

平成18年度環境測定分析  
統一精度管理調査結果

(本編)

平成19年6月

環境省水・大気環境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、水銀等の重金属類を分析対象とした土壌試料に関する基本精度管理調査、ベンゼン等の揮発性有機化合物を分析対象とした模擬大気試料に関する高等精度管理調査、芳香族化合物（ベンゾ(a)ピレン）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底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19年6月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室長 矢作 伸一

# 目 次

## 本編

第1章 調査の概要	1
1. 調査の目的	1
2. 調査方法の概要	1
(1) 方法	1
(2) 調査の経過	1
(3) 手順	2
3. 分析の概要	2
(1) 分析対象項目	2
(2) 対象試料	3
(3) 分析方法	5
(4) 測定回数	6
(5) 分析結果等の回答方法	7
4. 参加機関数と回答機関数	7
5. 外れ値等に関する調査	8
(1) アンケート調査	8
(2) 現地調査	9
6. その他	9
第2章 調査結果の概要	10
1. 統計結果	10
(1) はじめに	10
(2) 外れ値等の棄却	11
(3) 統計量	16
(4) ヒストグラム	27
2. 分析項目毎の結果	39
2.1 土壌(重金属類)	39
(1) 水銀	39
(2) 砒素	45
(3) 全燐	50

2.2 大気試料(揮発性有機物質) . . . . .	58
(1)ベンゼン . . . . .	58
(2)ジクロロメタン . . . . .	63
(3)塩化ビニルモノマー . . . . .	68
(4)1,3-ブタジエン . . . . .	73
2.3 底質試料1(芳香族化合物) . . . . .	78
(1)ベンゾ(a)ピレン . . . . .	78
2.4 底質試料2(ダイオキシン類) . . . . .	85
(1)ダイオキシン類 . . . . .	85
3. 参考 . . . . .	118
(1)外れ値等の棄却(Cochran検定の適用例) . . . . .	118
(2)調査結果から自己技術レベルの把握手法例 . . . . .	120

## 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（予定を含む）

- |                            |                              |
|----------------------------|------------------------------|
| ・調査計画の立案                   | 平成18年 6月                     |
| ・実施方法の検討                   | 平成18年 6月                     |
| ・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領）の作成    | 平成18年 6～9月                   |
| ・同上の送付                     | 平成18年 9月                     |
| ・参加機関による分析実施               | 平成18年10～12月                  |
| ・分析結果の回収（提出期限、括弧内は用紙による期限） |                              |
| 土壌試料及び底質試料1（芳香族化合物）        | 平成18年11月22日<br>(平成18年11月15日) |
| 大気試料及び底質試料2（ダイオキシン類）       | 平成18年12月15日<br>(平成18年12月 8日) |
| ・分析結果の整理・集計・解析             | 平成18年11月<br>～平成19年3月         |
| ・中間報告書のとりまとめ               | 平成19年 2月                     |
| ・外れ値等に関する調査                | 平成19年 2～3月                   |
| ・調査結果の考察                   | 平成19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

- ・土壌試料（重金属類分析用）については、重金属類（水銀、砒素、全燐）の3項目とする。

2) 高等精度管理調査

- ・模擬大気試料（揮発性有機化合物分析用）については、揮発性有機化合物（ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン）の4項目とする。
- ・底質試料1（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）とする。
- ・底質試料2（ダイオキシン類分析用）については、ダイオキシン類とし、次に示すポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン（PCDDs）及びポリクロロジベンゾフラン（PCDFs）の異性体及び同族体とそれらの総和、ダイオキシン様PCB（DL-PCB、"コプラナーPCBとも呼ばれる"）の異性体及びそれらの総和、毒性当量（TEQ）を分析する。
  - ：PCDDs及びPCDFs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、PCDDs7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PCDFs10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。
  - ：PCDDs及びPCDFsの同族体とそれらの総和については、四塩素化物から八塩素化物の各同族体とそれらの和とする。
  - ：DL-PCBの異性体については、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。

