきが出るように思われた。
- バイアル中の塩化ナトリウムがなくなるまで良く振った。
- 試料液の汚染を防ぐため、塩化ナトリウムは加えなかった。
- 配布の標準液は、試料同様複数を希望いたします。
- 試料液、標準液ともに量が欲しかった。
- 検量線の範囲を高い濃度でとってしまい、試料の濃度が検量線の範囲を外れてしまった。やり直しができなかった。

## 2.3 模擬大気試料

### (1) ベンゼン

#### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

##### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では109の参加機関があり、このうち103の機関がベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンの全ての物質あるいは一部の物質に回答している。

ベンゼンでは、102機関の回答があり、3機関の回答が棄却された。棄却理由は全てGrubbsの方法による統計的外れ値と判断されたものであり、1機関は下限値(6.69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )での棄却であり、2機関は上限値(79.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )での棄却であった。

##### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された3機関の分析結果を表2-2-3-1に示す。

機関Bは希釈操作をせずに、試料量を通常1/10程度の40mlを濃縮し分析しているが、検量線、クロマトグラムに問題はなかった。アンケートでは、標準ガスを希釈する際のマスフローコントローラーが不調であり、作成した標準ガスが低濃度となったために分析結果が大きな値となった原因としている。

機関Cについても、クロマトグラム、検量線に問題はなかった。アンケートでは、試料が高濃度のために通常よりも少ない20mlを取ったが(通常160~800ml)、既知濃度のガス20mlの測定で約2倍の値となることがわかり、このことが分析結果が大きな値となった原因としている。

機関Fでもクロマトグラム、検量線に問題はなかった。アンケートでは、計算間違いを原因としている。

表2-2-3-1 棄却機関のデータ

機関	設定値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	分析結果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	設定値に対する 割合(%)
B	41.6	123	297
C		91.7	220
F		0.112	0.269

#### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の大気試料の配布は各分析機関から送られた6Lのキャニスターに試料ガスを詰めて送り返す方法により実施した。

分析方法は、「ベンゼン等による大気の汚染に係る環境基準について」(平成9年環境庁告示第4号に定める「容器(キャニスター)採取 ガスクロマトグラフ質量分析法」としてあげられ、全ての機関がこの方法により分析を行った。

配布された試料濃度は基準値程度であるが、実際の環境大気濃度に比較すると10~100倍高濃度となるため、この高濃度に対する指摘が多く見られた。

このため、通常業務ではほとんど行うことのない試料の希釈等の操作が必要となった。試料の適量をGC部に注入するためには、試料自体を希釈するか、濃縮量を少なくする方法が一般的である。また、MSの感度を落として測定したとの報告も見られた。

このため、この調査では試料の適量を得るための方法が1つのポイントとなるものと考えられる。

#### 1) 試料量に関する解析

一般大気の通常の濃度では、試料を400～500ml濃縮するが、今回の試料では10ml～800mlの範囲で濃縮が行われていた。濃縮量が100ml以下では多くは試料の注入量を希釈せずに少なくしているものと考えられる。表の結果から、ベンゼンでは濃縮量が60ml以下においてもばらつきはみられなかった。

一方100ml以上の濃縮量においては、希釈を行っている場合、希釈せずにMS感度を落として測定している場合等が考えられるため、この表からは窒素による希釈の影響を読みとることはできない。

表 2 - 2 - 3 - 2 試料量に関する解析

濃縮試料量 (ml)	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度	
			SD	CV%
60以下	17	42.5	8.90	21.0
100	30	41.6	11.5	27.6
100～300	16	43.2	6.71	15.5
400～500	29	43.8	13.5	30.8
600以上	4	45.0	3.60	8.00

#### 2) パージガスの種類に関する解析

パージガスに窒素を用いた場合とヘリウムを用いた場合では、窒素は平均値が大きくなる傾向を示し、ヘリウムは小さくなる傾向を示した。

#### 3) 定量方法に関する解析

絶対検量線法と内標準法に偏り及び精度の違いは水準間にみられないが、内標準法の方がばらつきが少ない傾向を示した。

#### 4) 標準ガスの調製に関する解析

購入に比較し自作した機関は非常に少ないが、自作した機関に有意にばらつきが少ない結果を示した。これは、ガス分析に習熟した者が標準ガスを自作したのと考えられる。

#### (c) 過去の結果との比較

平成9年度に模擬大気試料として活性炭を充てんした捕集管にベンゼン、トリクロロエ

チレン、テトラクロロエチレンを吸着させ溶媒抽出 ガスクロマトグラフ質量分析法での分析を取り上げている。この時の濃度は、ベンゼン0.00090mg/本（環境基準値程度の大気を吸引流量0.1L/minで24時間捕集した場合の捕集量に相当）で今回の1/10程度であった。

全体の平均値は0.000856mg、室間精度30.1%で、特徴としては、昨年度の検体数や経験年数において、検体数が多く、経験年数5年未満よりも5年以上の方が有意に精度がよい結果となっていた。

#### （d）総括評価・今後の課題

地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果によると、ベンゼンの全国平均濃度は平成10年度で $3.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ と環境基準（ $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を越えていたが、年々減少傾向を示し平成13年度では $2.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ で改善傾向を示している。

このような一般大気濃度では、試料を400～500ml濃縮し、測定を行っているが、今回の試料濃度は $41.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ （環境基準の約14倍）で、希釈操作等が必要となり戸惑いがみられた。また、棄却された機関のデータをもみても、外れ値は全て希釈に起因するものと考えられた。

また、試料の濃縮は10ml～800mlの範囲で行われていたが、ベンゼンでは濃縮量の減少がばらつきに影響を与えることはないように考えられた。

全体に今回の試料は、通常測定している試料と比較し、20倍程度高濃度であったため、有機化合物のこれまでの試料と比較した場合、設定値に対する割合が103%であり、室間精度（CV%）も20%台であり良い結果といえる。しかしながら、濃度レベルが高いため、適量の試料を採取する方法を検討するためには有効であると考えられるが、日常行われている分析における細かな項目の検討を行うためには一般大気濃度レベルでの検討が必要である。

## (2) トリクロロエチレン

### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

#### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では109の参加機関があり、このうち103の機関がベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンの全ての物質あるいは一部の物質に回答している。

トリクロロエチレンでは、103機関の回答があり、4機関の回答が棄却された。棄却理由は全てGrubbsの方法による統計的外れ値と判断されたものであり、1機関は下限値(24.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )での棄却であり、3機関は上限値(212 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )での棄却であった。

#### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された4機関の分析結果を表2-2-3-3に示す。

機関Aでは、自動調整器による標準ガス調製(検量線作成)に問題があったと推測している。実際、手調製に比較して小さい値と確認している。

機関Bは希釈操作をせずに、試料量を通常の1/10程度の40mlを濃縮し分析しているが、検量線、クロマトグラムに問題はなかった。アンケートでは、標準ガスを希釈する際のマスフローコントローラーが不調であり、作成した標準ガスが低濃度となったために分析結果が大きな値となった原因としている。

