

平成16年度環境測定分析
統一精度管理調査結果

(本編)

平成17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、カドミウム等の重金属類を分析対象とした廃棄物試料に関する基本精度管理調査、臭気指数を分析対象とした模擬ガス試料に関する基本精度管理調査、フタル酸ジエチルヘキシルを分析対象とした底質試料に関する高等精度管理調査、ダイオキシン類を分析対象とした土壌試料に関する高等精度管理調査、ベンゾ(a)ピレン等の芳香族化合物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17年6月

環境省環境管理局総務課環境管理技術室長 徳永 泉

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	10
第 2 章 調査結果の概要	11
1 . 統計結果	11
(1) はじめに	11
(2) 外れ値等の棄却	12
(3) 統計量	17
(4) ヒストグラム	28
2 . 分析項目毎の結果	47
2 . 1 廃棄物試料	47
(1) カドミウム	47
(2) 鉛	57
(3) 砒素	61
2 . 2 ガス試料	67
(1) 臭気指数	67
2 . 3 底質試料	73
(1) フタル酸ジエチルヘキシル	73
2 . 4 土壌試料	83
(1) ダイオキシン類及びコプラナー P C B	83
2 . 5 水質試料	113
(1) ベンゾ(a)ピレン	113
(2) ベンゾフェノン	119
(3) 4-ニトロトルエン	125

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等に対して調査する「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16年 6月 |
| ・実施方法の検討 | 平成16年 6～7月 |
| ・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領）の作成 | 平成16年 6～8月 |
| ・同上の送付 | 平成16年 9月 |
| ・参加機関による分析実施 | 平成16年 9～11月 |
| ・分析結果の回収（提出期限、括弧内は用紙による期限） | |
| 廃棄物試料、ガス試料、底質試料及び水質試料 | 平成16年10月29日
(平成16年10月22日) |
| 土壌試料（ダイオキシン類及びコプラナーPCB） | 平成16年11月26日
(平成16年11月19日) |
| ・分析結果の整理・集計・解析 | 平成16年10月
～平成17年2月 |
| ・外れ値等に関する調査 | 平成17年 1～3月 |
| ・中間報告書のとりまとめ | 平成17年 1月 |
| ・調査結果の考察 | 平成17年 2～3月 |

(3) 手順

- ・対象機関に調査への参加を募る。
- ・参加の連絡があった対象機関（「参加機関」という）に対象試料を送付する。
この際、分析対象項目の濃度は参加機関に示さない。
- ・参加機関が対象試料について分析対象項目の測定を行う。
- ・参加機関が分析結果及び関連する情報を返送する。
- ・環境省に設置する環境測定分析検討会及び同統一精度管理調査部会において解析・検討を行う。
- ・調査結果については、全国5か所にて調査結果説明会を実施しフィードバックを行うとともに、参加機関に報告書を送付する。地方自治体については、地域ブロックごとの会議にて報告を行う。

3. 分析の概要

(1) 分析対象項目

1) 基本精度管理調査

- ・廃棄物試料（重金属類分析用）については、重金属類（カドミウム、鉛及び砒素）の3項目とする。
- ・模擬ガス試料（臭気分析用）については、臭気指数とする。

2) 高等精度管理調査

- ・底質試料（内分泌攪乱作用が疑われる物質分析用）については、フタル酸ジエチルヘキシルとする。
- ・土壌試料（ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用）については、ダイオキシン類及びコプラナーPCBとする。ダイオキシン類及びコプラナーPCBについては、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、参加機関より報告された異性体の分析結果から、次の値を算出する。

：「ノンオルト」は、ノンオルトの4異性体濃度の和とする。

：「モノオルト」は、モノオルトの8異性体濃度の和とする。

：「コプラナーPCB」は、「ノンオルト」と「モノオルト」の和とする。

：「TEQ(毒性当量)」は、異性体の分析結果にTEF(毒性等価係数)を乗じた和とする。ただし、TEFについてはWHO/IPCS(1997)を用い、検出下限値未満の場合には分析結果を「0(ゼロ)」とする。

- ・模擬水質試料(芳香族化合物分析用)については、芳香族化合物(ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエン)の3項目とする。

(2) 対象試料

参加機関に配布する試料は、重金属類分析用の共通試料1(廃棄物試料)、臭気分析用の共通試料2(模擬ガス試料)、内分泌攪乱作用が疑われている物質(フタル酸ジエチルヘキシル)分析用の共通試料3(底質試料)、ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用の共通試料4(土壌試料)及び芳香族化合物分析用の共通試料5(模擬水質試料)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とそれらの濃度を示す。試料の調製方法は、次のとおりである。

1) 共通試料1

下水汚泥の焼却残渣を採取し、50℃において乾燥する。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、200mlのポリエチレン製の瓶に分注する。

2) 共通試料2

質量比混合法によって容器(Mn鋼)中に試料ガス(酢酸エチル2000ppm)を調製した後、プッシュ缶に分注する。

質量比混合法による調製

- ・シリンジを用いて酢酸エチルの所定量をはかり取り、質量を測定する。
- ・容器(Mn鋼)に接続した充填用の特殊配管に酢酸エチルを注入し、それを気化させて、容器に導入する。注入後、シリンジの質量を測定し、酢酸エチルの注入量を算出する。
- ・容器に窒素を充てんする(充てんガス圧力は2.5MPaとする)。充てん前後の容器の質量の差から窒素の充てん量を求める。
- ・それらの値から、質量比値を算出する。

プッシュ缶への分注

- ・缶の内部を窒素で加圧、真空置換を3回繰り返す。
- ・酢酸エチル2000ppmのガスを約0.2MPaで充てんする。
- ・約2週間保持する(ここまですをエージングと呼ぶ)。
- ・エージング終了後、真空引きした後、で調製した酢酸エチル(2000ppm)のガスを分注する(約0.83MPaに充てんする)。

3) 共通試料3

海域において底質を採取し、50 において乾燥後、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のガラス製の瓶に分注する（内側にアルミニウムを張った栓をする）。

4) 共通試料 4

土壌（関東ローム土）を採取し、風乾後、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のガラス製の瓶に分注する。

5) 共通試料 5

ダイオキシン類分析用のエタノールに鹿 1 級のベンゾ（a）ピレン（純度98.0%）、環境分析用のベンゾフェノン（99.9%）及び残留農薬試験用の4-ニトロトルエン（99.9%）の所定量を加えて、混合・均一化する。その後、10mlガラス製のアンプルに分注する。

表 1 - 3 - 1 共通試料の調製及び設定濃度

区分		分析対象項目等	共通試料濃度(添加量)	分析試料中の濃度等
共通試料1	廃棄物試料	カドミウム 鉛 砒素	-	(含まれている濃度)
共通試料2	模擬ガス試料*	臭気指数	(33.6) **	(33.6) **
		(酢酸エチル) (窒素)	2000ppm -	2000ppm -
共通試料3	底質試料	フタル酸ジエチル	-	(含まれている濃度) (海域の底質)
共通試料4	土壌試料	ダイオキシン類及びコプラ-PCB	-	(含まれている濃度)
共通試料5	模擬水質試料***	ベンゾ(a)ピレン	330 µg/l	0.33 µg/l
		ベンゾフェノン	250 µg/l	0.25 µg/l
		4-ニトロトルエン	460 µg/l	0.46 µg/l
		(エタノール)	-	-

注 1) * : 共通試料2については、窒素バランスのガスである。

注 2) ** : 臭気指数は、酢酸エチル濃度から算出している（酢酸エチルの閾値は0.87 ppmとしている）。

注 3) *** : 共通試料5については、分析試料は参加機関が共通試料を水で1000倍希釈して調製する。

(3) 分析方法

共通試料 1 については、「底質調査方法」（昭和 6 3 年環境庁水質保全局水質管理課）及び JIS K 0102 に定める方法により分析する。ただし、試料中の重金属類の分析については、「底質調査方法」に規定している方法によって、あらかじめ分解し、分析対象項目を溶液化する。

共通試料 2 については、「臭気指数及び臭気排出強度の算定の方法」（平成 7 年環境庁告示第 6 3 号。以下、「臭気測定方法告示」という）に定める方法により分析する。

共通試料 3 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 1 0 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。底質試料中のフタル酸ジエチルヘキシルは、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 - 4（2）のように限定した調査とする。

共通試料 4 については、「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質の汚染を含む。）及び土壌の汚染に係る環境基準」（平成 1 0 年環境庁告示第 6 8 号。以下、「環境基準告示」という）により分析する（詳細は、「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」（平成 1 2 年環境庁水質保全局土壌農薬課）に定める方法による）。ただし、この「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」に規定するソックスレー抽出は必ず行い、それ以外の抽出方法により分析してもよい（土壌試料中のダイオキシン類及びコプラナー PCB 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、抽出方法を明確とし、表 1 - 3 - 5（2）のような調査とする）。

共通試料 5 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 1 0 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、この「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に規定するガスクロマトグラフ質量分析法に代えて高速液体クロマトグラフ法により分析してもよい。

以上が今年度調査の「推奨方法」であり、それらの概要を表 1 - 3 - 2 ~ 表 1 - 3 - 6 に示す。

表 1 - 3 - 2 共通試料 1（廃棄物試料）に関する分析方法の概要

分析方法	カドミウム、鉛	砒素
ジエチルチオカルバミド酸銀吸光光度法		
フレイム原子吸光法		
電気加熱原子吸光法		
水素化物発生原子吸光法		
ICP 発光分光分析法		
水素化物発生 ICP 発光分光分析法		
ICP 質量分析法		

注) : 底質調査方法
 : (JIS K 0102 や排水の検定方法等に採用されている)

表 1 - 3 - 3 共通試料 2（模擬ガス試料）に関する分析方法の概要

分析方法	臭気指数
三点比較式臭袋法	

注) : 臭気測定方法告示

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

分析方法	フタル酸ジエチルヘキシル
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	

注) : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル

表 1 - 3 - 4 (2) 共通試料 3 (底質試料) に関する分析方法の概要

項目	追跡調査の概要
フタル酸ジエチルヘキシル	<ul style="list-style-type: none"> ・ 試料は乾泥であり、試料の量り取り量は 4 g 程度以下とする (注) 。 ・ クリーンアップ操作は必ず行う。

(注)水分 80%と想定した湿泥 20 g は、乾泥 4 g に相当する。

表 1 - 3 - 5 (1) 共通試料 4 (土壌試料) に関する分析方法の概要

分析方法	ダイオキシン類及びコプラナー-PCB
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	

注) : ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル

表 1 - 3 - 5 (2) 共通試料 4 (土壌試料) に関する分析方法の概要

試料、項目	追跡調査の概要
ダイオキシン類及びコプラナー-PCB	<ul style="list-style-type: none"> ・ 試料の量り取り量は 10 g 程度にするとよい。 ・ 抽出方法としては、「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」に規定するソックスレー抽出を実施し (16 時間以上のトルエンソックスレー抽出を行う) 、分析結果報告書 [6] に記入する。 ・ 可能であれば、他の抽出方法により分析し、分析結果報告書 [7] に記入する。

表 1 - 3 - 6 共通試料 5 (模擬水質試料) に関する分析方法の概要

分析方法	芳香族化合物
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	
高速液体クロマトグラフ法	

注1) : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル
 : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルには規定されていない

(4) 測定回数

共通試料 1 の重金属類 (カドミウム、鉛及び砒素) の分析 (基本精度管理調査) については、測定回数を 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 の分析 (基本精度管理調査) 及び 3 ~ 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を 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）分析結果等の回答方法

分析結果等の回答は、ホームページに記入して作成することとする。なお、ホームページによる作成が難しい場合には、用紙に記入して郵送による回答も可能とする。

ただし、提出期限については、用紙に記入して作成する場合、ホームページに比べて1週間早くなっている。

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（都道府県、市）、民間機関、大学、独立行政法人等である。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518機関である。参加機関の内訳（注）を示すと、表1-4-1のとおりである。これらの参加機関のうち、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505、回収率は97.5%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。

（注）参加機関については、地方公共団体（公的機関）、その他の機関（民間機関、大学、独立行政法人等）に区分している。

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	52	52	100.0
	市	45	45	100.0
民間機関		421	408 (410)	96.9 (97.4)
合計		518	505 (507)	97.5 (97.9)

（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も含めている。

表 1 - 4 - 2 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料1 (廃棄物試料)		共通試料2 (模擬ガス試料)		共通試料3 (底質試料)	
		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	4 2	4 2 (7)	1 2	1 2 (2)	1 4	1 3 (0)
	市	3 8	3 6 (1 0)	9	9 (3)	1 0	9 (4)
民間機関		3 9 6	3 7 8 (4 9)	2 1 7	2 0 5 (1 9)	1 0 2	6 3 (9)
合計		4 7 6	4 5 6 (6 6)	2 3 8	2 2 6 (2 4)	1 2 6	8 5 (1 3)

(注1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、()内は用紙による回答数を示す。

(注2) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、ひとつがホームページによる報告であった場合には、ホームページによる回答としている(ホームページへは、ひとつの回答を可能としている)。

表 1 - 4 - 2 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料4 (ダイキシン類及び コプラ-PCB)		共通試料5 (模擬水質試料)	
		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 9	2 9 (1)	1 8	1 7 (1)
	市	7	7 (1)	1 1	9 (1)
民間機関		1 4 6	1 4 4 (1 9)	9 3	6 6 (6)
合計		1 8 2	1 8 0 (2 1)	1 2 2	9 2 (8)

(注1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、()内は用紙による回答数を示す。

(注2) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、ひとつがホームページによる報告であった場合には、ホームページによる回答としている(ホームページへは、ひとつの回答を可能としている)。

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、廃棄物試料、ガス試料、底質試料及び水質試料では、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。土壌試料（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（詳細は第2章1（2）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、外れ値の多い廃棄物試料（カドミウム）、項目（異性体）の多い土壌試料（ダイオキシン類及びコプラナーPCB）のアンケート数（機関数）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 (機関数)	回収数(回収率)
廃棄物試料	カドミウム	27	19
	鉛	10	8
	砒素	13	4
	計	50	31 (62.0)
模擬ガス試料	臭気指数	2	2 (100.0)
底質試料	フタル酸ジエチルヘキシル	2	2 (100.0)
土壌試料	ダイオキシン類及びコプラナーPCB	36 (33) *	23 (63.8)
模擬水質試料	ベンゾ(a)ピレン	5	3
	ベンゾフェノン	6	4
	4-ニトロトルエン	3	2
	計	14	9 (64.3)

(注)*：()内は異性体等の外れ値を含む機関数（回答数）を示す。Grubbsの方法による外れ値として、棄却限界の下限を下回る値、上限を超える値の両方があった回答では、それぞれに対してアンケートしているため、機関数よりもアンケート数は多くなる。

(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（聞き取り及び分析室調査等）を行う。

現地調査は2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
廃棄物試料	カドミウム	2
	鉛	0
	砒素	0
模擬ガス試料	臭気指数	0
底質試料	フタル酸ジ・エチルヘキシル	0
土壌試料	ダイオキシン類及びコプラ-PCB	0
模擬水質試料	アンモニア (a) 塩素等	0

6 . その他

本調査は、（財）日本環境衛生センターが環境省から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、検量線等を添付することとしていたが、表 2 - 1 - 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 (2) 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、該当する回答はなかった(表 2 - 1 - 1 (2) 参照)。

表 2 - 1 - 1 (1) クロマトグラム、検量線等の添付状況 (回答数)

報告書	分析項目	回答数		
		検量線等の添付		検量線等の 添付がない
		HPより送付	用紙による	
[1]廃棄物試料	カドミウム	1 1 6	2 4 0	8 5
[2]廃棄物試料	鉛	1 1 3	2 4 1	8 5
[3]廃棄物試料	砒素	1 0 4	2 2 4	8 6
[4]模擬ガス試料	臭気指数	(不要)	(不要)	(不要)
[5]底質試料	フタル酸ジ・エチルヘキシル	2 0	6 1	4
[6]土壌試料	ダイオキシン類及びコプラナPCB (公定法：ソックスレ-抽出)	5 0	1 2 4	4
[7]土壌試料	ダイオキシン類及びコプラナPCB (公定法以外の抽出)	4	9	0
[8]模擬水質試料	芳香族化合物	3 1	5 3	8

表 2 - 1 - 1 (2) 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	分析項目	回答数	
		所定の期日に遅れる	海外施設に委託する
[1]廃棄物試料	カドミウム	5	0
[2]廃棄物試料	鉛	5	0
[3]廃棄物試料	砒素	3	0
[4]模擬ガス試料	臭気指数	0	0
[5]底質試料	フタル酸ジ・エチルヘキシル	2	0
[6]土壌試料	ダイオキシン類及びコプラナPCB (公定法：ソックスレー抽出)	0	0
[7]土壌試料	ダイオキシン類及びコプラナPCB (公定法：ソックスレー抽出以外)	0	0
[8]模擬水質試料	芳香族化合物	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、廃棄物試料中のカドミウム、鉛及び砒素の分析(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)。ただし、すべての回答は室内の併行測定回数を3回としており、2回以下の回答はなかった。

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。廃棄物試料については表2-1-2、模擬ガス試料については表2-1-3、底質試料については表2-1-4、土壌試料については表2-1-5、模擬水質試料については表2-1-6に示す。

ただし、土壌試料については、公定法による抽出(「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」に規定するソックスレー抽出)を対象としており、その結果を表2-1-5に示す。公定法以外の抽出(「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」に規定するソックスレー以外の抽出)については棄却を行っていない。

(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(1) 外れ値等により棄却した回答数(廃棄物試料)

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 %
		n 3	ND等	Grubbs	計	
カドミウム	441	0	0	27	27	6.1(6.1)
鉛	439	0	0	10	10	2.3(2.3)
砒素	404	0	0	6	6	1.5(1.5)

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2-1-2(2) 棄却限界値(廃棄物試料)

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	2.64	7.36	5.00
鉛	39.6	289	164
砒素	0	35.9	16.0

注) 単位は「mg/kg」である。

表2-1-3(1) 外れ値等により棄却した回答数(模擬ガス試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
臭気指数	228	0	2	2	0.9(0.9)

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(2) 棄却限界値(模擬ガス試料)

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		
臭気指数	20.8	45.0	32.9	33.6

注) * : 酢酸エチル濃度から閾値を0.87ppmとして算出している。

表 2 - 1 - 4 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (底質試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率
		N D 等	Grubbs	計	%
フタル酸ジエチルヘキシル	85	0	2	2	2.4(2.4)

注 1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 1 0 0。

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 - 4 (2) 棄却限界値 (底質試料)

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	
フタル酸ジエチルヘキシル	0	13.4	6.43

注) 単位は「 μ g / g 」である。

表 2 - 1 - 5 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (土壤試料 : 公定法による抽出)
(ダイオキシン類及びコプラナー PCB)

区分	分析項目	回答 数	棄却数			棄却率 % (Grubbs)	
			ND等	Grubbs	計		
異性体 PCDD	2,3,7,8-TeCDD	178	3	1	4	2.2 (0.6)	
	1,2,3,7,8-PeCDD	178	0	1	1	0.6 (0.6)	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	178	0	0	0	0.0 (0.0)	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	178	0	1	1	0.6 (0.6)	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	178	0	2	2	1.1 (1.1)	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	178	0	3	3	1.7 (1.7)	
	OCDD	178	0	7	7	3.9 (3.9)	
	PCDF	2,3,7,8-TeCDF	178	0	1	1	0.6 (0.6)
		1,2,3,7,8-PeCDF	178	0	0	0	0.0 (0.0)
		2,3,4,7,8-PeCDF	178	0	2	2	1.1 (1.1)
		1,2,3,4,7,8-HxCDF	178	0	0	0	0.0 (0.0)
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	178	0	3	3	1.7 (1.7)
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	178	1	7	8	4.5 (3.9)
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	178	0	2	2	1.1 (1.1)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		178	0	2	2	1.1 (1.1)	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		178	0	5	5	2.8 (2.8)	
OCDF		178	0	8	8	4.5 (4.5)	
同族体	TeCDDs	178	0	1	1	0.6 (0.6)	
	PeCDDs	178	0	4	4	2.2 (2.2)	
	HxCDDs	178	0	3	3	1.7 (1.7)	
	HpCDDs	178	0	3	3	1.7 (1.7)	
	OCDD	178	0	7	7	3.9 (3.9)	
	PCDDs	178	0	5	5	2.8 (2.8)	
	TeCDFs	178	0	1	1	0.6 (0.6)	
	PeCDFs	178	0	3	3	1.7 (1.7)	
	HxCDFs	178	0	2	2	1.1 (1.1)	
	HpCDFs	178	0	5	5	2.8 (2.8)	
	OCDF	178	0	8	8	4.5 (4.5)	
	PCDFs	178	0	4	4	2.2 (2.2)	
	PCDDs+PCDFs	178	0	2	2	1.1 (1.1)	
CoPCB	3,4,4',5-TeCB	178	0	8	8	4.5 (4.5)	
ノゾルト 異性体	3,3',4,4'-TeCB	178	0	2	2	1.1 (1.1)	
	3,3',4,4',5-PeCB	178	0	2	2	1.1 (1.1)	
モノゾルト 異性体	3,3',4,4',5,5'-HxCB	178	1	1	2	1.1 (0.6)	
	2',3,4,4',5-PeCB	178	0	3	3	1.7 (1.7)	
	2,3',4,4',5-PeCB	178	0	4	4	2.2 (2.2)	
	2,3,3',4,4'-PeCB	178	0	1	1	0.6 (0.6)	
	2,3,4,4',5-PeCB	178	1	4	5	2.8 (2.2)	
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	178	0	6	6	3.4 (3.4)	
	2,3,3',4,4',5-HxCB	178	0	4	4	2.2 (2.2)	
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	178	0	1	1	0.6 (0.6)	
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	178	0	4	4	2.2 (2.2)	
	CoPCB その他	ノゾルト体	178	0	1	1	0.6 (0.6)
モノゾルト体		178	0	3	3	1.7 (1.7)	
コプラナー-PCB		178	0	2	2	1.1 (1.1)	
TEQ	PCDD+PCDF	178	0	1	1	0.6 (0.6)	
	CoPCB	178	0	2	2	1.1 (1.1)	
	TEQ(Total)	178	0	1	1	0.6 (0.6)	

表 2 - 1 - 5 (2) 棄却限界値 (土壌試料 : 公定法による抽出)
(ダイオキシン類及びコプラナー PCB)

区分	分析項目	Grubbsの方法		(参考)	
		下限値 (pg/g)	上限値 (pg/g)	平均値 (pg/g)	
異性体 PCDD	2,3,7,8-TeCDD	0.392	2.44	1.42	
	1,2,3,7,8-PeCDD	4.19	21.9	13.1	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	4.95	25.2	15.1	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	10.3	41.2	25.8	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	9.55	45.6	27.6	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	152	422	287	
	OCDD	2630	6090	4360	
	PCDF	2,3,7,8-TeCDF	2.32	14.1	8.19
		1,2,3,7,8-PeCDF	3.84	26.5	15.2
		2,3,4,7,8-PeCDF	7.40	25.7	16.6
		1,2,3,4,7,8-HxCDF	11.3	38.1	24.7
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	11.4	36.7	24.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	3.90	1.85
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	16.3	45.8	31.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		71.5	197	134	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		7.98	23.9	16.0	
OCDF		142	303	222	
同族体	TeCDDs	49.8	198	124	
	PeCDDs	67.9	247	158	
	HxCDDs	117	429	273	
	HpCDDs	287	767	527	
	OCDD	2630	6090	4360	
	PCDDs	3210	7730	5470	
	TeCDFs	71.0	333	202	
	PeCDFs	102	387	244	
	HxCDFs	150	430	290	
	HpCDFs	159	409	284	
	OCDF	141	303	222	
	PCDFs	701	1790	1240	
	PCDDs+PCDFs	3740	9700	6720	
CoPCB ノゾット 異性体	3,4,4',5-TeCB	1.73	6.57	4.15	
	3,3',4,4'-TeCB	29.2	86.6	57.9	
	3,3',4,4',5-PeCB	10.4	33.0	21.7	
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	2.83	10.2	6.53	
	Eノゾット 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	6.62	22.3	14.5
2,3',4,4',5-PeCB		185	419	302	
2,3,3',4,4'-PeCB		79.3	232	156	
2,3,4,4',5-PeCB		2.87	10.6	6.72	
2,3',4,4',5,5'-HxCB		24.2	60.0	42.1	
2,3,3',4,4',5-HxCB		44.2	119	81.8	
2,3,3',4,4',5'-HxCB		17.3	46.4	31.8	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB		7.16	19.4	13.3	
CoPCB その他		ノゾット体	47.5	134	90.8
	Eノゾット体	386	919	652	
	コプラナー-PCB	434	1050	741	
TEQ	PCDD+PCDF	20.9	67.6	44.2	
	CoPCB	1.17	3.54	2.36	
	TEQ(Total)	22.4	70.8	46.6	

(注) 「平均値」は、外れ値等を棄却後の値を示す。

表 2 - 1 - 6 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (模擬水質試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		N D 等	Grubbs	計	
ベンゾ(a)ピレン	88	0	5	5	5.7(5.7)
ベンゾフェノン	84	0	6	6	7.1(7.1)
4-ニトロトルエン	77	0	2	2	2.6(2.6)

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 - 6 (2) 棄却限界値 (模擬水質試料)

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		
ベンゾ(a)ピレン	0.162	0.472	0.317	0.33
ベンゾフェノン	0.125	0.337	0.231	0.25
4-ニトロトルエン	0	0.899	0.431	0.46

注) 単位は「 μg/l 」である。

(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。

廃棄物試料については表 2 - 1 - 7、模擬ガス試料については表 2 - 1 - 8、底質試料については表 2 - 1 - 9 に示す。

土壌試料については、表 2 - 1 - 10 に公定法による抽出 (「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」 に規定するソックスレー抽出) (注1) の結果を示し、表 2 - 1 - 11 に公定法以外の抽出 (「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」 に規定するソックスレー以外の抽出) (注1) の結果を示す。ただし、公定法以外については、前記 (2) での棄却 (統計的外れ値の特定) を行っていない結果である。

模擬水質試料については、表 2 - 1 - 12 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2)、最小値、最大値及び中央値を示す。なお、模擬ガス試料、模擬水質試料については、設定値 (調製濃度) も併記する。また、廃棄物試料については、3 回の室内併行測定を行っており、室内精度 (注3) も併記する。

なお、分析結果に「 N D 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、「 N D 等」の結果を除いている。

(注1) 「公定法による抽出」とは、16時間以上のソックスレー抽出を示す。

「公定法以外の抽出」には、4 種類あり、その回答数と抽出時間は以下のとおりである。

ASE : 回答数7、抽出時間7分 ~ 2時間

自動ソックスレー : 回答数、 2 ~ 6 時間

迅速リクスレ：回答数、 3、4 時間

還流抽出：回答数1、 6時間

(注2)「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3)「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 - 7 外れ値棄却前後の平均値及び精度等(廃棄物試料)
(室間精度等)

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (mg/kg)	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	前後	441	6.17	13.4	223.3	0.0900	223	4.82
		414	5.00	0.619	12.4	2.87	7.24	4.81
鉛	前後	439	161	39.3	24.4	1.63	251	171
		429	164	32.6	19.9	40.9	251	171
砒素	前後	404	16.8	10.0	59.5	0.0149	164	17.3
		398	16.0	5.24	32.8	0.0149	33.5	17.3

(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	414	0.142	2.2	0	20.2	1.4
鉛	後	3	429	6.35	3.9	0	26.1	1.7
砒素	後	3	398	0.614	3.8	0	17.2	2.0

注1) *:「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。

注2) **:分散分析の結果を示している。

表 2 - 1 - 8 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（模擬ガス試料）

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値	室間精度		最小値	最大値	中央値	調製濃度 ** (設定値)
				S.D.	CV %				
臭気指数	前 後	228	33.9	16.3	48.1	20	274	33.0	33.6
		226	32.9	3.33	10.1	22	45	33.0	

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) ** : 酢酸エチル濃度から閾値を0.87ppmとして算出している。

表 2 - 1 - 9 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料）

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/g}$)	最大値 ($\mu\text{g/g}$)	中央値 ($\mu\text{g/g}$)
				S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %			
フタル酸ジ ^o エ ルキシル	前 後	85	6.74	2.92	43.4	1.10	23.0	6.25
		83	6.43	2.10	32.6	1.10	12.6	6.25
フタル酸ジ ^o エ ルキシル **	前 後	83	6.76	2.95	43.7	1.10	23.0	6.25
		81	6.44	2.11	32.8	1.10	12.6	6.25

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) ** : 以下に示す「追跡調査」とおりでないもの（2回答）を含まない。

- ・試料は乾泥であるが、試料のはかり取り量が4 g程度以下でない（5 gを超える1回答）。
- ・クリーンアップ操作を行っていない（1回答）。

表2 - 1 - 10 (1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (土壌試料 : 公定法による抽出)
 (ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
P C D D 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	前 後	175	1.43	0.311	21.8	0.52	3.0	1.4
			174	1.42	0.288	20.3			
	1,2,3,7,8-PeCDD	前 後	178	13.0	2.57	19.8	4.0	20	13
			177	13.1	2.49	19.1			
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前 後	178	15.1	2.84	18.9	5.6	24	16
			178	15.1	2.84	18.9			
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前 後	178	25.7	4.52	17.6	8.2	39	26
177			25.8	4.34	16.8				
1,2,3,7,8,9-HxCDD	前 後	178	27.6	5.41	19.6	8.2	46	28	
		176	27.6	5.06	18.3				
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	前 後	178	289	48.3	16.7	110	610	290	
		175	287	37.2	13.2				
OCDD	前 後	178	4390	710	16.2	2100	8900	4400	
		171	4360	487	11.2				
P C D F 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	前 後	178	8.23	1.72	20.9	2.7	15	8.4
			177	8.19	1.64	20.1			
	1,2,3,7,8-PeCDF	前 後	178	15.2	3.18	20.9	6.0	23	16
			178	15.2	3.18	20.9			
	2,3,4,7,8-PeCDF	前 後	178	16.4	2.89	17.6	2.1	24	17
			176	16.6	2.57	15.5			
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前 後	178	24.7	3.76	15.2	12	37	25
			178	24.7	3.76	15.2			
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前 後	178	23.8	4.06	17.1	5.2	34	24
			175	24.1	3.56	14.8			
1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	177	2.11	1.79	84.8	0.2	22	1.7	
		170	1.85	0.576	31.1				
2,3,4,6,7,8-HxCDF	前 後	178	31.0	4.48	14.4	13	46	31	
		176	31.1	4.14	13.3				
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	前 後	178	137	42.2	30.8	57	640	130	
		176	134	17.7	13.1				
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	前 後	178	16.3	4.98	30.6	5.2	72	16	
		173	16.0	2.24	14.1				
OCDF	前 後	178	226	72.1	31.9	100	1100	220	
		170	222	22.6	10.2				

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 0 (2) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (土壌試料 : 公定法による抽出)
 (ダイオキシン類同族体)

区分	分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
PCDD 同族 体	TeCDDs	前	178	124	21.6	17.5	43	190	130
		後	177	124	20.8	16.8	62	190	130
	PeCDDs	前	178	158	29.4	18.7	49	270	160
		後	174	158	25.2	16.0	85	220	160
	HxCDDs	前	178	272	49.6	18.2	58	440	280
		後	175	273	43.9	16.1	160	420	280
HpCDDs	前	178	531	89.6	16.9	210	1100	520	
	後	175	527	67.4	12.8	360	720	520	
OCDD	前	178	4380	762	17.4	250	8900	4400	
	後	171	4360	486	11.2	3000	5500	4400	
PCDDs	前	178	5470	845	15.4	2500	11000	5500	
	後	173	5470	635	11.6	3800	7600	5500	
PCDF 同族 体	TeCDFs	前	178	203	38.8	19.1	82	370	200
		後	177	202	36.8	18.2	82	290	200
	PeCDFs	前	178	243	45.0	18.5	62	400	250
		後	175	244	40.0	16.4	130	380	250
	HxCDFs	前	178	288	44.3	15.4	58	420	290
		後	176	290	39.2	13.5	180	420	290
HpCDFs	前	178	293	91.2	31.1	120	1300	290	
	後	173	284	35.1	12.4	180	360	290	
OCDF	前	178	226	72.1	31.9	100	1100	220	
	後	170	222	22.8	10.3	150	290	220	
PCDFs	前	178	1250	231	18.4	520	3200	1300	
	後	174	1240	153	12.3	760	1600	1300	
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		前	178	6730	963	14.3	3000	12000	6750
		後	176	6720	836	12.4	3900	9300	6750

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 - 10 (3) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (土壌試料 : 公定法による抽出)
 (コプラナー PCB)

区分	分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
ノン オル ト異 性体	3,4,4',5-TeCB	前	178	4.33	1.30	30.0	1.3	15	4.2
		後	170	4.15	0.681	16.4	2.4	6.1	4.2
	3,3',4,4'-TeCB	前	178	57.9	8.95	15.5	19	94	58
		後	176	57.9	8.06	13.9	36	81	58
3,3',4,4',5-PeCB	前	178	21.7	3.47	16.0	6.9	34	22	
	後	176	21.7	3.17	14.6	14	31	22	
3,3',4,4',5,5'-HxCB	前	177	6.51	1.09	16.7	2.2	10	6.4	
	後	176	6.53	1.04	15.9	4.2	10	6.5	
モノ オル ト異 性体	2',3,4,4',5-PeCB	前	178	14.6	3.03	20.7	6.5	37	15
		後	175	14.5	2.20	15.2	8.1	22	14
	2,3',4,4',5-PeCB	前	178	302	39.5	13.1	120	460	300
		後	174	302	32.8	10.9	200	380	300
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	178	155	22.6	14.6	59	220	150
		後	177	156	21.5	13.8	88	220	150
	2,3,4,4',5-PeCB	前	177	6.86	1.80	26.3	2.5	24	6.6
		後	173	6.72	1.08	16.1	3.2	10	6.6
2,3',4,4',5,5'-HxCB	前	178	43.8	18.4	42.0	16	270	42	
	後	172	42.1	5.03	12.0	27	55	42	
2,3,3',4,4',5-HxCB	前	178	82.4	13.1	15.9	31	150	82	
	後	174	81.8	10.6	12.9	51	110	82	
2,3,3',4,4',5'-HxCB	前	178	31.7	4.31	13.6	13	43	32	
	後	177	31.8	4.08	12.8	19	43	32	
2,3,3',4,4',5,5'- -HpCB	前	178	13.7	6.79	49.4	5.5	100	13	
	後	174	13.3	1.72	12.9	7.6	19	13	
そ の 他	ノンオルト **	前	178	90.4	12.9	14.3	29.4	132	90.5
		後	177	90.8	12.1	13.4	57.2	131	90.6
	モノオルト **	前	178	650	85.5	13.1	254	946	651
後		175	652	74.8	11.5	416	874	651	
計 (コプラナーPCB)	計 **	前	178	741	95.8	12.9	283	1080	742
		後	176	741	86.3	11.6	453	1000	742

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 0 (4) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (土壌試料 : 公定法による抽出)
 (毒性当量)

区分	分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
T E Q	ダイオキシン類 (PCDD + PCDF)	前	178	44.1	6.87	15.6	15.6	64.5	44.9
		後	177	44.2	6.55	14.8	27.1	64.5	44.9
	コプラナー P C B (CoPCB)	前	178	2.35	0.366	15.5	0.757	3.66	2.38
		後	176	2.36	0.333	14.2	1.52	3.35	2.38
	(PCDD + PCDF) + (CoPCB)	前	178	46.4	7.15	15.4	16.4	67.3	47.2
		後	177	46.6	6.80	14.6	28.6	67.3	47.2