: DL-PCBの異性体の総和については、ノンオルト体、モノオルト体とそのらの和(DL-PCB)とする。

: TEQについては、PCDDs及びPCDFs、DL-PCB並びにそれらの和とする。なお、TEQの算出に当たっては、毒性等価係数(TEF)としてWHO/IPCS(1997年)に提案されたものを用いる。

## (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(土壌試料)、揮発性有機化合物分析用の共通試料2(模擬大気試料)、芳香族化合物分析用の共通試料3(底質試料1)及びダイオキシン類分析用の共通試料4(底質試料2)の4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

土壌(関東ローム土)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・均質化して、250mlポリエチレン製の瓶に約70g分注する。

### 2) 共通試料2

#### ・試料ガスの調製

質量比混合法により調製した中間原料ガス(1,3-ブタジエン、塩化ビニル等を含む。10成分)と質量比混合法により調製した液体混合原料(ベンゼン、ジクロロメタン等を含む)を用い、質量比混合法によりそれぞれの成分を目標濃度(設定濃度)の1000倍(例えば、ベンゼンでは0.34ppm)含む中間原料ガス(容器10リットル)を調製する。この中間原料をさらに質量比混合法により10倍に希釈し、さらにそれを原料にして質量比混合法により10倍に希釈する操作を2回行い、目標濃度の試料ガスを調製する(容器47リットル、充填圧力10MPa)。なお、人工空気にする酸素は、最終の希釈工程のみに加え、途中の希釈工程には使用していない。また、それぞれのガスの調製時には、純水を容器容量10リットルあたり50µl添加する。

#### ・試料採取容器(キャニスター)への充填

参加機関より送付された試料採取容器(1個)の密栓をはずした後、充填マニホールドに取り付け、配管系を試料ガスで置換した後、配管を試料ガスを0.35MPa圧張りし、配管の漏れの有無を確認する。漏れがないことを確認した後、配管系を真空引きした後、試料採取容器のバルブを開け、容器の圧力を真空ゲージにて確認し、記録する(最小読み取り精度2kPa)。

容器をマニホールドから一旦取り外し、容器のバルブにキャニスター用インジェクションキットを取り付け、マイクロシリンジで純水を100µl容器内に注入する。その後、再び容器を充填マニホールドに取り付け、配管を試料ガスで置換、配管の漏れの有無の確認後、試料容器に試料ガスを約10l/minの流量で150KPaに分注(充填)する。

### 2) 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て部分を集め、さらに混合・均質化して、100mlのガラス製の瓶に約50g分注する。

4)共通試料4

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て部分を集め、さらに混合・均質化して、100mlのガラス製の瓶に約50g分注する。

表1-3-1(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	土壌試料	水銀 砒素 全燐	-	(含まれている濃度)
共通 試料2	模擬大気 試料 *	ベンゼン	0.34ppb	1.11 μg/m <sup>3</sup>
		ジクロロメタン	0.38ppb	1.34 μg/m <sup>3</sup>
		塩化ビニルモノマー	0.073ppb	0.190 μg/m <sup>3</sup>
		1,3-ブタジエン	0.097ppb	0.218 μg/m <sup>3</sup>
		トリクロロエレン	(0.10ppb)	(0.547 μg/m <sup>3</sup> ) **
		テトラクロロエレン	0.10ppb	0.690 μg/m <sup>3</sup>
		クロロホルム	0.10ppb	0.221 μg/m <sup>3</sup>
		1,2-ジクロロエタン	0.10ppb	0.497 μg/m <sup>3</sup>
		アクリロニトリル	(0.10ppb)	(0.412 μg/m <sup>3</sup> ) **
		トルエン	5 ppb	
		m,p-キシレン	2 ppb	
		1,4-ジクロロベンゼン	1 ppb	
		1,2,4-トリメチルベンゼン	1 ppb	
		エチルベンゼン	1 ppb	
		CFC12	0.5 ppb	
		o-キシレン	0.5 ppb	
		HCFC22	0.5 ppb	
		CFC11	0.5 ppb	
		塩化メチル	0.2 ppb	
		スチレン	0.2 ppb	
四塩化炭素	0.2 ppb			
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.2 ppb			
CFC113	0.2 ppb			
HCFC141b	0.1 ppb			
trans-1,3-ジクロロプロペン	0.1 ppb(trans			
cis-1,3-ジクロロプロペン	とcisの合計)			