機関Eは、添付データがなく、詳細はわからないが、試料の濃度が高すぎたため希釈したとのコメントあった。

機関Fでもクロマトグラム、検量線に問題はなかった。アンケートでは、計算間違いを原因としている。

表2-2-3-3 棄却機関のデータ

機関	設定値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	分析結果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	設定値に対する 割合(%)
A	121	223	184
B		357	295
E		245	202
F		0.383	0.317

### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の大気試料の配布は各分析機関から送られた6Lのキャニスターに試料ガスを詰めて送り返す方法により実施した。

分析方法は、「ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について」(平成9年環境庁告示第4号に定める「容器(キャニスター)採取 ガスクロマトグラフ質量分析法」としてあげられ、全ての機関がこの方法により分析を行った。

配布された試料濃度は基準値程度であるが、実際の環境大気濃度に比較すると10~100倍高濃度となるため、この高濃度に対する指摘が多く見られた。

このため、通常業務ではほとんど行うことのない試料の希釈等の操作が必要となった。試料の適量をGC部に注入するためには、試料自体を希釈するか、濃縮量を少なくする方法が一般的である。また、MSの感度を落として測定したとの報告も見られた。

このため、この調査では試料の適量を得るための方法が1つのポイントとなるものと考えられる。

#### 1) 試料量に関する解析

一般大気の通常の濃度では、試料を400～500ml濃縮するが、今回の試料では10ml～800mlの範囲で濃縮が行われていた。濃縮量が100ml以下では多くは試料の注入量を希釈せずに少なくしているものと考えられる。

表2-2-3-4の結果から、トリクロロエチレンでは濃縮量が60ml以下において100ml以上の濃縮量に比較し、ばらつきがみられた。

表2-2-3-4 試料量に関する解析

濃縮試料量 (ml)	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度	
			SD	CV%
60以下	19	138	59.1	43.0
100	30	122	25.5	20.9
100～300	16	114	32.5	28.6
400～500	27	112	27.3	24.4
600以上	4	118	18.8	15.9

#### 2) パージガスの種類に関する解析

パージガスに窒素を用いた場合とヘリウムを用いた場合では、窒素は平均値が大きくなる傾向を示し、ヘリウムは小さくなる傾向を示した。

#### 3) 定量方法に関する解析

絶対検量線法と内標準法に偏り及び精度の違いは水準間にみられないが、内標準法の方がばらつきが少ない傾向を示した。

#### 4) 標準ガスの調製に関する解析

購入に比較し自作した機関は非常に少ないが、自作した機関に有意にばらつきが少ない結果を示した。これは、ガス分析に習熟した者が標準ガスを自作したものと考えられる。

#### (c) 過去の結果との比較

平成9年度に模擬大気試料として活性炭を充てんした捕集管にベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンを吸着させ溶媒抽出 ガスクロマトグラフ質量分析法及びECD法での分析を取り上げている。この時の濃度は、トリクロロエチレン0.0029mg/本(環



境基準値の1/10程度の大気を吸引流量0.1L/minで24時間捕集した場合の捕集量に相当)で今回の1/10程度で、一般環境大気濃度の10倍程度であった。

全体の平均値は0.00299mg、室間精度21.3%で、今回の結果と同程度であった。特徴としては、経験年数が多くなるほど室間精度がよい傾向を示し経験年数2年未満と10年以上では精度において有意差が認められた。分析方法別の定量法では検量線法に比較し内標準法が有意にばらつきが少ない結果となった。

#### (d) 総括評価・今後の課題

地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果によると、トリクロロエチレンの全国平均濃度は平成10年度で $1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で(環境基準 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )年々減少傾向を示し平成13年度では $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で改善傾向を示している。

このような一般大気濃度では、試料を400~500ml濃縮し、測定を行っているが、今回の試料濃度は $121 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準の約0.6倍)で、希釈操作等が必要となり戸惑いがみられた。また、棄却された機関のデータをみても、外れ値は希釈に起因する計算間違いと考えられた。

また、試料の濃縮は10ml~800mlの範囲で行われていたが、トリクロロエチレンでは濃縮量の減少がばらつきを大きくすることが考えられた。

全体に今回の試料は、通常測定している試料に比較し、100倍程度高濃度であったため、有機化合物のこれまでの試料と比較した場合、平均値の設定値に対する割合が98.3%であり、室間精度(CV%)も20%代であり良い結果といえる。しかしながら、濃度レベルが高いため、適量の試料を採取する方法を検討するためには有効であると考えられるが、日常行われている分析における細かな項目の検討を行うためには一般大気濃度レベルでの検討が必要である。

### (3) テトラクロロエチレン

#### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

##### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では109の参加機関があり、このうち103の機関がベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンの全ての物質あるいは一部の物質に回答している。

トリクロロエチレンでは、102機関の回答があり、6機関の回答が棄却された。棄却理由は全てGrubbsの方法による統計的外れ値と判断されたものであり、1機関は下限値(51.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )での棄却であり、3機関は上限値(318 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )での棄却であった。

##### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された6機関の分析結果を表2-2-3-5に示す。

機関Aでは、自動調整器による標準ガス調製(検量線作成)に問題があったと推測している。実際、手調製に比較して小さい値と確認している。

機関Bは希釈操作をせずに、試料量を通常の1/10程度の40mlを濃縮し分析しているが、検量線、クロマトグラムに問題はなかった。アンケートでは、標準ガスを希釈する際のマスフローコントローラーが不調であり、作成した標準ガスが低濃度となったために分析結果が大きな値となった原因としている。

機関Cについても、クロマトグラム、検量線に問題はなかった。アンケートでは、試料が高濃度のために通常よりも少ない20mlを取ったが(通常の160~800ml)、既知濃度のガス20mlの測定で約2倍の値となることがわかり、このことが分析結果が大きな値となった原因としている。

機関Dは、クロマトグラム、検量線に問題はなく、コメントとして、「試料を希釈してから濃縮を行った」とあり、希釈倍率は記載されていない。簡易計算ではベンゼンと他の3物質の希釈倍数が異なっている。希釈(倍数)に問題があるのではないかと考えられる。

機関Eは、添付データがなく、詳細はわからないが、「試料の濃度が高すぎたため希釈した」とのコメントあった。

機関Fでもクロマトグラム、検量線に問題はなかった。アンケートでは、計算間違いを原因としている。

表2-2-3-5 棄却機関のデータ

機関	設定値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	分析結果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	設定値に対する 割合(%)
A	175	400	229
B		637	364
C		409	234
D		346	198
E		400	229
F		0.609	0.348

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の大気試料の配布は各分析機関から送られた6Lのキャニスターに試料ガスを詰めて送り返す方法により実施した。

分析方法は、「ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について」(平成9年環境庁告示第4号に定める「容器(キャニスター)採取 ガスクロマトグラフ質量分析法」としてあげられ、全ての機関がこの方法により分析を行った。