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 - 11 (1) 平均値及び精度等 (土壌試料 : 公定法以外の抽出)
 (ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
				S.D. (pg/g)	CV %			
PCDD 異性体	2,3,7,8-TeCDD	13 11	1.68 1.67	0.393 0.380	23.4 22.7	1.2 1.2	2.4 2.4	1.6 1.6
	1,2,3,7,8-PeCDD	13 11	15.2 15.3	3.11 3.32	20.5 21.7	11 11	22 22	14 14
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	13 11	16.5 16.8	2.82 2.99	17.0 17.8	13 13	23 23	16 16
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	13 11	29.4 28.9	5.44 5.17	18.5 17.9	22 22	40 40	28 28
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	13 11	30.5 30.5	5.56 5.75	18.2 18.8	23 23	42 42	29 29
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	13 11	329 312	90.4 52.4	27.5 16.7	250 250	580 430	310 310
	OCDD	13 11	5250 4950	1550 814	29.5 16.5	4000 4000	9700 6300	4700 4700
PCDF 異性体	2,3,7,8-TeCDF	13 11	9.42 9.31	1.38 1.18	14.6 12.7	7.7 7.7	12 12	9.3 9.3
	1,2,3,7,8-PeCDF	13 11	17.1 17.2	2.62 2.78	15.3 16.2	9.9 9.9	21 21	17 17
	2,3,4,7,8-PeCDF	13 11	41.0 18.7	80.9 2.83	197.2 15.1	16 16	310 26	18 18
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	13 11	27.8 27.6	3.52 3.67	12.7 13.3	22 22	34 34	27 27
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	13 11	25.6 26.0	3.18 3.26	12.4 12.5	22 22	34 34	25 25
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	13 11	2.21 1.99	0.969 0.472	43.8 23.7	1.6 1.6	5.1 3.2	1.9 1.9
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	13 11	33.4 34.1	4.05 4.01	12.1 11.8	28 28	42 42	33 34
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	13 11	142 144	16.4 17.5	11.5 12.2	120 120	180 180	140 140
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	13 11	18.2 18.4	2.45 2.66	13.5 14.5	15 15	23 23	17 17
	OCDF	13 11	232 234	25.9 25.8	11.1 11.0	200 200	300 300	230 230

注1) 統計的外れ値の棄却を行っていない。ただし、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

注2) 各項目とも、上段はすべての回答を対象としている。下段は「追跡調査」とおりでない2回答 (表2 - 1 - 10 に示した「公定法による抽出」を行っていないもの) を含まない。

表2 - 1 - 1 1 (2) 平均値及び精度等 (土壌試料 : 公定法以外の抽出)
 (ダイオキシン類同族体)

区分	分析項目	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
				S.D. (pg/g)	CV %			
PCDD同族体	TeCDDs	13	146	22.6	15.4	110	200	140
		11	145	24.2	16.7	110	200	140
	PeCDDs	13	179	31.2	17.4	140	240	180
		11	182	32.8	18.0	140	240	180
	HxCDDs	13	301	46.6	15.5	230	390	290
		11	300	46.9	15.6	230	390	290
HpCDDs	13	605	152	25.2	480	990	560	
	11	582	104	17.9	480	840	560	
OCDD	13	5250	1550	29.5	4000	9700	4700	
	11	4950	814	16.5	4000	6300	4700	
PCDDs	13	6470	1660	25.6	5100	11000	5800	
	11	6170	996	16.1	5100	8000	5800	
PCDF同族体	TeCDFs	13	230	32.4	14.1	190	300	230
		11	229	33.6	14.7	190	300	230
	PeCDFs	13	274	37.3	13.6	230	360	270
		11	272	36.6	13.4	130	360	270
	HxCDFs	13	317	32.5	10.3	280	380	300
		11	317	33.8	10.7	280	380	300
HpCDFs	13	308	25.9	8.41	280	380	300	
	11	309	27.7	8.97	280	380	300	
OCDF	13	232	25.9	11.1	200	300	230	
	11	234	25.8	11.0	200	300	230	
PCDFs	13	1360	145	10.6	1200	1700	1300	
	11	1360	143	10.5	1200	1700	1300	
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		13	7850	1890	24.1	6300	13000	7000
		11	7510	1130	15.1	6300	9600	7000

注1) 統計的外れ値の棄却を行っていない。ただし、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

注2) 各項目とも、上段はすべての回答を対象としている。下段は「追跡調査」とおりでない2回答 (表2 - 1 - 1 0 に示した「公定法による抽出」を行っていないもの) を含まない。

表2 - 1 - 1 1 (3) 平均値及び精度等 (土壌試料 : 公定法以外の抽出)
(コプラナー PCB)

区分	分析項目	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
				S.D. (pg/g)	CV %			
ノン オル ト 異 性 体	3,4,4',5-TeCB	13	4.64	0.805	17.3	3.3	6.1	4.4
		11	4.57	0.834	18.2	3.3	6.1	4.3
	3,3',4,4'-TeCB	13	74.0	38.5	52.0	53	200	63
		11	63.9	7.44	11.6	53	76	63
3,3',4,4',5-PeCB	13	24.0	4.26	17.8	17	32	23	
	11	23.5	4.23	18.0	17	32	22	
3,3',4,4',5,5'-HxCB	13	7.49	1.32	17.6	5.9	10	7.0	
	11	7.44	1.16	15.6	6.2	10	7.0	
モノ オル ト 異 性 体	2',3,4,4',5-PeCB	13	16.0	2.58	16.1	12	20	15
		11	15.8	2.44	15.4	12	20	15
	2,3',4,4',5-PeCB	13	346	46.1	13.3	260	430	340
		11	346	42.7	12.4	260	430	340
	2,3,3',4,4'-PeCB	13	179	25.0	13.9	130	220	180
		11	178	22.3	12.5	130	220	180
	2,3,4,4',5-PeCB	13	7.68	1.09	14.1	6.1	9.6	7.5
		11	7.56	1.09	14.5	6.1	9.6	7.4
2,3',4,4',5,5'-HxCB	13	46.0	5.51	12.0	38	58	45	
	11	45.5	5.20	11.4	38	58	45	
2,3,3',4,4',5-HxCB	13	90.8	9.75	10.7	71	110	89	
	11	90.2	10.2	11.3	71	110	89	
2,3,3',4,4',5'-HxCB	13	34.7	3.50	10.1	30	41	34	
	11	34.2	3.20	9.3	30	40	34	
2,3,3',4,4',5,5'- -HpCB	13	14.5	1.90	13.1	12	18	14	
	11	14.4	2.01	14.0	12	18	14	
そ の 他	ノンオルト	13	110	42.3	38.4	84.5	245	96.1
		11	99.5	12.8	12.9	84.5	124	96.1
	モノオルト	13	735	90.1	12.3	559	902	719
11		731	83.4	11.4	559	902	719	
計 (コプラナー PCB)	13	845	121	14.3	645	1130	804	
	11	831	93.1	11.2	645	1030	804	

注1) 統計的外れ値の棄却を行っていない。ただし、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

注2) 各項目とも、上段はすべての回答を対象としている。下段は「追跡調査」とおりでない2回答 (表2 - 1 - 1 0 に示した「公定法による抽出」を行っていないもの) を含まない。

注3) 「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 1 (4) 平均値及び精度等 (土壌試料 : 公定法以外の抽出)
(毒性当量)

区分	分析項目	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
				S.D. (pg/g)	CV %			
T E Q	ダイオキシン類 (PCDD + PCDF)	13	61.1	42.8	70.1	42.2	201	47.3
		11	50.0	7.91	15.8	42.2	67.8	47.3
	コプラナー P C B (CoPCB)	13	2.61	0.448	17.2	1.87	3.46	2.48
		11	2.56	0.441	17.2	1.87	3.46	2.40
	(PCDD + PCDF) + (CoPCB)	13	63.7	43.1	67.6	44.5	205	49.7
		11	52.5	8.33	15.9	44.5	71.3	49.7

注 1) 統計的外れ値の棄却を行っていない。ただし、結果が「ND等」で示されているものは含まない。
注 2) 各項目とも、上段はすべての回答を対象としている。下段は「追跡調査」とおりでない2回答
(表 2 - 1 - 1 0 に示した「公定法による抽出」を行っていないもの) を含まない。

表 2 - 1 - 1 2 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬水質試料)

分析項目	棄却 *	回答数	平均値 (µg/l)	室間精度		最小値 (µg/l)	最大値 (µg/l)	中央値 (µg/l)	調製濃度 (設定値) (µg/l)
				S.D. (µg/l)	CV %				
ベンゾ (a)ピレン	前後	88	5.21	45.8	878.6	0.210	430	0.308	0.33
		83	0.317	0.0463	14.6	0.210	0.467	0.307	
ベンゾフェ ノン	前後	84	3.28	27.9	851.2	0.0192	256	0.230	0.25
		78	0.231	0.0318	13.8	0.162	0.303	0.230	
4-ニトロ ベン	前後	77	4.52	35.8	792.0	0.0231	315	0.425	0.46
		75	0.431	0.143	33.1	0.0231	0.850	0.424	

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、廃棄物試料については図2-1-1、模擬ガス試料については図2-1-2、底質試料については図2-1-3に示す。土壌試料については図2-1-4に公定法による抽出(「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」に規定するソックスレー抽出)の結果、図2-1-5に公定法以外の抽出(「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」に規定するソックスレー以外の抽出)の結果を示す。模擬水質試料については図2-1-6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「1.0」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。ただし、土壌試料の図2-1-5に示す公定法以外の抽出の結果については、その横軸は公定法による抽出の分析結果の外れ値等棄却後の平均値を「1.0」とした場合の相対値とする。

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)は除いて行っている。

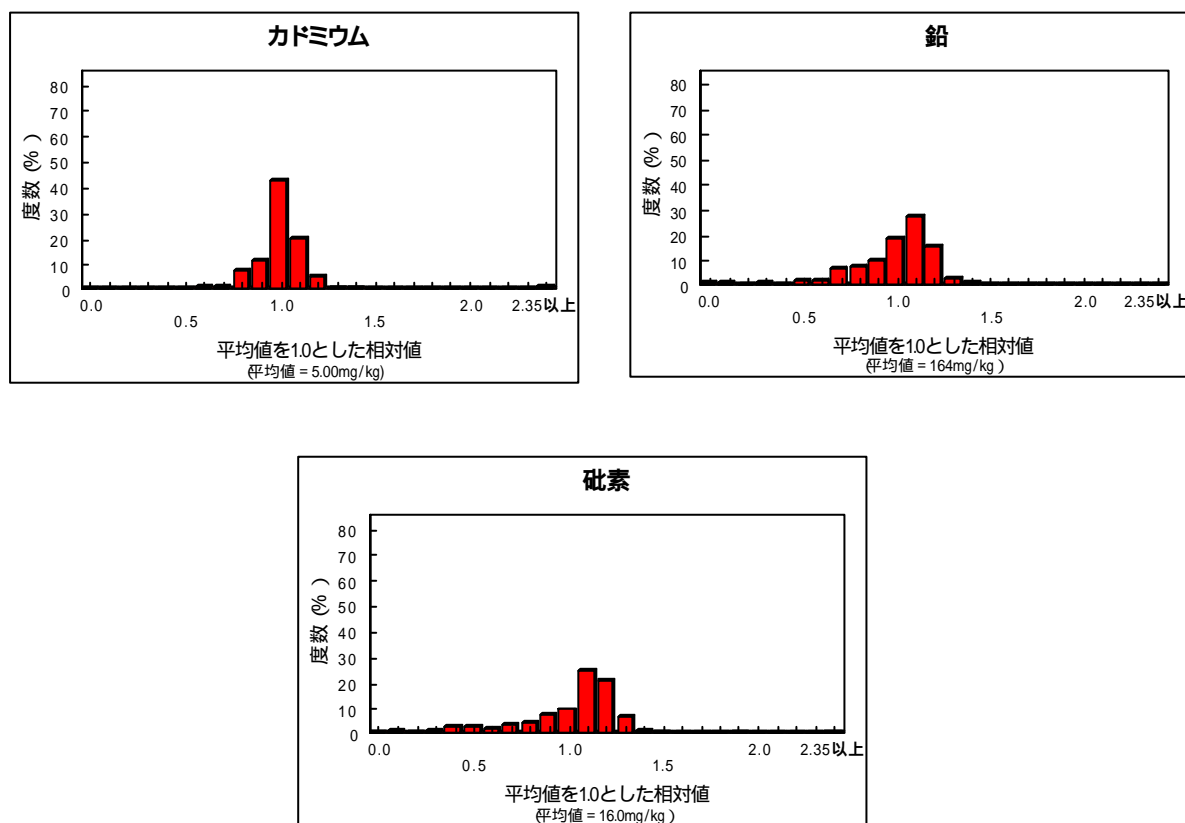


図2-1-1 廃棄物試料に関するヒストグラム

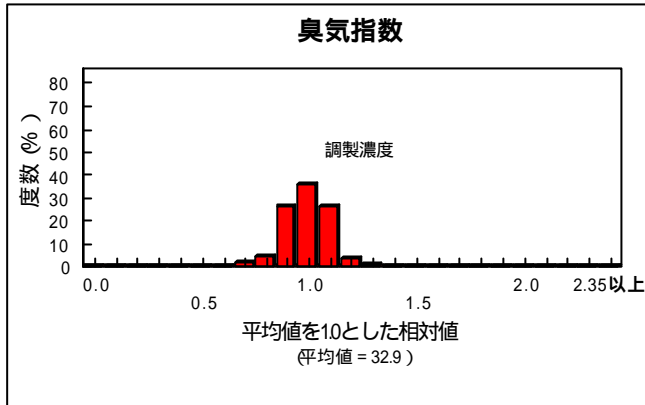


図 2 - 1 - 2 模擬ガス試料に関するヒストグラム

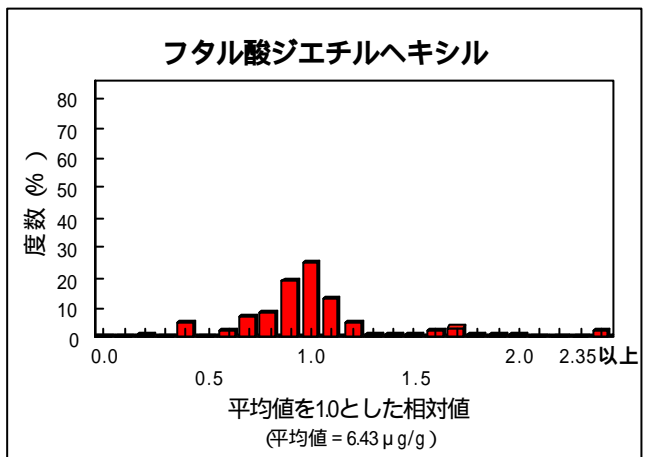


図 2 - 1 - 3 底質試料に関するヒストグラム

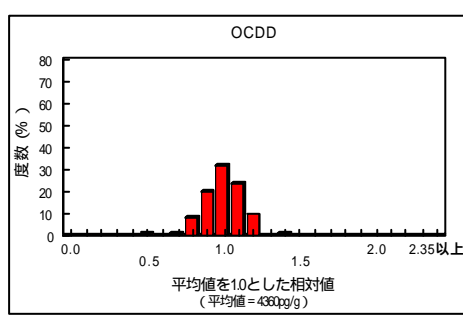
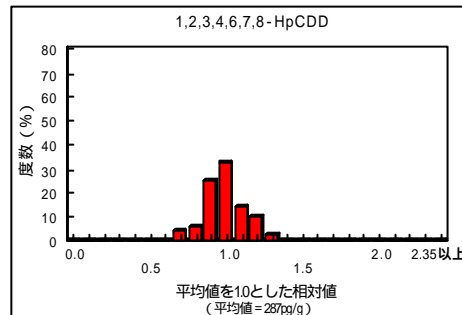
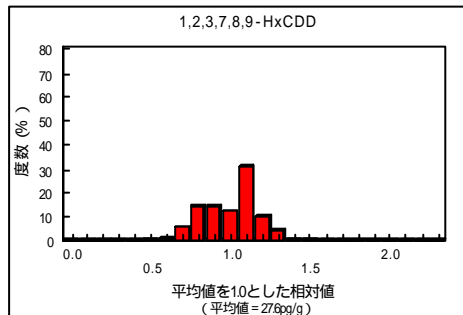
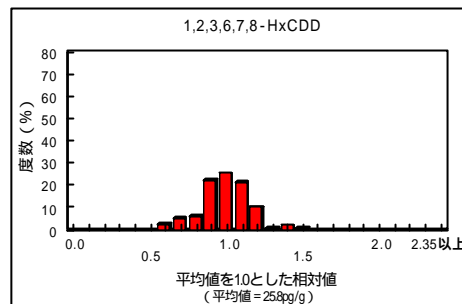
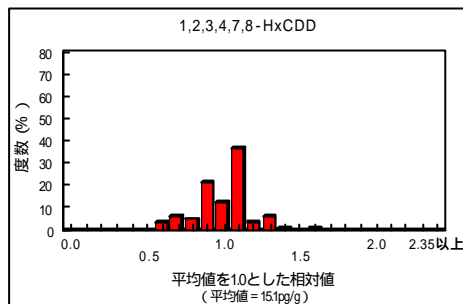
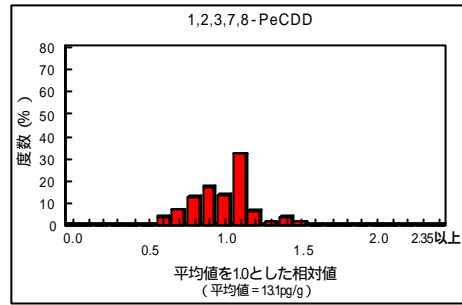
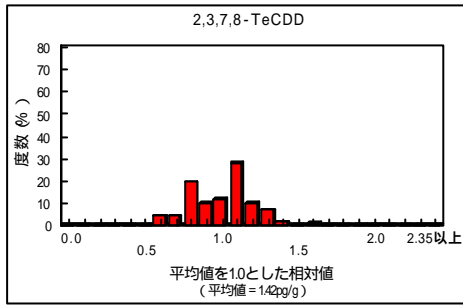


図 2 - 1 - 4 (1) 土壌試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
公定法による抽出、P C D D 異性体

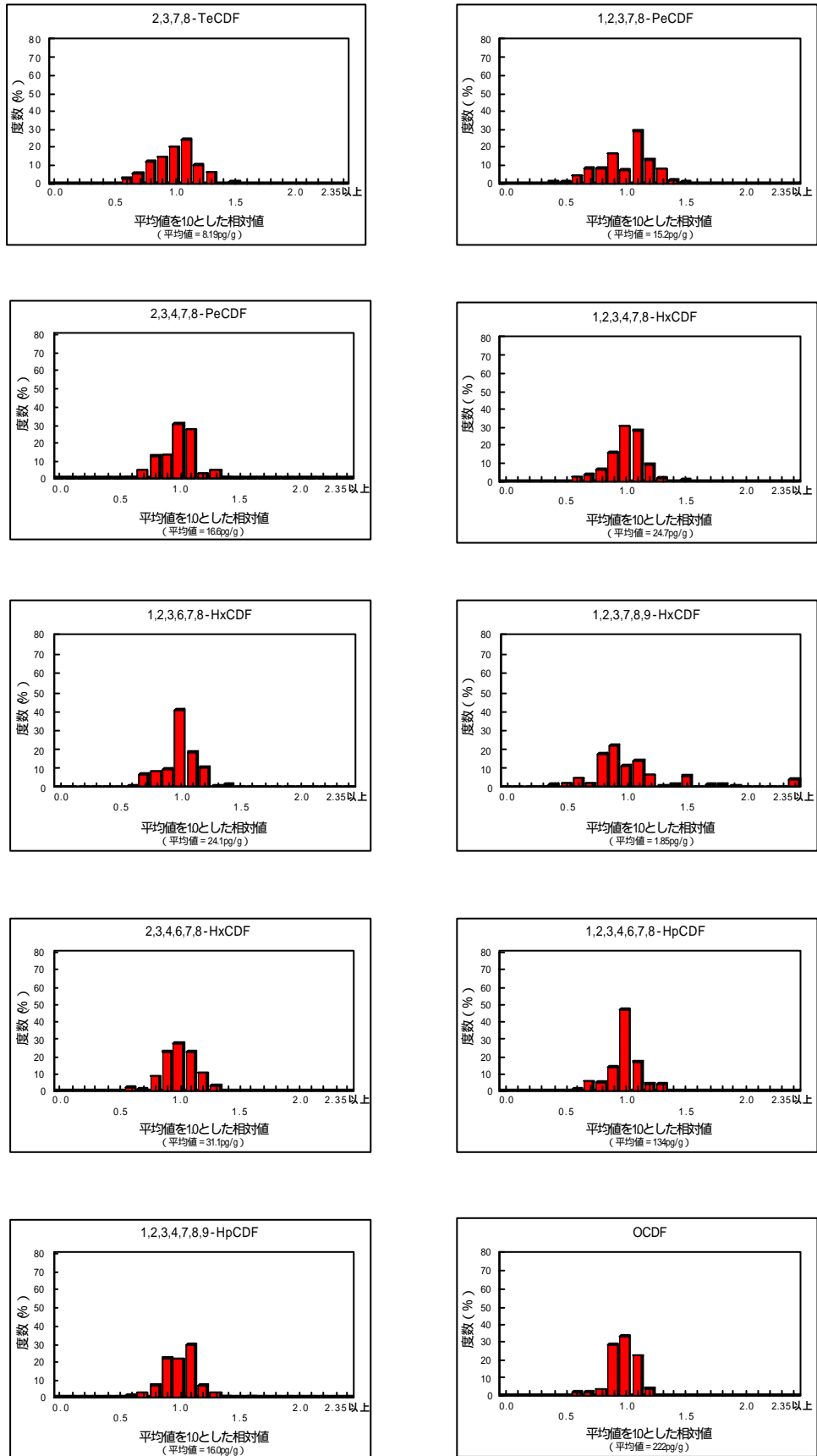


図 2 - 1 - 4 (2) 土壌試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
公定法による抽出、 P C D F 異性体

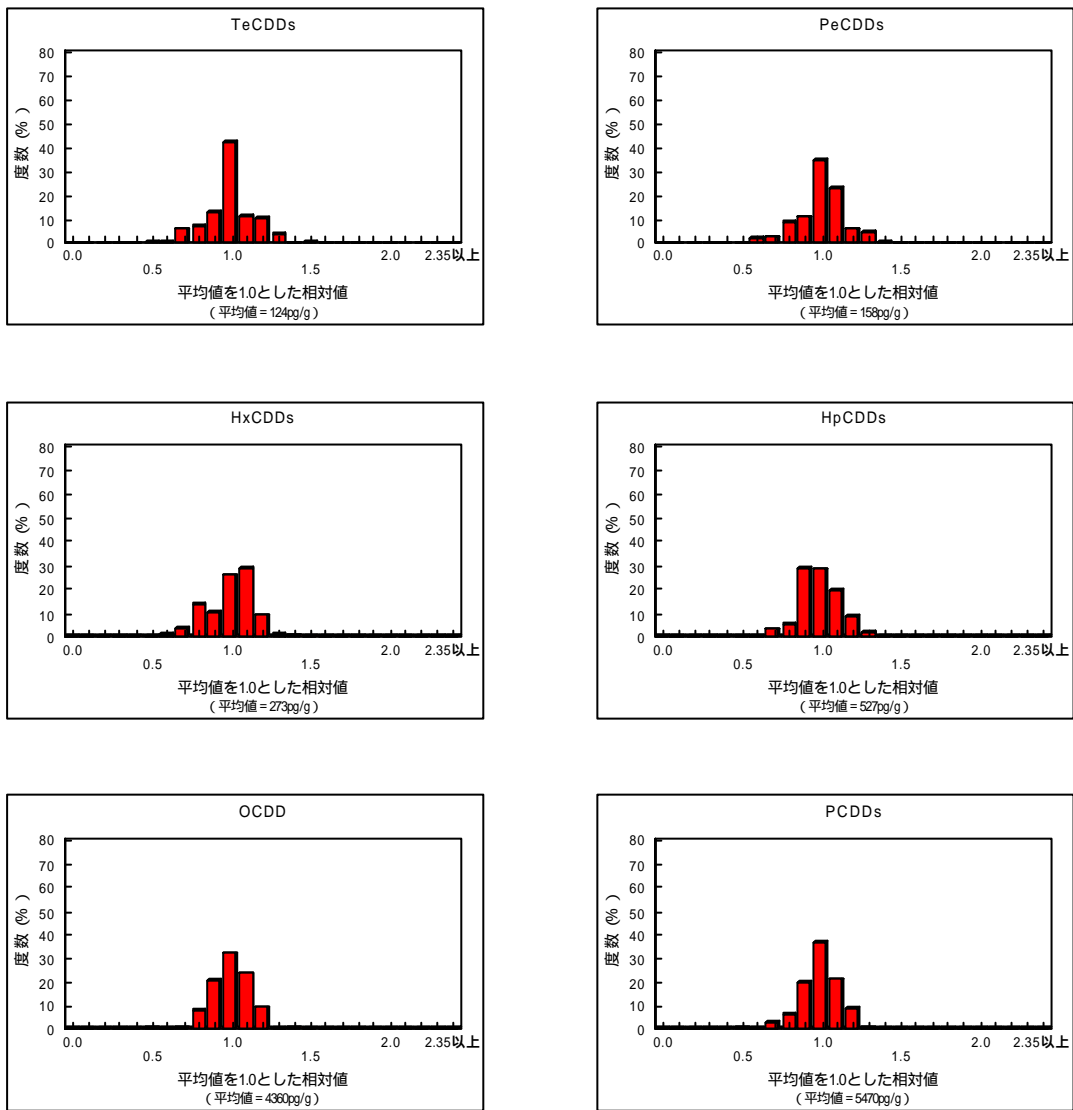


図 2 - 1 - 4 (3) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
 公定法による抽出、 P C D D 同族体

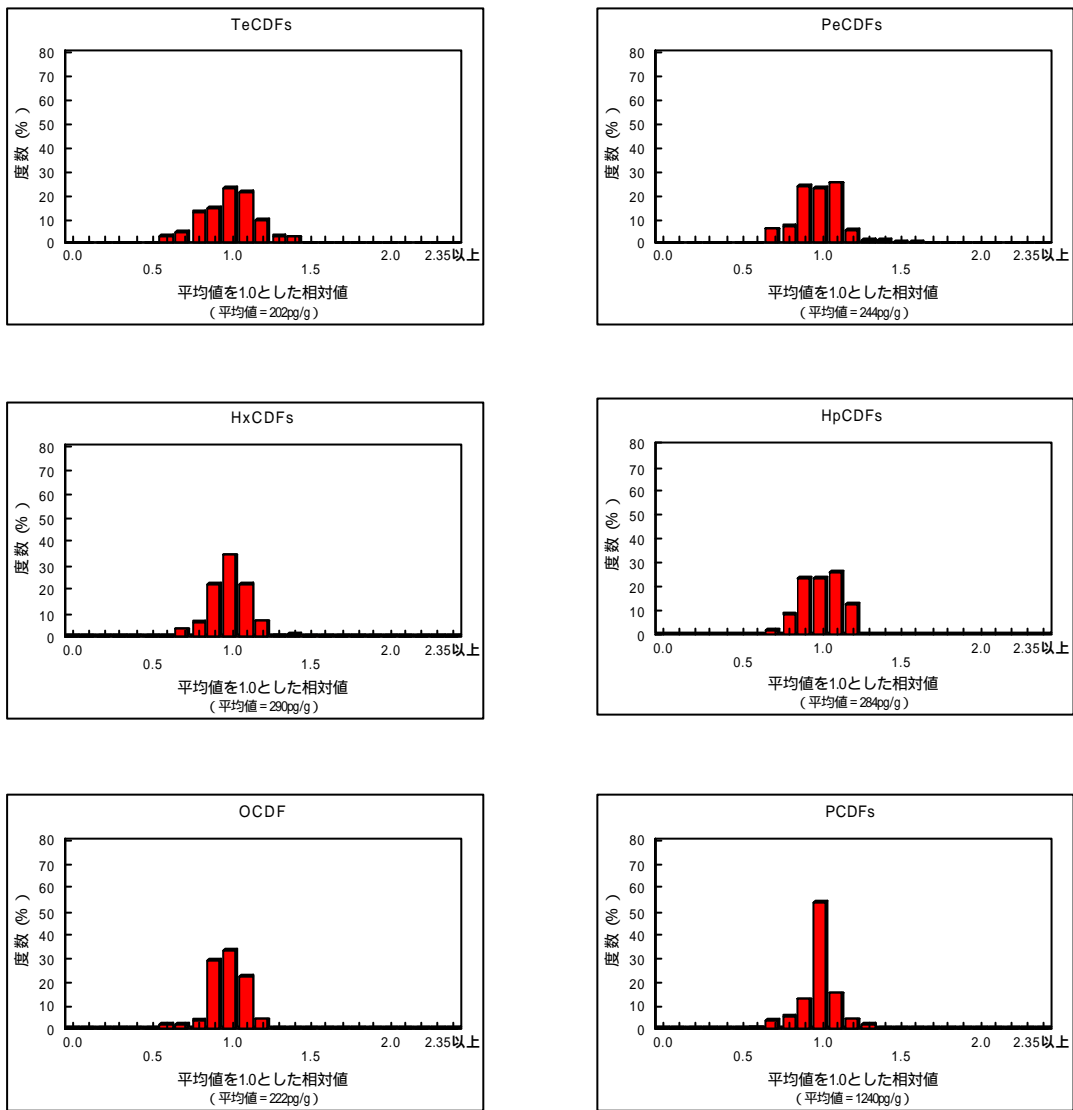


図 2 - 1 - 4 (4) 土壌試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
 公定法による抽出、P C D F 同族体

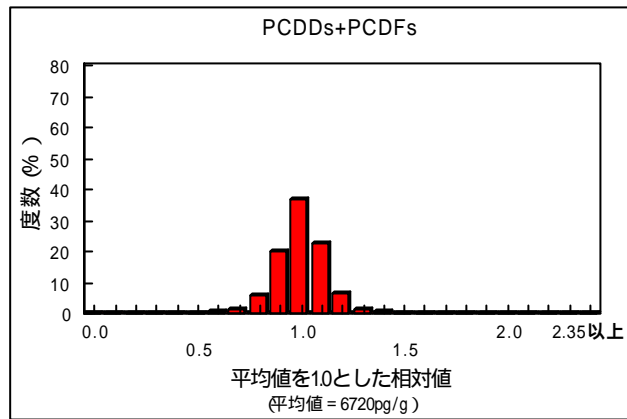


図 2 - 1 - 4 (5) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
公定法による抽出、ダイオキシン類同族体 (P C D D + P C D F)

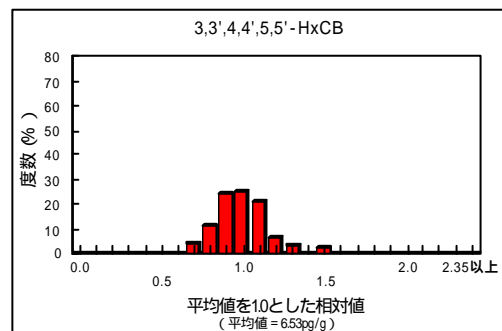
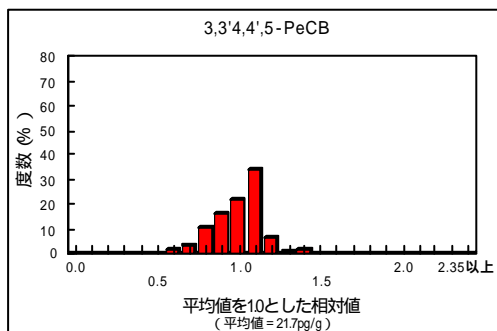
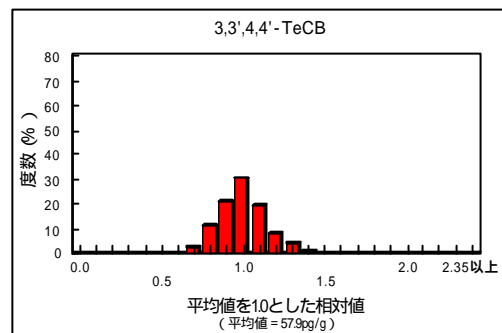
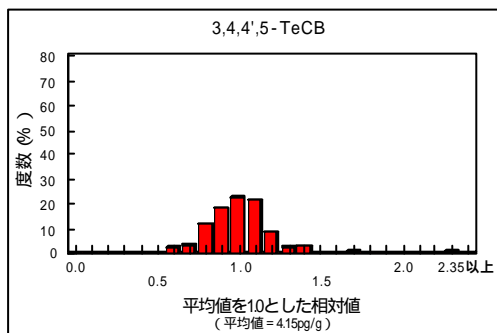


図 2 - 1 - 4 (6) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
公定法による抽出、ノンオルト C o P C B 異性体

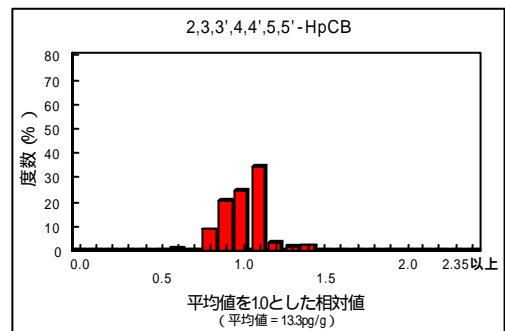
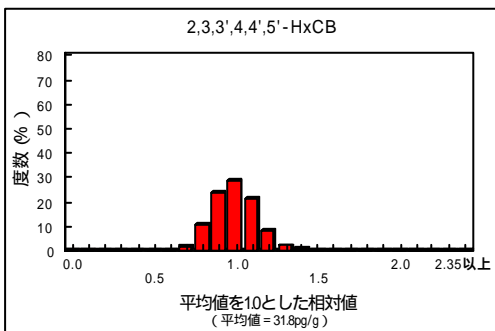
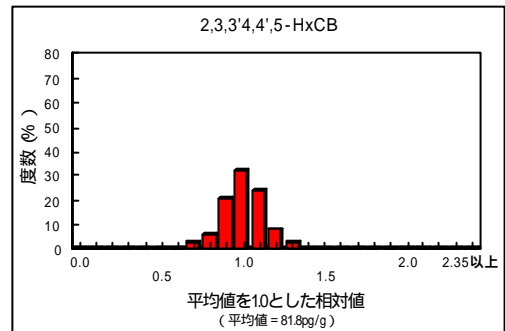
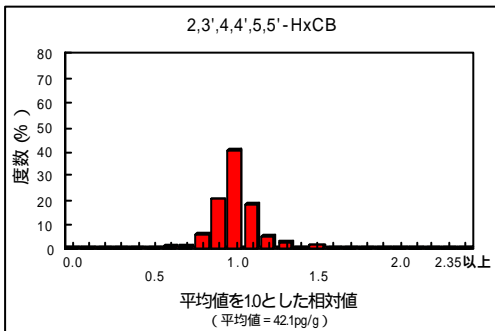
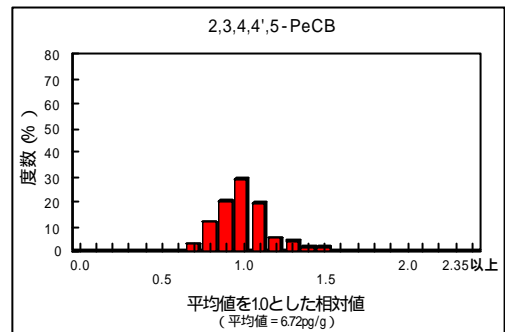
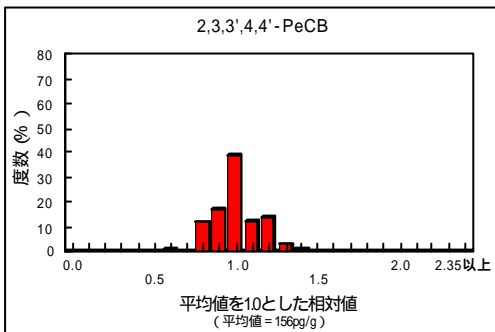
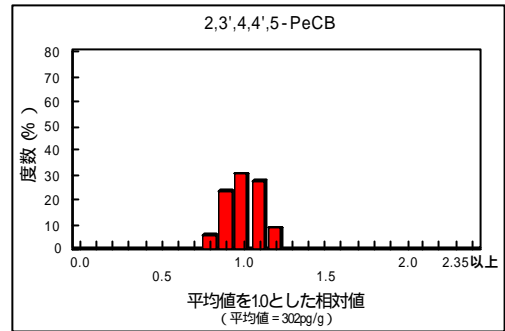
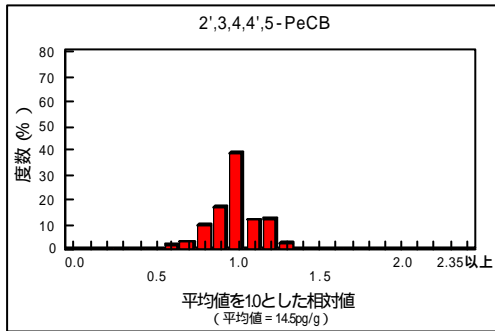