表 1 - 3 - 1 ( 1 ) 共通試料の調製及び設定濃度 ( つづき )

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
	模擬大気 試料 ( 続き ) *	1,1,1-トリクロロエタン	0.05ppb	
		HCFC225ca	0.05 (caとcbの 合計)	
		HCFC225cb		
		CFC114	0.05ppb	
		(窒素)	79% *	79%
		(酸素)	21%	21%
共通 試料3	底質試料 1	ベンゾ(a)ピレン	-	(含まれている濃度)
共通 試料4	底質試料 2	ダイオキシン類	-	(含まれている濃度)

( 注 1 ) \* : 共通試料2については、人工空気バランスのガス ( 窒素と酸素を含むガス ) である。分析対象項目を含む優先取組物質9成分の他に、環境大気中で一般的に検出されている20成分も含めている。また、キャニスターへ水100μlも添加している。

( 注 2 ) \*\* : トリクロロエチレンについては、試料ガス製造時の若干の汚染があり、送付した分析試料中の濃度は、添加量 ( 表中の値 ) より大きな値になっていると考えられる。また、アクリロニトリルについては、壁への吸着が大きいため吸脱着があり、送付した分析試料中の濃度は、添加量とおりになっていないと考えられる。

### ( 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 ) に定める方法により分析する。

共通試料 2 については、「ベンゼン等による大気の大気汚染に係る環境基準について」( 平成 9 年環境庁告示第 4 号。以下、「大気環境基準告示」という ) 又は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」( 平成 9 年環境庁大気保全局大気規制課、平成 1 5 年環境省環境管理庁大気環境課 ) に定める「容器 ( キャニスター ) 採取 - ガスクロマトグラフ質量分析法」により分析する。ただし、大気試料中のベンゼン等の揮発性有機化合物は、昨年度に調査した項目であり、その調査結果を踏まえ、表 1 - 3 - 3 ( 2 ) のように限定した調査とする。

共通試料 3 については、「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。

共通試料 4 については、「ダイオキシン類による大気の大気汚染、水質の汚濁 ( 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、「底質環境基準告示」という ) に定める方法により分析する ( 詳細は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」( 平成 1 2 年環境庁水質保全局水質管理課 ) による )。なお、高速溶媒抽出等、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に定める方法以外の抽出方法も可能とする。

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 - 5 に示す。

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

分析方法	底質調査方法		
	水銀	砒素	全燐
吸光光度法			
還元気化原子吸光法			
水素化物発生原子吸光法			
水素化物発生 I C P 発光分光分析法			

(注) : 底質調査方法に規定する方法  
 : (排水の検定方法等に採用されている)

表 1 - 3 - 3 ( 1 ) 共通試料 2 ( 模擬大気試料 ) に関する分析方法の概要

分析方法	揮発性有機化合物
容器 (キャニスター) 採取 - ガスクロマトグラフ質量分析法	

(注) : 大気環境基準告示又は有害大気汚染物質測定方法マニュアルに規定する容器採取による方法

表 1 - 3 - 3 ( 2 ) 共通試料 2 ( 模擬大気試料 ) に関する分析方法の概要

項目	追跡調査の概要
揮発性有機化合物	・ 共存物質を添加している。(注 1) ・ 分析方法は、ガスクロマトグラフ質量分析法とする。(注 2)

(注 1) 昨年度は、添加した共存物質の種類が少なく、結果は相応の精度となっていた。

(注 2) 昨年度での回答はガスクロマトグラフ質量分析法であり、その他の方法 (GC/FID 等) はなかった。

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

分析方法	芳香族化合物 (ベンゾ(a)ピレン)
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 - 5 共通試料 4 ( 底質試料 2 ) に関する分析方法の概要