配布された試料濃度は基準値程度であるが、実際の環境大気濃度に比較すると10~100倍高濃度となるため、この高濃度に対する指摘が多く見られた。

このため、通常業務ではほとんど行うことのない試料の希釈等の操作が必要となった。試料の適量をGC部に注入するためには、試料自体を希釈するか、濃縮量を少なくする方法が一般的である。また、MSの感度をおとして測定したとの報告も見られた。

このため、この調査では試料の適量を得るための方法が1つのポイントとなるものと考えられる。

1) 試料量に関する解析

一般大気の通常の濃度では、試料を400~500ml濃縮するが、今回の試料では10ml~800mlの範囲で濃縮が行われていた。濃縮量が100ml以下では多くは試料の注入量を希釈せずに少なくしているものと考えられる。

表2-2-3-6の結果から、テトラクロロエチレンでは濃縮量が60ml以下においてもばらつきはみられなかった。

表2-2-3-6 試料量に関する解析

濃縮試料量 (ml)	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度	
			SD	CV%
60以下	17	191	43.6	22.8
100	30	194	40.1	20.7
100~300	16	176	37.9	21.5
400~500	26	176	37.7	21.4
600以上	4	178	32.4	18.3

2) パージガスの種類に関する解析

パージガスに窒素を用いた場合とヘリウムを用いた場合では、窒素は平均値が大きくなる傾向を示し、ヘリウムは小さくなる傾向を示した。

3) 定量方法に関する解析

絶対検量線法と内標準法に偏り及び精度の違いはみられない。

#### 4)標準ガスの調製に関する解析

購入に比較し自作した機関は非常に少ないが、自作した機関に有意にばらつきが少ない結果を示した。これは、ガス分析に習熟した者が標準ガスを自作したものと考えられる。

##### (c)過去の結果との比較

平成9年度に模擬大気試料として活性炭を充てんした捕集管にベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンを吸着させ溶媒抽出 ガスクロマトグラフ質量分析法及びECD法での分析を取り上げている。この時の濃度は、テトラクロロエチレン0.0032mg/本(環境基準値の1/10程度の大気を吸引流量0.1L/minで24時間捕集した場合の捕集量に相当)で今回の1/10程度で、一般環境大気濃度の10倍程度であった。

全体の平均値は0.00325mg、室間精度20.0%で、今回の結果と同程度であった。特徴としては、経験年数が多くなるほど室間精度がよい傾向を示し経験年数5年未満と10年以上では精度において有意差が認められた。分析方法別の定量法では検量線法に比較し内標準法が有意にばらつきが少ない結果となった。

##### (d)総括評価・今後の課題

地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果によると、テトラクロロエチレンの全国平均濃度は平成10年度で $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で(環境基準 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )年々減少傾向を示し平成13年度では $0.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で改善傾向を示している。

このような一般大気濃度では、試料を400~500ml濃縮し、測定を行っているが、今回の試料濃度は $175 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準の約0.9倍)で、希釈操作等が必要となり戸惑いがみられた。また、棄却された機関のデータをみても、外れ値は希釈に起因する計算間違いと考えられた。

また、試料の濃縮は10ml~800mlの範囲で行われていたが、テトラクロロエチレンでは濃縮量の減少がばらつきを大きくすることはなかった。

全体に今回の試料は、通常測定している試料に比較し、100倍程度高濃度であったため、有機化合物のこれまでの試料と比較した場合、平均値の設定値に対する割合が106%であり、室間精度(CV%)も20%代であり良い結果といえる。しかしながら、濃度レベルが高いため、適量の試料を採取する方法を検討するためには有効であると考えられるが、日常行われている分析における細かな項目の検討を行うためには一般大気濃度レベルでの検討が必要である。

#### (4) ジクロロメタン

##### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

###### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では109の参加機関があり、このうち103の機関がベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンの全ての物質あるいは一部の物質に回答している。

ジクロロメタンでは、101機関の回答があり、1機関の回答が棄却された。棄却理由はGrubbsの方法による統計的外れ値と判断されたものであり、上限値(138 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )での棄却であった。

###### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された1機関の分析結果を表2-2-3-7に示す。

機関Bは希釈操作をせずに、試料量を通常1/10程度の40mlを濃縮し分析しているが、検量線、クロマトグラムに問題はなかった。アンケート結果では、標準ガスを希釈する際のマスフローコントローラーが不調であり、作成した標準ガスが低濃度となったために分析結果が大きな値となった原因としている。

表2-2-3-7 棄却機関のデータ

機関	設定値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	分析結果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	設定値に対する 割合(%)
B	63.2	222	351

##### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の大気試料の配布は各分析機関から送られた6Lのキャニスターに試料ガスを詰めて送り返す方法により実施した。

分析方法は、「ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について」(平成9年環境庁告示第4号に定める「容器(キャニスター)採取 ガスクロマトグラフ質量分析法」としてあげられ、全ての機関がこの方法により分析を行った。

配布された試料濃度は基準値程度であるが、実際の環境大気濃度に比較すると10~100倍高濃度となるため、この高濃度に対する指摘が多く見られた。

このため、通常業務ではほとんど行わない試料の希釈等の操作が必要となった。試料の適量をGC部に注入するためには、試料自体を希釈するか、濃縮量を少なくする方法が一般的である。また、MSの感度をおとして測定したとの報告も見られた。

このため、この調査では試料の適量を得るための方法が1つのポイントとなるものと考えられる。

###### 1) 試料量に関する解析

一般大気の通常濃度では、試料を400~500ml濃縮するが、今回の試料では10ml~800mlの範囲で濃縮が行われていた。濃縮量が100ml以下では多くは試料の注入量を希釈せずに

少なくしているものと考えられる。

表 2 - 2 - 3 - 8 の結果から、ジクロロメタンでは濃縮量が60ml以下において100ml以上の濃縮量に比較し、ばらつきがみられた。

表 2 - 2 - 3 - 8 試料量に関する解析

濃縮試料量 (ml)	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度	
			SD	CV%
60以下	20	79.5	42.5	53.4
100	30	68.5	10.4	15.1
100～300	16	68.7	19.0	27.6
400～500	29	71.7	23.9	33.3
600以上	4	64.3	6.70	10.4

#### 2) パージガスの種類に関する解析

パージガスに窒素を用いた場合とヘリウムを用いた場合では、窒素は平均値が大きくなる傾向を示し、ヘリウムは小さくなる傾向を示した。また、ヘリウムの方が有意にばらつきが少ない結果を示している。

#### 3) 定量方法に関する解析

分析方法別の定量法については、ベンゼン、トチクロロエチレン、テトラクロロエチレンでは内標準法が絶対検量線法に比較して良い傾向を示したが、ジクロロメタンについてはこの逆の傾向を示し有意に精度に差が認められた。ジクロロメタンの内標準を考慮する必要があるのではないだろうか。