図 2 - 1 - 4 (7) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
公定法による抽出、モノオルトC o P C B 異性体

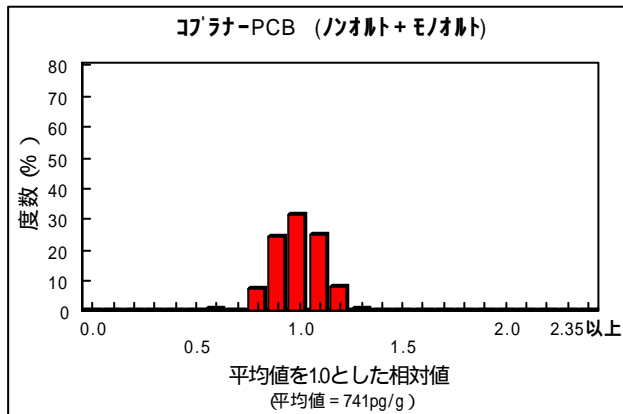
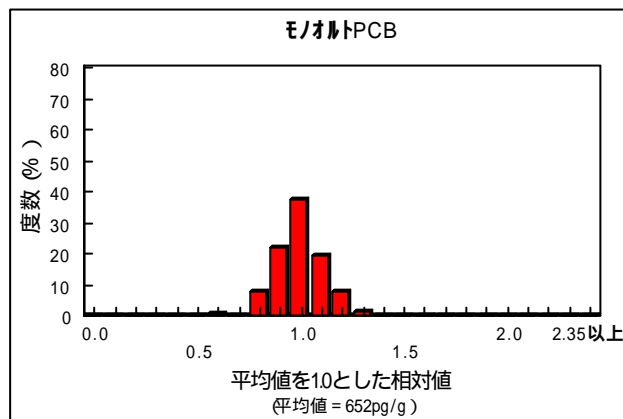
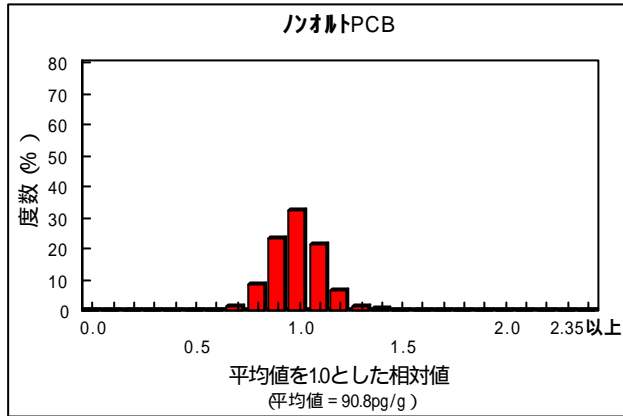


図 2 - 1 - 4 (8) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
公定法による抽出、 C o P C B

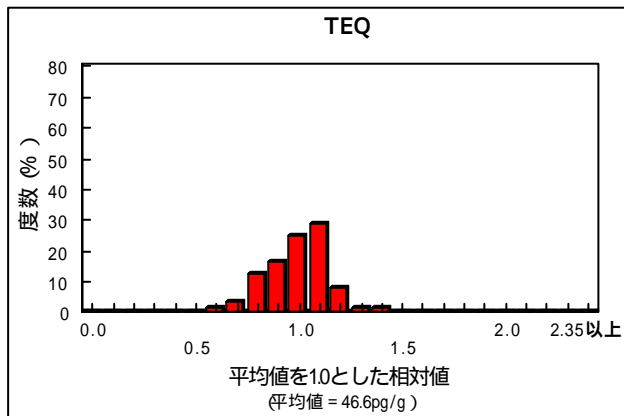
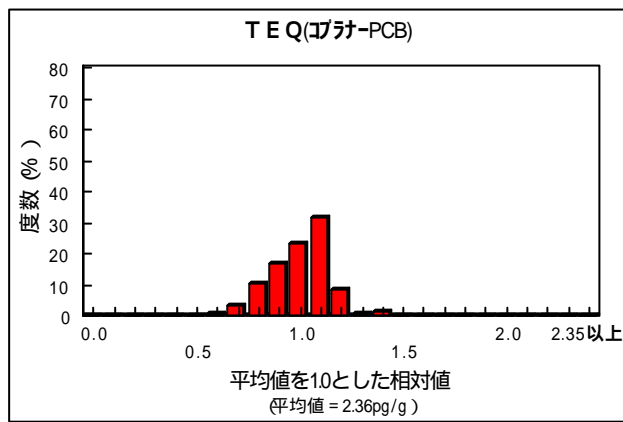
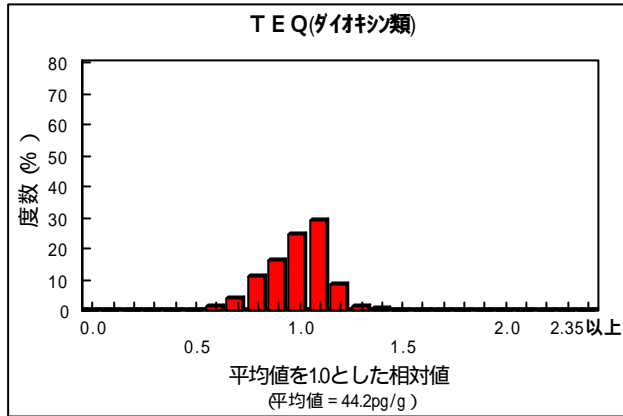


図 2 - 1 - 4 (9) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
公定法による抽出、 T E Q

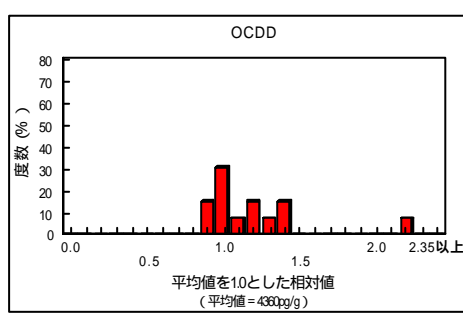
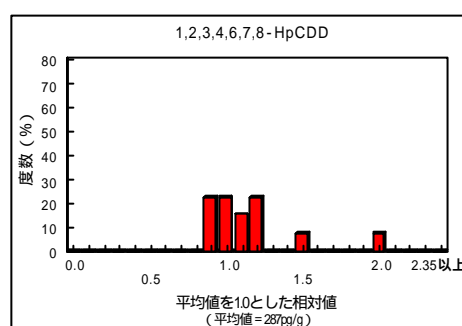
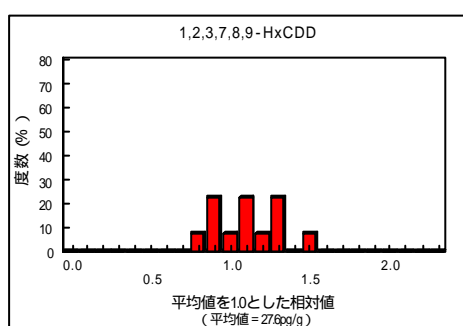
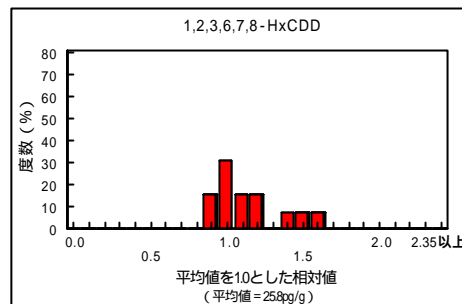
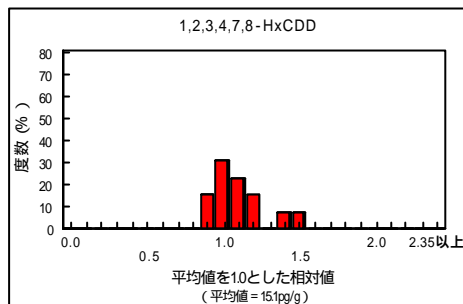
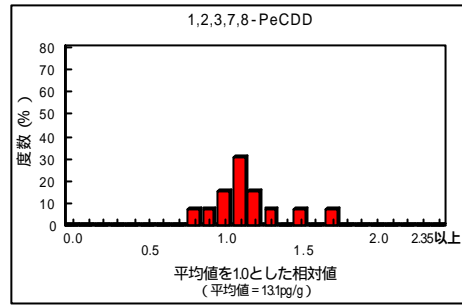
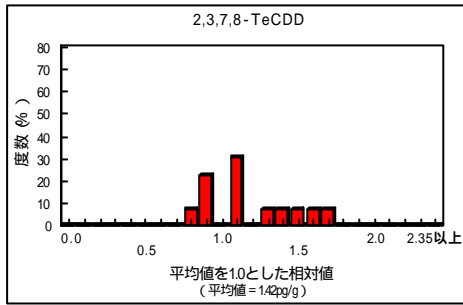


図 2 - 1 - 5 (1) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
 公定法以外の抽出、P C D D 異性体
 横軸の平均値は公定法による抽出の結果から算出

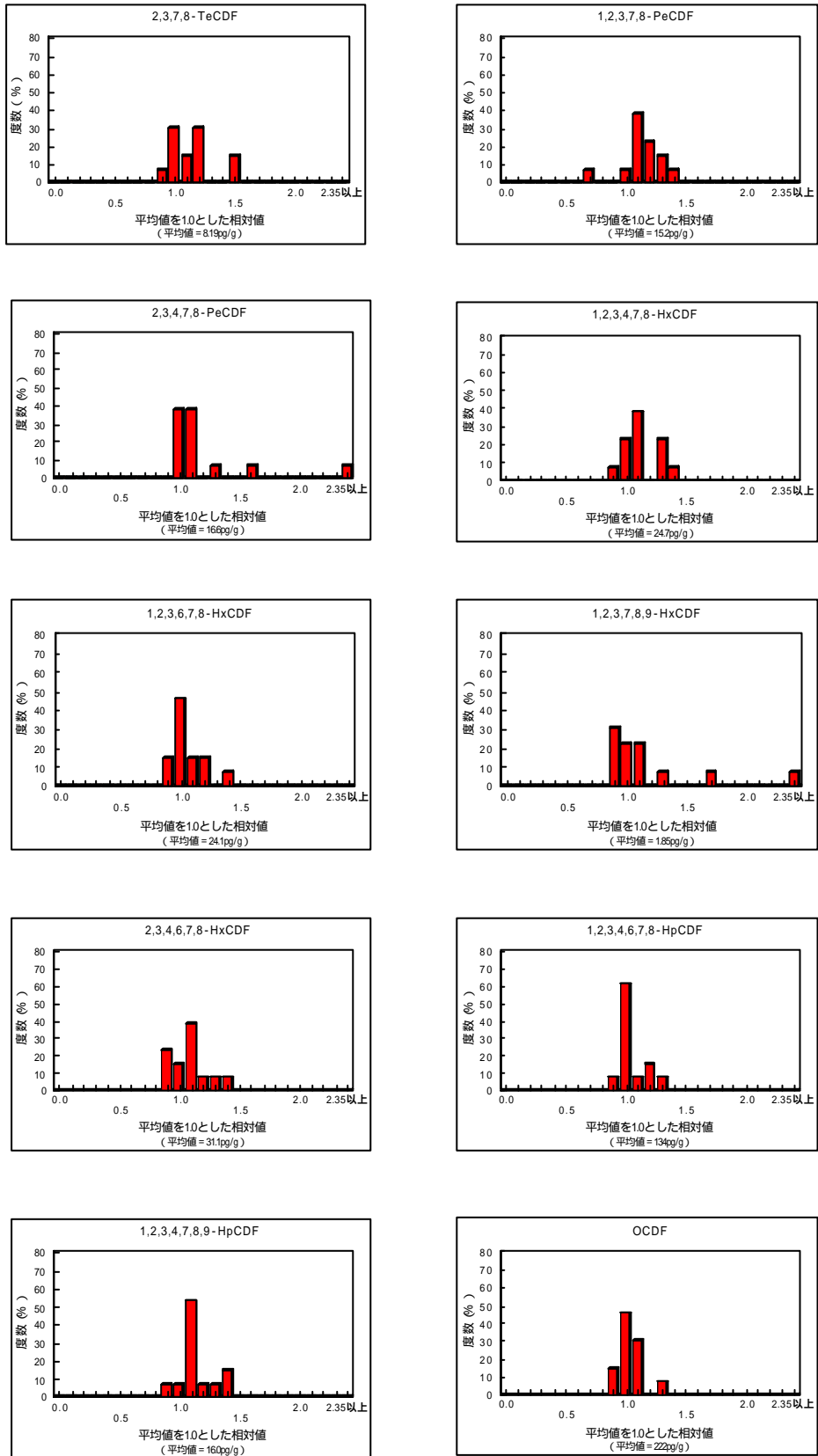


図 2 - 1 - 5 (2) 土壌試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
 公定法以外の抽出、 P C D F 異性体
 横軸の平均値は公定法による抽出の結果から算出

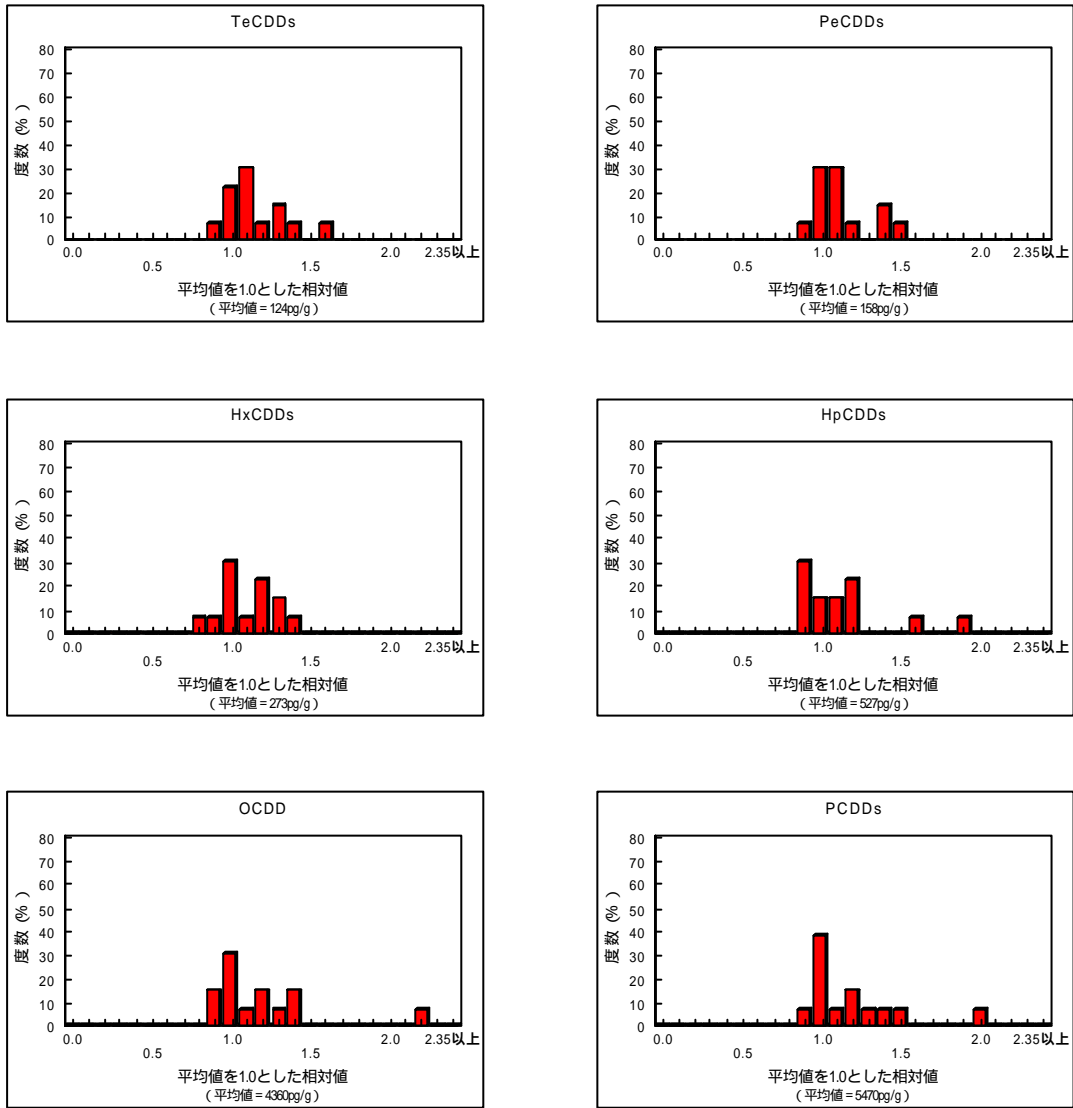


図 2 - 1 - 5 (3) 土壌試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
 公定法以外の抽出、 P C D D 同族体
 横軸の平均値は公定法による抽出の結果から算出

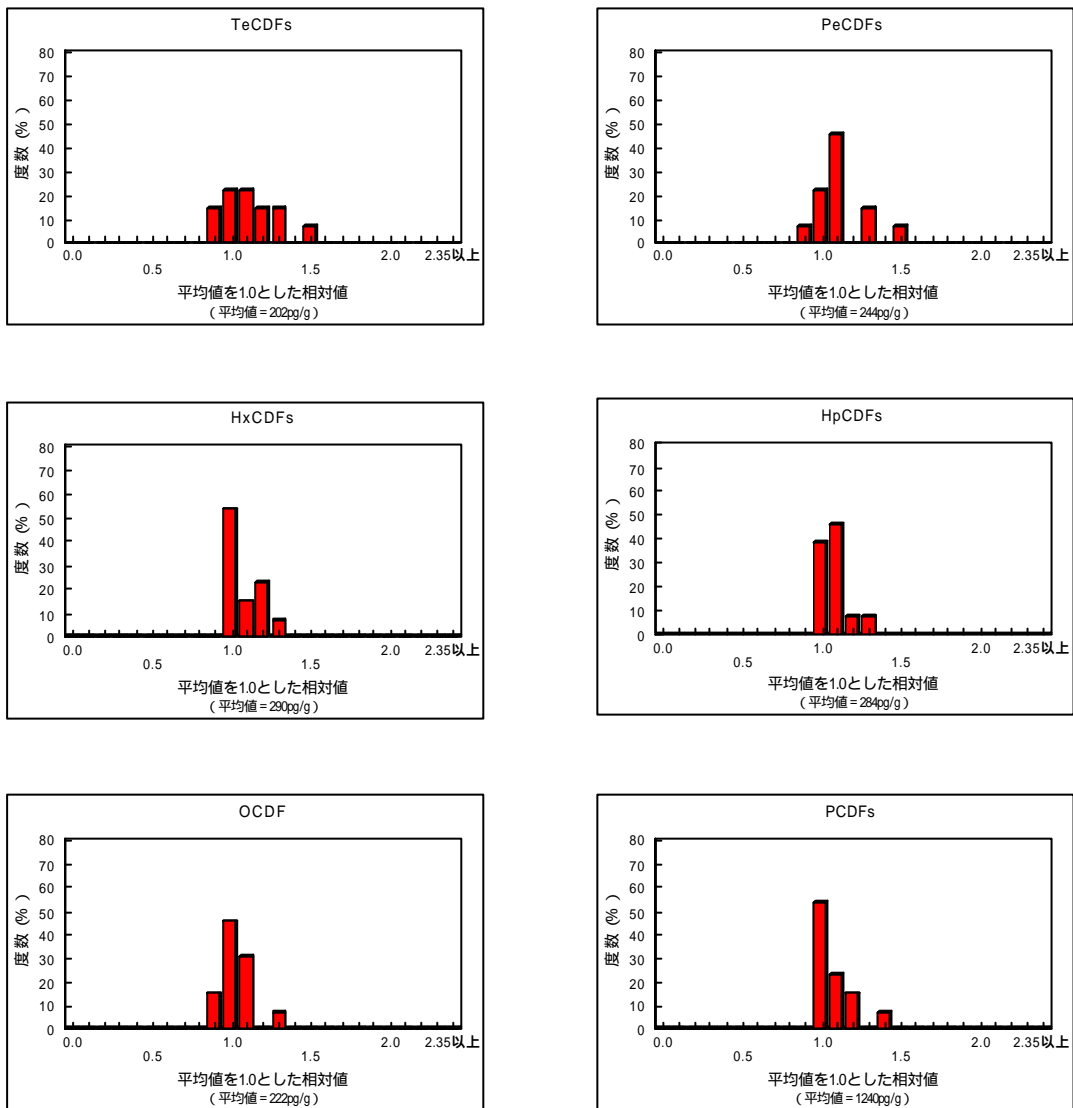


図 2 - 1 - 5 (4) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
 公定法以外の抽出、 P C D F 同族体
 横軸の平均値は公定法による抽出の結果から算出

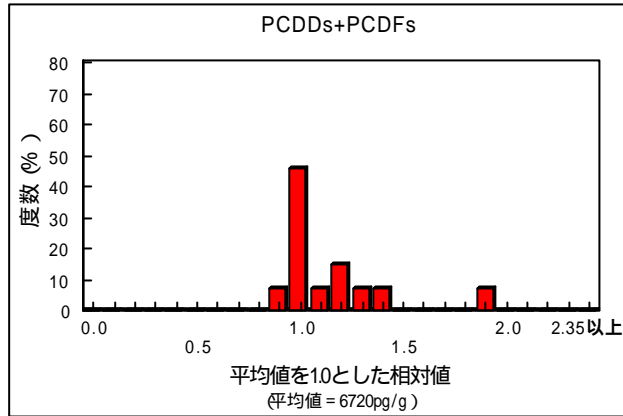


図 2 - 1 - 5 (5) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
 公定法以外の抽出、ダイオキシン類同族体 (P C D D + P C D F)
 横軸の平均値は公定法による抽出の結果から算出

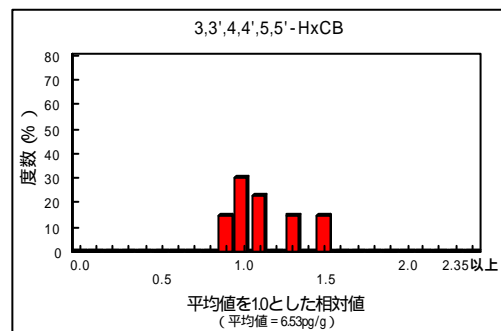
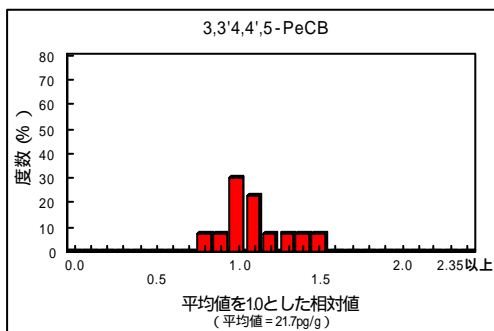
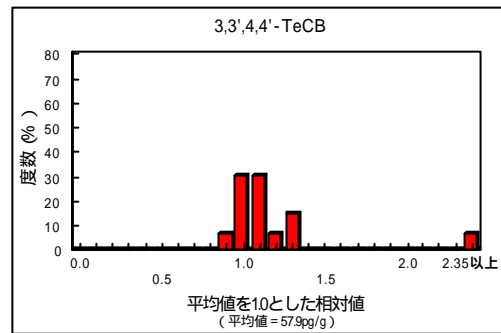
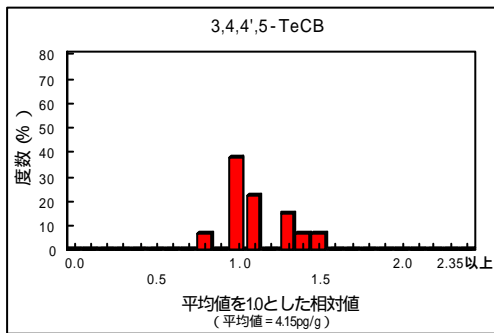


図 2 - 1 - 5 (6) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
 公定法以外の抽出、ノンオルト C o P C B 異性体
 横軸の平均値は公定法による抽出の結果から算出

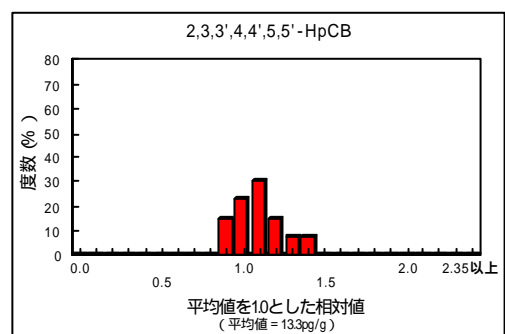
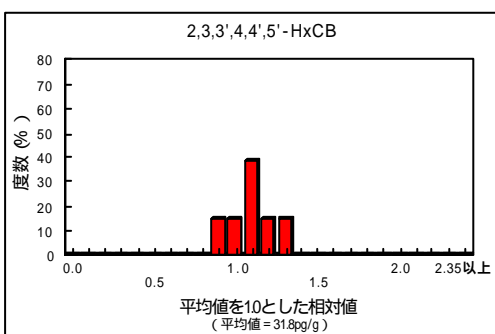
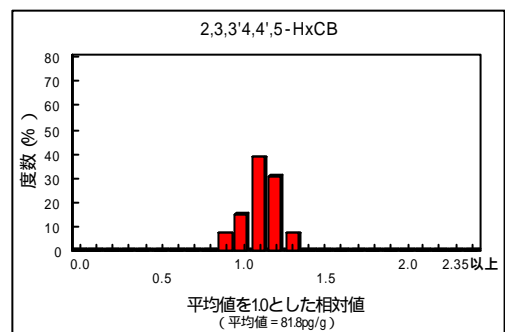
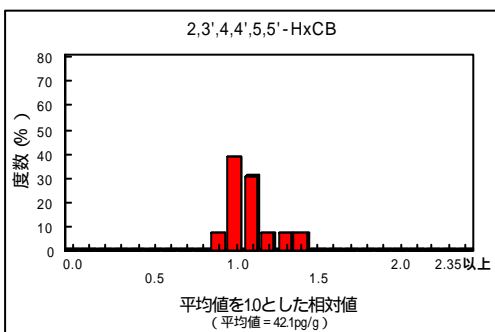
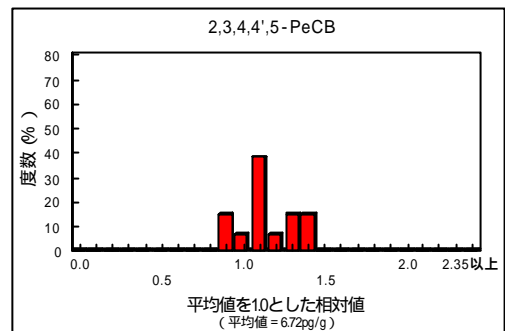
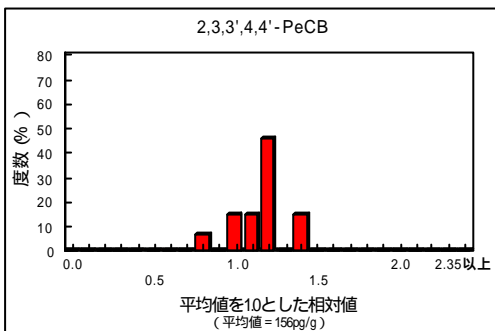
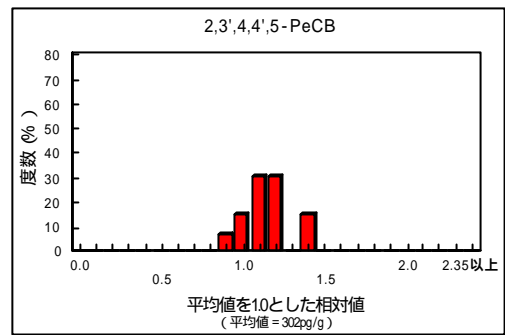
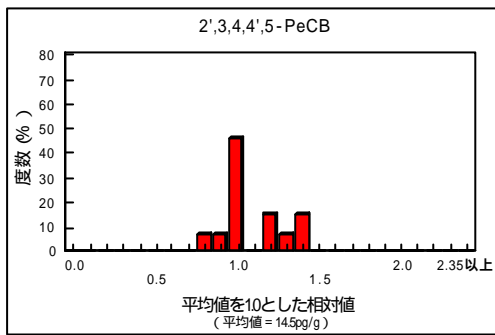


図 2 - 1 - 5 (7) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
 公定法以外の抽出、モノオルト C o P C B 異性体
 横軸の平均値は公定法による抽出の結果から算出

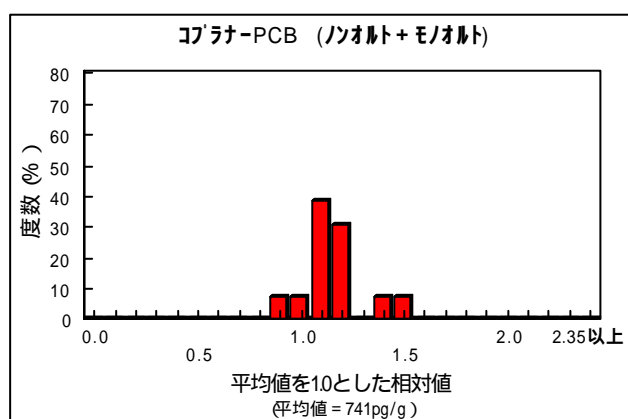
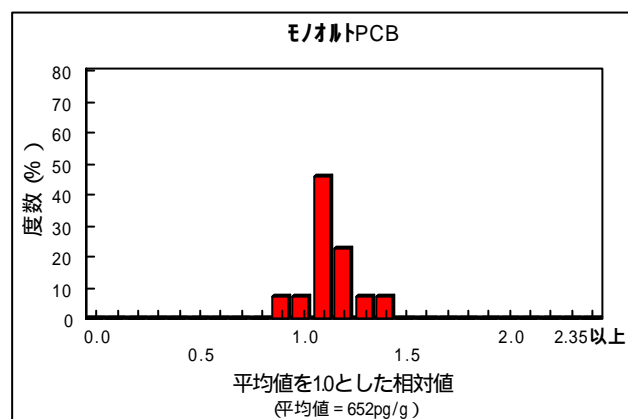
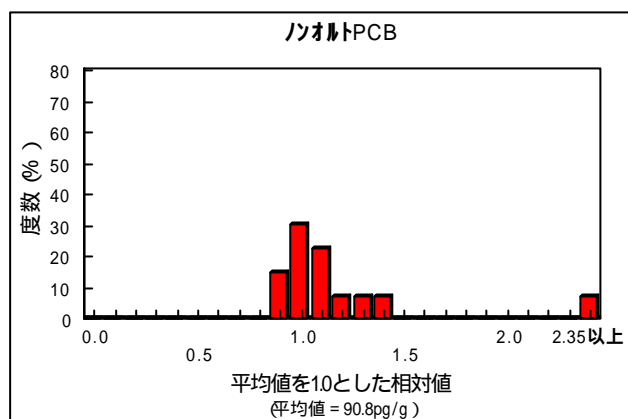


図 2 - 1 - 5 (8) 土壌試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
 公定法以外の抽出、 C o P C B
 横軸の平均値は公定法による抽出の結果から算出

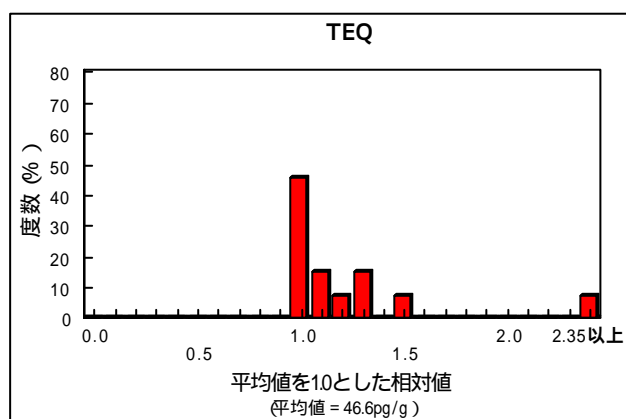
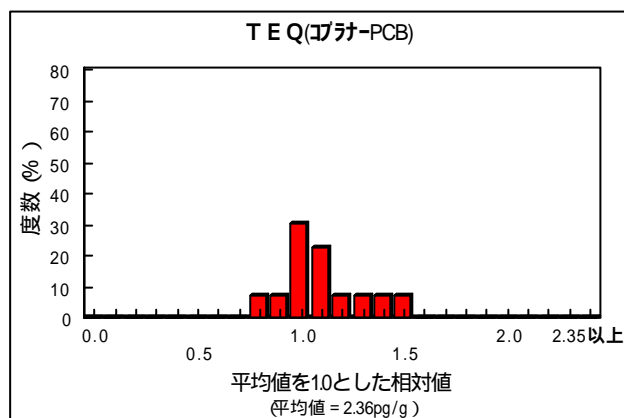
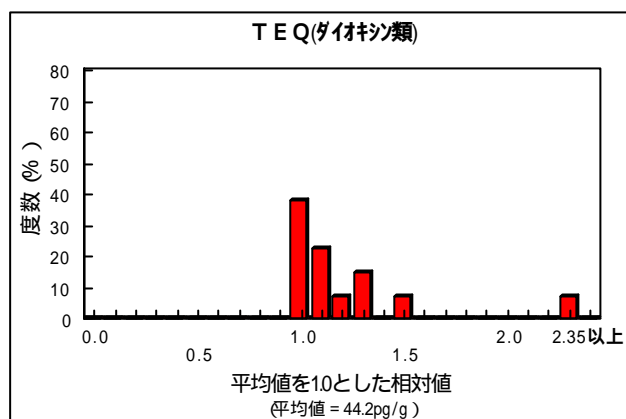