分析方法	ダイオキシン類
溶媒抽出 - ガスクロマトグラフ質量分析法	

(注) : 底質環境基準告示又はダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル

( 4 ) 測定回数 (注)

共通試料 1 の重金属類 (水銀、砒素及び全燐) 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 ~ 4 の分析 (高等精度管理調査) については、測定回数 1 回以上 5 回以内とする。この場合においても、複数回測定では併行測定とする。併行測定でなく、分析担当者、分析方法、分析条件が異なった場合には、別途報告することとする。

(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470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445、回収率は94.7%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)参加機関は、「公的機関」と「民間機関」に区分している。「公的機関」は地方公共団体（都道府県、市）の機関であり、「民間機関」は公的機関以外（民間、大学、独立行政法人等）を示す。

表1-4-1 調査結果の回収状況

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	50	50	100.0
	市	45	44	97.8
民間機関		375	351 (352)	93.6 (93.9)
合計		470	445 (446)	94.7 (94.9)

(注)( )内は、所定の期限よりも遅い回答であり、以降の集計・解析に含まれていない回答を含む。

表1-4-2 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料1 (土壌試料)		共通試料2 (模擬大気試料)	
		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	39	39 (3)	33	32 (1)
	市	38	38	12	11

		( 4 )	( 1 )
民間機関	3 5 1	3 2 9 ( 1 9 )	5 6 ( 3 )
合計	4 2 8	4 0 6 ( 2 6 )	1 0 1 ( 5 )

(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3 (底質試料1)		共通試料4 (底質試料2)	
		参加機関数	回答機関数	参加機関数	回答機関数
公的機関	都道府県	1 3	1 3 ( 0 )	2 5	2 5 ( 0 )
	市	5	3 ( 2 )	6	5 ( 0 )
民間機関		7 0	5 5 ( 3 )	1 2 7	1 2 2 ( 6 )
合計		8 8	7 1 ( 5 )	1 5 8	1 5 2 ( 6 )

(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した。極端な分析結果としては、土壌試料、模擬大気試料(揮発性有機化合物)及び底質試料1(芳香族化合物)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(N D)等とした。底質試料2(ダイオキシン類)では、異性体、TEQに関するGrubbsの方法による外れ値とした(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、外れ値又は不検出の結果の多い土壌試料(水銀、全燐)、項目(異性体)の多い底質試料2(ダイオキシン類)のアンケート数が多くなっている。

表1 - 5 - 1 アンケート調査の実施状況

試料と項目		アンケート数 (機関数)	回収数(回収率%)
土壌試料	水銀	19	16
	砒素	3	3

	全燐 計	23 45	14 33	(73.3)
模擬大気試料	ベンゼン	1	0	
	ジクロロメタン	3	2	
	塩化ビニルモノマー	4	3	
	1,3-ブタジエン	3	2	
	計	11 (7) *	7 (6) *	(63.6) (85.7)
底質試料 1	ベンゾ(a)ピレン	3	3	(100.0)
底質試料 2	ダイオキシン類	33	27	(81.8)
		(31) *	(26) *	(83.9)

(注) \*: ( )内は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、複数の項目で外れ値となる回答があり、また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。

ただし、今年度は現地調査を希望する機関がなかったために実施していない。

## 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

##### (a) 解析対象とした回答

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。

所定の期日に遅れて提出された回答はなかった(表2-1-1(2)参照)。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