#### 4) 標準ガスの調製に関する解析

購入に比較し自作した機関は非常に少ないが、自作した機関に有意にばらつきが少ない結果を示した。これは、ガス分析に習熟した者が標準ガスを自作したのと考えられる。

#### (c) 高度解析結果の概要

高度解析は、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。解析は、以下のように鉛(2.1の(2)(c)参照)と同様に実施する。

- ・ 極端な分析結果(外れ値)の発生要因(前年度も実施)  
目的変数は、「Zスコアによるカテゴリー」とする。
- ・ システムティックな分析誤差の発生要因(前年度も実施)  
目的変数は、「分析結果 - 調製濃度」とする。
- ・ ばらつきの発生原因  
目的変数は、「分析結果 - 調製濃度」とする。

なお、解析対象はガスクロマトグラフ質量分析法とし、ベンゼン、トリクロロエチレン、

テトラクロロエチレン、ジクロロメタンの4項目は同じ分析方法であるため、いずれかの分析結果がGrubbsの方法で棄却される回答を除いて解析する。

以下の1)～3)の解析結果が示すように、試料の希釈、試料量(濃縮量)は重要な要因となっていた。また、原因は明確でないが、上記(b)の結果と同様にパージガス(He)はばらつきが小さい傾向であり、内標準物質(トルエンd<sub>8</sub>)はばらつきを大きくする要因となっていた。

#### 1) 極端な分析結果(外れ値等)の原因解析

「試料の希釈を行わなかった分析結果は大きくなる傾向」、「試料の希釈を行わなかったもので試料量0.06リットル以下の場合及び試料の希釈を行ったもので試料量0.4リットル以下の場合には、分析結果が大きくなる傾向」があった。

#### 2) システムティックな誤差要因解析

解析結果としては、「試料の希釈を行わなかったものは分析結果が大きくなる傾向」、「試料の希釈を行ったもので試料と検量線の最高濃度の指示値の比が0.493以上0.662未満の場合、分析結果は小さくなる傾向」であった。

#### 3) ばらつきの発生原因解析

「内標準物質(トルエンd<sub>8</sub>)」は、ばらつきを大きくする要因の一つと考えられた。

また、「パージガス(He)」はばらつきが小さい傾向にあるが、「内標準物質(トルエンd<sub>8</sub>)」、「試料の希釈を行った」や「試料量が0.2以上0.4リットル未満」との組み合わせでは「パージガス(He)」はばらつきを大きくする要因となっていた。

#### (d) 総括評価・今後の課題

地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果によると、ジクロロメタンの全国平均濃度は平成10年度で $3.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準 $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )で平成13年度では $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で改善傾向を示している。

このような一般大気濃度では、試料を400～500ml濃縮し、測定を行っているが、今回の試料濃度は $63.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準の約0.4倍)で、希釈操作等が必要となり戸惑いがみられた。また、棄却された機関のデータをも、外れ値は希釈に起因する計算間違いと考えられた。

また、試料の濃縮は10ml～800mlの範囲で行われていたが、ジクロロメタンでは濃縮量の減少がばらつきを大きくすることが考えられた。

全体に今回の試料は、通常測定している試料と比較し、20倍程度高濃度であり、有機化合物のこれまでの試料と比較した場合、平均値の設定値に対する割合が109%、室間精度(CV%)29.5%(他の3物質と比較するとばらつきが大きい)でまずまずの結果といえる。しかしながら、濃度レベルが高いため、適量の試料を採取する方法を検討するためには有効であると考えられるが、日常行われている分析における細かな項目の検討を行うためには一般大気濃度レベルでの検討が必要である。

## 2.4 ばいじん試料

### (1) ダイオキシン類及びコプラナーPCB

#### (a) 外れ値の棄却原因の解析・評価結果の概要

##### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

分析試料にはばいじん試料1、ばいじん試料2の2種類があり、回答数はいずれも157であった。これらの試料には、A～Dの4種類あり、それぞれの回答数は77(試料A)、81(試料B)、83(試料C)、73(試料D)となっており、全体では314であった。

すべての回答とも、ダイオキシン類、コプラナーPCBの両方を分析していた。

外れ値等の回答数は、試料A～D別に表2-1-8に示したとおりである。

ばいじん試料中の分析対象のダイオキシン類及びコプラナーPCBの異性体は、0.001～0.1ng/gレベル程度であり、比較的低濃度の異性体には「ND」等の検出不足による分析結果がみられた。特に、1,2,3,7,8,9-HxCDFは多く、14(試料A)～31(試料C)回答であった。コプラナーPCBについては、2,3',4,4',5,5'-HxCB、2',3,4,4',5-PeCBのように10回答を超える「ND」等の試料もあった。

Grubbsの方法による外れ値の回答数は、TEQ(ダイオキシン類)が0(試料A、C)～3(試料D)、TEQ(コプラナーPCB)が3(試料A、C)～7(試料D)であり、全体のTEQはTEQ(ダイオキシン類)と同様であった。外れ値を除くと、室間精度(CV)はTEQ(ダイオキシン類)が20.2%(試料D)～32.4%(試料A)、TEQ(コプラナーPCB)が12.9%(試料B)～20.3%(試料C)、全体のTEQが20.2%(試料D)～32.3%(試料A)であり、ダイオキシン類に比べてコプラナーPCBの方がばらつきは小さかった。平均値は試料D、C、B、Aの順に大きな値であり、TEQ(ダイオキシン類)が0.0129～0.0278 ng/g、TEQ(コプラナーPCB)が0.000284～0.000758ng/g、全体のTEQが0.0133～0.0288ng/gであった。したがって、コプラナーPCBの濃度は小さく、ダイオキシン類がTEQの大部分を占めている。

試料A～D全体の外れ値等の回答数は表2-2-4-1に示した。全体の回答数314のうち82回答が析結果(57機関の分析結果)が外れ値を含んでいた(25機関は2試料とも外れ値を含んでいた)。試料別では、試料Aが17、試料Bが18、試料Cが26、試料Dが21回答が外れ値を含んでおり、試料による違いは大きくない。棄却理由はいずれも、Grubbsの方法により統計的外れ値と判定されたものであり、大部分は高い値であった。

ダイオキシン類はPCDD、PCDF及びコプラナーPCB(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15回答、PCDFが31回答、Co-PCBが65回答であり、複数の項目で棄却された結果も多かった。

PCDDでは、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認められる回答もあるが、多くはひとつの異性体が外れ値となっていた。

棄却数の多いPCDFでは、1,2,3,7,8,9-HxCDFが特に多かった。それ以外の異性体でも、PCDDと同様、多くはひとつの異性体が外れ値となっていた。

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37回答、Mono-ortho異性体が54回答、両方の異性体に重複しているものが26回答であった。Co-PCBについては、PCDD及びPCDFと異なり、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。