図 2 - 1 - 5 (9) 土壌試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
 公定法以外の抽出、 T E Q
 横軸の平均値は公定法による抽出の結果から算出

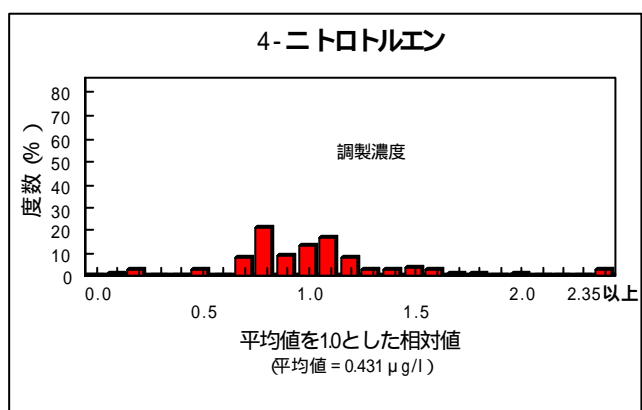
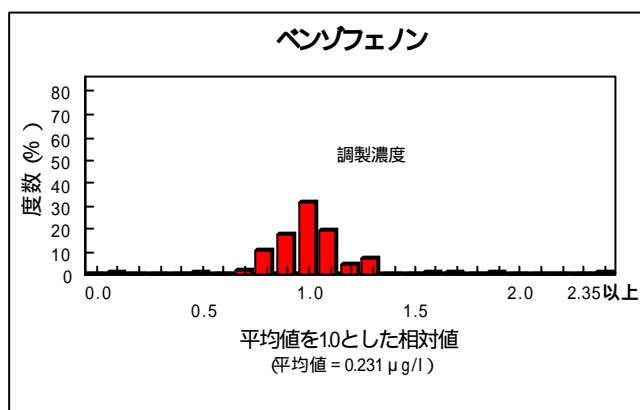
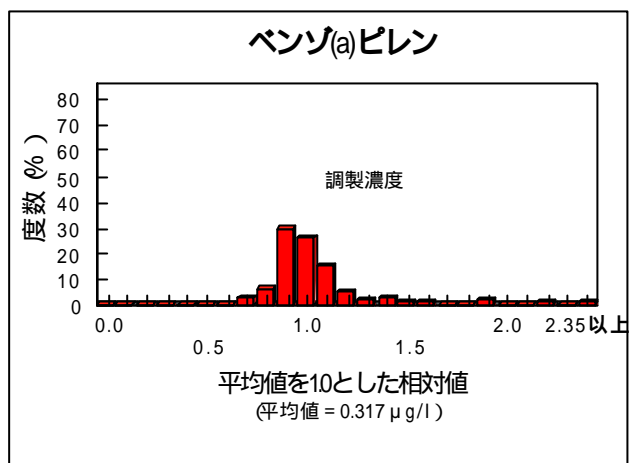


図 2 - 1 - 6 模擬水質試料に関するヒストグラム

2. 分析項目毎の結果

2.1 廃棄物試料

(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441機関。廃棄物試料のためカドミウムの濃度がかかなり高く検出限界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27機関であり、棄却率は6.1%であった。方法別にはフレイム原子吸光法が6機関(2.4%)、電気加熱原子吸光法が4機関(12.9%)、ICP発光分光分析法が16機関(12.6%)、ICP質量分析法が1機関(2.3%)であり、電気加熱原子吸光法とICP発光分光分析法の棄却率が高かった。この二つの方法(電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法)ではいずれも高値側に外れた機関が多かったが、電気加熱原子吸光法とICP質量分析法では高値側と低値側で差はなかった。全体のヒストグラムは良好で中央に明瞭な最大値のある正規分布を示した。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

統計的に棄却された27機関中で低値側に棄却されたのは6機関、高値側に棄却されたのが21機関で、多くが高値側に棄却された。棄却された原因については計算間違いと思われるものが2機関、汚染が疑われるものが1機関、原子吸光法で共存物質の影響及びバックグラウンド補正が不十分であると思われるものが7機関、ICP発光分光分析法で測定波長の検討が不十分だと思われるものが15機関、不明が2機関であった。

表2-2-1-1-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (小さい値)	フレイム原子 吸光法	検量線の濃度計算が1/10になっていた。	妥当な理由である(アンケートのとおり)。

表 2 - 2 - 1 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機 関の回答	添付資料などから推測された 外れ値の原因・理由
B	Grubbs (大きい値)	ル-ム原子 吸光法	今回、フレイム原子吸光法のうち、絶対検量線法と標準添加法の2法で検討し、バラツキの小さかった絶対検量線法の結果を報告した。標準添加法の結果は、5.4mg/kgであり、標準添加法による分析結果の方が適当であった可能性がある。なお、有効期限切れのカドミウム標準液(1000mg/l)を使用していたが、新しい標準液と差が認められなかった。	妥当な理由である(アンケートのとおり)。共存物質の影響による干渉、バックグラウンド補正等が不十分であった可能性がある。
C	Grubbs (大きい値)	ル-ム原子 吸光法	鉄やアルカリ金属塩類などの高濃度妨害物質を適正に除去したかどうかの違い。当機関は適正に除去したと判断している。	理由は明確ではないが、共存物質の影響による干渉、バックグラウンド補正が不十分であった可能性等がある。
D	Grubbs (大きい値)	ル-ム原子 吸光法	空試験値の1つが大きな値を示していることから前処理時の汚染と考える。	理由は明確ではないが、共存物質の影響による干渉、バックグラウンド補正が不十分であった可能性等がある。
E	Grubbs (大きい値)	ル-ム原子 吸光法	回答なし	理由は明確ではないが、共存物質の影響による干渉、バックグラウンド補正が不十分であった可能性等がある。
F	Grubbs (大きい値)	ル-ム原子 吸光法	ホームページへの記入担当者が、カドミウムの値の代わりに誤って鉛の値を記入してしまった。	妥当な理由である(アンケートのとおり)。

表 2 - 2 - 1 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
G	Grubbs (小さい値)	電気加熱 原子吸光 法	試料調製時に精製水を加えて100mlにする際、水を加えていくと、白い沈殿が析出してきたので、試料分取量が多すぎ、分解が不十分になってしまい、析出してきた沈殿中にカドミウムが含まれていて、値が小さくなってしまったと考えられる。	理由は明確ではないが、共存物質の影響による干渉、バックグラウンド補正が不十分であった可能性がある等がある。
H	Grubbs (小さい値)	電気加熱 原子吸光 法	回答なし	理由は明確ではないが、共存物質の影響による干渉、バックグラウンド補正が不十分であった可能性等がある。
I	Grubbs (大きい値)	電気加熱 原子吸光 法	回答なし	理由は明確ではないが、共存物質の影響による干渉、バックグラウンド補正が不十分であった可能性等がある。
J	Grubbs (大きい値)	電気加熱 原子吸光 法	試料溶液の発熱体への注入量が濃度の割には多すぎたため、検量線の高濃度側において十分な吸光度が得られなかった	理由は明確ではないが、共存物質の影響による干渉、バックグラウンド補正が不十分であった可能性等がある。
K	Grubbs (小さい値)	ICP発光分 光分析法	ICP発光分光分析法(絶対検量線法)を採用したため、標準液と試料液の共存物質の違いが粘度の違いとなり、定量に影響を与える。	共存物質の影響による干渉、測定波長の検討が不十分であった可能性等がある。
L	Grubbs (小さい値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	計算違い、共存物質の影響による干渉、測定波長の検討が不十分であった可能性等がある。

表 2 - 2 - 1 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
M	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	バックグラウンド補正は、目的成分の前後の発光強度で補正するが、短波長側の極端な落ち込みを無視して、前後の平均値で補正した。そのためバックグラウンドの発光強度が小さく見積もられ目的成分の濃度が高くなった。	妥当な理由である（アンケートのとおり）。共存物質の影響による干渉、測定波長の検討が不十分であった可能性等がある。
N	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	共存物質の影響による干渉、測定波長の検討が不十分であった可能性等がある。
O	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	共存物質の除去の処理を行っていなかった。	妥当な理由である（アンケートのとおり）。共存物質の影響による干渉、測定波長の検討が不十分であった可能性等がある。
P	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	原因は不明である
Q	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	共存物質の影響による干渉、測定波長が不相当であった可能性等がある。
R	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	共存物質の影響による干渉、測定波長の検討が不十分であった可能性等がある。
S	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	安定性のない状態で測定した。	共存物質の影響による干渉、測定波長の検討が不十分であった可能性等がある。
T	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	共存物質の除去を十分に行っていないためと考えられる。	共存物質の影響による干渉、測定波長の検討が不十分であった可能性等がある。

表 2 - 2 - 1 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機 関の回答	添付資料などから推測された 外れ値の原因・理由
U	Grubbs (大きい値)	ICP発光分 光分析法	検量線範囲に対して、希釈 不要の分析結果であるにも かかわらず、希釈試料の分 析結果を採用したために、 希釈の誤差が影響したもの と考えられる。再検討後の 結果は、「5.99」「5.85」 「4.11」でした。	妥当な理由である（アンケ ートのとおり）。共存物質の影 響による干渉、測定波長の検 討が不十分であった可能性等 がある。
V	Grubbs (大きい値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	共存物質の影響による干渉、 測定波長の検討が不十分であ った可能性等がある。
W	Grubbs (大きい値)	ICP発光分 光分析法	プロフィール上のとなりの 大きなピークの影響を受け ているピークが、Cdのピー クにかぶっていた。	妥当な理由である。共存物質 の影響による干渉、測定波長 の検討が不十分であった可能 性等がある。
X	Grubbs (大きい値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	共存物質の影響による干渉、 測定波長の検討が不十分であ った可能性等がある。
Y	Grubbs (大きい値)	ICP発光分 光分析法	採取試料約2gを前処理し、 試験溶液100mlを調製した 後ICPにて測定し、その結 果を試料1kg中の濃度に換 算する際に計算間違いをし た。	妥当な理由である（アンケ ートのとおり）。計算違い。
Z	Grubbs (大きい値)	ICP発光分 光分析法	はかり取った試料量に対し て、クエン酸水素アンモニ ウム溶液（溶媒抽出操作） の添加量が少なかったた め、試料に含まれる鉄を完 全にマスクングすることが できなかった。	共存物質の影響による干渉、 測定波長の検討が不十分であ った可能性等がある。
a	Grubbs (小さい値)	ICP質量分 析法	極力共存物質による妨害を 除いて定量値を出している ため、平均値・中央値に比 較して低い値となった可能 性がある。	原因は不明である

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析者の経験度

試料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日から11日以上まで広い範囲にばらついた。平均値及び室間精度は一部の水準間で差がみられたが一定の傾向は認められなかった。

3) 室内測定精度

室内測定精度が悪くなると平均値もやや低値を与え室間精度も悪くなる傾向があった。室内測定精度2%未満の機関が65%で最も多く、平均値、室間精度ともに良かった。

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234機関(57%)でもっとも多く、電気加熱原子吸光法が27機関(7%)、ICP発光分光分析法が111機関(26%)、ICP質量分析法が42機関(10%)であり、フレーム原子吸光法とICP発光分光分析法が多く、両方で80%以上であった。平均値は方法間でほとんど差はなかったが電気加熱原子吸光法がやや大きかった。図2-2-1-1-1の各方法別の平均値の分布をみるとICP発光分光分析法が高値側に大きく外れた値が多いことが分かった。室間精度はフレーム原子吸光法がもっともよく、電気加熱原子吸光法とICP発光分光分析法が悪かった。

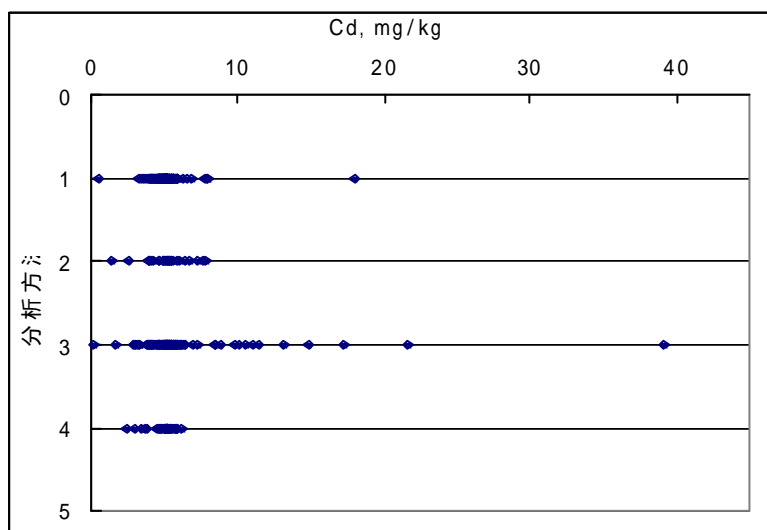


図2-2-1-1-1 各方法別の平均値の分布

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

図2-2-1-1-2に各方法別のヒストグラムを示した。これによるとICP質量分析法がもっとも値が中央に集中して鋭い分布であるがやや低値に裾を引いており、このことが室間精度がフレーム原子吸光法より悪い原因となっている。フレーム原子吸光法はきれいな正規分布を示している。電気加熱原子吸光法は値がばらついておりブロードな分布を示

し、ICP発光分光分析法はばらつきがもっとも大きく高値側に外れた値が多いことが分かる。

ICP発光分光分析法において精度が悪かった主な原因は、マトリックス（共存元素）による分光干渉が大きかったことが挙げられる。鉄などの共存成分が多量に存在する場合、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重要である。表2-2-1-1-2に棄却されたグループと棄却されなかったグループの回答数をICP発光分光分析法における測定波長ごとに示した。棄却されたグループでは、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6機関、及び214.438 nmが8機関もあり、干渉の少ない228.802 nmで測定した機関はわずかに1機関のみであった。これに対して、棄却されなかったグループは干渉の少ない228.802nmが48機関と一番多く、干渉の大きい226.502nmが15機関と相対的に少なかった。このように両グループで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。このことは平成14年度の試料でも同様のことが指摘されたが、あまり改善されていないことが分かった。

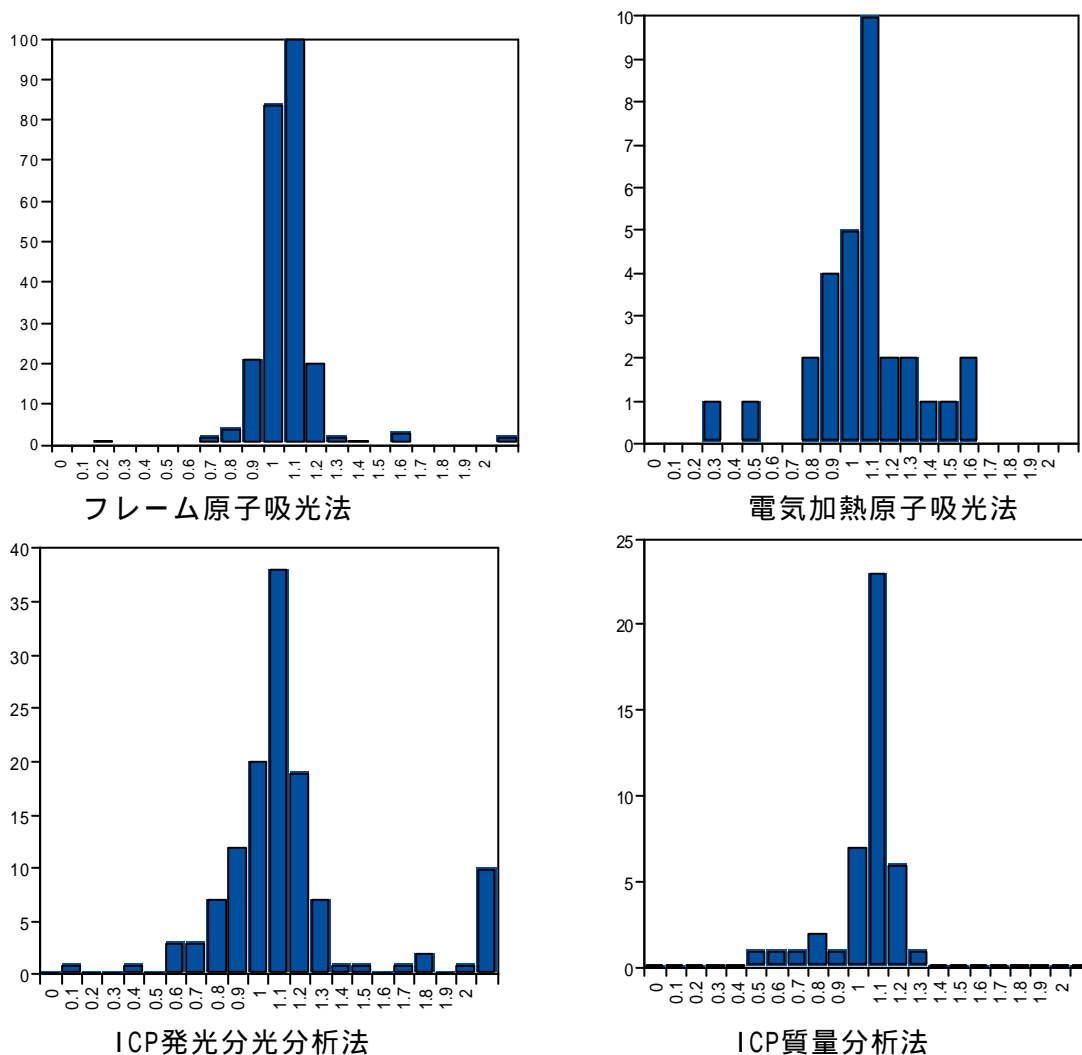


図2-2-1-1-2 分析方法別のヒストグラム
(横軸：測定値/平均値 縦軸：回答数)

表 2 - 2 - 1 - 1 - 2 棄却されたグループと棄却されなかったグループの ICP発光分光分析法における測定波長

	214.438nm	220.353nm	226.502nm	228.802nm
回答数 (Grubbs棄却)	6	1	8	1
回答数	46	1	15	48

図 2 - 2 - 1 - 1 - 3 に ICP発光分光分析法における測定波長ごとの平均値の分布を示した。その結果干渉の大きい 3 : 226.502 nm を用いた時がもっとも精度が悪く、共存成分からの干渉が少ない 4 : 228.802 nm を用いた時がもっとも精度が良かったことが分かる。

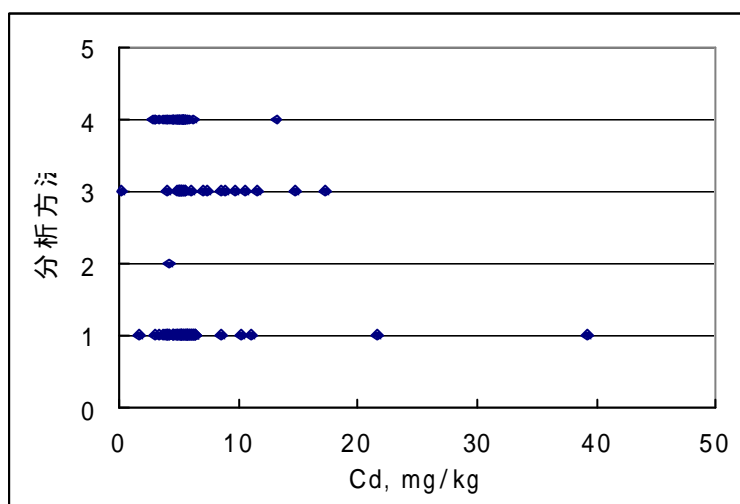


図 2 - 2 - 1 - 1 - 3 ICP発光分光分析法における測定波長

1 : 214.438nm 2 : 220.355 nm 3 : 226.502 nm 4 : 228.802 nm

5) 試料の量

用いた試料の量は 2~5g が一番多く 164 機関 (40%) であり、その次が 1~2g で 117 機関 (28%) であった。1g 未満 (16%) と 5~10g (15%) がほぼ同数で 10g 以上はわずかであった。平均値は 5~10g がやや低値であり、室間精度は 1g 未満がやや悪かったが、全体としては大きな差はなかった。今回はカドミウムの濃度が高く、試料の量は結果にほとんど影響しなかった。

6) 溶媒抽出

カドミウムの濃度が高かったため相対的に感度の低いフレイム原子吸光法及び ICP 発光分光分析法ともに感度的には大きな問題はなく、溶媒抽出を行った機関は多くなかった (フレイム原子吸光法では 31% が溶媒抽出、ICP 発光分光分析法では 28% が溶媒抽出)。しかしながら共存物質の影響が大きいので、それを除くために溶媒抽出を行うことは共存物質からの干渉やバックグラウンド補正などによる影響を小さくする上でそれなりに有効であったと考えられる。実際に棄却されたグループでは溶媒抽出を行ったのは 2 機関、溶媒抽出を行っていないのが 25 機関であり、溶媒抽出を行っていない機関が圧倒的に多かった。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を行った方が平均値が高く、室間精度は良かった。図 2 - 2 - 1 - 1 - 4 に示したように特に共存物質の影響が大きい

ICP発光分光分析法では、波長 1 : 214.438nmや 3 : 226.502 nmでの測定の際に溶媒抽出を行った方がばらつきが明らかに小さくなった。特に波長 1 : 214.438nmでの改善が大きかった。

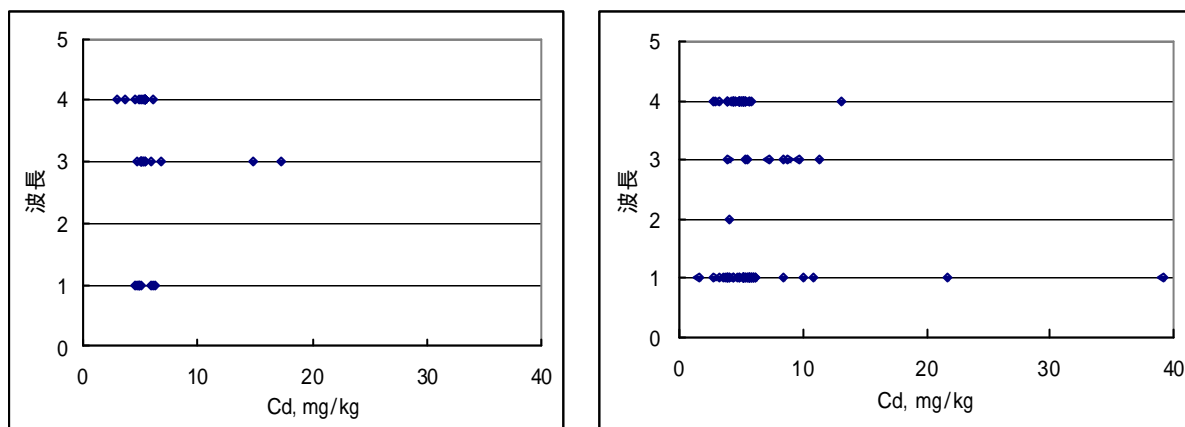


図 2 - 2 - 1 - 1 - 4 溶媒抽出あり

溶媒抽出なし

1 : 214.438nm 2 : 220.355 nm 3 : 226.502 nm 4 : 228.802 nm

7) 空試験と試料の指示値の比

空試験/試料はほとんどが0.1未満であった(94%)。0.3以上1未満において平均値が低値を与え室間精度も悪かったが回答数が少ないので有意かどうか不明である。

8) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

試料と標準液の最高濃度の指示値の比は0.25未満が174機関(45%)、0.25以上0.50未満が121機関(31%)でこの二つで9割近い。平均値、室間精度において一定の傾向は認められなかった。

9) 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った(97%)。電気加熱原子吸光法は絶対検量線法と標準添加法ほぼ同数であり、絶対検量線法の方が平均値、室間精度ともに明らかに良かった。ICP発光分光分析法は絶対検量線法がもっとも多く(62%)、内標準法が31%であり、室間精度は内標準法の方が良かった。

ICP質量分析法は内標準法が圧倒的であった(92%)。ここで絶対検量線法の方が平均値、室間精度ともに明らかに良かったが回答数が3機関と少ないので有意かどうか不明である。カドミウムの測定質量数は1機関のみ114で残りはすべて111であった。ICP質量分析法で内標準を使用した場合について、内標準元素ごとに分析結果を比較した(図 2 - 2 - 1 - 1 - 5)。内標準元素はインジウムが18機関で最も多く、次にロジウムが8機関、テルルが6機関、タリウムが4機関、イットリウムが2機関であった。ロジウムとイットリウム以外は質量数が複数あり、どの質量数で測定したかは不明であるが、いずれもカドミウムの111又は114と重なる質量数はない。図 2 - 2 - 1 - 1 - 5をみると、ロジウム、テルル、タリウムでは全体として値は平均値より高めに出ているが、イットリウムでは低めに、インジウムではやや低めの広い範囲にばらついていることが分かった。インジウムはカドミウムの測定質量数にもっとも近く内標準元素として適していると考えられるが、ばらつきは大き

(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439機関であり、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10機関あり、棄却率は2.3%であった。統計的に外れ値として棄却された値は、すべて低値側である。方法別には、フレイム原子吸光法が4機関、ICP発光分光分析法が4機関、ICP質量分析法が2機関であった。なお、溶媒抽出を併用した機関は、原子吸光法とICP発光分光分析法で各1機関ある。

外れ値を棄却後の機関数は429、平均値は全体で164mg/kgであり、室間精度は全体で19.9%であった。ヒストグラムはややブロードで低値側にテーリングしている。このため、最大度数分布より低値側に平均値がある。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

統計的に外れ値として棄却された10機関の棄却原因として酸分解、溶媒抽出、標準溶液の感度、計算間違い等が考えられるが、10機関中の2機関を除きいずれもが適正に行われており、分析結果3回のバラツキも小さいことから分析操作は正しく行われていたと推測される。しかし、分析結果が低値であったことから、加熱操作での加熱温度の不足、分解過程での突沸による遺失、生成した沈殿の洗浄不足などにより、分解が不十分になってしまった可能性がある。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よりも、試料の分解法などの試料前処理に問題があったと考えられる。

なお、2機関については、転記間違い(カドミウムの値を記載する)、計算間違い(希釈倍率を計算に入れない)という内容であった。

表 2 - 2 - 1 - 2 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (小さい値)	フレイム原子 吸光法	ホームページへの記入担当者が、鉛の値の代わりにカドミウムの値を記入してしまった。	妥当な理由である(アンケートのとおり)。
B	Grubbs (小さい値)	フレイム原子 吸光法	前処理工程での、分解が不十分であったと思われる。	アンケートのように前処理における分解不十分の可能性、計算間違い等が考えられる。
C	Grubbs (小さい値)	フレイム原子 吸光法	調製した試験溶液に析出物があり、これを混和させずに測定し低値となる(混和すると大幅に大きな値となった)。	前処理における分解不十分の可能性等が考えられる。

表 2 - 2 - 1 - 2 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機 関の回答	添付資料などから推測された 外れ値の原因・理由
D	Grubbs (小さい値)	ル-ム原子 吸光法	分析者の経験が浅かったた め、分解が不十分であった。 経験回数の多い者に分解、測 定をしてもらったところ206mg /kgと比較的良好な結果となっ た。	前処理における分解不十分の 可能性等が考えられる。
E	Grubbs (小さい値)	ICP発光分 光分析法	希釈倍率を計算に入れてなか った(20倍希釈していた)	妥当な理由である(アンケー トのとおり)。
F	Grubbs (小さい値)	ICP発光分 光分析法	ICP発光分光分析法(絶対検量 線法)を採用したため、標準 液と試料液の共存物質の違い が粘度の違いとなり、定量に 影響を与える。	前処理における分解不十分の 可能性等が考えられる。
G	Grubbs (小さい値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	原因は不明である(添付資料 なし)
H	Grubbs (小さい値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	原因は不明である(添付資料 なし)
I	Grubbs (小さい値)	ICP質量分 析法	内標準にビスマスを用いた が、試料中にも大量のビスマ スが存在していて、定量値が 低くなった。	アンケートのような原因が考 えられ、他に前処理における 分解不十分の可能性等も考え られる。
J	Grubbs (小さい値)	ICP質量分 析法	試料の前処理過程におけるロ ス	アンケートのように前処理に おける分解不十分や突沸等の ロスの可能性が考えられる。

(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2~5日が多かった(37%)。1日という回答の室間精度が良かったが、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(84%)、平均値は室内測定精度が悪くなると低

くなり、室間精度悪くなる傾向があった。

4) 分析方法

分析方法別にはフレイム原子吸光法が240機関（56%）、電気加熱原子吸光法が26機関（6.0%）、ICP発光分光分析法が128機関（30%）、ICP質量分析法が35機関（8.2%）であり、フレイム原子吸光法が最も多く、次いでICP発光分光分析法が多かった。

平均値はICP質量分析法がやや大きく、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やや悪く、ICP発光分光分析法、フレイム原子吸光法、ICP質量分析法の順であった。これらの傾向は、14年度に行われた土壌試料の分析結果の傾向とほとんど同じである。

5) 試料量に関する解析

試料量1～5gが最も多いが、2～5gでは平均値は最も小さくなり、室間精度も最も大きい。

6) 溶媒抽出に関する解析

溶媒抽出は、フレイム原子吸光法とICP発光分光分析法で使用されており、フレイム原子吸光法、ICP発光分光分析法いずれも平均値は小さくなっている。フレイム原子吸光法では室間精度が悪くなっている。

7) 電気加熱原子吸光法における試料注入方法に関する解析

注入方法は、すべて自動である。

8) 電気加熱原子吸光法におけるモディファイアーの使用に関する解析

電気加熱原子吸光法ではほとんどモディファイアーが使用されている。モディファイアーを使用しなかったのは1機関のみである。PdとPd以外の使用では、Pd以外の室間精度は非常に良くなっているが、統計的には水準間に差はみられない。

9) バックグラウンド補正に関する解析

フレイム原子吸光法ではほとんどバックグラウンド補正が行われ（89%）、電気加熱原子吸光法ではすべてバックグラウンド補正が行われている。ICP発光分光分析法でもほとんどバックグラウンド補正が行われている（91%）。バックグラウンド補正の有無による偏り及び精度の違いは水準間にみられない。

10) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

指示値の比はほとんど0.1未満である（91%）。統計的には水準間に差はみられない。

11) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

大部分が指示値の比1.0未満であるが、0.5以上0.75未満で平均値が低くなり、室間精度も悪くなる。

11) 分析方法別の定量方法に関する解析

フレイム原子吸光法はほとんど絶対検量線法であり（95％）、標準添加法が11機関だけであった。電気加熱原子吸光法では絶対検量線法が半分以上を占め（58％）、ICP発光分光分析法は絶対検量線法が半分以上を占め（60％）、内標準法（31％）、標準添加法（8％）の順である。ICP質量分析法では、ほとんど内標準法（88％）が使用されている。

フレイム原子吸光法では標準添加法を使用すると平均値は高くなり、室間精度も小さくなり良くなっている。この傾向は電気加熱原子吸光法でもみられる。

（c）過去の結果との比較

鉛を対象とした調査では、平成7年度工場跡地土壌、平成14年度に土壌試料について調査が行われている。いずれも今回と同様に比較的高濃度であったため測定の高濃度で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。分析方法には平成7年度の調査とは顕著な違いがみられるが、平成14年度調査とはほとんど同じ傾向を示した。鉛の分析は感度的には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期待される。

（d）総括評価・今後の課題

試料の分解処理については、鉛の濃度が100mg/kgを超えてかなり高かったため、測定は容易で検出下限以下となる機関はなかった。したがって感度上げるための溶媒抽出は必要ないとする機関が大部分であったが、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。

今回の試料では、外れ値の棄却原因が試料の加熱分解が不十分であったと推測されること、及びヒストグラムにみられるように分布が低値側にテーリングしていることから有機物を含む試料の分解で、分解処理に習熟することが重要と考えられる。

(3) 砒素

(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

廃棄物試料の砒素分析回答数は404で、廃棄物のカドミウム、鉛に次ぐ多さであった。検出下限以下という報告は0、Grubbs検定により棄却されたのは6件であり、すべて高値側に外れたものであった。棄却率としては1.5%と低いものであったが、外れ値棄却後の398機関の室間CVは32.8%と、カドミウム、鉛の12.4%、19.9%（ともに外れ値棄却後）と比較すればわかるように、けっして室間精度の良い結果ではなかった。分析結果のヒストグラムをみても低値側にだらだらとすそを引く分布であり、つまり砒素は全体の報告値のばらつきが大きすぎたために、少しぐらいの低値方向への外れ方ではGrubbs検定で外れ値と判定されなかっただけである、といえる。

外れ値棄却後の平均値は16.0 mg/kgと濃度的には各分析方法の定量下限を十分上回るものであり、検出下限以下という報告が0であったことはうなずける。ただし、多くの機関が低めの値を報告したことを考えると、実際の砒素濃度は今回の平均値16.0 mg/kgよりも大きかった可能性があることには注意が必要である。

用いられた分析方法は水素化物発生原子吸光法が263機関、水素化物発生ICP発光分光分析分析法が100機関、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法が32機関と、この3法でほぼ98%をしめ、以下ICP質量分析法、ICP発光分光分析分析法、電気加熱原子吸光法がそれぞれ少数ずつであった。なお、Grubbs検定で棄却された機関で使用していた分析方法は、水素化物発生原子吸光法2、水素化物発生ICP発光分光分析法3、ICP発光分光分析法1であり、機関数が少ないのでなんともいえないが、分析方法による棄却率の大きな偏りはないようである。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

Grubbs検定で棄却された大きい値を出した6機関のほか、統計的には棄却されなかったものの、平均値の0.1132倍以下の値（極端な低値）（注）を報告した7機関も含めて検討することとした。

外れ値の原因について当該機関から無回答という例が多かった（10/13）のが特徴的で、当該機関自身が何が悪かったかまったく想像がつかないケースが多いようであった。しかし、添付資料を十分に検討しても、なぜ外れたかの原因がわからないケースが多く、報告書に記載した以外の条件（例えば還元剤の濃度、量、反応温度、反応時間など）が原因となっている可能性も排除できない。

（注）砒素については室間精度が劣っており、Grubbsの方法による棄却下限値が0 µg/kgとなる。このことから、変動係数を30%とした場合に相当する下限値（平均値の0.1132倍）を下回る結果（極端な低値）についても検討の対象とする。この条件で棄却範囲にあると判定された機関は7機関であった。

表 2 - 2 - 1 - 3 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (大きい値)	HGAAS	回答なし	原因は不明である。
B	Grubbs (大きい値)	HGICP	回答なし	原因は不明である。
C	Grubbs (大きい値)	ICP	回答なし	測定波長が記載されていないが分光干渉によって高値となった可能性がある。
D	Grubbs (大きい値)	HGAAS	希釈倍率の間違い	妥当な理由 (アンケートのとおり) と考えられる。
E	Grubbs (大きい値)	HGICP	回答なし	原因は不明である。
F	Grubbs (大きい値)	HGICP	計算ミス (試料中の濃度mg/kgへの換算の計算を間違う)	妥当な理由 (アンケートのとおり) と考えられる。
G	極端な低値	HGAAS	標準液に試料同様の前処理をしなかった	原因は不明である。標準液に試料同様の前処理をしていなかった場合、測定値が大きく出る可能性はあるが、小さくでるとは思えない。
H	極端な低値	HGAAS	回答なし	予備還元をしなかったためか? (報告書に予備還元条件についての記載無し)
I	極端な低値	HGAAS	回答なし	予備還元をしなかったためか? (報告書に予備還元条件についての記載無し)
J	極端な低値	HGAAS	回答なし	一部情報が記載されていないので不明である。
K	極端な低値	HGICP	希釈倍率の換算ミス (20倍希釈していたが、計算で20倍しなかった)	妥当な理由 (アンケートのとおり) と考えられる。
L	極端な低値	HGAAS	回答なし	測定結果以外一切回答がないので不明である。