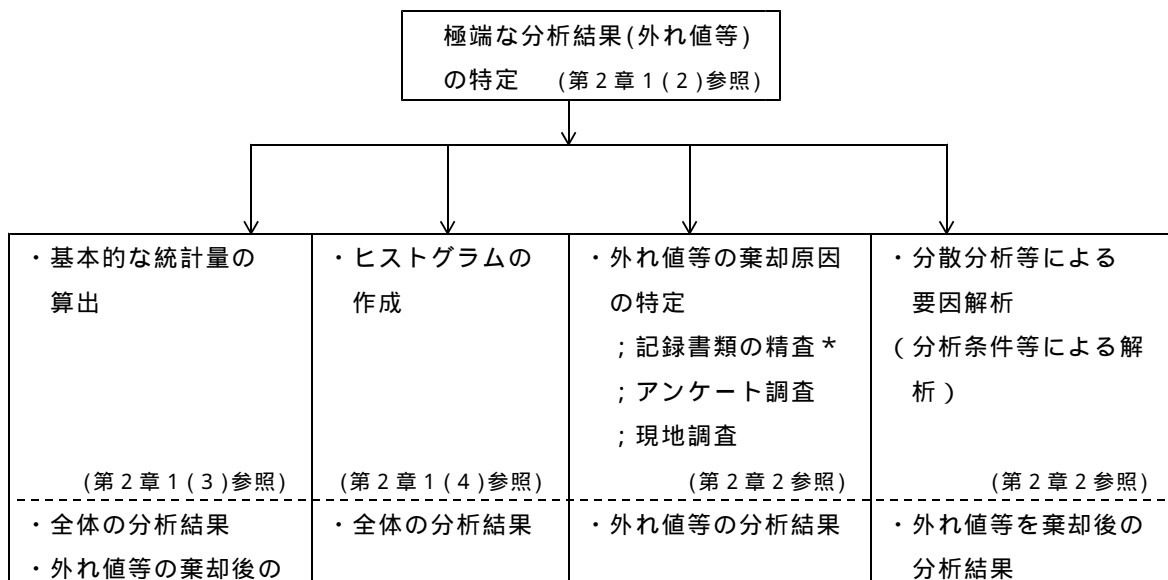
		HPより送付	用紙による	添付がない
[1]土壌試料	水銀	196	129	42
[2]土壌試料	砒素	190	146	34
[3]土壌試料	全燐	181	127	40
[4]模擬大気試料	揮発性有機化合物	56	36	4
[5]底質試料 1	芳香族化合物	42	26	3
[6]底質試料 2 (公定法による抽出)	ダイオキシン類	94	50	3
[7]底質試料 2 (公定法以外の抽出)	ダイオキシン類	7	0	0

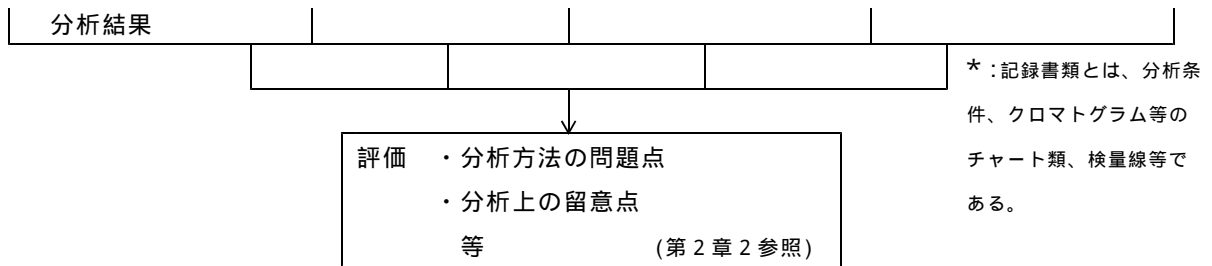
表 2 - 1 - 1 ( 2 ) 所定の期日に遅れる回答数及び海外施設に分析操作を委託する回答数

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]土壌試料	水銀	0	0
[2]土壌試料	砒素	0	0
[3]土壌試料	全燐	0	0
[4]模擬大気試料	揮発性有機化合物	0	0
[5]底質試料 1	芳香族化合物	0	0
[6]底質試料 2 (公定法による抽出)	ダイオキシン類	0	0
[7]底質試料 2 (公定法以外の抽出)	ダイオキシン類	0	0

( b ) 解析方法の概要

すべての分析項目とも、以下のフローに従って解析を行った。





## (2) 外れ値等の棄却

分析結果について、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  
(「ND等」)

を外れ値等として棄却する。次に、分析結果(複数回分析している場合には平均値)について、「JIS Z 8402-2:1999 (ISO 5725-2:1994)」に準じて、