表 2 - 2 - 4 - 1 Grubbsの方法による外れ値の回答数

( 1 ) T E Q

ダイキシン類	コブレン-PCB	ダイキシン類 + コブレン-PCB
5	19	5

( 2 ) 異性体 ( 異性体数別 )

異性体数	ダイキシン類			コブレン-PCB			ダイキシン類 + コブレン-PCB
	PCDD	PCDF	計	ノゾルト	モノゾルト	計	
1	9	20	25	20	12	19	31
2	2	4	3	8	13	13	13
3	0	1	2	3	11	4	7
4	1	0	1	6	5	9	5
5	1	2	0	-	4	2	2
6	1	1	0	-	2	6	5
7	1	2	2	-	4	4	6
8	-	0	0	-	3	2	0
9	-	1	0	-	-	3	5
10以上	-	0	4	-	-	3	7
計	15	31	37	37	54	65	81

( 3 ) T E Q 及び異性体

T E Q 及び異性体
82 ( 57機関 )

アンケートによると、Grubbsの方法による外れ値の原因は、分析上の問題（抽出・クリーンアップ・GC/MS分析）としている回答が約75%（44/57）、残り約25%が記載間違いや計算間違いとなっている。これらの原因のうち約65%は、明確なものである。また、約60%は、このアンケートにより外れ値であることを知り、事前に外れ値（原因）を知っていたのは約40%である。

表 2 - 2 - 4 - 2 原因別のGrubbsの方法による外れ値の回答数

原因	回答数				
	ダイキソ類		コラナ-PCB		計
単純な間違い（記載、計算間違い等）	6	20	8	38	
分析法上の問題	14		30		
不明	3		6		9
回答なし	14		21		36
計	37		65		103

表 2 - 2 - 4 - 3 原因の明確さのGrubbsの方法による外れ値の回答数

区分	回答数		
	ダイキソ類	コラナ-PCB	計
明確な原因	12	22	34
推測の原因	6	12	18
計	18	34	52

表 2 - 2 - 4 - 4 原因の把握別のGrubbsの方法による外れ値の回答数

区分	回答数		
	ダイキソ類	コラナ-PCB	計
原因を把握していた	10	14	24
アンケートで知る	10	23	33
計	20	37	57

## 2)個別機関の棄却原因に関する解析・評価

外れ値の原因と対策を表2-2-4-5にまとめた(アンケート等による)。その結果、外れ値の原因はA～Gの7つに分けられる。

A：分析方法が不適切

「2つのピークの重なり」、「妨害物質のピークが重なっている」、「ピーク分離が悪く、他のピークと合わせて同定」など、適切なピーク分離が得られないため適正に解析できず、外れ値となったと判断する。その原因はクリーンアップ方法やGC/MS測定に問題があり、分析方法の改善が必要であると考察している。

B：不適切な操作が原因

「オートサンプラーの設定ミス」、「SP-2331が消耗しているためDB-5MSを使用」など、通常の実験操作を正確に行うことができず、外れ値が発生したことを確認している。

C：抽出操作の違い

「ソックスレーを改良している」、「ASEを用いている」など、平均値がソックスレー抽出で求められていることを前提にして、抽出効率の違いによるものと考えている。

D：低濃度試料で試料量が不足

試料中のダイオキシン濃度が低く、分析に必要な試料量が足りなかったため、分析精度に影響を与えたと判断している。

E：低濃度試料のために汚染が影響

低濃度試料のために操作ブランクの影響を受けたと考察。主な対応としては器具及び機器の洗浄強化であるが、低濃度実験施設の必要性を考慮している回答もある。

F：転記ミス等

転記ミス、入力ミス及び計算間違い等である。一桁大きい、すなわち10倍高い分析値を報告しているケースもあり、重大な問題に発展する可能性もあるが、このようなミスは5年前の初年度調査から、なくなることがない。

G：PCB原因不明

PCBについては原因不明というコメントが散見されている。

外れ値の原因として約75%が分析上の問題としているが、その半数以上は低濃度試料であったことが原因(D及びE)と考えている。また、そのうち低濃度試料のためにブランク値が影響したという回答(E)が最も多い。

外れ値の原因が不明であった2機関(4回答)の現地調査では、2回答は多くの異性体(コプラナーPCBが多い)が外れ値となっており、それはロックマスの変動が大きいこと又は汚染のために起きたと考えられた。このロックマスの変動は、前処理における汚染(上記のEに該当)のためであり、前処理時の状況からシリコンゴム、プラスチックからのフタル酸エステル類の汚染等が想定された。また、セルロースろ紙等の器具などからの汚染(特にPCB)も想定された。なお、ひとつの異性体が外れ値であった2回答では、「ピークの分離が十分でなく大きな値となる」(Aに該当)、「転記ミス」(Fに該当)であり、この原因は把握されていた。

表 2 - 2 - 4 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対策

	原因	対策
A: 分析方法が不適切であり、改善が必要		
1	1,2,3,7,8,9-HxCDFと1,2,3,4,6,7,8-HpCDFの2つのピークの重なり及びカラムの劣化	SP-2331、0.32mm、60mを0.25mm、60mのカラムの変更
2	妨害物質のピークが重なっている。	クリーンアップ方法の再検討を行う。
3	昇温条件が最適でないため、ピークの分離が悪く、他のピークと合わせて同定した。	最適な昇温条件をみつけ、ピークの分離を良くする。
4	PCDDはベースラインの取り間違い。PCBIは不明。	ピークがつながっている場合には、単一のピークごとにベースラインを引く。
5	定量に使用する質量数の選択ミスのために、ピークがブロードになった。PCBIは妨害ピークを含めてしまった。	教育を行う。2つの質量数の面積比に関する機能を追加する。
B: 不適切な操作が原因		
6	オートサンプラーの設定ミス	オートサンプラーの設定に注意し、データのチェックを手順書とおりに行う。
7	HxCDFはSP-2331が消耗していたためDB-5MSを使用し、他のピークと重なった。	器具の十分な量の保持（カラムの消耗に対応するため）
C: 抽出操作の違い		
8	ソックスレーを改良しているために大きな値となった。	標準試料による抽出割合の確認
9	A S E の使用	ソックスレー抽出とA S E の比較検討。
D: 低濃度試料で試料量の不足		
10	0.3ng/gの定量下限を確保できる測定計画としているため。	基準値を大きく下回る値の測定が必要な場合は、試料量を増やすことにより対応。
11	試料量が少なく、感度が十分でなかったために、妨害ピークとの分離を明確にできなかった。	試料量を多くする。GCカラムを再検討する。
12	試料が少なく、濃度が低い。保持時間変動があったが、値とした。	多くの試料が必要である。
13	検出下限値に近い値であり、ピーク分離が十分に行えなかった。	検出下限値付近の値は、同定後にピークの再確認を行う。
14	低濃度であり、ノイズの影響が大きいいため、ピーク検出点の設定不備が生じた。	GC/MS測定条件を見直し、S/N比の改善を図る。