HGAAS: 水素化物発生原子吸光法、HGICP: 水素化物発生ICP発光分光分析法

ICP: 直接導入

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析方法

水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法、ジエチルジチオカルバミド

酸銀吸光光度法の平均値はそれぞれ16.0、15.9、16.1 mg/kgであり、ほとんど同じであり、分析方法による違いはなかった。ただし、室間精度はジエチルジチオカルバミド酸銀法が変動係数として18.8%ともっとも良かった。

2) 室内測定精度

室内精度が2%未満の機関は2~5%の機関に比べると有意に高い分析値とより良い精度を示した。

3) 分解に供した試料量

分解に供する試料量が1g未満が1g以上に比べて高い分析値を与えた。分解試料量が少ないほうが分解が効率的に進むことを表しているのかもしれない。ただし、試料量にかかわらず、十分量の酸と十分な温度・時間をかければ分解は完全なものとなるはずである。

4) 分解の際の過塩素酸の使用

硝酸・硫酸・過塩素酸の混酸によって、硝酸・硫酸だけでは分解不可能な有機態の砒素であっても確実にAs()まで酸化することができる。過塩素酸の有無・量による分析への影響はなかった。これは今回の試料に含まれていた砒素の化学形態がそれほど複雑でなかったことを意味すると考えられる。

5) 予備還元を使用した試薬

今回のような汚泥試料であると鉄等が大量に共存するために、水素化物発生法で砒素を分析する際には、共存成分によるアルシンの発生段階における干渉を抑制するために予備還元が必須である。予備還元を行わなかった機関は原子吸光法で2/263、ICP発光分光分析法で4/100とごく少数であった。こうした機関で得られた値は明らかに低い値である。

水素化物発生原子吸光法を使用した機関で用いられた還元剤で最も多いのは、よう化カリウム単独(225/263)あるいはよう化カリウムにアスコルビン酸などを組み合わせたもの(24/263)であった。分析結果はアスコルビン酸を併用した機関がやや高め(17.6 mg/kg, n=15)、よう化カリウムと塩化すず()を併用した機関が極めて低い値(6.12mg/kg, n=2)であった。なお、塩化すず()は亜鉛還元の際のみに使用される還元剤で、テトラヒドロほう酸ナトリウムによる還元の際にはすずがむしろ水素化物発生競争の原因となるためであると考えられる。

水素化物発生ICP発光分光分析法ではよう化カリウム(注)が半数の49/100、臭化カリウム(注)が28/100と少数派となった。砒素の水素化物発生において臭化カリウムの還元力が不十分であることはすでに多くの報告があり、今回の結果でもよう化カリウムを使用した機関が 17.3 ± 4.17 mg/kg、臭化カリウムの機関が 13.0 ± 5.43 mg/kgと平均値も低く、ばらつきも大きかった。アスコルビン酸とよう化カリウムの併用はここでも高めの値(18.4 mg/kg)を示している。

(注)「JIS K 0102」の6.1.3(水素化物発生ICP発光分光分析法)における予備還元剤としては、「臭化カリウム」が規定されており(酸は除く)、また、備考において「共存物の影響がある場合には水素化物発生原子吸光法に準じて良い」とされている。

なお、「JIS K 0102」の6.1.2(水素化物発生原子吸光法)では、予備還元剤として「よう化カリウ

ム」、「塩化すず()」等を規定している。

6)還元剤の種類

還元剤としては原子吸光法、ICP発光分光分析法とも1機関以外でテトラヒドロほう酸ナトリウムが使用されていた。

7)バックグラウンド補正

水素化物発生原子吸光の場合、D2補正した123機関の平均値がバックグラウンド補正しない機関あるいはゼーマンなどで補正した機関より低い値となった。また、水素化物発生ICP発光分光分析法の場合もバックグラウンド補正した74機関の平均値(13.5 mg/kg)はしないもの(16.6 mg/kg)よりも有意に低い値となった。これらの原因は不明である。

水素化物発生法において砒素はアルシンとなって共存物質から分離・検出されるために、検出器における光学干渉の可能性は低いのであるが、補正を行うとかわって分析値が悪化する理由は思い当たらない。

8)空試験と試料の指示値の比

ほとんどの機関(水素化物発生原子吸光で84%、水素化物発生ICP発光分光分析法で87%)で空試験値は試料の10%以下であった。空試験値が10%を越えると、分析値の精度は悪くなり、平均値も低くなる傾向がある(ただし統計的には有意でない)。

9)試料と標準液の最高濃度の指示値の比

水素化物発生原子吸光法では、ほとんどの機関(n=199)が検量線の真ん中付近で、80%程度の機関が検量線最高濃度の25~100%の範囲で定量しており、この範囲であれば分析結果に差がなかった。ただし、検量線の範囲を超えるごく少数の機関では分析値は総平均値から大きく偏ったものとなっていた。

水素化物発生ICP発光分光分析法も1機関を除くすべての機関が検量線の範囲内で測定していた。平均値、精度に関して多少の差はあったが、系統だったものではなかった。

10)定量方法

ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法、水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法とも、ほとんどすべての機関において絶対検量線法で定量しており、ごくごく少数の機関(合計で6機関)が標準添加法で定量していた。水素化物発生原子吸光法では4機関の標準添加法と251機関の絶対検量線法との間に有意な差が見出されたが、標準添加法の機関数が少なすぎてこの差に何らかの意味があるのか、判然としない。

アルシンが発生した後は共存成分から分離されているので標準添加法を採用する利点はないが、アルシン発生段階で何らかの干渉が予想される場合、試料中の砒素の価数が既知で、それと同じ価数の砒素標準液を添加する標準添加法であれば干渉の補正法としては有効なものになると考えられる。

11)その他

国際的な認証の取得状況、昨年度の試料数、経験年数などは砒素分析値にほとんど有意な差を与えなかった。ただし、外れ値棄却後の公的機関(17.4 mg/kg)と民間機関(15.

7)の間には差があった。原因は不明である。

(c) 過去の結果との比較

過去10年間には、平成6年度「模擬排水」、平成8年度「ばいじん」の砒素分析例がある。前者は外れ値棄却後n=437の平均値0.0439 mg/lで、室間精度は34.7%、同様に後者の酸溶出量はn=231の平均値0.0244 mg/lで、室間精度85.7%という結果であった。また、測定値のヒストグラムは今回同様、低値側にだらだらとすそを引く形状であった。なお、両者とも使用された分析方法は今回同様水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法、吸光光度法であった。

模擬排水の結果の室間精度は今回とほぼ同様の値であったが、ばいじんの酸溶出の結果の精度はきわめて悪かった。この両者で検液中の砒素濃度レベルは同じオーダー(0.0439 vs 0.0244 mg/l)であったのに精度が大きく異なったのは、ばいじんの溶出液には模擬排水と比べて多量のマトリックスが存在していたからではないかと考えられる。また、ばいじんの場合、水素化物発生法は吸光光度法に比べて平均値が有意に低かった。

今回の汚泥試料は典型的には1gを分解して最終的に100mlに定容しているため、この時点で検液中砒素濃度は0.16mg/lとなり(実際にはさらに希釈して測定している例も多いが)、平成6年度の模擬排水よりは濃度が高かったと考えられる。それにもかかわらず室間精度が同じだったのは、やはりマトリックスの存在が影響していたと考えられる。汚泥の分解溶液、ばいじんの酸溶出液とも、鉄やニッケルなどの水素化物発生の際の干渉成分を多く含むので、こうした要因が関与していると考えられる。

以上のように、過去の結果を通して概観すると、特に水素化物発生法による砒素の分析値は、低値方向にすそを引く分布をとり、室間精度に劣る、という点で共通のようである。

(d) 総括評価・今後の課題

廃棄物(汚泥)試料中の砒素の分析において、統計的な外れ値を棄却した後でも室間変動が32.8%と、重金属分析においては不十分と考えざるを得ない結果であった。分析結果は低値側にだらだらとすそを引く分布を示し、外れ値棄却後の全体の平均値16.0 mg/kgはおそらくこうした分布の影響を受けて、真値よりもやや低い値を示しているものと考えられる。

ほとんどの機関(363/404=90%)が使用した水素化物発生法(原子吸光法又はICP発光分光分析法)は、細心の注意を払わないと、低めの分析値を与える可能性がある。注意とは、分解終了後、試料溶液中に存在する砒素が無機砒素となっていること、また測定時にAs()に還元されていること、である。前者のためには、硝酸・硫酸による酸分解が必要で、ある種の有機砒素が存在する場合はさらに過塩素酸の添加が必要な場合がある。硫酸白煙まで加熱すると、試料中の砒素はすべてAs()に酸化される(ただし加熱しすぎると揮散する恐れがある)ので、これを予備還元によってAs()に還元する必要がある。市販の砒素標準液はほとんどがAs()であり、市販の標準液で検量する場合には試料中の砒素もAs()であることが必須であるからである。試料中にAs()が存在している場合、As()の方がアルシンの生成が速やかであるから、連続法で測定する場合には反応時間の差によって低めの値が得られる可能性がある。しかも本試料のように鉄等が共存している場合、この予備還元が妨げられるために、十分量の適切な予備還元剤(よう化カリウム等)で十分な時間反応させないとAs()に還元されない恐れがある。水素化物発生ICP発光分析法では、

予備還元剤として臭化カリウムが採用されているが、これは、ICPの特徴とする多元素同時測定を意識したもので、砒素とセレン等との同時測定を行う場合、よう化カリウムでの予備還元はセレンには強力すぎるため、臭化カリウムが用いられているものと考えられる。

このため、砒素の予備還元剤として臭化カリウムを用いる場合、加熱温度、加熱時間等測定条件をよう化カリウムの場合以上に、厳しくコントロールしなければならず、臭化カリウムを使用した機関の測定値がよう化カリウムを使用した機関よりも低く、ばらつきが大きくなった一因と考えられる。予備還元剤の選択については、今後慎重に検討する必要がある。

以上のように、水素化物発生法による汚泥や土壌、底質などの砒素の分析には、適切な操作を行わないと低い値が得られる恐れがあり、実際に過去の例を含めて低値方向にずれていたことを考えると、もう一度分析法を確認し、用いる分析条件を見直す必要がある。

2.2 ガス試料

(1) 臭気指数

(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

ガス試料の臭気指数については、228の参加機関がありカドミウム等の廃棄物試料に次いで多かったが、棄却された回答は2回答（0.9%）と少数であった。「ND」等の検出不能や検出不足による統計処理のできない表記や数値を記載した分析結果はなく、Grubbsの方法による外れ値による棄却の2回答であった。これは、パネル6人による三点比較式臭袋法の嗅覚試験結果の集計であり、全員の検出不能や検出不足による回答はなかったことによる。棄却機関は民間機関であり、試験を習熟した6人以上のパネルを常時そろえなければならないことから、一部の機関では試験の実施に問題があることも考えられる。一方、棄却された機関では、試験法の習熟度や実施体制が十分でないことも考えられ、個々パネルの習熟度を含めて見直しをする必要がある。

2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された回答は、1回答が小さな値であり、1回答が大きな値であった。小さな値は20、大きな値は274で、それぞれ設定濃度から予想される臭気指数（設定値）の33.6に対して0.60倍と8.15倍となっている。両回答とも計算ミス（集計ミス）とのアンケート調査回答があったが、報告書からはその他の要因を確定できなかった。におい袋への希釈注入の方法、実験の際の方法、パネル間の結果に対する情報交換による影響などの要因が原因となっていることも推測され、計算ミスをする体制や計算ミスを見逃す体制を含め、常に試験の実施体制全体を見直すことが重要である。

表 2 - 2 - 2 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs（小さい値）	集計時のミス（実際には合っていたのに、「×」にしていた）	添付資料からは不明である。妥当な理由（アンケートのとおり）と考えられる。
B	Grubbs（大きい値）	ホームページに分析結果を入力する際、入力担当者（分析未経験者）が10倍希釈の臭気指数27.4を原臭の臭気指数に換算するために間違えて10倍にしてしまったことによる。	添付資料からは不明である。妥当な理由（アンケートのとおり）と考えられる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析機関の国際的な認証等取得に関する解析

ISO9001～9003、ISO14001、ISO1702、MLAP、環境省が実施するダイオキシン類の請負調

査の受注資格の認証の有無に区分して検討を行った結果、認証の有無による平均値の偏り及び室間精度に違いは認められなかった。

2) オペレーターの昨年度の分析試料数に関する解析

昨年度の分析試料数に従って4群に区分して検討を行った結果、平均値の偏りは認められなかったが、試料数50以上100未満の群の室間精度が6.4%に対して、50未満の群と100以上500未満の群が10.6%、500以上の群が21.5%と統計的な差が認められた。また、50未満の群と100以上500未満の群に対して、500以上の群に統計的に差が認められた。これらの結果は、500以上の群（4回答）が21.5%と他の群と比べ偏りが大きく、試料数の多さによる『なれ』が悪影響を及ぼしたのか、回答機関の問題なのかは明確にはできないが、ヒトの感覚を用いる試験法の問題点の一面を示している。

3) オペレーターの経験年数に関する解析

オペレーターの経験年数に関して、4群に区分して解析した結果、平均値の偏り及び室間精度に違いは認められなかった。

4) オペレーターの資格（臭気判定士）に関する解析

オペレーターの資格（臭気判定士）の有無で区分して解析した結果、平均値の偏り及び室間精度に違いは認められなかった。

5) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数に関して、4群に区分して解析した結果、平均値の偏り及び室間精度に違いは認められなかった。

6) 室内測定回数に関する解析

室内測定回数に関して区分して解析した結果、平均値に偏りは認められなかった。室間精度（CV%）については、4回の測定による回答（8回答）の14.7%に対して、3回の測定による回答（38回答）の7.8%と6回以上の測定による回答（4回答）の3.3%の2つの群に区分間の統計的な違いが認められた。

7) 分析方法に関する解析

分析方法は全回答、指定された三点比較式臭袋法によるものであり、解析はできなかった。

8) 判定試験場に関する解析

判定試験場を試験室（分析室）、会議室、事務室及びその他の4群に区分すると会議室が全体の54.4%と主要であった。解析した結果、平均値の偏り及び室間精度に違いは認められなかった。

9) 判定試験場の換気に関する解析

判定試験場の換気を換気装置、換気窓、換気装置と換気窓、その他の換気及び換気なしの5群に区分して解析した結果、平均値に区分間の偏りは認められなかった。室間精度（C

V%)はその他の換気(窓の開閉等)(12.9%)及び換気なし(6.4%)の間に区分間に統計的に違いが認められた。これらの結果は、換気の方法に良し悪しがあるのではなく、換気が十分に行われ、測定環境からの他の化学物質の影響を受けない状況を設定できているかどうかの問題があると考えられる。

10) におい袋の種類に関する解析

におい袋の材質をポリエステルとポリエチレンテレフタレートに区分して解析した結果、平均値の偏り及び室間精度に違いは認められなかった。

11) におい袋の容量に関する解析

におい袋の容量を3Lと1Lもしくは5Lの2群に区分して解析した結果、平均値の偏り及び室間精度に違いは認められなかった。

12) 鼻あての使用に関する解析

鼻あての使用の有無の2群に区分して解析した結果、平均値の偏り及び室間精度に違いは認められなかった。

13) 試料の注入に使用した器具の種類に関する解析

試料の注入に使用した器具の種類は、ガラス製シリンジとポリプロピレン製シリンジ(2回答)の2群に区分した。ガラス製シリンジの使用が多く(223回答)、ポリプロピレン製シリンジの使用は2回答であったため、解析はできなかった。

14) 試料の希釈方法に関する解析

シリンジで直接におい袋に注入して希釈する方法と希釈した試料ガスを調製後におい袋に入れる方法、及び上記の両方法を併用した場合の3方法に区分して解析した結果、平均値ではシリンジで直接におい袋に注入して希釈する方法(32.7)と両方法を併用した場合(34.0)の区分間に統計的な偏りが認められた。また、室間精度(CV%)では、希釈した試料ガスを調製後におい袋に入れる方法のCVが27.2%であり大きな分散が認められた。この方法による室間精度(CV%)は、他の2方法の分散との間に統計的な違いが認められた。

15) 判定試験に要した時間に関する解析

判定試験に要した時間に関して、6群に区分して解析した結果、平均値では、60分未満で判定した回答(33.7)と60~120分(32.3)との間に統計的な偏りが認められた。室間精度(CV%)に区分間の違いは認められなかった。

16) パネルの平均年齢に関する解析

パネルの平均年齢に関して、6群に区分して解析した結果、平均値では、30~40才の群(32.6)と40~50才(33.9)の群の間に統計的な偏りが認められた。室間精度(CV%)では、20~30才の群(11.5%)と30~40才の群(9.5%)と50~60才(3.9%)との間に統計的な違いが認められた。

17) パネルの性別に関する解析

パネルの性別に関して、男女の構成にしたがって7群に区分して解析した結果、平均値では、女性だけの群（34.2）と男性3人と女性3人の群（32.0）及び男性だけの群（30.6）との間に、男性だけの群（30.6）と男性1人と女性5人の群（33.3）、男性2人と女性4人の群（33.3）、男性4人と女性2人の群（33.0）及び男性5人と女性1人の群（33.0）との間に統計的偏りが認められた。室間精度（CV%）に区分間の違いは認められなかった。

18) パネルの喫煙に関する解析

パネルの喫煙習慣の有無により7群に区分して解析した結果、平均値では、喫煙習慣のある人数が2人の群（31.4）と喫煙習慣のある人がいない群（33.7）、喫煙習慣がある人が1人だけの群（33.2）、3人の群（33.6）及び4人の群（34.4）との間に統計的偏りが認められた。室間精度（CV%）では、喫煙習慣のある人数が1人の群（7.9%）と喫煙習慣がある人が2人だけの群（11.4%）及び3人の群（11.6%）との間に統計的な違いが認められた。

19) パネルの経験に関する解析

パネル6人のパネル実施平均回数により7群に区分して解析した結果、平均値では、パネル実施回数が平均500回以上の群（35.2）と0～20回の群（32.8）及び200～500回の群（33.1）との間に統計的偏りが認められた。室間精度（CV%）では、200～500回の群（6.6%）と0回の群（17.5%）及び0～20回の群（11.2%）との間に、500回以上の群（3.8%）と0回の群（17.5%）及び0～20回の群（11.2%）との間に統計的な違いが認められた。

この結果は、三点比較式臭袋法による嗅覚試験は人の感覚に依存する特殊な試験法であることから、パネル試験の経験の有無が測定判定に影響を及ぼす可能性を示唆するものである。

20) 当初希釈倍数に関する解析

当初希釈倍率に従って6群に区分して解析した結果、平均値では、当初希釈倍率が10倍の群（29.4）と100倍の群（32.1）、300倍の群（34.1）及び1000倍の群（37.3）との間に、当初希釈倍率が30倍の群（30.1）と100倍の群（32.1）、300倍の群（34.1）及び1000倍の群（37.3）との間に、当初希釈倍率が100倍の群（32.1）と300倍の群（34.1）及び1000倍の群（37.3）との間に、当初希釈倍率が300倍の群（34.1）と1000倍の群（37.3）との間に統計的偏りが認められた。室間精度（CV%）では、当初希釈倍率が30倍の群（30.1）と300倍の群（34.1）との間に統計的偏りが認められた。

この結果は、三点比較式臭袋法による希釈の操作のばらつきが判定に影響を及ぼす可能性を示唆するものである。今回の調査では、当初希釈倍率が大きくなるほど、判定値が高くなることから、適切な希釈倍率が精確な判定結果を出すための要因として大きいと考えられる。希釈倍率と想定濃度が大きくずれたときには、再度適切な希釈を行って試験をやり直すことが必要であろう。

(c) 高度解析の結果概要

分析条件（説明変数）が測定誤差に与える影響を定量的に評価し、誤差要因がパネルの人的属性によるものなのか、測定場所などの分析条件、オペレーターによるものなのかを明らかにするために解析する。

解析では、各パネル個人ごとに算出された閾値結果（個人別閾値）を目的変数として、

重回帰分析及び二段階の回帰分析を行った。

1) 解析対象のデータ

目的変数は各パネル個人ごとに算出された閾値結果（個人別閾値）とし、臭気指数の算出に用いない最大値と最小値のパネルの結果、Grubbsの方法で臭気指数が外れ値と判定された結果（2機関の結果）及び明らかに記入（又は計算）間違いと想定される結果（1機関の結果）を除いた。

説明変数は、パネルの属性（年齢、性別、喫煙の有無、パネルの経験回数）、測定場所などの分析条件（測定回数、分析日数、試験場所（場所、換気、気温、湿度）、鼻あての使用の有無、希釈方法、試験時間、試料量）、オペレーターの属性（経験（年数、年間分析試料数）、年齢、性別、喫煙の有無、臭気判定士の資格の有無）とした。

2) 誤差要因の特定

ア) A I Cによる変数選択後の重回帰分析

重回帰係数等の結果では、重回帰モデルを評価する指標はいずれも小さい値を示していた。回帰係数の結果（t値）では、「パネル」の条件よりも「測定場所等の分析条件」や「オペレーター」の条件の方が要因となっていた。具体的には、測定回数、試験時間、試料量、「年間分析試料数」、「換気（換気窓、その他の換気）」、「希釈方法（注入後希釈、希釈後注入）」の「測定場所等の分析条件」や「オペレーター」の条件、「パネル」の条件としてはパネルの性別（男）が要因となっていたが、これらの要因では系統的な誤差をほとんど説明できない状況であった。

イ) 二段階の回帰分析

A I Cによる変数選択後の重回帰分析より特定された誤差要因について、二段階の回帰分析を行った。特定された「パネル」としての要因は、性別（男）であり、第一段階として個別に単回帰分析を行い、第二段階として重回帰分析を行った。

第一段階の回帰分析の結果（相関）から、「測定場所等の分析条件」や「オペレーター」の条件は、パネルの性別と無関係となった。第二段階の回帰分析（寄与率）から、誤差要因の変動には「測定場所等の分析条件」や「オペレーター」の条件、「パネル」の条件の寄与は1割もなく、これらの条件以外の要因が変動の9割程度となっていた。

3) 解析結果のまとめ

誤差の大部分は、取り上げている要因でなく、他の要因が影響している結果となった（例えば、「パネル個人の嗅覚能力」等が大きく影響していたと考えられる）。しかし、臭気指数の結果は、外れ値を除くと平均値32.9、室間精度（CV）10.1%と全体的には精度の良いものであり、誤差要因の特定は難しい状況であったとも考えられる。

取り上げていた要因では、「パネル」の条件よりも、「測定場所等の分析条件」や「オペレーター」の条件の方が影響していたが、その寄与は小さかった。

（d）総括評価・今後の課題

作製した調製試料の酢酸エチル2000ppmから、臭気閾値を0.87として算出した臭気指数（設定値）の33.6に対して、99.1%の回答機関（228回答中226回答：棄却回答2回答）による

棄却検定後の平均値は32.9と良好な数値であった。室間精度も10.1%と、試験機関間の分散も小さく一定の範囲内の結果が得られていることが示された。

しかし、解析結果からは判定に大きな要因は認められてはいないが、パネルの経験（パネル経験回数）が反映する可能性を示唆しており、パネルの経験を重ねることが、評価の変動が少なく、機関ごとにばらつきの少ない評価結果を得ることの要素であることを示している。技術的には、採取した試料の濃度の定め方、希釈倍率や希釈方法の適正化と再現性が判定のばらつきに及ぼす影響が大きいことが示唆され、パネル以外の試験実行者の精度に対する認識を高く保つことが重要なことである。

また、計算ミス（集計ミス）による棄却値の報告であるとアンケート調査の回答がよせられているが、報告値に対する信頼性確保の体制の見直しを行う必要がある。

今回、良好な結果が得られた機関についても、パネルの健康状態や入れ替えによる結果への影響が生じる可能性があることを十分理解し、内部精度管理体制や外部精度管理調査を有効に利用して、一定の測定結果を出すために定期的な実施体制の検証を日常的に行うことが重要である。

2.3 底質試料

(1) フタル酸ジエチルヘキシル

(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85機関のうち、2機関のデータが棄却された。棄却理由は2機関ともGrubbsの方法により統計的外れ値と判定されたものであった。これらの値はいずれもGrubbsの方法による大きな値として棄却されたものである。計算により得られた棄却限界値は上限が13.4 µg/g、下限は0 µg/gであった。また、昨年度には1機関の報告値が「ND」であったが、今回の調査では「ND」等の検出不足によるものはなかった。平成14年度までの内分泌攪乱作用が疑われる物質の試料と異なり昨年度及び本年度は実際の汚染された底質試料であったため、全体にデータのばらつきが大きく、外れ値を除いた83機関の報告値の室間精度は32.6%となった。しかし、同様の底質試料を用いた昨年度の結果に較べると室間精度はいくらか改善されていた。これは今回の調査では実験条件を一定にそろえていることが影響している可能性がある。なお、昨年度はGrubbsの方法による外れ値の検定の際に低値側の検討が充分に行えなくなることを考慮して、変動係数を30%とした場合の棄却下限値（平均値の0.1132倍）を下回るものについても個別の検討を加えたが、本年度の報告値ではこれに該当するものはなかった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

統計的外れ値と判定された2機関（A、B）のデータについて、添付された報告書資料等から個別に誤差理由を推定した結果及びこれら2機関に対して行った誤差要因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表2-2-3-1-1に示す。

表2-2-3-1-1 棄却されたデータの個別棄却要因の一覧

機関	外れ値	アンケート調査での当該機関の誤差要因に関する回答	添付資料等から推測できる誤差要因
A	Grubbs (大きい値)	ガラス器具、器材等の洗浄が不十分であった。分析操作に不慣れであったため、操作の段階においても、汚染があったと予測できる。	送付資料から濃度を計算したところ報告値と大差はなかった。GC/MS測定以降の問題とは考えられず、試料調製時のミスとも考えられるが、原因は不明である。
B	Grubbs (大きい値)	器具の洗浄不足による汚染が考えられる。特にGC/MS測定試験液用バイアルピンでの汚染、またオートサンプラーを使用したことにより、GC/MS測定まで時間を要し、長時間室内に放置されたため汚染が増大したと考えられる。	送付資料から濃度を計算したところ報告値と大差はなかった。GC/MS測定以降の問題とは考えられず、試料調製時のミスとも考えられるが、原因は不明である。

表2-2-3-1-1の添付資料から推定した誤差要因と、調査終了後に外れ値を報告

した機関に対して行ったアンケート調査に記載された当該機関が推定した誤差要因を比較したが、明確な誤差要因の検定にはいたらなかった。アンケート調査では両機関とも汚染が原因であるとしているが、空試験指示値と試料指示値との比をみたところ、機関Aでは0.22と高かったが、機関Bでは0.011とそれほど高くなく、汚染のみに誤差要因を求めるのは無理があるようにも思われる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の底質試料を用いたフタル酸ジエチルヘキシルの調査で得られた結果に関する様々な操作上の要因についての解析・評価は以下のとおりである。

1) 昨年度の試料数

各機関が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ところ、50未満の試料しか取り扱っていない機関からのデータの精度は50～100及び100～500の機関よりも劣っていた。この傾向は昨年度の結果と矛盾しなかった。

2) 経験年数

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、偏り及び精度の違いはみられなかった。昨年度は経験年数が2年未満の区分の精度が良好という結果が得られたが、14年度の模擬水質試料による調査では経験年数が長い方が良好な結果を示した。このような年度毎による傾向の違いは、調査に用いた試料の内容の違いの他に、14年度と本年度は追跡調査のためすべての操作法を一通りのマニュアルに統一して行ったことが関係しているとも考えられる。

3) 分析に要した日数

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上 の4水準に区分して比較した。要した日数が長くなるとともに室間精度が良好になる傾向がみられた。14年度までの模擬水質試料によるフタル酸ジアルキルの調査では日数が長くなると誤差が大きくなる傾向がみられていたが、15年度の底質試料では今回と同様の傾向を示した。これは昨年度の報告においても指摘したように、模擬水質試料を使用した場合には、報告された日数は配布試料を希釈しその後濃縮して測定する操作を表しているが、実際の底質試料の場合には、底質からの抽出操作、クリーンアップ操作なども日数に含まれているためとも考えられる。

4) 室内測定精度

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。室内測定精度が5%以上10%未満の区分で室間精度が有意に上昇していた。

5) 室内測定回数

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5、6回以上の6階級に区分して比較した。4回測定の精度がその他に比べて有意に高くなっていること、1回又は2回での室間精度が劣っているようにみられることを考えると、このような試料の測定においては複数

回の測定が良好な結果を生むものと説明できる。

6) 分析方法

すべての機関が溶媒抽出 - G C / M S による測定を行っていた。

7) 試料量

フタル酸ジエチルヘキシルの抽出を行う底質の試料量を1g未満、1～2g、2～5g、5～10g、10g超の5つの水準に区分して比較した。過半数の機関が2～5gの区分に属しており、1～2gと2～5gの区分で全体の約80%であった。本年度は10gを超える量の試料を用いた機関はなく、昨年度のような試料量が多すぎることによる精度の低下はみられなかった。また有意差はみられなかったものの、1g未満の区分では、1～2g、2～5g、5～10gの区分よりも精度が劣っているようにもみえた。

8) 抽出溶媒の種類

抽出に使用した溶媒は79機関がアセトニトリルで、2機関がアセトンであった。溶媒の違いによる結果の差はみられなかった。

9) クリーンアップの方法

使用したクリーンアップの方法について、G P C、含水フロリジル、シリカゲル、その他、上記の併用、実施しないの6区分で解析を行った。シリカゲルは3機関であり、クリーンアップを行った多くの機関はG P C（10機関）又は含水フロリジル（68機関）の使用であった。他に複数併用が1機関、クリーンアップを実施しなかった機関が1機関あった。昨年度の調査と同様にG P Cを用いた機関の精度が有意に良好であった。昨年度の報告にも指摘したが、G P Cは試料を直接導入できるが、含水フロリジルの場合には粗抽出液を水で希釈してヘキサン抽出を行う必要があること、必要とする展開溶媒の量が異なることなど幾つかの差があり、これらが精度の差となっていると考えられる。また、実施機関数が少ないため有意とはいえなかったが、シリカゲルは平均値が低く、室間精度も著しく劣っていた。

10) 濃縮方法

濃縮方法について、窒素吹きつけによるもの、ロータリーエバポレータによるもの、K Dによるもの、これら3種のうちの2種を併用したものの、濃縮をしなかったものの7区分に分けて解析した。窒素吹きつけは18機関、ロータリーエバポレータは16機関、両者の併用は46機関あり、濃縮を実施しなかった機関が2機関あった。平均値はいずれの方法でも大きな差は現れなかったが、精度ではロータリーエバポレータを単独で使用した場合にいくらか良好となり、窒素吹きつけとの併用ではいくらか悪くなるという昨年度と同様の結果が得られた。

11) 測定用試料液の調製方法

測定用試料液1mlに抽出・濃縮された試料底質の質量を0.1未満、0.1～0.5、0.5～1、1～5、5超の5つの水準に区分してその影響を検討した。5gを超える区分に属する機関はなく、その他の4区分で平均値には大きな差はなかった。室間精度は0.1～0.5の区分で悪く、1～

5の区分で良好であった。しかし特定の傾向を示しているとは認められなかった。

12) GC / MS 装置の型式

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みえるが、両側危険率5%で有意差はなかった。

13) GC / MS イオン検出法

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、精度とも違いはみられなかった。

14) GC / MS への注入量

注入量を1 μ l以下、1 μ lを越えて2 μ l以下、2 μ lを越えるの3階級に区分して解析した。65機関が1 μ l以下、18機関が1~2 μ lの注入量で測定を行っており、2 μ l超の注入量の機関はなかった。結果には特に大きな差はみられなかった。

15) 分析方法別の定量方法

回答のあった82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。72機関が内標準法で、残りの10機関が絶対検量線を使用していた。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。この傾向は昨年度及び14年度の調査でもみられており、内分泌攪乱作用が疑われる物質のように抽出や濃縮操作が複雑な対象物質の分析では内標準法が優れていると考えられる。なお、平均値に関して有意差はないものの内標準法の値が幾らか低くなった。

16) 標準原液

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。

17) 測定質量数

測定質量数は2機関を除き149であった。

18) 空試験と試料の指示値の比

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.05未満、0.05以上0.1未満、0.1以上0.2未満、0.2以上の4階級に区分して比較した。平均値、室間精度ともに各水準間での大きな差はなかったが、0.2以上では精度が幾らか悪いようにもみえる。このような微量物質の測定においては、絶対的なブランクの低減が信頼できる値を得るための重要な要素であると考えられる。

19) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの区分で比較した。5つの機関を除いて1.0未満の区分に属しており、試料の測定が標準液の濃度範囲内で行われていることが分かる。0.75以上1.0未満の区分では室間精度が最も高い値を

示した。一方、1.0以上の区分に属した5機関では機関数が少ないため有意の差ではないが、平均値が著しく偏るなど測定に問題があることが考えられた。試料の測定は標準液の濃度範囲の中でできるだけ高い値を示すように測定することが良好な結果をもたらすと考えられる。

20) サロゲート物質の使用

サロゲート物質を使用した機関としなかった機関に分けて検定したところ、平均値はほぼ等しかったが精度はサロゲート物質を使用した場合の方が有意に良好であった。14年度の模擬水質試料による調査ではこのような傾向は認められなかったが、実際の底質試料を用いた昨年度の調査では同様の傾向が得られている。これは14年度の調査が模擬水質試料を用いて、操作法を一通りに限定した追跡調査であったのに対して、本年度及び昨年度は実際の底質試料であり測定の難易度が上昇し誤差要因が多く、サロゲート物質による補正の意味がより顕著に現れたためと考えられる。また、サロゲート物質の添加量について検討したところ、有意差は無かったものの1000ngより少ない場合に精度が悪くなる傾向がみられた(表2-2-3-1-2)。

表2-2-3-1-2 サロゲートの添加量と分析結果との関係

サロゲート添加量(ng)	回答数	平均値(ug/g)	SD	CV(%)
1000より小	28	5.82	1.87	32.1
1000より大	36	6.60	1.74	26.3

21) その他

留意点等に関するコメントでは多くの機関がコンタミネーション対策について記述していた。代表的な例としては、ガラス器具類を高温(200~300℃)で長時間(2~5時間)加熱処理した、ガラス器具類を使用直前に有機溶媒(アセトン、ヘキサン等)で洗浄した、有機溶媒や希釈用純水は未開封のものを使用した、塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウムを600℃で6時間加熱した、濃縮用窒素ガスのラインに活性炭カラムを装着した等が挙げられる。また、フロリジルカラムによるクリーンアップ操作について、ブランク値が上昇したなどの問題点が挙げられていた。GPCカラムについてはコスト面での問題点の指摘があった。その他として、絶対検量線法と内標準法の併用での値の違いについての疑問が挙げられていた。