- (ロ) Grubbsの検定(注2)を行い、検定統計量が5%棄却限界値を超えるもの  
(「統計的外れ値(Grubbs)」)

を外れ値として棄却する。

なお、土壌試料(重金属類)の分析については、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う(以下、「n 3」と示す)。

以上の方法によって、外れ値等として棄却された回答数及び(ロ) Grubbsの検定による棄却の限界値を試料別に表にまとめる(棄却限界値としては、Grubbsの検定では分析結果の下限値、上限値を示す)。土壌試料(重金属類)については表2-1-2、模擬大気試料(揮発性有機化合物)については表2-1-3、底質試料1(芳香族化合物)については表2-1-4、底質試料2(ダイオキシン類)については表2-1-5に示す。

ただし、底質試料2については、公定法による抽出(「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する抽出)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底質調査測定マニュアル」に規定する方法以外の抽出)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の検定」は、分析結果に関する数値的な外れ値の検定方法である。JIS Z 8402及びISO 5725に規定されている一般的な方法である。

### 2-1-2(1) 外れ値等により棄却した回答数(土壌試料)

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 ** %
		n 3	ND等*	Grubbs	計	
水銀	367	1	7	12	20	5.4( 3.3)
砒素	370	1	1	2	4	1.1( 0.5)
全燐	348	1	1	22	24	6.9( 6.3)

(注1) \*：( )内はn 3に該当する回答を含む。

(注2) \*\*: 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

( )内は統計的外れ値(Grubbsの検定による外れ値)の棄却率を示す。

表2-1-2(2) 棄却限界値(土壌試料)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値	上限値	外れ値棄却後の平均値
水銀	0.0141	0.103	0.0583
砒素	0.0482	8.50	4.27
全燐	1.13	1.90	1.52

(注)単位:水銀及び砒素は「mg/kg」、全燐は「mg/g」である。

表2-1-3(1) 外れ値等により棄却した回答数(模擬大気試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
ベンゼン	96	0	1	1	1.0( 1.0)
ジクロロメタン	94	0	3	3	3.2( 3.2)
塩化ビニルモノマー	92	1	3	4	4.3( 3.3)
1,3-ブタジエン	93	1	2	3	3.2( 2.2)

(注)棄却率=(棄却数÷回答数)×100。

( )内は統計的外れ値(Grubbsの検定による外れ値)の棄却率を示す。

表2-1-3(2) 棄却限界値(模擬大気試料)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値	上限値	外れ値棄却後の平均値
ベンゼン	0.548	1.72	1.13
ジクロロメタン	0.482	2.21	1.34
塩化ビニルモノマー	0.0879	0.292	0.190
1,3-ブタジエン	0.0783	0.350	0.213

(注)単位は「μg/m<sup>3</sup>」である。

表2-1-4(1) 外れ値等により棄却した回答数(底質試料1)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
ベンゾ(a)ピレン	71	0	0	0	0.0( 0.0)

(注)棄却率=(棄却数÷回答数)×100。

( )内は統計的外れ値(Grubbsの検定による外れ値)の棄却率を示す。

表2-1-4(2) 棄却限界値(底質試料1)

分析項目	Grubbsの検定	(参考)
------	-----------	------



	下限値	上限値	外れ値棄却後の平均値
ベンゾ(a)ピレン	0	3700	1660

(注) 単位は「 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 」である。

表 2 - 1 - 5 ( 1 ) 外れ値等により棄却した回答数 ( 底質試料 2 )  
( ダイオキシン類 )