表 2 - 2 - 4 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対策

	原因	対策
E: 低濃度試料のため汚染が影響		
15	高濃度の試料として扱ったために、汚染した。	試料量の増加、低濃度（中濃度）試料としての取扱い。
16	汚染。予想よりも低濃度のために、前処理での不注意	低濃度実験室の設置。ブランクの確認
17	ばいじん試料であり、高濃度試料用前処理室で処理し、器具等から汚染したと推定する。	低濃度試料は、それ用の前処理室で前処理する。器具の洗浄方法を見直す。
18	試料における下限値が大きい等、十分に定量できていなかった。	GC/MS再現性の向上及び操作ブランク低減のために、各種条件を見直し、十分な下限値及び精度を確保する。
19	ノンオルトは、2回測定で差があり平均としたが、その差は汚染であった。	抽出装置の洗浄方法の変更及びクリーンアップの改良
20	推定濃度よりも低濃度であったために、操作ブランクの影響を受けた。	分析値がブランクレベルにあったときは、その影響の程度を評価して処置する。
21	濃度試料によるHPLC使用時での汚染	操作ブランクの確認。低濃度試料へのHPLC操作の中止。
22	環境中のPCBの汚染と判断する。	ガラス器具の洗浄の強化。給排気の見直し。教育（操作ブランクの低減）。
23	高濃度試料により汚染されたロータリーエバポレーターによる濃縮時の汚染による。	ロータリーエバポレーター内は試料ごとに洗浄するようにした
24	通常の操作ブランク値よりも低い傾向であり、ブランク値を小さく見積もった。	操作ブランクの取り方を検討する（例えば、最新のブランク値の5～10の平均値とする。 ）。
25	空試験値が高く、汚染が考えられた	汚染の原因を特定し、空試験の低減をはかる。
26	操作ブランクが通常よりも高くなっていった。	操作ブランクの見直し。器具の再洗浄。器具の管理方法の見直し（低濃度灰試料用の器具）。
27	操作ブランクの補正を行っていなかった	ブランク値の管理を行う。ブランク値が低レベルになるように検討する。
28	操作ブランクが比較的高く、変動もあり、大きな値となった。	ブランク値の低減のために器具洗浄用の加熱器を使用し、ブランク値の監視を継続する。
F: 転記ミス等		
29	PCDF分析結果作成時の試料量の入力ミス。PCB原因不明。	分析結果作成時の手入力をできる限り省く。
30	内標準物質の添加が通常の2倍としたが、そのように計算しなかった。PCBについては、原因不明。	手順書と記録の管理の教育及び標準試料による社内技能試験を実施した。
31	PC処理でないために起こった。	チェック体制の強化
32	2回測定の平均値を記載すべきなのに、合計値を記載した。	
33	転記間違い	読み合わせによる確認
34	転記ミス	確認
35	転記ミス	複数人による確認
36	転記ミス	確認の徹底
G: PCB原因不明		
37	PCB原因不明	再分析を行い、原因を調べる。

## (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

外れ値棄却後の平均値については、公的機関が0.0126～0.0271ng-TEQ/g（ダイオキシン類、試料D～A）、0.000261～0.000755ng-TEQ/g（コプラナーPCB、試料D～A）、民間機関が0.0130～0.0280ng-TEQ/g（ダイオキシン類、試料D～A）、0.000289～0.000759ng-TEQ/g（コプラナーPCB、試料D～A）であり、両者の差はほとんどなかった。

室間精度（CV%）も、試料A～Dで公的機関が19.5～28.6%（ダイオキシン類）、14.3～26.9%（コプラナーPCB）、民間機関が20.4～33.5%（ダイオキシン類）、12.6～20.9%（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、2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、事前に塩酸処理し、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、硫酸処理、シリカゲルクロマトグラフィー、多層シリカゲルクロマトグラフィー、又はそれらを組み合わせた処理であった。次に、「ダイオキシン類用」と「コプラナーPCB用」の試料液を調製する。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等であった。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、ほとんどの解析では平均値、室間精度において明らかな傾向がみられなかったが、液を2分割後アルミナクロマトグラフィーによって「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る方法は、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等に比べて外れ値を含む回答が多い傾向がみられた。また、銅による硫黄処理を行っている場合、室間精度が良い傾向がみられた。

#### 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いた。

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、平均値は明らかな傾向がみられなかったが、室間精度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良い傾向となっていた。

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、外れ値を含む回答数の割合が多い傾向がみられた。

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、5～20g程度の回答が多かった。

分析結果との関係については、20g以上の回答は少なかったが、平均値は小さく、室間精度は良くない傾向がみられた。

#### 8)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（314回答中の257）であり、次にカラム数4（回答数47）、その他はカラム数2で10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。

#### 9)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) 高度解析結果の概要

高度解析は、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。解析は、以下のように鉛（2.1の（2）（c）参照）と同様に実施する。

・極端な分析結果（外れ値）の発生要因（前年度も実施）

目的変数は、「Zスコアによるカテゴリー」とする。

- ・ システムティックな分析誤差の発生要因（前年度も実施）  
目的変数は、「分析結果 - 中央値」とする。
- ・ ばらつきの発生原因  
目的変数は、「分析結果 - 中央値」とする。  
解析対象は、試料 A の 2,3,7,8-TeCDD 及び OCDD としており、結果の概要を表 2 - 2 - 4 - 6 ~ 7 に示す。

表 2 - 2 - 4 - 6 高度解析の結果概要（TeCDD）

解析	ばらつきの要因	偏りの要因
1) 極端な分析結果（異常値等）の原因解析	(ばらつきが大) ・ 「シリカゲルカラムを行う」	(分析結果が大) ・ 「シリカゲルカラムを行う」 & 「活性炭カラムカラムを行う」
2) システムティックな誤差要因解析		(分析結果が大) ・ 「クリーンアップステップ回収率が 67.4% 以下」 (分析結果が小) ・ 「クリーンアップステップ回収率が 100% 以上」
3) ばらつきの発生原因解析	(ばらつきが大) ・ 「シリカゲルカラムを行う」 ・ 「シリカゲルカラムを行う」 & 「硫酸処理を行う」 ・ 「多層シリカゲルカラムを行わない」 ・ 「GC/MS 試料液量が 50 $\mu$ l 以上」 & 「RRFcs が 1.1 以上」	



表 2 - 2 - 4 - 7 高度解析の結果概要 (OCDD)

解析	ばらつきの要因	偏りの要因
1) 極端な分析結果 (異常値等) の原因解析		(分析結果が大) ・「クリーンアップスパイクの添加箇所が抽出前」
2) システマティックな誤差要因解析		(分析結果が大) ・「クリーンアップスパイクの添加箇所が抽出前」 ・「クリーンアップスパイクの添加箇所が抽出前」 & 「シリカゲルクロマトを行わない」
3) ばらつきの発生原因解析	(ばらつきが大) ・「硫酸処理を行う」 ・「シリカゲルクロマトを行わない」 & 「RRFcsが1.0未満」 ・「その他の処理を行わない」 & 「転溶溶媒がデカソ」	