一方、定量の際に内標準物質を利用した場合とサロゲート物質を利用した場合で値に大きな差が生じたとのコメントがあった。サロゲートは抽出や濃縮、クリーンアップ、誘導体化など分析操作全体での回収率を補正する目的で、目的物質と物理化学的な性質が類似した化合物(一般には目的物質の重水素置換体)を全操作の最初の段階で既知量添加するものであり、最終の測定試料に添加量が100%存在するとは限らない。これに対して内標準は機器分析に導入する試料溶液の最終容積や注入量を補正するために既知量の既知試料を最終試料に添加するものである。目的物質が前処理操作の段階で100%回収されるならば、内標準物質を用いた値とサロゲート物質を用いた値は一致するが、もし目的物質が前処理操作の際に100%抽出されなかったり、クリーンアップのカラムから完全に溶離しなかったなどのロスが生じると、内標準物質による値とサロゲート物質による値に外れが生じる。このような目的の違いによる添加順序の違いを理解して定量を行う必要がある。

(c) 高度解析の結果概要

分析操作の中で測定誤差に影響を与える要因を見つけ出すために解析する。

1) 解析方法の概要

「誤差要因の抽出」に関する解析は、ヒストグラム、散布図や単回帰分析の結果より誤差に影響を与える説明変数を選別し、選別した変数に対して標準的な操作のもの（「標準値」）と標準でないもの（「非標準値」）の境界を決めて、「すべての変数に対して標準値である回答」と「1つでも標準でない値がある回答」に分類し、両者の平均値及び分散に有意な差があるか検定を行った（境界を変化させながら、差を与える変数を誤差要因として抽出する）。

2) 解析データの抽出

ア) 目的変数

目的変数は、分析結果とする。ただし、Grubbsの方法で外れ値と判定された結果（2回答）は除外する。

イ) 説明変数（特定指標の絞り込み）

・ 特定指標と標準値の設定

分析操作を「溶媒抽出」、「クリーンアップ」、「GC/MS」、「定量（検量線）」に区分し、「分析条件（測定回数等）」を含めて、以下のように特定指標、その標準値を設定した。

特定指標（説明変数）の設定は、ヒストグラム、説明変数と分析結果の散布図や単回帰分析の結果より誤差に影響を与える変数を選別する。

標準値の設定では、「ヒストグラム、散布図より標準値の機関が90～95%となるようにする」、「分析結果に影響を与える可能性があっても、少数であれば標準外とする」、「標準外との境界の「両側・片側」に関する検討は、分析結果への影響を考慮する」、「客観性を保つために、散布図では誤差の傾向がみられない特徴指標についても標準値を設定する」、「値域が広い量的尺度の特徴指標（サロゲート添加量等）、ほぼ均等に分布している質的尺度の特徴指標（内標準物質の種類等）、欠損が多い特徴指標（サロゲート添加量）、機種などメーカー製品に原因を帰する特徴指標（GC型式、MS型式等）については、標準値設定の対象としない」に留意する。

以上のようにして設定した特定指標と標準値を表 2 - 2 - 3 - 1 - 3 に示す。

・ 特徴指標の絞り込み

「標準的な分析手順の結果」と「非標準な特定指標を含む手順の結果」の間で、各特定指標ごとに平均値、分散の差の検定を行い、特定指標の絞り込む。

分散の差の検定（1%有意）からでは、「溶媒抽出：1回の溶媒量」、「溶媒抽出：抽出回数」、「MSイオン検出法」、「定量方法」、「試料指示値内分比率」、「サロゲート：使用の有無」の6つを特徴指標として絞り込めた。

平均値の差の検定からでは、有意な特徴指標はなかった。したがって、この底質試料では、平均値の変動に着目した解析により、有効な解析結果を導き出すことは、期待できないと考えられた。

表 2 - 2 - 3 - 1 - 3 特定指標と標準値の設定

操作	項目	標準値	備考	標準以外の割合
分析条件	測定回数	1回～5回		1%
	分析日数	10日以内		7%
	分析方法	GC/MS	GC/MSのみ	0%
溶媒抽出	試料量	0.6g～5.5g		7%
	溶媒抽出：方法	振とう及び超音波	振とう及び超音波のみ	0%
	溶媒抽出：種類	アセトニトリル	ヘキサンの同時利用も含む	4%
	溶媒抽出：1回の溶媒量	15～30ml		6%
	溶媒抽出：抽出時間	振とう5分、超音波10分		17%
	溶媒抽出：抽出回数	2回		7%
クリーンアップ	クリーンアップ 割合	0.1～0.5		8%
	クリーンアップ	GPCカラム、フロッジルのいずれか（併用あり）	シリカゲル標準外とした	6%
	濃縮方法	窒素吹き付け、ロータリーエバポレーターのいずれか（併用あり）	KD使用のとき、標準外とした	4%
	定容量	1～20ml		10%
GC/MS	MS装置型式	四重極		8%
	MSイオン検出法	SIM法		8%
	昇温回数	1～3回以下		2%
	昇温時間	10分～40分		5%
	昇温平均速度	25 /分未満		2%
	キャリアガス：種類	ヘリウム	ヘリウムのみ	0%
	キャリアガス：流量	5ml/分未満		11%
	注入：注入量	1μlまたは2μl	すべて1μlまたは2μl	0%
	注入：温度	215～290		11%
	注入：方式	スプリットレス		5%
定量（検量線）	定量方法	内標準法		13%
	標準原液：区分	購入		24%
	質量数	149		0%
	検出下限	0.01μg～4μg以下		12%
	検量線：点数	4以上		2%
	検量線：最小	4ng未満		5%
	検量線：最大	50ng以下		5%
	試料指示値内分比率	0.0～1.0	空試験指示値と最高濃度指示値の間での試料指示値の内分比率	14%
	サロゲート：使用の有無	有		23%

3) 誤差要因の特定

7) 標準的な分析手順の設定

標準的な分析手順を以下の観点により、設定した。

【バラツキへの影響要因】分散の差の検定により、絞り込んだ6つの特徴指標

「溶媒抽出：1回の溶媒量」、「溶媒抽出：抽出回数」、「MSイオン検出法」、
「定量方法」、「試料指示値内分比率」、「サロゲート：使用の有無」

【質的な要因】個別には変動に影響していないが、分析方法が質的に大きく異なることを示す6つの特徴指標

特徴指標	標準値	標準外
溶媒抽出・種類	アセトニトリル	アセトン、その他
溶媒抽出・抽出時間	振とう5分、超音波10分	それ以外
クリーンアップ	GCカラム フロリシル(併用あり)	シリカゲル
濃縮方法	窒素吹き付け、 ロータリーエボレーター(併用あり)	KD
MS装置型式	四重極	単収束、二重収束、 イオントラップ
注入方式	スプリットレス	スプリット

1) 誤差要因の特定

「標準的な分析手順の結果」と「非標準な特定指標を含む手順の結果」に分類し、各特定指標ごとに平均値、分散の差の検定を行い、絞り込まれた特定指標が分析結果に与える影響を調べる。次の3通りの比較によって各特徴指標の分析誤差への影響度を評価し、誤差要因を特定する。

・【比較1】操作別の解析

「標準的な分析手順の回答」と「該当操作で非標準の回答」の間で、平均・分散の差の検定を行う。

この結果から、「標準的な分析手順の回答」は分析結果のばらつきが小さく、平均値は小さくなっていった。また、「いずれかの分析操作で非標準な回答」は分析結果のばらつきが大きく、平均値は大きくなっていった。

操作としては、「溶媒抽出」における非標準は分析結果のばらつき、平均からの偏差に影響し、「CG/MS」及び「定量(検量線)」における非標準は分析結果のばらつきに影響していた。なお、「クリーンアップ」は、分析結果の変動に影響していなかった。

・【比較2】特徴指標別の解析

「標準的な分析手順の結果」と「該当する特徴指標について非標準を含む結果」の間で、平均・分散の差の検定を行う。

・【比較3】特徴指標別の解析

「標準的な分析手順の結果」と「該当する特徴指標について非標準を含むが、それ以前の分析操作では特徴指標に非標準がない回答」の間で、平均・分散の差の検定を行う。

比較2、比較3における検定結果を表2-2-3-1-4に示す。

誤差要因は、平均値及び分散の差の検定のいずれかが有意になった指標とすれば、比較2、比較3の結果から、溶媒抽出の操作では「1回の溶媒量」「抽出時間」「抽出回数」、GC/MSの測定操作では「MSイオン検出法」、定量の操作では「サロゲート使用の有無」が誤差のバラツキに影響を与えている要因となっている可能性が高いと考えられた。

表 2 - 2 - 3 - 1 - 4 各特徴指標の分析誤差への影響度の評価

項目	偏差		ばらつき	
	平均値の差の検定		分散の違いの検定	
	【比較2】	【比較3】	【比較2】	【比較3】
溶媒抽出：種類	x	x	x	x
溶媒抽出：1回の溶媒量	x	x		
溶媒抽出：抽出時間	x	x		
溶媒抽出：抽出回数	x	x		
クリーンアップ方法	x	x		x
濃縮方法	x	x	x	x
MS装置型式	x	x		
MSイオン検出法	x	x		
注入：方式	x	x		x
定量方法	x	x		x
質量数	x	x	x	-
試料指示値内分比率	x			x
サロゲート：使用の有無	x	x		

: 1%有意

: 5%有意

4) 解析結果のまとめ

多くの機関の回答である「標準的な分析手順」を設定し、これに従って分析を行った機関とそうでない機関の分析結果について比較検討を行ったところ、「標準的な分析手順に従っている回答」の分析結果は、平均値は全体の平均値よりも小さく、ばらつきは小さくなった。逆に、「標準的な分析手順に従っていない回答」の分析結果は、平均値は全体の平均値より大きく、ばらつきも大きくなった。

分析操作を「溶媒抽出」、「クリーンアップ」、「GC/MS」、「定量（検量線）」に区分したところ、「溶媒抽出」、「GC/MS」、「定量」の操作における「標準外」の操作は、分析結果のばらつきに影響を与えていた。また、分析誤差のばらつきの要因として、溶媒抽出の操作では「1回の溶媒量」「抽出時間」「抽出回数」、GC/MSの測定操作では「MSイオン検出法」、定量の操作では「サロゲート使用の有無」の5つが挙げられた。

分析操作での「定量」、その中での特徴指標での「サロゲート使用の有無」で標準外と分類された回答（「使用しない」の回答）は、他の操作での標準外を含まず、また回答数も確保されているので、分析誤差のばらつきの要因として確度が高いと考えられた。

(d) 総括評価・今後の課題

上記(b)の要因別の解析結果から考えられる底質試料中のフタル酸ジエチルヘキシルの分析におよぼす個別要因の中で有意差を示すものは、昨年度の試料数、分析に要した日数、室内測定精度、室内測定回数、クリーンアップの方法、濃縮方法、測定試料溶液の調製方法、分析方法別の定量方法、試料と標準液の最高濃度の指示値の比、サロゲート物質の使用の各項目であった。また、(c)の解析結果からサロゲート物質を使用しない場合には、ばらつきの要因となっており、サロゲート物質の使用は重要と考えられた。

同様の底質試料を用いて調査を行った昨年度の結果と比較すると、経験年数、試料量、空試験と試料の指示値の比の3項目が有意差を示さず、分析に要した日数と試料と標準液の最高濃度の指示値の比の2項目が新たに有意差を示した。本年度の調査は昨年度からの追跡調査であり、操作法についてマニュアルを遵守することを指示した他、試料量も大凡の標準を指定したことから、試料量と空試験と試料の指示値が誤差要因になり得なかったと考えられる。その他で誤差要因となっている項目は底質試料からのフタル酸ジエチルヘキシルの抽出操作とクリーンアップ操作、内標準及びサロゲートを用いた精度管理、同一試料

の複数回測定による精度管理の昨年度と同様の3つに大きくまとめることができる。これらはマニュアルを遵守しても個別の技術や知識の差によって必ず発生しうるものといえる。

今回及び昨年度のフタル酸ジエチルヘキシルに関する調査は、14年度まで行ってきた夾雑物を含まない模擬水質試料での測定と異なり、実際の汚染底質試料を用いている。そのため、測定用の試料を作成するためには14年度までの調査で検討を行ってきた操作の前段階として、(1)底質からの目的物質の抽出と(2)底質から抽出された夾雑物のクリーンアップという2つの操作が追加されている。このようにして調製された試料溶液は、14年度までの調査での模擬試料と比べて多くの誤差要因を含んでいるものと考えられる。表2-2-3-1-5に示すように今回の調査結果が過去3回行われた模擬水質試料によるフタル酸ジアルキルの測定結果と比較して室間精度が劣っているのは、実際の底質試料を用いているため操作が煩雑でありかつ夾雑物が含まれているためと説明するのが妥当であると判断できる。しかし、昨年度の底質試料による結果と比較すると、その精度はいくらか上昇しているといえる。これは今年度の調査が昨年度の追跡調査と位置づけられており、操作法や試料の量にばらつきが少なくなっていることが誤差を少なくしていると考えられる。

今回の調査結果からみて、このような実際の底質試料を分析する際には(1)底質試料の使用量を最適化すること、(2)クリーンアップをGPCで行うこと、(3)サロゲート物質を添加して試料調製の回収率を正確に補正すること、(4)測定試料溶液に内標準物質を添加して定量すること、(5)室内測定回数を複数回に設定すること等が重要であると結論できる。

表2-2-3-1-5 本年度の調査結果と昨年度までのフタル酸ジアルキルの調査結果との比較

調査対象	試料形態	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)	模擬水質	107	4.38 ($\mu\text{g/l}$)	1.52	34.7	87.6
フタル酸ジ-n-ブチル (平成13年度)	模擬水質	103	5.51 ($\mu\text{g/l}$)	1.18	21.5	91.8
フタル酸ジ-n-ブチル (平成14年度)	模擬水質	66	5.10 ($\mu\text{g/l}$)	0.676	13.2	92.7
フタル酸ジエチルヘキシル (平成15年度)	実底質	85	10.4 ($\mu\text{g/g}$)	4.17	40.2	実試料のためなし
フタル酸ジエチルヘキシル (平成16年度)	実底質	83	6.43 ($\mu\text{g/g}$)	2.10	32.6	実試料のためなし

2.4 土壌試料

(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

分析試料としては、土壌試料を調製し、参加機関には共通試料4（土壌試料）として配布する。

分析方法としては、「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」（平成12年環境庁水質保全局土壌農薬課）による。この「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」に規定する抽出操作（以下、「公定法による抽出」という）は、トルエンを溶媒としたソックスレー抽出を16時間以上行う。ただし、今回の本調査では公定法以外の抽出もできる限り行うこととしている。

分析結果の回答数は、公定法による抽出が178、公定法以外の抽出が13であり、全体としては回答数191であった。両方法により回答した機関が11であり、回答した機関数としては180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。

公定法による抽出での結果の概要を以下に示すこととする。

土壌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、1~1000pg/gレベル程度であり、土壌としては比較的高濃度のために異性体に「ND」等の検出不足による分析結果はほとんどみられなかった。「ND」等の結果は、4項目で6回答となっており（2,3,7,8-TeCDD：3回答、1,2,3,7,8,9-HxCDF：1回答、3,3',4,4',5,5'-HxCB：1回答、2,3,4,4',5-PeCB：1回答）、これらの4項目とも他の異性体に比べて濃度は低い（4異性体の濃度は、1pg/gレベルであった）。

Grubbsの方法による外れ値の回答数は、TEQ（ダイオキシン類）が1、TEQ（コプラナーPCB）が2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14.8%、TEQ（コプラナーPCB）が14.2%、全体のTEQが14.6%であり、ダイオキシン類、コプラナーPCBとも同程度のばらつきを示していた。平均値はTEQ（ダイオキシン類）が44.2pg/g、TEQ（コプラナーPCB）が2.36pg/g、全体のTEQが46.6pg/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。

公定法（16時間以上のソックスレー抽出）以外の抽出方法には4種類であり、高速溶媒抽出（ASE）、自動ソックスレー抽出、迅速自動抽出（ソックスサム）及び還流抽出となっており、すべての方法とも公定法よりも抽出時間は少なくなっていた。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 分析方法別の回答数 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B)

分析方法 (抽出操作)	回答数
1. 公定法 (16時間以上のソックスレー抽出)	178
2. 公定法以外	13
高速溶媒抽出 (A S E) (抽出時間7分~2時間)	(7)
自動ソックスレー抽出 (抽出時間2~6時間)	(3)
迅速自動抽出 (ソックスサーム) (抽出時間3、4時間)	(2)
還流抽出 (抽出時間6時間)	(1)
計	191

公定法による抽出でのGrubbsの方法による外れ値の回答数は、表 2 - 2 - 4 - 1 - 2 に示した。全体の回答数178のうち33の分析結果 (注) が外れ値を含んでいた。

これらのGrubbsの方法による外れ値の多くは、大きい値であったが、大きい値と小さい値の外れ値を含む回答もあった (ダイオキシン類では小さい値が回答数6、大きい値が15、コプラナー P C B では小さい値が3、大きい値が16であった)。

ダイオキシン類はPCDD、PCDF及びコプラナー P C B (Co-PCB) に分けられるが、棄却された異性体の分析結果のうち、PCDDに関するものが10回答、PCDFが16回答、Co-PCBが18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。PCDFでは、1,2,3,7,8,9-HxCDFが多かった。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る回答が多かった。

Co-PCBの棄却された分析結果は、Non-ortho異性体に関するものが10回答、Mono-ortho異性体が11回答であり、両方の異性体に重複しているものもあった。

アンケート (注) 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69% (20/29) と多く、14%が記載間違いや計算間違い、残りが不明となっている。これらの原因のうち52%は、明確なものとしている。また、67%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21%と少ない。

(注) 異性体等の外れ値を含む回答数 (機関数) は33であるが、アンケート数は36となっている。Grubbsの方法による外れ値として、棄却限界の下限を下回る値、上限を超える値の両方があった回答では、それぞれに対してアンケートしているためであり、回答数よりもアンケート数は多くなっている。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 2 Grubbsの方法による外れ値の回答数

(1) T E Q

ダイオキシン類	Co-PCB	ダイオキシン類 + Co-PCB
1	2	1

(2) 異性体 (異性体数別)

異性体数	ダイオキシン類			Co-PCB			ダイオキシン類 & Co-PCB
	PCDD	PCDF	PCDD &PCDF	ノオルト	モノオルト	ノオルト &モノオルト	
1	8	9	10	9	4	10	18
2	1	4	5	0	5	4	7
3	0	1	3	0	0	2	4
4	0	1	0	1	1	1	1
5	1	0	1	-	0	0	1
6	0	1	0	-	0	0	0
7	0	0	0	-	0	0	0
8	-	0	0	-	1	0	0
9	-	0	0	-	-	0	1
10以上	-	0	1	-	-	1	1
計	10	16	20	10	11	18	33

(3) T E Q 及び異性体

T E Q 及び異性体
33

表 2 - 2 - 4 - 1 - 3 Grubbsの方法による外れ値の原因別の回答数

原因	回答数				
	ダイオキシン類		コプラ-PCB		計
単純な間違い (記載、計算間違い等)	2		2		
分析法上の問題	12	14	8	10	24
不明	2		3		5
回答なし	6		8		14
計	22		21		43

(注) 重複回答あり。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 4 Grubbsの方法による外れ値の原因の明確さの回答数

区分	回答数		
	ダイオキシン類	コプラ-PCB	計
明確な原因	8	5	13
推測の原因	6	3	9
不明	1	2	3
回答なし	6	8	14
計	21	18	39

(注) 重複回答あり。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 Grubbsの方法による外れ値の原因の把握別の回答数

区分	回答数		
	ダイオキシン類	コプラ-PCB	計
原因を把握していた	2	3	5
アンケートで知る	11	5	16
アンケートが来ても不明	1	2	3
回答なし	7	8	15
計	21	18	39

(注) 重複回答あり。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

㊦ アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

外れ値の原因と対応・改善に関して、該当機関に対しアンケート調査を行った結果、36件の外れ値のうち23件について回答が得られた。それらをダイオキシン類の分析操作に沿って「a. 抽出操作」、「b. クリーンアップ操作」、「c. GC/MS測定操作」及び「d. 同定・計算」の4項目に分類し、表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 にまとめた。また、上記の4項目に含まれないものを「e. その他」及び「f. 不明」に分類した。なお、回答のなかった残りの13件の外れ値についても「回答なし」として同じ表の末尾に加えた。

a. 抽出操作

アンケートにより回答が得られた23件の外れ値の原因うち、分析試料の抽出操作に原因があると判断したものは1件のみであった。その外れ値の内容は各ダイオキシン類異性体の測定値をそれらの平均値と比べ全体的に低く算出しているものであったが、その原因として、「クリーンアップスパイクを抽出後に添加したため、回収率が低かった」と回答し、測定対象物質であるダイオキシン類の抽出操作時における損失を評価できなかったことが、低値の原因であると判断している。したがって、今後の対応としては、「クリーンアップスパイクを抽出前に添加する」ことで、抽出操作によるダイオキシン類の損失を評価し、補正する方法を考えている。

b. クリーンアップ操作

ダイオキシン類の分析作業で抽出操作に続いて行うクリーンアップ操作を外れ値の原因とする回答は2件あり、いずれも3,4,4',5-TeCB(#81)の測定値をその平均値と比べて大きな

値を算出していた。その原因として回答されている内容は、ひとつは「活性炭カラムによる分画不良である」とあり、その対処として「分画条件の確認、見直し」を行うとしている。もうひとつは「従来法（硫酸処理 シリカゲルカラム アルミナカラム）でなく、多層シリカゲルカラム 活性炭カラムへと変更した。この手法では従来法に比べてPCB分析時に共有物質の影響受けやすいことがわかった」とあり、今回の試料に用いた多層シリカゲルカラムと活性炭カラムで構成されたクリーンアップ操作では、試料中の共雑物の除去が不十分であったようである。その対処方法として、従来用いてきたアルミナカラム等で、再度、適切なクリーンアップ操作を行うという手法と、ピーク分離をより詳細に行うという同定作業で対処する方法と、異なった二つの操作過程において改善を検討している。

c . GC/MS測定操作

外れ値の原因（23件）のうち、7件がGC/MS測定操作におけるもので、前処理操作（抽出、クリーンアップ操作）の3件に比べて多かった。そのうち、「機器の調整不足、不安定」が3件であり、再度測定を予定しているという回答であった。「使用したカラムが不適切」が2件であり、具体的には、カラムを変更して再測定したところ、平均値と近似した値が得られたという回答であった。

その他には、「高濃度試料注入後のGC注入部におけるメモリー効果」という測定機器における注入口の汚染によるものや、「検量線の上限濃度範囲を超えた」ことを原因としている回答が含まれた。

d . 同定・計算

ピークのアサイン間違い、計算間違い、記入ミスで7件の回答があった。そのうち、1,2,3,7,8,9-HxCDFのピークのアサイン間違いが最も多く、ピークが小さく、他のピークとの分離が不十分であり、大きい値となったとの回答が3件あり、クロマトグラムの読み方の修正、分離の良いカラムへの変更を改善策としている。その他、ピークのアサイン間違いによるものには、2,3,7,8-TeCDFに共存物質のピークが重なっていたためと回答しているものや、ピークが小さすぎてノイズを定量していたというものがあつた。また、計算間違いや記入ミスについては、「試料の量を間違えて計算してしまった」、「計算過程でISの添加量の入力を間違えた」という内容であった。

e . その他及び f . 不明

その他には、「クリーンアップスパイクが汚染されていた」、「クリーンアップスパイクの添加が少量のための添加誤差」、「他の試料からの汚染」を外れ値の原因と回答していた。また、原因を「不明」としている回答では、「濃度既知試料による確認」、「チェック体制等」を今後の対策としている。

以上、アンケート調査による外れ値の原因は、「a. 抽出」・「b. クリーンアップ」の前処理操作によると判断している回答が3件であったのに比べて、前処理操作以降の「c. GC-MS測定」、「d. 同定・計算」に含まれるものでは14件と著しく増加する。これらに「e. その他」、「f. 不明」を加算しても回答数は全体で23件にしかならないことから、今後、外れ値の発生を防ぐ対策としては、その原因として回答が集中したGC-MS測定、同定・計算作業に重点を置く必要があることが今回のアンケート結果から明らかになった。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	外れ値	具体的な原因	具体的な対応・改善	
1	ダイオキシン類、コプラナ-PCB	全体的に小さな値（外れ値多い）	クリーンアップスパイクを抽出後に添加したため、回収率が低かったと思われる。また、抽出後に添加したため、それに気付かなかった。	クリーンアップスパイクを抽出前に添加する。
2	コプラナ-PCB	3,4,4',5-TeCB (#81)大きな値	活性炭カラムの分画の不良である。	分画条件の確認、見直しを行う。
3	コプラナ-PCB	3,4,4',5-TeCB (#81)大きな値	クリーンアップとして、通常は硫酸処理 シリカゲルカラム アルミナカラムを行っていたが、多層シリカゲルカラム 活性炭カラムへと変更した。この手法では従来法に比べ、PCB分析時に共有物質の影響受けやすいことがわかった。	ピークの分離をより詳細に確認する。クリーンアップが不十分な場合には、再度カラム（アルミナ等）で分離する。
4	コプラナ-PCB	2,3'4,4'5-PeCB (#118)小さな値	感度不足のトラブルがあり、機器の調整を行い感度不足を改善したが、完全に調整できていなかったと推定する。	機器全体の調整を行い、検量線、検出下限等の作成を行う。
5	ダイオキシン類	1,2,3,6,7,8-HxCDF 小さな値	GC/MSを昨年3月に購入し、データ集収の一環としてクロスチェックに参加した。分析機器の最終調整時期と今回のクロスチェックが重なったため、機器が不安定な状態での試料測定であった。	現在、機器の調整が終ったため、再度試料の測定を行い精度確認を行う。また、データの転記ミスをなくすため、計算プログラムへの転記方法についても変更を行う。
6	ダイオキシン類、コプラナ-PCB	1,2,3,7,8,9-HxCDF 大きな値、3,4,4',5-TeCB (#81)、2,3,4,4',5-PeCB (#114)、2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)大きな値	GC/MSを昨年3月に購入し、データ集収の一環としてクロスチェックに参加した。分析機器の最終調整時期と今回のクロスチェックが重なったため、機器が不安定な状態での試料測定であった。	現在、機器の調整が終ったため、再度試料の測定を行い精度確認を行う。また、データの転記ミスをなくすため、計算プログラムへの転記方法についても変更を行う。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	外れ値	具体的な原因	具体的な対応・改善
7	コプラPCB 3,4,4'5-TeCB(#81)大きな値	試料と同時に土壤の標準物質を用いて確認済みであり、また標準物質についても#81がやや高値であること、同じ試料をDB5MSで測定すると値づけ値に近づくことから、共存物質の影響の可能性が高いと思われる。	
8	ダイオキシン類 OCDD大きな値	検量線の上限濃度範囲を超えたまま(2倍強)数値化した。	残っている試料を再度抽出し、抽出液を2g相当分(前回の1/5量)分取し、再測定を行い確認する。
9	ダイオキシン類 2,3,7,8-TeCDD 大きい値	高濃度試料注入後のGC注入部におけるメモリー効果である(注入部の汚染状況の把握が不十分である)。	GC注入口のセブタムを定期的に変換、高濃度試料の後はその都度交換する。また、ノン溶液によるブランク値の確認を行う。
10	ダイオキシン類 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF大きな値	RH-12MS(26pg)とBPX-DXN(12pg)の定量値が異なる。なお、クリーンアップスパイクの回収率PRFcsの感度変動は、適正であった。	HpCDFの定量には、BPX-DXNの値を用いることとする。
11	< 同定・計算 > ダイオキシン類、コプラPCB 全体的に大きな値(4異性体が外れ値)	ピークが小さすぎて、ノイズを定量していた。補正をかけるのをわすれる。	ピークが小さい場合、分取量、試料量を多くして再分析する。
12	ダイオキシン類 Hp-, OC-ダイオキシン類大きな値(P-CDFが外れ値)	試料量10.4521gで計算するところを2.1286gで計算してしまった(HpCDF、OCDF用の試料量10.4251g、HpCDD、OCDD用の試料量は2.1286gと異なっている)。この結果、本来の値よりも約5倍高い値となった。	測定値入力画面に異性体ごとに試料量・分取率・内標準添加量・最終液量を記入シート等に記入するように報告書作成システムを改良する。また、前処理、測定、結果入力、確認作業手順を改良する。
13	ダイオキシン類 2,3,7,8-TeCDF 大きな値	共存物質のピークが重なっているため、共存物質の影響を除いたが、アサインを行わなければならなかったのを見落としている。分析カラムの分離能も低下している。	結果の確認の不足が原因であるため、確認を複数で行うように手順書を変更する。今年度の結果については、クロマトグラム、検量線を再確認した。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	外れ値	具体的な原因	具体的な対応・改善
14	ダイオキシン類 1,2,3,7.8.9-HxCDF、OCDF大きい値	1,2,3,7,8,9-HxCDFについてはピークの分割に問題があった。OCDFについては原因不明である。	
15	ダイオキシン類 1,2,3,7.8.9-HxCDF大きい値	ピークの分割が不十分であり、他の物質のピークも合わせて読んでいた。	分離の良いカラムで測定する。分離の悪い異性体の定量には注意し、確実にを行う。
16	コプラ+PCB CoPCB全体的に大きな値（3異性体が外れ値）	3,3',4,4',5-PeCB(#126)は計算過程でI S添加量の入力を間違っていた。2,3',4,4',5-PeCB(#118)と2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)は定量にNative成分を用いていなかったため(#126、#169のNativeで代用)、RRFを過少評価していた。	入力確認を徹底する。十分な成分を含む標準液を使用し、適切なRRFを算出する。
17	ダイオキシン類 1,2,3,7.8.9-HxCDF大きい値	ピークが小さかったため、ピークを読みまちがえた。	クロマトの読みを複数で行うこととする。
18	<その他> ダイオキシン類 OCDF小さな値	内標準物質の添加量に誤差が生じている。	内標準物質溶液の調整方法及び調整濃度を変更し、溶液の添加量を大幅に増やすことで、添加誤差の低減をはかる。
19	ダイオキシン類 OCDF小さな値	クリーンアップスパイク自体の汚染と考える。	クリーンアップスパイクを作り換える。
20	コプラ+PCB 3,3',4,4'-TeCB(#77)大きな値	同時期の試料のPCB濃度が予想をはるかに上回る高濃度であり、この試料で使用した洗瓶の先端が接触した。	濃度に付いては予想外となることもあり、濃度既知試料で定期的に測定を行い、ブランクの状態を管理する。すべての洗浄瓶を廃棄し、洗浄瓶の使用方法を変える。
21	<不明> コプラ+PCB 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)、 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)大きな値		

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	外れ値	具体的な原因	具体的な対応・改善
22	コプラPCB 3,4,4',5-TeCB (#81)大きな 値		ラボコントロール試料として、JSAC0422(土壌試料)を使用して確認している。測定値と認証値の差は各異性体とも20%以内であり、今回棄却された3,4,4',5-TeCB(#81)についても特に大きな差はなかった。今後、再度確認し、原因究明に努めていきたい。
23	ダイオキシン類 OCDD大きな値		原因によっても異なるが、PDCAサイクルを確実に回して対処した。
24	<回答なし> コプラPCB 2,3,3',4,4',5- HxCB(#156)、2, 3,3',4,4',5,5' -HpCB(#189)大 きな値		
25	コプラPCB Hp,OC-小さい 値、HpCB小さな 値		
26	ダイオキシン類 HpCDD、OCDD大 きな値		
27	ダイオキシン類 全体的に小さ な値(OCDD、OC DFが外れ値)		
28	コプラPCB 2,3',4,4',5,5' -HxCB(#167)大 きな値		
29	コプラPCB 2,3,4,4'5-PeCB (#114)、'2,3,3 ,4,4',5'-HxCB (#156)大きな値		
30	コプラPCB 2,3,4,4'5-PeCB (#114)大きな値		

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	外れ値	具体的な原因	具体的な対応・改善
31	ダイキシン類、コプラ-PCB	1,2,3,7.8.9-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF大きい値。Pe-,Hx-CBの一部大きな値。	
32	コプラPCB	2',3,4,4',5-PeCB(#114)大きな値	
33	ダイキシン類	ダイキシン類全体的に大きな値（3異性体が外れ値）	
34	ダイキシン類	1,2,3,7.8.9-HxCDF、OCDD、OCDF大きい値	
35	コプラPCB	3,4,4',5-TeCB(#81)大きな値	
36	ダイキシン類	2,3,4,7,8-PeCDF小さな値	

1)分析条件、クロマトグラムについて

外れ値のあった分析結果について、添付資料（分析条件、クロマトグラム等）を解析することにより、表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 のアンケートによる外れ値の原因・理由について検証（推定）し、上記のAと同様に分類した結果を表 2 - 2 - 4 - 1 - 7 に示す。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 7 からわかるように、外れ値の原因が検証できる（明確となる）場合は、「試料量のとり違いによる計算間違い」、「標準液のとり違い（スパイクの添加量の間違い）」や「クロマトグラムでのピークの読み間違い（アサインの間違い、ピークを分割していない）」、「あまりにも小さいピークから定量している」、「共存物質の影響のあるピークから定量している」であった。これらの多くは、再計算等を行うと外れ値でなくなっていた。

しかし、「抽出の不良」、「クリーンアップの不良」、「装置の不安定」、「使用カラムが不適當」や「汚染」等は、添付資料（分析条件、クロマトグラム等）から外れ値の原因を検証することはほとんどの場合難しくなっていた。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 7 棄却されたデータの個別の原因・理由

No.	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等から推測
1	<p><抽出操作></p> <p>ダイオキシン類、コプラナーPCB</p> <p>全体的に小さな値（外れ値多い）</p>	<p>クリーンアップスパイクを抽出後に添加したため、回収率が低かったと思われる。また、抽出後に添加したため、それに気付かなかった。</p>	<p>回収率ではなく、抽出率のことを言っているのだと思われる。ソックスレー抽出時の抽出率が低いことは原因の1つと考えられるが、検証はできない。RRF値の異性体間のばらつきがみられるので、安定したものにすることが良い。</p> <p>なお、抽出前にクリーンアップスパイクを添加しても試料中のダイオキシン類と後から添加したスパイクとは状態が異なるので、正確に試料からのダイオキシン類の抽出率を補正することはできない。（一般に後から添加したスパイクが抽出されやすい）。抽出前の添加で抽出時のロス補正することはできる。</p>
2	<p><クリーンアップ操作></p> <p>コプラナーPCB</p> <p>3,4,4',5-TeCB (#81)大きな値</p>	<p>活性炭カラムの分画の不良である。</p>	<p>共存物質の影響（コプラナーPCBのブランク値が全般に高い）により、大きな値になったと考えられる。</p>
3	<p>コプラナーPCB</p> <p>3,4,4',5-TeCB (#81)大きな値</p>	<p>クリーンアップとして、通常は硫酸処理 シリカゲルカラム アルミナカラムを行っていたが、多層シリカゲルカラム 活性炭カラムへと変更した。この手法では従来法に比べ、PCB分析時に共有物質の影響受けやすいことがわかった。</p>	<p>原因は不明である（クロマトが小さすぎて検証できない）。</p>