区分	分析項目	回答数	棄却数			棄却率 % (Grubbs)
			ND等	Grubbs	計	
異性体 PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	147	5	3	8	5.4 ( 2.0 )
	1,2,3,7,8-PeCDD	147	0	2	2	1.4 ( 1.4 )
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	147	0	3	3	2.0 ( 2.0 )
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	147	0	3	3	2.0 ( 2.0 )
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	147	0	3	3	2.0 ( 2.0 )
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	147	0	5	5	3.4 ( 3.4 )
	OCDD	147	0	4	4	2.7 ( 2.7 )
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	147	0	1	1	0.7 ( 0.7 )
	1,2,3,7,8-PeCDF	147	0	1	1	0.7 ( 0.7 )
	2,3,4,7,8-PeCDF	147	0	4	4	2.7 ( 2.7 )
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	147	0	3	3	2.0 ( 2.0 )
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	147	0	3	3	2.0 ( 2.0 )
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	147	1	8	9	6.1 ( 5.4 )
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	147	0	3	3	2.0 ( 2.0 )
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	147	0	3	3	2.0 ( 2.0 )
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	147	0	5	5	3.4 ( 3.4 )
	OCDF	147	0	4	4	2.7 ( 2.7 )
同族体 PCDDs	TeCDDs	147	0	3	3	2.0 ( 2.0 )
	PeCDDs	147	0	2	2	1.4 ( 1.4 )
	HxCDDs	147	0	4	4	2.7 ( 2.7 )
	HpCDDs	147	0	5	5	3.4 ( 3.4 )
	OCDD	147	0	4	4	2.7 ( 2.7 )
	PCDDs	147	0	3	3	2.0 ( 2.0 )
PCDFs	TeCDFs	147	0	2	2	1.4 ( 1.4 )
	PeCDFs	147	0	7	7	4.8 ( 4.8 )
	HxCDFs	147	0	4	4	2.7 ( 2.7 )
	HpCDFs	147	0	2	2	1.4 ( 1.4 )
	OCDF	147	0	4	4	2.7 ( 2.7 )
	PCDFs	147	0	4	4	2.7 ( 2.7 )
	PCDDs+PCDFs	147	0	4	4	2.7 ( 2.7 )
DL-PCB ノゾルト 異性体	3,4,4',5-TeCB	147	1	9	10	6.8 ( 6.1 )
	3,3',4,4'-TeCB	147	0	4	4	2.7 ( 2.7 )
	3,3',4,4',5-PeCB	147	0	2	2	1.4 ( 1.4 )
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	147	4	10	14	9.5 ( 6.8 )
Eノゾルト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	147	0	6	6	4.1 ( 4.1 )
	2,3',4,4',5-PeCB	147	0	4	4	2.7 ( 2.7 )
	2,3,3',4,4'-PeCB	147	0	4	4	2.7 ( 2.7 )
	2,3,4,4',5-PeCB	147	0	3	3	2.0 ( 2.0 )
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	147	0	4	4	2.7 ( 2.7 )
	2,3,3',4,4',5-HxCB	147	0	4	4	2.7 ( 2.7 )
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	147	0	4	4	2.7 ( 2.7 )
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	147	0	2	2	1.4 ( 1.4 )
	DL-PCB その他	ノゾルト体	147	0	3	3
Eノゾルト体	147	0	6	6	4.1 ( 4.1 )	
DL-PCB	147	0	9	9	6.1 ( 6.1 )	
TEQ	PCDDs+PCDFs	147	0	3	3	2.0 ( 2.0 )
	DL-PCB	147	0	5	5	3.4 ( 3.4 )
	TEQ(Total)	147	0	3	3	2.0 ( 2.0 )

表 2 - 1 - 5 ( 2 ) 棄却限界値 ( 底質試料 2 )

( ダイオキシン類 )