2,3,7,8-TeCDDに関する解析結果としては、ばらつきが大きくなる要因は、「シリカゲルクロマトを行う」に関係するものとなっていた(「多層シリカゲルを行わない」という回答の大部分は、「硫酸処理-シリカゲルクロマトを行う」である)(注)。偏りが大きくなる要因は、「シリカゲルクロマトを行う」に関係するものと「クリーンアップスパイクの回収率が小さい又は大きい」であった。このようなことから2,3,7,8-TeCDDに関しては、今回の試料ではクリーンアップ操作として多層シリカゲルクロマトを行うこと、また、クリーンアップスパイクの回収率が適切であることが重要と考えられる。

(注) 大部分の回答は、「硫酸処理-シリカゲルクロマト」、「硫酸処理-多層シリカゲルクロマト」、「多層シリカゲルクロマト」の3つに分類され、それらのうち「多層シリカゲルクロマト」が半数を超えている。

OCDDについてのばらつきが大きくなる要因としては、「硫酸処理を行う」が単独で上がり、多層シリカゲルクロマトを行うことが精度を良くするような結果となっていた。また、「その他の処理を行わない」があり、その他の処理(銅による硫黄処理等)を行うことが精度を良くするような結果((b)の5)のTEQに関する結果を参照)ともなっていた。偏りが大きくなる要因は、「クリーンアップスパイクの添加が抽出前(試料に添加)」、「シリカゲルクロマトを行わない」が上がっていた。このように、OCDDに関しても、今回の試

料ではクリーンアップ操作として多層シリカゲルクロマトを行うこと、また、クリーンアップスパイクの添加に関することが重要と考えられる。

#### (d) 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5年目となっている。これまでの試料、参加機関数等を表2-2-4-8に示す。

ばいじん試料については、平成10、13、14年度に調査している。10年度、13年度のばいじん試料は高濃度であったが、10年度と13年度では精度は大きく変わっており、13年度は良い結果となっている。14年度のばいじん試料は低濃度である一方、14年度の精度は10年度程度であり、13年度と比較して良くない結果となっている。

14年度における精度が過去と比較してあまり良くなかった主な理由としては、ばいじん試料であるために低濃度試料としての扱いをせずに分析した機関が多い、試料の配布方法を従来と変えた(濃度の異なる試料4種類からランダムに参加機関へ2種類配布した)ことなどが考えられる。

以下に、10～14年度の項目別の結果の概略を示す。

#### ①ダイオキシン類異性体

結果は表2-2-4-9のとおりである。濃度に関わらず1,2,3,7,8,9-HxCDFの精度は悪いが、この項目を除くと、10～13年度は外れ値棄却後の室間精度(CV)10～30%程度、濃度の低い今年度は20～50%程度となっている。

1,2,3,7,8,9-HxCDFについては、過去の結果ではばいじん試料以外でも過大な分析結果が多いために、外れ値棄却後においても室間精度は良くなかったが(10年度ばいじん試料では66.5%)、13年度ばいじん試料は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、他の異性体程度かその精度に近づいている。今年度も低濃度であるが、室間精度30～50%であり、他の異性体程度かその精度に近づいている。

#### ②ダイオキシン類同族体

これまでの結果は表2-2-4-10のとおりである。10～13年度では室間精度は概略10～30%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。14年度のばいじん試料は低濃度となり、室間精度20～60%程度と悪くなり、ダイオキシン類異性体と同じ傾向である。

#### ③コプラナーPCB

これまでの結果は表2-2-4-11のとおりである。11年度のコプラナーPCBの分析結果については、比較的低濃度の異性体の精度は良くなかったが、11～13年度では外れ値棄却後の室間精度(CV)は10～30%程度、14年度は濃度が低く室間精度20～50%程度であり、いずれもダイオキシン類異性体と同程度である。

#### ④TEQ

これまでの結果は表2-2-4-12のとおりである。ばいじん試料に関するTEQ(ダイオキシン類)については、10年度は外れ値がなく、平均値25.9ng/g、室間精度(CV)22.7%である。13年度は外れ値が5回答、平均値74.1ng/g、室間精度9.0%であり、精度は

更に良くなっている。今年度は平均値0.0129～0.0278ng/g、室間精度20.2～32.4%となり、精度は悪くなっている（10年度のばいじん試料と同程度であり、10～12年度の土壌・底質試料と同じか若干良い程度である）。

TEQ（コプラナーPCB）については、13年度は外れ値が2回答、平均値0.467ng/g、室間精度12.9%である。今年度は低濃度となり、平均値0.000284～0.000758ng/g、室間精度12.9～20.3%となり、精度は悪くなっている。

TEQ（ダイオキシン類+コプラナーPCB）については、概略TEQ（ダイオキシン類）と同様の傾向である。

表2-2-4-8 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	汚染溶液調製試料 (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
14年	ばいじん試料A	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	77	176 (A～D の内2 試料に 参加)
	ばいじん試料B	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	81	
	ばいじん試料C	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	83	
	ばいじん試料D	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	73	

表 2 - 2 - 4 - 9 ダイオキシン類異性体に関する外れ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) ng/g	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) 2.89 (2.3)	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	0.0274 (0.012) 0.0202 (0.011)	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	0.0127 (0.0078) 0.00870 (0.0060)	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	0.000626 (0.00033) 0.000413 (0.00033)	270.1 51.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	95 86	0.00160 (0.00090) 0.000989(0.00080)	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) 3.18 (3.2)	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
14年	ばいじん試料A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	63 60	0.00153 (0.0014) 0.00136 (0.0014)	66.6 47.0
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	29.2~146.0 22.4~68.0
	ばいじん試料B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	63 60	0.00159 (0.00095) 0.000916 (0.00093)	234.7 41.9
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	29.3~132.4 22.0~57.1
	ばいじん試料C	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	52 49	0.000938 (0.00081) 0.000783 (0.00080)	76.6 39.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	24.8~63.0 18.1~57.7
	ばいじん試料D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	54 52	0.000962 (0.00091) 0.000882 (0.00090)	52.5 33.4
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	28.1~64.8 17.7~50.1

表 2 - 2 - 4 - 1 0 ダイオキシン類同族体に関する外れ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
	底質試料 ( 海域 )	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
14年	ばいじん 試料 A	前後	27.4 ~ 168.8 22.6 ~ 68.0
	ばいじん 試料 B	前後	28.9 ~ 146.2 15.6 ~ 58.0
	ばいじん 試料 C	前後	20.6 ~ 62.8 20.1 ~ 57.7
	ばいじん 試料 D	前後	20.7 ~ 61.3 18.7 ~ 50.7