表 2 - 2 - 4 - 1 - 7 棄却されたデータの個別の原因・理由

No.	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等から推測
4	<p>< GC/MS測定操作 ></p> <p>コプラナPCB 2,3',4,4',5-PeCB (#118)小さな値</p>	<p>感度不足のトラブルがあり、機器の調整を行い感度不足を改善したが、完全に調整できていなかったと推定する。</p>	<p>原因は不明である（クリーンアップスバイクの添加箇所が不明。前処理、クロマトグラム等から結果の値が追跡できない。）なお、HpCBのロックマスで2つの大きな落ち込みがみられ、PeCBのロックマスの状況はわからないが、#118の保持時間付近でこのような落ち込みがあれば、小さい値となる可能性がある。</p>
5	<p>ダイオキシン類</p> <p>1,2,3,6,7,8-HxCDF小さな値</p>	<p>GC/MSを昨年3月に購入し、データ集収の一環としてクロスチェックに参加した。分析機器の最終調整時期と今回のクロスチェックが重なったため、機器が不安定な状態での試料測定であった。</p>	<p>1,2,3,6,7,8-HxCDFと1,2,3,7,8,9-HxCDFは入れ違えて記載した可能性が高い。また、クロマト上の1,2,3,7,8,9-HxCDFはピークの分割が不適切である。</p>
6	<p>ダイオキシン類、コプラナPCB</p> <p>1,2,3,7,8,9-HxCDF大きな値、3,4,4',5-TeCB (#81)、2,3,4,4',5-PeCB (#114)、2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)大きな値</p>	<p>GC/MSを昨年3月に購入し、データ集収の一環としてクロスチェックに参加した。分析機器の最終調整時期と今回のクロスチェックが重なったため、機器が不安定な状態での試料測定であった。</p>	<p>1,2,3,7,8,9-HxCDFはアサインミス (C13-1,2,3,7,8,9-HxCDF:39.18、1,2,3,7,8,9-HxCDF:39.03)。 Co-PCBの昇温条件は厳しく、検出時間帯がたいへん狭い。このような保持時間ではコプラナーPCB以外のPCBの妨害を受けやすい（ピークが引っ付きやすい）。また、#114は妨害ピークあり（ratioがあっていない）。#167はピークが出現するところで大きなロックマスの落ち込みがみられ、適切な分析ができていない。前処理から再分析が必要であると考えられる。</p>
7	<p>コプラナPCB</p> <p>3,4,4',5-TeCB (#81)大きな値</p>	<p>試料と同時に土壤の標準物質を用いて確認済みであり、また標準物質についても#81がやや高値であること、同じ試料をDB5MSで測定すると値づけ値に近づくことから、共存物質の影響の可能性が高いと思われる。</p>	<p>原因は不明である。</p>

表 2 - 2 - 4 - 1 - 7 棄却されたデータの個別の原因・理由

No.	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等から推測
8	ダイオキシン類 OCDD大きな値	検量線の上限濃度範囲を超えたまま(2倍強)数値化した。	原因は不明である(確かに検量線の範囲を超えているが、それが原因のすべてとは言いがたい)。
9	ダイオキシン類 2,3,7,8-TeCDD 大きい値	高濃度試料注入後のGC注入部におけるメモリー効果である(注入口の汚染状況の把握が不十分である)。	汚染の可能性が高いが、検証はできない。クロマトグラムからTeCDDsにおける2,3,7,8-TeCDDの比率が高い。
10	ダイオキシン類 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF大きな値	RH-12MS(26pg)とBPX-DXN(12pg)の定量値が異なる。なお、クリーンアップスパイクの回収率PRFcsの感度変動は、適正であった。	原因は不明である。
11	< 同定・計算 > ダイオキシン類、コプラナーPCB 全体的に大きな値(4異性体が外れ値)	ピークが小さすぎて、ノイズを定量していた。補正をかけるのをわすれる。	感度不足である(ただし、補正の意味は不明である)。 なお、異性体毎のピーク高さを比べると計算間違いの可能性もある。
12	ダイオキシン類 Hp-, OC-ダイオキシン類大きな値(PCDFが外れ値)	試料量10.4521gで計算するところを2.1286gで計算してしまった(HpCDF、OCDF用の試料量10.4251g、HpCDD、OCDD用の試料量は2.1286gと異なっている)。この結果、本来の値よりも約5倍高い値となった。	妥当な理由(アンケートのとおり)
13	ダイオキシン類 2,3,7,8-TeCDF 大きな値	共存物質のピークが重なっているため、共存物質の影響を除いたが、アサインを行わなければならなかったの見落としとしている。分析カラムの分離能も低下している。	妥当な理由(アンケートのとおり)。カラム(SP2331)の状態が悪く、2,3,4,8-TeCDFとピークの分離ができていない。
14	ダイオキシン類 1,2,3,7,8,9-HxCDF、OCDF大きい値	1,2,3,7,8,9-HxCDFについてはピークの分割に問題があった。OCDFについては原因不明である。	妥当な理由(アンケートのとおり)。13C-1,2,3,7,8,9-HxCDFをクリーンアップスパイクとして使用しておらず、1,2,3,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントとのピーク分割ができていない。OCDFについては不明。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 7 棄却されたデータの個別の原因・理由

No.	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等から推測
15	ダイキソ類 1,2,3,7.8.9-Hx CDF大きい値	ピークの分割が不十分であり、他の物質のピークも合わせて読んでいた。	妥当な理由（アンケートのとおり）。1,2,3,4,8,9-HxCDFと合わせて定量している。ピークもテーリングしており、良好ではない。
16	コプラPCB CoPCB全体的に 大きな値（3異 性体が外れ 値）	3,3'4,4',5-PeCB(#126)は計算過程でIS添加量の入力を間違っていた。2,3',4,4',5-PeCB(#118)と2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)は定量にNative成分を用いていなかったため(#126、#169のNativeで代用)、RRFを過少評価していた。	妥当な理由（アンケートのとおり）。mono-orthoPCBのNative体の標準物質を用いて検量線を作成しておらず（#189のみ使用）、non-orthoPCBを用いて求めたRRFを使用して定量をしている。
17	ダイキソ類 1,2,3,7.8.9-Hx CDF大きい値	ピークが小さかったため、ピークを読みまちがえた。	原因は不明である(クロマトの添付なし)。
18	<その他> ダイキソ類 OCDF小さな値	内標準物質の添加量に誤差が生じている。	全体的に小さな値であり、PCDD/Fでは平均値の6割程度、Co-PCBで約8割の値になっている。誤差でクリーンアップスパイクが多く添加されていれば、測定値は小さくなるため、原因の可能性はある。ただし、回収率が高すぎるわけでもない。なお、HT8 PCB使用している他機関と比較して、昇温条件が高くなっている(第1段で240、通常は200)。
19	ダイキソ類 OCDF小さな値	クリーンアップスパイク自体の汚染と考える。	原因は不明である(13C-OCDDの面積よりも小さいので、結果は大きくなり、計算間違いの可能性もある。また、注入量10μl、昇温条件等が他の機関と異なっており、そのことが原因となっている可能性もある。)
20	コプラPCB 3,3',4,4'-TeCB (#77)大きな値	同時期の試料のPCB濃度が予想をはるかに上回る高濃度であり、この試料で使用した洗瓶の先端が接触した。	左記の内容は理由として考えられるが、検証はできない。他機関との比較では、#81と#77のピークの差が大きいことから、#77は共存物質の影響が大きいことが考えられる。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 7 棄却されたデータの個別の原因・理由

No.	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等から推測
21	<p>< 不明 ></p> <p>コプラナーPCB 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)、2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189) 大きな値</p>		#167のピーク分離が十分でないと思われる（#167をクリーンアップスパイクとして使用していないので、詳細は不明）。#189は不明。
22	<p>コプラナーPCB 3,4,4',5-TeCB (#81) 大きな値</p>		原因は不明である。
23	<p>ダイオキシン類 OCDD大きな値</p>		原因は不明である（計算間違いは見受けられない）。
24	<p>< 回答なし ></p> <p>コプラナーPCB 2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)、2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189) 大きな値</p>		原因は不明である（クロマトの添付なし）。なお、RRF値は、他のコプラナーPCBと比べて、#156、#189は小さい。
25	<p>コプラナーPCB Hp,OC-小さい値、HpCB小さな値</p>		原因は不明である（全体的に小さい値、大きい値があり、分析方法、特にGC/MSの条件設定を見直す必要が考えられる。例えば、キャピラリーカラム1本で分析しており、推奨する方法と合っていない）。
26	<p>ダイオキシン類 HpCDD、OCDD大きな値</p>		原因は不明である（クロマトの添付なし）。
27	<p>ダイオキシン類 全体的に小さな値（OCDD、OCDFが外れ値）</p>		原因は不明である（クロマトの添付なし）。
28	<p>コプラナーPCB 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167) 大きな値</p>		#167のピーク分離が十分でない。昇温条件の検討が必要？

表 2 - 2 - 4 - 1 - 7 棄却されたデータの個別の原因・理由

No.	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等から推測
29	コプラナーPCB 2,3,4,4'5-PeCB (#114)、'2,3,3' ,4,4',5'-HxCB (#156)大きな値		クリーンアップスパイクとして、PeCB5種類のうち2種類、HxCB4種類のうち1種類を用いて定量している。スパイク量がどの機関よりも最大であり、回収率が60%のオーダーと低い。13C#167のピークエリアは、ロックマスの落ち込みの影響を受けているので、#156の定量に影響した可能性がある。
30	コプラナーPCB 2,3,4,4'5-PeCB (#114)大きな値		原因は不明である。
31	ダイオキシン類、コプラナーPCB 1,2,3,7.8.9-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF大きい値。Pe-,Hx-CBの一部大きな値。		クロマトグラムからは他機関との違いはみられず。同定も間違っていないように見受けられ、転記ミスの可能性が高い。
32	コプラナーPCB 2',3,4,4',5-PeCB(#114)大きな値		原因は不明である。
33	ダイオキシン類 ダイオキシン類全体的に大きな値 (3異性体が外れ値)		原因は不明である。
34	ダイオキシン類 1,2,3,7.8.9-HxCDF、OCDD、OCDF大きい値		原因は不明である。
35	コプラナーPCB 3,4,4',5-TeCB (#81)大きな値		原因は不明である。
36	ダイオキシン類 2,3,4,7,8-PeCDF小さな値		原因は不明である(クロマト、前処理等の情報から結果の値が追跡できるので、単純な計算間違いでないと考えられる)。

(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、一要因ごとに行ったものである。

なお、5)分析方法の「抽出操作」以外については、「公定法による抽出(16時間以上のソックスレー抽出)」の結果を対象として解析している。

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44.9pg-TEQ/g(ダイオキシン類)、2.37 pg-TEQ/g(コプラナーPCB)、民間機関が44.1pg-TEQ/g(ダイオキシン類)、2.35pg-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、公的機関が13.9%(ダイオキシン類)、12.7%(コプラナーPCB)、民間機関が15.1%(ダイオキシン類)、14.5%(コプラナーPCB)であり、両者の差はほとんどなかった。

2)国際的な認証等の取得

国際的な認証等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。しかし、ISO 9001、ISO 14001、ISO 17025、MLAP、環境省受注資格を取得している場合には(いずれの資格についても)、外れ値の回答の割合が少ない傾向であった。

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試料数を抽出操作、クリーンアップ操作、ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作ごとに50未満、50~100、100~500、500以上の4つの水準に区分して比較したが、平均値、室間精度とも、一定の傾向は認められなかった。ただし、分析実施した試料数が多いと、ダイオキシン類において外れ値を含む回答数が少なくなる傾向がみられた。

分析者のダイオキシン類分析の経験年数も、抽出操作、クリーンアップ操作、ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作ごとに2年未満、2~5、5~10、10年以上の4水準に区分して比較したが、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。ただし、経験年数が多いと、ダイオキシン類において外れ値を含む回答数が少なくなる傾向がみられた。

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(回数が増えるとTEQ(ダイオキシン類)の室間精度が良くなる傾向が若干みられた)。

5)分析方法(抽出及び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、表2-2-4-1-1に示すように公定法(16時間以上のソックスレー抽出)以外は4種類であり、高速溶媒抽出(ASE)、自動ソックスレー抽出、迅速自動抽出(ソックスサム)及び還流抽出となっており、すべての方法とも公定法よりも抽出時間は少なくなっていた。ASEはソックスレー抽出よりも抽出効率が良いためか、TEQの平均値の比は、ダイオキシン類1.24(54.7/44.2)、コプラナーPCB1.20(2.83/2.36)となっており、全体的に大きな値となる傾向があった(ただし、今回は「公定法以外の抽出」では棄却検定を行っていない)。なお、室間精度については、抽出方法によ

る大きな差はみられなかった。

なお、公定法以外の抽出方法のうち11回答については、公定法でも回答しており、これらの公定法による抽出の結果に対する公定法以外の抽出の結果との比（「公定法以外の抽出の結果」/「公定法による抽出の結果」）の平均値を抽出方法別に算出すると（表2-2-4-1-13参照）、その値は異性体、同族体等で異なるが、A S Eが平均1.12（1.02～1.20、回答数6）、自動ソックスレー抽出が1.01（0.92～1.08、回答数3）、迅速自動抽出が1.21（回答数1）、還流抽出が1.16（回答数1）であった。A S Eにおいては、ソックスレー抽出と同程度の分析結果となっている場合もあるが、全体的に大きな値となる傾向であった。

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、またはそれらを組み合わせた処理である。回答の多くは多層シリカゲルクロマトグラフィーであり、次に硫酸処理-多層シリカゲルクロマトグラフィー、硫酸処理-シリカゲルクロマトグラフィーとなっていた。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。

次のクリーンアップ操作としては、「ダイオキシン類用」と「コプラナーPCB用」の試料液を調製する。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している回答が多く、液を2分割後それぞれをアルミナクロマトグラフィーによって調製する方法、活性炭カラムクロマトグラフィーによる分画（ダイオキシン類用）とアルミナクロマトグラフィーによる分画（コプラナーPCB用）によって調製する方法、液を2分割せずにアルミナクロマトグラフィーによって調製する方法等であった。この操作と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（ただし、活性炭カラムクロマトグラフィーによる分画は平均値が他と比べて若干小さく、液を2分割せずにアルミナクロマトグラフィーによって調製する方法は平均値が若干大きかった）。

その他の処理としては、多層シリカゲルクロマトグラフィーも硫黄（硫化物）に対する処理に含めると、すべての回答とも硫黄に対する処理を行っていた。多くの回答は、銅による処理や硝酸銀シリカゲルによる処理と多層シリカゲルクロマトグラフィーを組み合わせていた。この硫黄に対する処理方法と分析結果との関係についても、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

なお、ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作については、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。

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）に大きく分かれ、大部分（約8割）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、室間精度とも明らかな傾向がみられなかった。

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70～110%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、平均値は小さい傾向（抽出後に添加）がみられた（回収率70%未満の場合のダイオキシン類の室間精度も若干悪い傾向であっ

た)。

なお、シリンジ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、5～20 g 程度の回答が多かった。

分析結果との関係については、5～20 g の回答でのダイオキシン類の平均値は、20g以上の量を供試したものと間で有意差がみられ、20g以上では平均値は小さい傾向がみられた。また、コプラナーPCBの室間精度は、2～5g、5～10g、10～20g、20g以上と多くなるにつれて悪くなる傾向がみられた。

8) 抽出時間

公定法による抽出は、トルエンを溶媒として用いて16時間以上のソックスレー抽出を行う。多くは16～20時間であったが、20時間以上での抽出は、ダイオキシン類の室間精度は良くなる傾向を示したものの、コプラナーPCBを含めた全体としては、一定の傾向はみられなかった。

9) ガスクロマトグラフの分離カラム数

ガスクロマトグラフの分離カラム数については、ダイオキシン類及びコプラナーPCBの場合には、回答の多くはカラム数3(177回答中の137)であり、次にカラム数4(回答数19)、カラム数2(回答数18)、カラム数5、1が2、1回答であった。

ダイオキシン類の場合には、回答の多くはカラム数2(177回答中の160)であり、次にカラム数3(回答数15)、カラム数1(回答数2)であった。コプラナーPCBの場合には、回答の多くはカラム数1(177回答中の154)であり、残りはカラム数2(回答数22)であった。

したがって、多くの機関ではカラム数3で分析し、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、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられなかった。しかし、ダイオキシン類及びコプラナーPCB、またはダイオキシン類分析でのカラム数1の回答は少ないが、いずれの分析結果も外れ値を含む回答となっていた。

10) ガスクロマトグラフ質量分析計への注入量

注入量については、大部分の回答が1～2 μ l(177回答中の120)であり、2～5 μ l(52回答、多くは2 μ lである)、10 μ l以上(5回答)であり、1 μ l未満や5～10 μ lの回答はなかった。

分析結果の関係については、10 μ l以上の回答数は少ないが、平均値が大きくなる傾向であった(ただし、統計的には有意となっていない)。

11) 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

分解能については、大部分の回答が10000～12000以上であり、10000未満の回答は12と少なかった。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。

イオン化電圧については、40V未満の回答が76.3%と多く、残りが40～70Vであり、70Vを超える回答はなかった。分析結果との関係については、平均値は一定の傾向はみられなかった。

(c) 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7年目となっている。これまでの試料、参加機関数等を表2-2-4-1-8に示す。

土壌試料については、平成11年度、15年度(4試料)に実施しており、今年度で3回目となっている。11年度、15年度の土壌試料とも濃度的には同レベル(数十pg-TEQ/gレベル)であり、土壌としてはどちらも比較的高濃度の試料であつた。今年度(16年度)の試料も同レベルであるが、15年度の最小濃度程度となっている。

結果としては、TEQに関する室間精度では11年度、15年度で大きく変わっていないが、年度とともに若干良くなり、16年度では室間精度15%程度となっている。また、異性体・同族体等の結果についての比較でも、15年度の室間精度は11年度よりも良くなっている項目が多くみられ、16年度も良くなっている傾向がみられる。また、Grubbsによる棄却数は11年度から15、16年度と少なくなっており、室間精度と同様に改善がみられる。このことは、異性体・同族体等に関する分析技術は向上していることを示していると考えられる。

なお、15年度は試料の配布方法を従来と異なり、濃度の異なる試料4種類からランダムに参加機関へ2種類配布していたが、16年度は11年度と同様に配布している。11、15、16年度と結果が良くなっていることは、試料の配布方法による影響も考慮されるが、11、16年度の結果の比較から分析技術は向上していることは明らかである。

以下に、10~16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2-2-4-1-9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、15、16年度は外れ値棄却後の室間精度(CV)10~30%程度、濃度の低いばいじん試料であった14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、12年度までの過去の結果では試料を問わずに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(11年度土壌試料では93.3%)、13、14年度のばいじん試料では30~50%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。15、16年度の土壌試料では室間精度10~30%程度であり、他の異性体程度とほとんど変わりなくなっている。

全体的には以上のような状況であるが、11年度と15、16年度の土壌試料での個々の項目別の比較では、15、16年度の室間精度は11年度よりも良くなっている項目が多くみられ、また、15、16年度のGrubbsによる棄却数は11年度と比較して少なくなっている。なお、15、16年度の比較では、16年度は1,2,3,7,8,9-HxCDFを除くと室間精度10~20%程度になっており、若干良くなっている(精度の良くない項目が少なくなっている)。

②2) ダイオキシン類同族体

これまでの結果は表2-2-4-1-10のとおりである。10~13、15、16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であり、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。

全体的には以上のような状況であるが、11年度と15、16年度の土壌試料での項目別の比較では、異性体と同様に15、16年度の室間精度は11年度よりも良くなっている項目が多く

みられ、また、15、16年度のGrubbsによる棄却数は11年度と比較して少なくなっている。なお、15、16年度の比較では、16年度は室間精度10～20%程度になっており、精度の良い項目が少なくなっている。

3) コプラナー P C B

これまでの結果は表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 1 のとおりである。11年度のコプラナー P C B の分析結果については、比較的 low 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。

15、16年度では、室間精度10～20%程度となり、11～13年度と比べて更に良くなっている。

4) T E Q

これまでの結果は表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 2 のとおりである。土壌試料に関する T E Q (ダイオキシン類) については、11年度は外れ値を除くと、平均値78.5pg/g、室間精度 (CV) 21.1%である。15年度は平均値49.3～95.5pg/g、室間精度19.1～21.3%であり、11年度と同程度の精度を示しているが、16年度は平均値44.2pg/g、室間精度14.8%となり、これまでよりも良い精度を示している。

T E Q (コプラナー P C B) については、11年度は平均値1.25pg/g、室間精度27.3%である。15年度は平均値1.23～5.03pg/g、室間精度17.1～19.6%、16年度は平均値2.36pg/g、室間精度14.2%となり、年度とともに精度は良くなっている。

T E Q (ダイオキシン類 + コプラナー P C B) については、概略 T E Q (ダイオキシン類) とほぼ同様の傾向である。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 8 これまでの調査対象試料等

(ダイオキシン類及びコプラナーPCB)

年 度	試料	分析対象	回答 機関 数	参加 機関 数	備考
10	ばいじん試料	ダイオキシン類(異性体、同族体)	61	75	
	底質試料(海域)	ダイオキシン類(異性体、同族体)	59		
11 年	メタン溶液調製試料	ダイオキシン類(異性体)	97	112	(標準液試料)
	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A	ダイオキシン類(異性体)	62	140	A、Bのうち1試料 を配布 (メタン溶液の試料)
	標準液試料B	ダイオキシン類(異性体)	64		
	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のうち2試料を 配布
	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		
15 年	土壌試料A	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	87	175	A～Dのうち2試料を 配布
	土壌試料B	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	88		
	土壌試料C	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	88		
	土壌試料D	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	87		
16 年	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)	180	182	公定法による抽出が 178回答、その他13

表2 - 2 - 4 - 1 - 9 ダイオキシン類異性体の結果

(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 CV%
10 年	ばいじん 試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	61	3.39 (2.3)	97.7
			後	59	2.89 (2.3)	66.5
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	23.4~84.3
	底質試料 (海域)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	32	0.0274 (0.012)	170.1
			後	31	0.0202 (0.011)	116.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	26.3~246.3
11 年	土壌試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	73	0.0127 (0.0078)	124.8
			後	67	0.00870 (0.0060)	93.3
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	26.4~77.0
12 年	底質試料 (湖沼)	2,3,7,8-TeCDD	前	87	0.000626 (0.00033)	270.1
			後	83	0.000413 (0.00033)	51.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	95	0.00160 (0.00090)	166.3
			後	86	0.000989(0.00080)	60.3
上記の2項目以外 の15異性体	前	-	-	24.9~247.4		
13 年	ばいじん 試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	153	4.09 (3.2)	73.8
			後	136	3.18 (3.2)	30.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.3~81.5
14 年	ばいじん 試料A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	63	0.00153 (0.0014)	66.6
			後	60	0.00136 (0.0014)	47.0
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	29.2~146.0
	ばいじん 試料B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	63	0.00159 (0.00095)	234.7
			後	60	0.000916 (0.00093)	41.9
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	29.3~132.4
	ばいじん 試料C	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	52	0.000938 (0.00081)	76.6
			後	49	0.000783 (0.00080)	39.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	24.8~63.0
	ばいじん 試料D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	54	0.000962 (0.00091)	52.5
			後	52	0.000882 (0.00090)	33.4
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	28.1~64.8
		後	-	-	17.7~50.1	

表 2 - 2 - 4 - 1 - 9 ダイオキシン類異性体の結果

(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 CV%
15 年	土壌試料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	87	0.00403 (0.0036)	57.6
			後	83	0.00366 (0.0035)	25.0
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	16.0~25.9
			後	-	-	12.9~25.9
	土壌試料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	88	0.00371 (0.0032)	59.1
			後	84	0.00334 (0.0032)	26.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	17.2~24.2
			後	-	-	10.8~24.2
	土壌試料 C	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	86	0.00280 (0.0024)	60.5
			後	81	0.00249 (0.0023)	34.4
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.2~26.8
			後	-	-	10.6~26.3
土壌試料 D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	86	0.00231 (0.0017)	72.5	
		後	76	0.00177 (0.0016)	32.2	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.6~29.5	
		後	-	-	13.8~29.5	
16 年	土壌試料 (公定法に よる抽出)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	177	0.00211 (0.0017)	84.8
			後	170	0.00185 (0.0017)	31.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.3~31.9
		後	-	-	10.2~20.9	

表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 0
 ダイオキシン類同族体の結果
 (外れ値等を棄却前後の精度：範囲)

年 度	試料	棄 却	室間精度 CV%
10 年	ばいじん 試料	前	23.7~47.7
		後	22.4~30.7
	底質試料 (海域)	前	26.3~190.3
		後	18.2~30.4
11 年	土壌試料	前	26.1~85.2
		後	22.1~34.5
12 年	底質試料 (湖沼)	前	22.9~231.5
		後	8.9~18.9
13 年	ばいじん 試料	前	13.8~22.8
		後	11.4~22.8
14 年	ばいじん 試料 A	前	27.4~168.8
		後	22.6~68.0
	ばいじん 試料 B	前	28.9~146.2
		後	15.6~58.0
ばいじん 試料 C	前	20.6~62.8	
	後	20.1~57.7	
ばいじん 試料 D	前	20.7~61.3	
	後	18.7~50.7	
15 年	土壌試料 A	前	15.3~24.3
		後	12.9~22.6
	土壌試料 B	前	17.2~21.7
		後	10.8~21.7
土壌試料 C	前	14.2~23.1	
	後	11.1~23.1	
土壌試料 D	前	15.8~32.0	
	後	13.8~28.4	
16 年	土壌試料	前	14.3~31.9
		後	10.3~18.2

表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 1
 コプラナーPCB異性体の結果
 (外れ値等を棄却前後の精度：範囲)

年 度	試料	棄 却	室間精度 CV%
11 年	土壌試料	前	45.7~152.7
		後	21.1~64.8
12 年	底質試料 (湖沼)	前	19.7~509.9
		後	13.6~29.9
13 年	ばいじん 試料	前	63.5~261.1
		後	12.2~21.6
14 年	ばいじん 試料 A	前	23.1~115.0
		後	19.8~32.3
	ばいじん 試料 B	前	47.5~679.1
		後	13.1~43.9
ばいじん 試料 C	前	23.8~712.4	
	後	17.5~40.2	
ばいじん 試料 D	前	38.1~179.8	
	後	15.8~50.3	
15 年	土壌試料 A	前	14.8~29.2
		後	10.6~22.2
	土壌試料 B	前	16.7~34.7
		後	12.0~21.1
土壌試料 C	前	14.9~122.0	
	後	13.3~23.9	
土壌試料 D	前	16.5~65.5	
	後	13.2~23.1	
16 年	土壌試料	前	13.1~49.4
		後	10.9~16.4

表2 - 2 - 4 - 1 - 1 2 T E Qの結果

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

表2 - 2 - 4 - 1 - 1 2 T E Qの結果

(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 CV%
15 年	土壌試料 A	ダ [*] イキソ [*] 類	前	87	0.0955 (0.094)	20.2
			後	87	0.0955 (0.094)	20.2
		コ [*] ラ [*] PCB	前	87	0.00502(0.0050)	20.2
			後	85	0.00503(0.0050)	19.6
	ダ [*] イキソ [*] 類 + コ [*] ラ [*] PCB	前	87	0.101(0.099)	19.8	
		後	87	0.101(0.099)	19.8	
	土壌試料 B	ダ [*] イキソ [*] 類	前	88	0.0840 (0.083)	19.1
			後	88	0.0840 (0.083)	19.1
		コ [*] ラ [*] PCB	前	88	0.00399(0.0041)	19.8
			後	87	0.00404(0.0041)	17.1
	ダ [*] イキソ [*] 類 + コ [*] ラ [*] PCB	前	88	0.0880(0.087)	19.0	
		後	88	0.0880(0.087)	19.0	
	土壌試料 C	ダ [*] イキソ [*] 類	前	88	0.0661(0.066)	21.3
			後	88	0.0661(0.066)	21.3
		コ [*] ラ [*] PCB	前	88	0.00243(0.0024)	25.7
後			85	0.00239(0.0024)	17.9	
ダ [*] イキソ [*] 類 + コ [*] ラ [*] PCB	前	88	0.0685(0.068)	21.0		
	後	88	0.0685(0.068)	21.0		
土壌試料 D	ダ [*] イキソ [*] 類	前	87	0.0505 (0.051)	23.4	
		後	84	0.0493 (0.050)	20.1	
	コ [*] ラ [*] PCB	前	87	0.00125(0.0013)	23.0	
		後	86	0.00123(0.0012)	19.6	
ダ [*] イキソ [*] 類 + コ [*] ラ [*] PCB	前	87	0.0518(0.052)	23.3		
	後	84	0.0505(0.051)	19.9		
16 年	土壌試料 (公定法に よる抽出)	ダ [*] イキソ [*] 類	前	178	0.0441 (0.045)	15.6
			後	177	0.0442 (0.045)	14.8
		コ [*] ラ [*] PCB	前	178	0.00235 (0.0024)	15.5
			後	176	0.00236 (0.0024)	14.2
		ダ [*] イキソ [*] 類 + コ [*] ラ [*] PCB	前	178	0.0464 (0.047)	15.4
			後	177	0.0466 (0.047)	14.6

(d) 総括評価・今後の課題

今年度調査では昨年度と異なり、ひとつの試料(土壌試料)を参加機関へ配布した。ただし、分析方法としては、「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」(平成12年環境庁水質保全局土壌農薬課)に規定する抽出操作(「公定法による抽出」)を行う。この抽出操作は、トルエンを溶媒とした16時間以上のソックスレー抽出であり、今回の本調査では公定法以外の抽出もできる限り行うこととした。

分析結果の回答数は、公定法による抽出が178、公定法以外の抽出が13であり、全体としては回答数は191であった。両方法により回答した機関が多かったため、回答した機関数としては180であった。

公定法による抽出では、全体の回答数178のうち33の分析結果が外れ値を含んでいた。その多くは、大きい値であったが、大きい値と小さい値の外れ値を両方含む回答もあった（ダイオキシン類では小さい値が回答数6、大きい値が15、コプラナーPCBでは小さい値が3、大きい値が16であった）。棄却された異性体の分析結果のうち、PCDDに関するものが10回答、PCDFが16回答、Co-PCBが18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。PCDFでは、1,2,3,7,8,9-HxCDFが多かった。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る回答が多かった。

公定法による抽出での室間精度（CV）は、外れ値を除くと、TEQ（ダイオキシン類）が14.8%、TEQ（コプラナーPCB）が14.2%、全体のTEQが14.6%であり、ダイオキシン類、コプラナーPCBとも同程度のばらつきを示していた。平均値はTEQ（ダイオキシン類）が44.2pg/g、TEQ（コプラナーPCB）が2.36pg/g、全体のTEQが46.6pg/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。

公定法以外の抽出方法としては、高速溶媒抽出（ASE）、自動ソックスレー抽出、迅速自動抽出（ソックスサム）及び還流抽出となっており、すべての方法とも公定法よりも抽出時間は少なくなっていた。ASEはソックスレー抽出よりも抽出効率が良いためか、TEQの平均値の比は、ダイオキシン類1.24（54.7/44.2）、コプラナーPCB1.20（2.83/2.36）となっており、全体的に大きな値となる傾向があった。

外れ値の原因、分析実施上の留意点等としては、次のように考えられた。

・前処理操作によるもの

解析結果からクリーンアップスパイクの回収が悪いと、外れ値を含む分析結果が多くなり、精度的にも良くない傾向があり、前処理でのスパイクの回収を良くする操作が重要と考えられる。

なお、前処理における外れ値の原因とするアンケートの回答例として、3,4,4',5-TeCB(#81)の大きな値があった。その原因としては、いずれも共存物の影響としており、適切なクリーンアップによる改善を必要としていた。また、ロックマスの乱れから前処理時の汚染と考えられる例もみられた。

また、解析結果から試料量が多いと（20gを超える）、精度が悪くなっており、適切な試料量が望まれる。

・GC/MS測定操作によるもの

「クロマトグラムでのピークの読み間違い（ピークを分割していない）」、「あまりにも小さいピークから定量している」、「共存物質の影響のあるピークから定量している」であった。これらの多くは、再計算等を行うと外れ値でなくなる例であった。また、これらにはカラムの選択、測定条件の設定の不適切なものが多く、前処理の改善を必要

とする例もあった。特に、1,2,3,7,8,9-HxCDFと1,2,3,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントとの分離の良くないケースが多くみられ、注意が必要である。

また、ロックマスが変動する、GC/MS装置が不安定な状態で測定した例もみられた。装置の調整が必要である。

- ・ 同定・計算によるもの

ピークのアサイン間違い、計算間違い、記入ミス等である。これらの多くは、再計算等を行うと外れ値でなくなる例で、測定終了後の同定解析作業においてピークアサインミスや計算ミスの不注意をなくし、また分析結果の確定作業を慎重に行うことによって、回避することができる。

- ・ その他

その他には、「クリーンアップスパイクが汚染されていた」、「クリーンアップスパイクの添加が少量のための添加誤差」、「他の試料からの汚染」等を外れ値の原因と回答して例があり、分析操作時の注意が必要である。ただし、これらは外れ値の原因の可能性としては考えられるが、事後での検証は難しいと考えられる。

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を整えることにより、間違いや不適切な操作に気づき、大部分の改善は可能になると考えられる。

(e) 参考

抽出方法別の回答数については表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 に示したとおりであり、公定法 (16時間以上のソックスレー抽出) の回答数178、公定法以外の抽出方法の回答数は13である。公定法以外の抽出方法には4種類あり、高速溶媒抽出 (A S E)、自動ソックスレー抽出、迅速自動抽出 (ソックスサム) 及び還流抽出となっている。

公定法以外の抽出方法での回答のうち11については、公定法で回答しており、これらの結果との比較を表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 3 に示す。この表には、公定法による抽出の結果に対する公定法以外の抽出の結果との比 (「公定法以外の抽出の結果」 / 「公定法による抽出の結果」) を抽出方法別に示す。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 3 「公定法以外の抽出の結果」 / 「公定法による抽出の結果」