表 2 - 2 - 4 - 1 1 コプラナー P C B 異性体に関する外れ値等を棄却前後の精度（範囲）

年度	試料	棄却	室間精度 C V %
11年	土壌試料	前後	45.7 ~ 152.7 21.1 ~ 64.8
12年	底質試料 ( 湖沼 )	前後	19.7 ~ 509.9 13.6 ~ 29.9
13年	ばいじん 試料	前後	63.5 ~ 261.1 12.2 ~ 21.6
14年	ばいじん 試料 A	前後	23.1 ~ 115.0 19.8 ~ 32.3
	ばいじん 試料 B	前後	47.5 ~ 679.1 13.1 ~ 43.9
	ばいじん 試料 C	前後	23.8 ~ 712.4 17.5 ~ 40.2
	ばいじん 試料 D	前後	38.1 ~ 179.8 15.8 ~ 50.3

表 2 - 2 - 4 - 1 2 T E Q に関する外れ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) ng/g	室間精度 C V %
10年	ばいじん試料	ダイオキシン類	前後	61 61	25.9 (26) 25.9 (26)	22.7 22.7
			前後	59 54	0.112 (0.096) 0.0946(0.095)	81.1 19.2
11年	土壌試料	ダイオキシン類	前後	96 93	0.0835 (0.081) 0.0785 (0.081)	46.9 21.1
			前後	78 74	0.00139 (0.0013) 0.00125 (0.0013)	73.7 27.3
		前後	78 76	0.0804 (0.082) 0.0792 (0.082)	23.7 21.2	
12年	底質試料(湖沼)	ダイオキシン類	前後	126 121	0.00960 (0.0084) 0.00839 (0.0084)	111.1 14.6
			前後	123 116	0.000636(0.00047) 0.000474(0.00047)	263.6 18.8
		前後	123 118	0.0102 (0.0089) 0.00887(0.0088)	107.3 14.9	
13年	ばいじん試料	ダイオキシン類	前後	153 148	73.7 (74) 74.1 (74)	12.5 9.0
			前後	153 151	0.463(0.44) 0.467(0.44)	67.1 12.9
		前後	153 148	74.2 (75) 74.5 (75)	12.3 9.0	
14年	ばいじん試料 A	ダイオキシン類	前後	77 77	0.0278 (0.031) 0.0278 (0.031)	32.4 32.4
			前後	77 74	0.000861(0.00079) 0.000758(0.00079)	86.4 19.6
		前後	77 77	0.0288(0.031) 0.0288(0.031)	32.3 32.3	
	ばいじん試料 B	ダイオキシン類	前後	81 79	0.0207 (0.021) 0.0200 (0.021)	31.9 24.1
			前後	81 75	0.000546(0.00048) 0.000486(0.00048)	57.1 12.9
		前後	81 79	0.0214(0.022) 0.0206(0.021)	32.2 23.8	
	ばいじん試料 C	ダイオキシン類	前後	83 83	0.0144 (0.015) 0.0144 (0.015)	28.5 28.5
			前後	83 80	0.000346(0.00034) 0.000347(0.00034)	31.4 20.3
		前後	83 83	0.0147(0.015) 0.0147(0.015)	28.0 28.0	
	ばいじん試料 D	ダイオキシン類	前後	73 70	0.0137 (0.013) 0.0129 (0.013)	33.4 20.2
			前後	73 66	0.000348(0.00028) 0.000284(0.00028)	118.7 18.0
		前後	73 70	0.0140(0.013) 0.0133(0.013)	33.3 20.2	

( e ) 総括評価・今後の課題

今年度調査では、試料の配布方法を濃度の異なる試料 4 種類 ( A ~ D ) からランダムに参加機関へ 2 種類配布するという手法を用いた。試料 A ~ D 全体の回答数は 314 であり、そ

のうちの82回答（57機関の回答）の分析結果が統計的外れ値を含んでいた（25機関は2試料とも外れ値を含んでいた）。その内訳は、PCDDに関するものが15回答、PCDF及びCo-PCBではそれぞれ31、65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。棄却数はPCDF、Co-PCBが多く、PCDFでは1,2,3,7,8,9-HxCDFが特に多かった。Co-PCBでは、Non-ortho異性体に関するものが37、Mono-ortho異性体が54、両方の異性体に重複しているものが26回答であった。Co-PCBで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認められる傾向があり、棄却された異性体も多種に及んでいた。

外れ値を除くと、室間精度（CV）はTEQ（ダイオキシン類）が20.2～32.4%（試料により異なる）、TEQ（コプラナーPCB）が12.9～20.3%、全体のTEQが20.2～32.3%であり、ダイオキシン類に比べてコプラナーPCBの方がばらつきは小さかった。平均値は試料A～Dで若干異なり、TEQ（ダイオキシン類）が0.0129～0.0278 ng/g、TEQ（コプラナーPCB）が0.000284～0.000758ng/g、全体のTEQが0.0133～0.0288ng/gであり、コプラナーPCBの濃度は小さく、ダイオキシン類がTEQの大部分を占めていた。

外れ値の原因としては、アンケート等から原因不明を含めて、次の7つに分けられた。

- ・分析方法が不適切（ピークの重なり、分離が悪い等）
- ・不適切な操作（サンプラーの設定ミス、消耗したカラムの使用等）
- ・抽出操作の違い（ソックスレー抽出と異なる方法の適用）
- ・試料量の不足（低濃度試料であったため試料量が少なかった）
- ・汚染の影響（低濃度試料であったため汚染の影響を受けた）
- ・転記ミス等（転記・入力ミス、計算間違い等）
- ・コプラナーPCBで原因不明

これらの原因のうち、低濃度試料であったためか、試料量（試料の計りとり量）の不足及び汚染の影響としている回答が多かった。

棄却された分析結果の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。

- ・ピーク分離を良くする。

これは、ピークの実験結果が良くないことから重なったピークも定量し、間違った結果（大きな値）となる例が多く、またアサインを間違えることも起こる。ピークの実験結果は、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、アサインを間違え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外れ値を含む回答の割合が大きくなったり、分析結果に偏りができたりしており、抽出、クリーンアップ時のロス等のないような操作条件の設定が重要である。

- ・不適切な操作をなくす。

オートサンプラーの設定ミス、消耗したカラムの使用等の不適切な操作をしないように注意し、通常と異なった抽出方法を適用する場合には、通常の方法との比較確認を行った後に適用することが必要である。また、試料にあった適切な前処理等の操作が望まれる。

- ・汚染の影響を抑える。

低濃度試料では操作ブランクの影響に留意する。ブランクの低減（汚染の抑制）は、適

切な材質の器具等を使用し、洗浄を十分に行い、必要に応じて（可能な限り）低濃度試験室での分析によること等が重要と考えられる。

なお、汚染からロックマスの変動が大きくなり、多くの異性体で外れ値となる例もみられ、この点には注意が必要と考えられる。

- ・ 転記ミス・計算間違い等をなくす。

不注意をなくす、チェック体制等が必要と考えられる。

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間違いや不適切な操作に気づき、そのことから必要に応じて再分析等を行うことができ、大部分の改善が可能と考えられる。