項目	A S E			自動ツクル-			迅速ツクル-			還流抽出			
	回答数	公定法の結果との比 平均値	最小値	最大値	回答数	公定法の結果との比 平均値	最小値	最大値	回答数	公定法の結果との比	回答数	公定法の結果との比	
ダイオキシン類 異性体	2,3,7,8-TeCDD	6	1.15	0.80	1.40	3	1.01	0.87	1.08	1	1.33	1	1.07
	1,2,3,7,8-PeCDD	6	1.18	0.88	1.57	3	1.01	0.93	1.08	1	1.28	1	1.25
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	6	1.16	1.00	1.44	3	0.97	0.76	1.15	1	1.17	1	1.36
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	6	1.13	0.96	1.43	3	0.96	0.86	1.10	1	1.17	1	1.29
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	6	1.11	0.93	1.45	3	0.99	0.89	1.07	1	1.32	1	1.24
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	6	1.11	1.00	1.34	3	0.96	0.93	1.00	1	1.04	1	1.08
	OCDD	6	1.18	1.09	1.41	3	1.02	1.00	1.05	1	1.19	1	1.00
	2,3,7,8-TeCDF	6	1.13	0.98	1.46	3	0.95	0.83	1.04	1	1.24	1	1.25
	1,2,3,7,8-PeCDF	6	1.11	0.94	1.33	3	1.04	0.95	1.10	1	1.21	1	1.13
	2,3,4,7,8-PeCDF	6	1.08	0.89	1.37	3	1.02	0.94	1.07	1	1.31	1	1.27
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	6	1.07	0.93	1.31	3	0.98	0.93	1.00	1	1.33	1	1.23
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	6	1.03	0.86	1.31	3	0.98	0.90	1.05	1	1.26	1	1.14
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	6	1.07	0.87	1.52	3	1.02	1.00	1.06	1	1.07	1	1.06
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	6	1.02	0.92	1.20	3	1.07	1.00	1.21	1	1.12	1	1.04
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	6	1.04	0.82	1.23	3	1.01	0.87	1.17	1	1.25	1	0.92
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	6	1.12	1.00	1.28	3	1.07	1.00	1.21	1	1.31	1	1.20
	OCDF	6	1.07	0.92	1.25	3	1.03	0.96	1.10	1	1.10	1	0.95
ダイオキシン類 同族体	TeCDDs	6	1.19	0.93	1.67	3	0.98	0.93	1.00	1	1.35	1	1.27
	PeCDDs	6	1.15	0.94	1.50	3	0.94	0.89	1.00	1	1.25	1	1.29
	HxCDDs	6	1.14	0.97	1.44	3	0.92	0.86	1.00	1	1.27	1	1.23
	HpCDDs	6	1.12	1.00	1.42	3	0.98	0.94	1.02	1	1.04	1	1.08
	OCDD	6	1.18	1.09	1.41	3	1.02	1.00	1.05	1	1.19	1	1.00
	PCDDs	6	1.18	1.07	1.45	3	1.01	1.00	1.02	1	1.20	1	1.04
	TeCDFs	6	1.15	0.96	1.50	3	0.96	0.91	1.06	1	1.27	1	1.26
	PeCDFs	6	1.12	0.96	1.44	3	0.97	0.92	1.00	1	1.20	1	1.17
	HxCDFs	6	1.06	0.94	1.31	3	0.98	0.88	1.07	1	1.17	1	1.08
	HpCDFs	6	1.06	0.88	1.27	3	1.04	0.97	1.12	1	1.20	1	1.12
	OCDF	6	1.07	0.92	1.25	3	1.03	0.96	1.10	1	1.10	1	0.95
	PCDFs	6	1.09	0.93	1.31	3	1.00	0.93	1.08	1	1.20	1	1.08
	PCDDs+PCDFs	6	1.16	1.05	1.41	3	1.00	0.97	1.02	1	1.18	1	1.03
コブナ-PCB 異性体	3,4,4',5'-TeCB	6	1.17	0.90	1.53	3	0.93	0.80	1.08	1	1.31	1	1.22
	3,3',4,4'-TeCB	6	1.11	0.84	1.32	3	0.96	0.87	1.02	1	1.21	1	1.25
	3,3',4,4',5'-PeCB	6	1.14	0.96	1.45	3	1.02	0.96	1.11	1	1.05	1	1.22
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	6	1.18	0.97	1.54	3	1.08	0.86	1.38	1	1.22	1	1.22
	2',3,4,4',5'-PeCB	6	1.11	0.88	1.43	3	1.00	0.86	1.13	1	1.15	1	1.25
	2,3',4,4',5'-PeCB	6	1.15	0.89	1.39	3	1.07	0.93	1.16	1	1.31	1	1.24
	2,3,3',4,4',5'-PeCB	6	1.18	0.90	1.38	3	1.08	1.00	1.19	1	1.21	1	1.23
	2,3,4,4',5'-PeCB	6	1.20	0.89	1.60	3	1.10	0.95	1.25	1	1.26	1	1.42
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	6	1.10	0.90	1.35	3	1.03	0.97	1.12	1	1.21	1	1.12
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	6	1.14	0.91	1.34	3	1.08	0.97	1.30	1	1.25	1	1.12
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	6	1.13	0.91	1.31	3	1.05	1.03	1.10	1	1.19	1	1.16
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	6	1.12	0.87	1.33	3	1.02	1.00	1.07	1	1.08	1	1.00
	コブナ-PCB その他	ノゾル体	6	1.12	0.88	1.36	3	0.98	0.89	1.06	1	1.18	1
モノゾル体		6	1.15	0.90	1.36	3	1.07	0.96	1.17	1	1.26	1	1.20
コブナ-PCB		6	1.15	0.89	1.36	3	1.06	0.96	1.16	1	1.25	1	1.21
毒性当量	TEQ(ダイオキシン類)	6	1.11	0.91	1.41	3	1.00	0.93	1.05	1	1.24	1	1.20
	TEQ(コブナ-PCB)	6	1.14	0.96	1.45	3	1.02	0.96	1.12	1	1.07	1	1.22
	TEQ	6	1.11	0.92	1.42	3	1.00	0.93	1.05	1	1.23	1	1.20

2.5 水質試料

(1) ベンゾ(a)ピレン

(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

参加機関総数88機関のうち、5機関のデータが棄却された。棄却理由は5機関ともGrubbsの方法により統計的外れ値と判定されたものであった。これらの値はいずれもGrubbsの方法による大きな値として棄却されたものである。計算により得られた棄却限界値は上限が0.472 µg/l、下限は0.162 µg/lであった。なお、これらの5機関からの報告値の中で1機関の値は設定値と比較して約1000倍の値となり、明らかに希釈倍率などの計算を間違えたと考えられるものを含んでいた。そのため、Grubbs法の棄却限界値がこの飛び抜けて高い値に影響を受けている可能性があるが、以下の考察ではこの点は考慮しなかった。また、本年度の模擬水質試料3物質の中で、ベンゾ(a)ピレンはベンゾフェノンとともに室間精度は良好で、Grubbsの方法による棄却下限値が実数となった。このことから、変動係数を30%とした場合の棄却下限値(平均値の0.1132倍)についての考察は行わなかった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

統計的外れ値と判定された5機関(A～E)のデータについて、添付された報告書資料等から個別に誤差理由を推定した結果及びこれら5機関に対して行った誤差要因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表2-2-5-1-1に示す。

表2-2-5-1-1の添付資料から推定した誤差要因と、調査終了後に外れ値を報告した機関に対して行ったアンケート調査に記載された当該機関が推定した誤差要因を比較した。機関BとEからはアンケート調査の回答がなかった。機関Cの誤差要因はベンゾ(a)ピレンと4-ニトロトルエンの分析値の報告書への記載ミスが考えられ、推測した結果と機関アンケートとの回答が一致した。機関Aの誤差要因は計算ミスと推測したが、機関アンケートではサロゲートによる回収率補正が十分でないという回答している。機関Dの誤差要因は分析試料の調製ミスあるいは実験環境からの汚染と推測したが、機関アンケートでは分析者の喫煙による汚染と回答している。機関Dでは空試験の応答値の試料の応答値に対する比が0.15と比較的高く、汚染の影響があったとも考えられる。また、機関Bの誤差要因は分析試料又は検量線溶液の調製ミス、機関Eの誤差要因は希釈倍率の間違いか報告時の濃度単位の見落としと推測した。

表 2 - 2 - 5 - 1 - 1 棄却されたデータの個別棄却要因の一覧

機関	外れ値	アンケート調査での当該機関の誤差要因に関する回答	添付資料等から推測できる誤差要因
A	Grubbs (大きい値)	サロゲート分析を行い、3回のうち1回がきわめて低値であったが、データとして採用して平均したために回収率が大幅にずれた。解析の未熟により面積計算が正確でなかった。	送付資料から濃度を計算したところ、ベンゾピレンでは0.375 µg/lと設定値に近い値となった。計算ミスである可能性が高い。
B	Grubbs (大きい値)	回答なし	送付資料から濃度を計算したところ、報告値とほぼ同じであった。いずれの化合物も分析値は設定値よりも高く、分析試料又は検量線溶液の調製ミスではないかと考えられる。
C	Grubbs (大きい値)	ベンゾ(a)ピレンと4-ニトロトルエンの結果を入れ替えて報告(記載)してした。	送付されたチャートでは、4-ニトロトルエンの濃度とベンゾ(a)ピレンの濃度が入れ替わっていた。報告書に転記する際の間違いと考えられる。
D	Grubbs (大きい値)	分析者が前処理操作の空き時間に喫煙していた。クリーンアップ等の操作を省略した。	送付試料から濃度を計算したところ、報告値とほぼ同じであった。ベンゾ(a)ピレンで高値、比較的沸点の低い4-ニトロトルエンやベンゾフェノンで低値を示したことから、全体としては分析試料の調製ミスが原因であると考えられるが、ベンゾ(a)ピレンについては実験環境からの汚染も考えられる。
E	Grubbs (大きい値)	回答なし	3物質の報告値はいずれも設定値より3桁程度高くなっている。試料調製の際の希釈倍率を間違えたか、濃度を µg/l で報告すべきところを ng/l で報告した等の理由によると考えられる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬水質試料を用いたベンゾ(a)ピレンの調査で得られた結果に関する様々な操作上の要因についての解析・評価は以下のとおりである。

1) 昨年度の試料数

各機関が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ところ、100以上500未満の区分の精度が有意に高く、500以

上の区分の精度が有意に低かった。しかし、500以上の区分は回答数が3機関と著しく少ないため幾らかの疑問があるといえる。この区分を考慮しないこととするとその他の3区分では試料数の上昇とともに室間精度が良好になる傾向がみられた。

2) 経験年数

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、2年未満の区分と2年以上5年未満の区分で偏りに有意差がみられた。しかし全体的には特定の傾向はみられなかった。

3) 分析に要した日数

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上で4水準に区分して比較した。分析を1日で終了した場合に平均値が幾らか高くなったが、特定の傾向を示しているとは見えなかった。また、分析日数が10日以上では他の区分と較べて精度が良好となっていた。従来の模擬水質試料による内分泌攪乱作用が疑われる物質や農薬などの調査では日数が長くなると誤差が大きくなる傾向がみられていたが、本調査の結果は逆であった。しかし、他の3区分の精度が大きな変化を示していないことを考えると、今回の結果が特定の傾向を示しているとはいえない。

4) 室内測定精度

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。室内測定精度が5%以上10%未満の区分で室間精度が有意に上昇していた。しかし、回答数が少ないこと、その他の区分には大きな差がないことなどから特定の傾向があるとはいえない。

5) 室内測定回数

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5、6回以上の6階級に区分して比較した。2回測定と3回測定の平均値が有意差を示したがそれ以外の区分には大きな差はなく、特定の傾向を示しているとはいえなかった。

6) 分析方法

81機関が溶媒抽出 - GC / MSによる測定を、2機関が溶媒抽出 - HPLCによる測定を行っていた。

7) 試料量

ベンゾ(a)ピレンの抽出を行う希釈水溶液の試料量を1000ml未満、1000ml、1000ml超の3つの水準に区分して比較した。72機関が1000mlで、11機関が1000ml未満で抽出操作を行っていたが、特定の傾向はみられなかった。

8) 抽出溶媒の種類

抽出溶媒は80機関がヘキサン、3機関がジクロロメタンを使用していた。ヘキサンを使用した場合に室間精度が有意に良好であった。

9) クリーンアップの方法

使用したクリーンアップの方法について、シリカゲル、フロリジル、メガボンド、実施しないの4区分で解析を行った。シリカゲルを使用したのは12機関、フロリジルが1機関で、それ以外の70機関ではクリーンアップを行っていなかった。各区分間で有意な差はみられなかったが、シリカゲルを使用した場合の室間精度がクリーンアップ操作を行わなかった機関の場合よりも幾らか良好なようにもみえる。

10) 濃縮方法

濃縮方法について、窒素吹きつけによるもの、ロータリーエバポレータによるもの、KDによるもの、これら3種のうちの2種を併用したものの6区分に分けて解析した。参加機関の約90%にあたる75機関が窒素吹きつけとロータリーエバポレータを併用していた。

11) 測定用試料液の調製方法

測定用試料液1mlに濃縮された分析用水質試料の容積を1000ml未満、1000ml、1000~2000ml、2000ml超の4つの水準に区分してその影響を検討した。それぞれの区分間での有意な差はみられなかった。

12) GC / MS 装置の型式

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形式が使用されていたが、約85%は四重極型であった。二重収束型で精度が良好であった。

13) GC / MS イオン検出法

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、精度とも違いはみられなかった。

14) 注入量

GC / MS法で測定を行った機関について、注入量を1 μ l以下、1 μ lを越えて2 μ l以下、2 μ lを越えるの3階級に区分して解析した。56機関が1 μ l以下、23機関が1~2 μ lの注入量で測定を行っており、2 μ l超の注入量の機関は2機関であった。注入量が1 μ l以下の場合に平均値が幾らか高く設定値に近い値となったが、精度は悪くなった。

15) 分析方法別の定量方法

回答のあった82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。GC / MS法による定量を行った80機関では79機関が内標準法を用いており、残りの1機関は絶対検量線法であった。HPLC法による定量を行った2機関はいずれも絶対検量線を使用していた。

16) 標準原液

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、精度とも統計的な有意差はなかった。

17) 測定質量数

GC / MS法による定量を行った機関について、測定質量数を比較した。3機関を除き252であった。

18) 空試験と試料の指示値の比

GC / MS法を使用した機関について、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。1機関のみが0.05以上0.1未満の区分であったが、その他の77機関は0.05未満であった。

19) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

GC / MS法による定量を行った機関について、試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの区分で比較した。12の機関を除いて0.75までの3つの区分に属しており、この3区分では大きな差はみられなかった。0.75以上1.0未満の区分で平均値は幾らか高いことが分かったが、回答数が5機関と少ないこと、1.0以上1.25未満の4機関の値は0.75未満の3区分と大きな差がみられないことから特定の傾向とは考えにくい。なお、回答数が少ないため有意差とは判定できないが、1.25以上の3機関では平均値が著しく低い値となった。

20) サロゲート物質の使用

GC / MS法による測定について、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ところ、平均値、精度ともに大きな差はみられなかった。

21) その他

留意点等に関するコメントでは多くの機関がコンタミネーション対策について記述していた。代表的な例としては、ガラス器具類を加熱処理した、有機溶媒や希釈用純水は未開封のものを使用した等が挙げられる。また、濃縮時には乾固させないように注意したとの記載が複数機関であった。その他にはベンゾ(a)ピレンの分解を防ぐために遮光条件で操作を行ったとの記載があった。

(c) 総括評価・今後の課題

ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエンの3物質についての調査は本年度が初めてであったが、4-ニトロトルエンを除く2物質については設定値との差及びばらつき共に良好な結果を示している。統一精度管理調査において検討を行った有機化合物の中で、模擬水質試料として測定を行ったものとしてはビスフェノールA、フタル酸ジアルキル類、アルキルフェノール類などの内分泌攪乱物質、アセフェートなどの農薬類、エチルベンゼン、塩化アリル、塩化ビニルの揮発性物質があるが、本調査の結果は初年度であるにもかかわらず、これらの中でも最も良好なものとなっている。これは今回の3物質の分析操作が比較的簡単であるためとも考えられる。例えば、ビスフェノールAやアルキルフェノール類、エストラジオール類の定量では分析感度及び精度の向上を目的として誘導体化反応を行う場合がある。しかし、今回の3物質では水溶液試料からの抽出・濃縮操作とクリーンアップ操作のみで誘導体化反応は含まれておらず、クリーンアップ操作もほとんどの機関が省略しているため、前処理操作でのばらつきが小さめになっていると考えられる。

一方、エチルベンゼン等の揮発性物質では測定をヘッドスペース法又はパーミアンドトラップ法で行うことから分かるように、沸点が低く揮発しやすい化合物である。今回の3物質はこれらに較べると沸点が高く揮発性が低いために前処理操作の際に揮発などによる回収率の低下や測定環境からの汚染の可能性が著しく低いためと考えられる。

今回の調査では明確な誤差要因は見受けられなかった。その理由としては上記のように分析操作が比較的簡単であることが挙げられるが、その他としては今回の測定濃度が目標検出下限の25～45倍とかなり高濃度であったことも一因であると思われる。今後は測定濃度を検出下限に近づけること、実試料のような夾雑物の存在下でクリーンアップ操作が必要な試料とするなどが考えられる。

(2) ベンゾフェノン

(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84機関のうち、6機関のデータが棄却された。棄却理由は6機関ともGrubbsの方法により統計的外れ値と判定されたものであった。これらの中で2機関は棄却下限よりも小さい値として、4機関は棄却上限よりも大きな値として棄却されたものである。計算により得られた棄却限界値は上限が0.337 µg/l、下限は0.125 µg/lであった。なお、これらの6機関からの報告値の中で1機関の値は設定値と比較して約1000倍の値となり、明らかに希釈倍率などの計算を間違えたと考えられるものを含んでいた。そのため、Grubbs法の棄却限界値がこの飛び抜けて高い値に影響を受けている可能性があるが、以下の考察ではこの点は考慮しなかった。また、本年度の模擬水質試料3物質の中で、ベンゾフェノンはベンゾ(a)ピレンとともに室間精度は良好で、Grubbsの方法による棄却下限値が実数となった。このことから、変動係数を30%とした場合の棄却下限値（平均値の0.1132倍）についての考察は行わなかった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

統計的外れ値と判定された6機関（A～F）のデータについて、添付された報告書資料等から個別に誤差理由を推定した結果及びこれら6機関に対して行った誤差要因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表2-2-5-2-1に示す。

表2-2-5-2-1 棄却されたデータの個別棄却要因の一覧

機関	外れ値	アンケート調査での当該機関の誤差要因に関する回答	添付資料等から推測できる誤差要因
A	Grubbs (大きい値)	サロゲート分析を行い、3回のうち1回がきわめて低値であったが、データとして採用して平均したために回収率が大幅にずれた。解析の未熟により面積計算が正確でなかった。	送付資料から濃度を計算したところ、ベンゾフェノンでは0.261 µg/lと設定値に近い値となった。計算ミスである可能性が高い。
B	Grubbs (大きい値)	回答なし	送付資料から濃度を計算したところ、報告値とほぼ同じであった。いずれの化合物も分析値は設定値よりも高く、分析試料又は検量線溶液の調製ミスではないかと考えられるが、明確でない。

表 2 - 2 - 5 - 2 - 1 棄却されたデータの個別棄却要因の一覧

機関	外れ値	アンケート調査での当該機関の誤差要因に関する回答	添付資料等から推測できる誤差要因
C	Grubbs (小さい値)	対象物質の回収ができていない。クリーニングアップ等の操作を省略した。	送付試料から濃度を計算したところ、報告値とほぼ同じであった。ベンゾ(a)ピレンで高値、比較的沸点の低い4-ニトロトルエンやベンゾフェノンで低値を示したことから、全体としては分析試料の調製ミスが原因であると考えられるが、ベンゾフェノンについては濃縮時の揮散も考えられるが、明確でない。
D	Grubbs (小さい値)	クロマトグラムのピーク形状の異常による。	標準溶液のクロマトグラムにおいてベンゾフェノンのピークは割れていないが、未知試料のピークは割れており、その一部を積分して定量値を出しているため、分析値が小さくなったと考えられる。
E	Grubbs (大きい値)	微量分析の経験が1.5か月程度の研修中の者が、新人教育の一環として参加した。3回のばらつきが大きかった。	送付資料から濃度を計算したところ、報告値と同程度の値となった。いずれの物質も報告値は設定値よりも高く、分析試料の調製ミスとも考えられるが、明確ではない。
F	Grubbs (大きい値)	回答なし	3物質の報告値はいずれも設定値より3桁程度高くなっている。試料調製の際の希釈倍率を間違えたか、濃度を $\mu\text{g/l}$ で報告すべきところを ng/l で報告した等の理由によるものと考えられる。

表 2 - 2 - 5 - 2 - 1 の添付資料から推定した誤差要因と、調査終了後に外れ値を報告した機関に対して行ったアンケート調査に記載された当該機関が推定した誤差要因を比較した。機関 B と F からはアンケート調査の回答がなかった。機関 D の誤差要因について、標準溶液のクロマトグラムではベンゾフェノンのピークは割れていなかったが、未知試料のピークは割れており、その一部を積分して定量値を出していた。そのため分析値が小さくなったと推測した。機関アンケートではクロマトグラムのピーク形状の異常によると回答しており、推測した結果と一致した。機関 A の誤差要因は計算ミスによると推測したが、機関アンケートではサロゲートによる回収率補正が十分でないとは回答している。機関 C について、分析試料の調製ミスか分析時の揮散による回収率の低下が誤差要因であると推測

した。機関アンケートでは対象物質の回収率の低さを原因としている。機関Eの誤差要因は分析試料の調製ミスと推測したが、機関アンケートでは分析者の習熟度の低さによると回答している。機関Bの誤差要因は分析試料又は検量線溶液の調製ミスではないかと推測した。また、機関Fの誤差要因は希釈倍率の間違いか報告時の濃度単位ミスと推測した。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬水質試料を用いたベンゾフェノンの調査で得られた結果に関する様々な操作上の要因についての解析・評価は以下のとおりである。

1) 昨年度の試料数

各機関が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ところ、100以上500未満の区分の精度が有意に高く、500以上の区分の精度が有意に低かった。しかし、500以上の区分は回答数が3機関と著しく少ないため幾らかの疑問があるといえる。

2) 経験年数

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、各区分間で有意な差は認められなかった。

3) 分析に要した日数

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上に4水準に区分して比較した。平均値、精度ともに有意な差は認められなかった。

4) 室内測定精度

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、精度ともに有意な差は認められなかった。

5) 室内測定回数

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5、6回以上の6階級に区分して比較した。4回測定の場合に平均値が幾らか高い値を示したが、特定の傾向を示しているとはいえなかった。また、5回測定で精度が劣っていたが、それ以外の区分では測定回数が増えるとともに精度が上昇しているようにもみえる。

6) 分析方法

78機関すべてで溶媒抽出 - GC / MSによる測定を行っていた。

7) 試料量

ベンゾフェノンの抽出を行う希釈水溶液の試料量を1000ml未満、1000ml、1000ml超の3つの水準に区分して比較した。68機関が1000mlで、10機関が1000ml未満で抽出操作を行っていたが、特定の傾向はみられなかった。

8) 抽出溶媒の種類

抽出溶媒は76機関がヘキサン、2機関がジクロロメタンを使用していた。

9) クリーンアップの方法

使用したクリーンアップの方法について、シリカゲル、フロリジル、メガボンド、実施しないの4区分で解析を行った。シリカゲルを使用したのは11機関、フロリジルが1機関で、それ以外の66機関ではクリーンアップを行っていなかった。各区分間で有意な差はみられなかった。

10) 濃縮方法

濃縮方法について、窒素吹きつけによるもの、ロータリーエバポレータによるもの、K Dによるもの、これら3種のうちの2種を併用したものの6区分に分けて解析した。参加機関の約90%にあたる71機関が窒素吹きつけとロータリーエバポレータを併用していた。

11) 測定用試料液の調製方法

測定用試料液1mlに濃縮された分析用水質試料の容積を1000ml未満、1000ml、1000~2000ml、2000ml超の4つの水準に区分してその影響を検討した。それぞれの区分間での有意な差はみられなかった。

12) GC / MS 装置の型式

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形式が使用されていたが、約85%は四重極型であった。二重収束型で精度が幾らか良い様にもみえるが有意差はなかった。

13) GC / MS イオン検出法

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、精度とも違いはみられなかった。

14) 注入量

GC / MSへの注入量を1 μ l以下、1 μ lを越えて2 μ l以下、2 μ lを越えるの3階級に区分して解析した。55機関が1 μ l以下、21機関が1~2 μ lの注入量で測定を行っており、2 μ l超の注入量の機関は2機関であった。平均値、精度ともに大きな差はみられなかった。

15) 分析方法別の定量方法

回答のあった77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。75機関が内標準法を用いており、残りの2機関は絶対検量線法であった。

16) 標準原液

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、精度とも統計的な有意差はなかった。

17) 測定質量数

測定質量数を比較したところ、78機関が105を、27機関が182を使用していた。

18) 空試験と試料の指示値の比

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。0.2以上となった6機関の精度が幾らか劣っているように見えるが、有意差はなかった。

19) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの区分で比較した。4つの機関を除いて0.75までの3つの区分に属しており、この3区分では大きな差はみられなかった。

20) サロゲート物質の使用

サロゲート物質を使用した機関としなかった機関に分けて検定したところ、使用した機関の平均値が有意に高く、設定値に近いものとなった。

21) その他

留意点等に関するコメントでは多くの機関がコンタミネーション対策について記述していた。代表的な例としては、ガラス器具類を加熱処理した、有機溶媒や希釈用純水は未開封のものを使用した、塩類を加熱処理して使用した等が挙げられる。また、濃縮時に乾固させないように注意したとの記述が複数の機関から挙げられていた。その他として、質量数105ではブランクが大きかったため182を使用したと記述した機関があった。

(c) 総括評価・今後の課題

ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエンの3物質についての調査は本年度が初めてであったが、4-ニトロトルエンを除く2物質については設定値との差及びばらつき共に良好な結果を示している。統一精度管理調査において検討を行った有機化合物の中で、模擬水質試料として測定を行ったものとしてはビスフェノールA、フタル酸ジアルキル類、アルキルフェノール類などの内分泌攪乱物質、アセフェートなどの農薬類、エチルベンゼン、塩化アリル、塩化ビニルの揮発性物質があるが、本調査の結果は初年度であるにもかかわらず、これらの中でも最も良好なものとなっている。これは今回の3物質の分析操作が比較的簡単であるためとも考えられる。例えば、ビスフェノールAやアルキルフェノール類、エストラジオール類の定量では分析感度及び精度の向上を目的として誘導体化反応を行う場合がある。しかし、今回の3物質では水溶液試料からの抽出・濃縮操作とクリーンアップ操作のみで誘導体化反応は含まれておらず、クリーンアップ操作もほとんどの機関が省略しているため、前処理操作でのばらつきが小さめになっていると考えられる。一方、エチルベンゼン等の揮発性物質では測定をヘッドスペース法又はパーミアンドトラップ法で行うことから分かるように、沸点が低く揮発しやすい化合物である。今回の3物質はこれらに較べると沸点が高く揮発性が低いために前処理操作の際に揮発などによる回収率の低下や測定環境からの汚染の可能性が著しく低いためと考えられる。

今回の調査では明確な誤差要因は見受けられなかった。その理由としては上記のように分析操作が比較的簡単であることが挙げられるが、その他としては今回の測定濃度が目標

検出下限の25～45倍とかなり高濃度であったことも一因であると思われる。今後は測定濃度を検出下限に近づけること、実試料のような夾雑物の存在下でクリーンアップ操作が必要な試料とするなどが考えられる。

(3) 4-ニトロトルエン

(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77機関のうち、2機関のデータが棄却された。棄却理由は2機関ともGrubbsの方法により統計的外れ値と判定されたものであった。これらの値はいずれもGrubbsの方法による大きな値として棄却されたものである。計算により得られた棄却限界値は上限が0.899 µg/l、下限は0 µg/lであった。なお、これらの2機関からの報告値の中で1機関の値は設定値と比較して約1000倍の値となり、明らかに希釈倍率などの計算を間違えたと考えられるものを含んでいた。そのため、Grubbs法の棄却限界値がこの飛び抜けて高い値に影響を受けている可能性があるが、以下の考察ではこの点は考慮しなかった。また、本年度の模擬水質試料3物質の中で、4-ニトロトルエンは最も室間精度が劣っており、Grubbsの方法による棄却下限値が0 µg/lとなった。このことから、変動係数を30%とした場合の棄却下限値（平均値の0.1132倍）についても検討を行った。この条件で棄却範囲にあると判定された機関は1機関であった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

Grubbsの方法による外れ値と判定された2機関（A、B）及び変動係数30%から低値と判定された1機関（C）のデータについて、添付された報告書資料等から個別に誤差理由を推定した結果及びこれら3機関に対して行った誤差要因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表2-2-5-3-1に示す。

表2-2-5-3-1の添付資料から推定した誤差要因と、調査終了後に外れ値を報告した機関に対して行ったアンケート調査に記載された当該機関が推定した誤差要因を比較した。機関Bからはアンケート調査の回答がなかった。機関Aについて、4-ニトロトルエンの測定時の感度不足を誤差要因として推測したが、機関アンケートではニトロベンゼン-d5の回収率の低さによると回答している。機関Cについて、分析試料の調製ミス又は濃縮時の揮散を誤差要因として推測したが、機関アンケートでは回収率の低さによると回答している。機関Bの誤差要因について、他の水質試料の対象項目と同様、希釈倍率の間違いが報告時の濃度単位ミスと推測した。

表 2 - 2 - 5 - 3 - 1 棄却されたデータの個別棄却要因の一覧

機関	外れ値	アンケート調査での当該機関の誤差要因に関する回答	添付資料等から推測できる誤差要因
A	Grubbs (大きい値)	内標準法で実施し、ニトロベンゼン d 5の回収率が8%、19%であった。	送付資料から濃度を計算したが、報告値と同程度の値となった。クロマトグラムからは、4-ニトロトルエンの感度が十分でないように考えられたが、明確でない。
B	Grubbs (大きい値)	回答なし	3物質の報告値はいずれも設定値より3桁程度高くなっている。試料調製の際の希釈倍率を間違えたか、濃度を $\mu\text{g/l}$ で報告すべきところを ng/l で報告した等の理由によると考えられる。
C	極端な低値	対象物質の回収ができていない。クリーンアップ等の操作を省略した。	送付試料から濃度を計算したところ、報告値とほぼ同じであった。ベンゾ(a)ピレンで高値、比較的沸点の低い4-ニトロトルエンやベンゾフェノンで低値を示したことから、全体としては分析試料の調製ミスが原因であると考えられるが、4-ニトロトルエンについては濃縮時の揮散も考えられ、明確でない。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬水質試料を用いた4-ニトロトルエンの調査で得られた結果に関する様々な操作上の要因についての解析・評価は以下のとおりである。

1) 昨年度の試料数

各機関が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ところ、平均値、室間精度とも有意な差は認められなかった。ただし、回答数が少ないものの、500以上の区分では精度が良好となっていた。

2) 経験年数

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、平均値、室間精度とも有意な差は認められなかった。

3) 分析に要した日数

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上に区分して比較した。分析に11日以上を要した場合に有意に精度が高くなっていた。従来の模擬水質試料による

内分泌攪乱作用が疑われる物質や農薬などの調査では日数が長くなると誤差が大きくなる傾向がみられていたが、本調査の結果は逆であった。

4) 室内測定精度

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。室内測定精度が5%以上10%未満の区分で室間精度が有意に劣っていた。

5) 室内測定回数

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5、6回以上の6階級に区分して比較した。1回測定と4回測定の精度が有意に劣っていたが、それ以外の区分には大きな差はなく、特定の傾向を示しているとはいえなかった。

6) 分析方法

75機関すべてが溶媒抽出 - GC / MSによる測定を行っていた。

7) 試料量

抽出を行う希釈水溶液の試料量を1000ml未満、1000ml、1000ml超の3つの水準に区分して比較した。65機関が1000mlで、10機関が1000ml未満で抽出操作を行っていたが、特定の傾向はみられなかった。

8) 抽出溶媒の種類

抽出溶媒は73機関がヘキサンを、2機関がジクロロメタンを使用していた。

9) クリーンアップの方法

使用したクリーンアップの方法について、シリカゲル、フロリジル、メガボンド、実施しないの4区分で解析を行った。シリカゲルを使用したのは9機関、フロリジルが1機関、メガボンドが1機関で、それ以外の64機関ではクリーンアップを行っていなかった。各区分間で有意な差はみられなかったが、フロリジルを使用した機関は著しく低い値を報告していた。

10) 濃縮方法

濃縮方法について、窒素吹きつけによるもの、ロータリーエバポレータによるもの、KDによるもの、これら3種のうちの2種を併用したものの6区分に分けて解析した。参加機関の約95%にあたる68機関が窒素吹きつけとロータリーエバポレータを併用していた。

11) 測定用試料液の調製方法

測定用試料液1mlに濃縮された分析用水質試料の容積を1000ml未満、1000ml、1000~2000ml、2000ml超の4つの水準に区分してその影響を検討した。1000ml未満の区分で平均値が幾らか低いようにみえるが有意な差は認められなかった。

12) GC / MS 装置の型式

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形式が使用されていたが、約85%は四重極型であった。イオントラップ型で平均値が著しく低く、二重収束型で精度が良好であった。

13) GC/MSイオン検出法

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、精度とも違いはみられなかった。

14) 注入量

GC/MS法で測定を行った機関について、注入量を1 μ l以下、1 μ lを越えて2 μ l以下、2 μ lを越えるの3階級に区分して解析した。54機関が1 μ l以下、20機関が1~2 μ lの注入量で測定を行っており、2 μ l超の注入量の機関は1機関であった。回答数が少なく有意な差はみられなかったが、注入量が2 μ l超の場合に平均値が著しく低くなっていた。

15) 分析方法別の定量方法

回答のあった74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。72機関が内標準法を用いており、残りの2機関は絶対検量線法であった。

16) 標準原液

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、精度とも統計的な有意差はなかった。

17) 測定質量数

測定質量数を比較した。67機関が137を、4機関が91を使用していた。その他に107、128、131、252を使用した機関がいずれも1機関ずつあった。

18) 空試験と試料の指示値の比

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。報告のあった71機関はすべて0.05未満であった。

19) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの区分で比較した。4つの機関を除いて1.0までの4つの区分に属していた。この4つの区分の中で0.25未満の区分は室間精度が有意に劣っていた。また、有意ではないが、平均値も幾らか低かった。一方、1.25以上の2機関は報告値が設定値から大きく離れていた。

20) サロゲート物質の使用

サロゲート物質を使用した機関としなかった機関に分けて検定したところ、室間精度には差がなかったが、平均値は使用した場合に設定値により近い値となった。

21)その他

留意点等に関するコメントでは多くの機関がコンタミネーション対策について記述していた。代表的な例としては、ガラス器具類を加熱処理した、有機溶媒や希釈用純水は未開封のものを使用した、濃縮時に乾固させないように注意した等が挙げられる。また、4-ニトロトルエンは同時に定量している他の2種類の化合物に較べて回収率が低く誤差が大きい、サロゲートに使用した4-ニトロベンゼン-d5は回収率が低く挙動が異なる、クリーンアップ時に分離されて定量不可能であった等の記述があった。

(c) 総括評価・今後の課題

ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエンの3物質についての調査は本年度が初めてであったが、4-ニトロトルエンを除く2物質については設定値との差及びばらつき共に良好な結果を示していた。しかし、4-ニトロトルエンについてはCV%が33%程度となり、従来から統一精度管理調査において模擬水質試料として検討を行った内分泌攪乱物質、農薬類、揮発性物質などとほぼ同程度の値であった。既にベンゾ(a)ピレン及びベンゾフェノンの項で記したように、今回の3物質の分析操作が比較的簡単なために前処理操作でのばらつきが小さめになっていると考えられる。しかしながら、4-ニトロトルエンはこれらの3物質の中では最も沸点が低く揮発しやすい化合物であることが他の2物質よりも誤差が大きめに現れることの一因と考えられる。また、4-ニトロトルエンのサロゲートとして使用する4-ニトロベンゼン-d5は目的物質とは挙動が異なっており回収率に差が現れているとのコメントが複数の参加機関から報告された。定量操作に4-ニトロベンゼン-d5をサロゲートとして使用した機関の報告値にはこのような誤差が含まれている可能性があり、これもこの物質の誤差要因の一つと考えられる。

今回の調査では明確な誤差要因は見受けられなかった。その理由としては上記のように分析操作が比較的簡単であることが挙げられるが、その他としては今回の測定濃度が目標検出下限の25～45倍とかなり高濃度であったことも一因であると思われる。今後は測定濃度を検出下限に近づけること、実試料のような夾雑物の存在下でクリーンアップ操作が必要な試料とするなどが考えられる。