区分	分析項目	Grubbsの方法		(参考)
		下限値	上限値	平均値
		(pg/g)	(pg/g)	(pg/g)
異性体 PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	1.13	4.31	2.71
	1,2,3,7,8-PeCDD	5.95	16.6	11.3
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	6.06	23.1	14.6
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	15.1	40.4	27.8
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	11.5	33.6	22.5
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	198	493	345
	OCDD	1440	3230	2340
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	51.7	122	87.0
	1,2,3,7,8-PeCDF	49.9	172	111
	2,3,4,7,8-PeCDF	32.0	80.3	56.2
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	94.7	225	160
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	52.1	148	99.8
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	4.92	30.4	17.7
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	79.0	220	149
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	604	1440	1020
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	109	259	184
	OCDF	2230	4680	3450
同族体 PCDDs	TeCDDs	290	637	464
	PeCDDs	150	362	256
	HxCDDs	217	552	384
	HpCDDs	351	1070	710
	OCDD	1440	3230	2340
PCDFs	PCDDs	2610	5720	4160
	TeCDFs	1070	3750	2410
	PeCDFs	7520	32200	19800
	HxCDFs	11200	36000	23600
	HpCDFs	3280	9100	6190
	OCDF	2230	4680	3450
	PCDFs	29000	81400	55200
PCDDs+PCDFs	32100	86400	59300	
DL-PCB ノゾルト 異性体	3,4,4',5-TeCB	98.2	272	185
	3,3',4,4'-TeCB	3080	6260	4670
	3,3',4,4',5-PeCB	115	325	220
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	6.29	32.4	19.3
Eノゾルト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	678	2060	1370
	2,3',4,4',5-PeCB	48900	114000	81700
	2,3,3',4,4'-PeCB	17000	36000	26500
	2,3,4,4',5-PeCB	1040	2770	1900
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	2580	4940	3760
	2,3,3',4,4',5-HxCB	6590	13200	9890
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	1460	3150	2300
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	389	776	582
	DL-PCB その他	ノゾルト体	3400	6840
Eノゾルト体	84600	172000	128000	
DL-PCB	86800	181000	134000	
TEQ	PCDDs+PCDFs	82.2	163	123
	DL-PCB	27.0	54.8	40.9
	TEQ(Total)	114	213	164

(注) 「平均値」は、外れ値等を棄却後の値を示す。

### (3) 統計量

前記(2)で統計的外れ値となった分析結果の棄却前後の統計量を算出し、試料別に表にまとめた。

土壌試料(重金属類)については表2-1-6、模擬大気試料(揮発性有機化合物)については表2-1-7、底質試料1(芳香族化合物)については表2-1-8に示す。

底質試料2(ダイオキシン類)については、表2-1-9に公定法による抽出(「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する抽出)(注1)の結果を示し、表2-1-10に公定法以外の抽出(「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する方法以外の抽出)(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。

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、模擬大気試料については、設定値(調製濃度)も併記する。

また、土壌試料については、3回の室内併行測定を行っており、室内精度(注3)も併記する。統計量としては、室内精度(標準偏差及び変動係数)(注3)、3回の室内併行測定精度(変動係数)の最小値、最大値及び中央値を示す。

なお、分析結果に「ND等」が含まれている場合、平均値、室間精度等の算出に当たっては、これらの結果を除いている。また、土壌試料については、「n=3」のものも除いている。

(注1)「公定法による抽出」としては、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」では、「トルエンによるソックスレー抽出(16時間以上)」、「湿泥-ヘキサン抽出」、「湿泥-ソックスレー抽出」の3方法を示しているが、すべての回答とも「トルエンによるソックスレー抽出」であった。

「公定法以外の抽出」には、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)の回答があり、それらの回答数等は次のとおりであった。

- ・高速溶媒抽出(ASE)・・・2回答、抽出時間0.4~1時間
- ・自動ソックスレー抽出・・・2回答、抽出時間4~6時間
- ・迅速自動抽出(ソックスサム)・・・3回答、抽出時間1.5~5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。室間精度としては、分析結果(複数回を分析している場合には平均値)のS.D.、CV%を算出している。

(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。室内精度としては、分散分析を行ってS.D.、CV%を算出している。

表 2 - 1 - 6 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（土壌試料）

（室間精度等）

分析項目	棄却*	回答数	平均値 **	室間精度 **		最小値 **	最大値 **	中央値 **
				S.D. **	CV %			
水銀	前	359	0.101	0.501	494	0.0225	7.86	0.0576
	後	347	0.0583	0.0118	20.2	0.0225	0.102	0.0574
砒素	前	368	7.97	69.7	875	0.182	1340	4.53
	後	366	4.27	1.12	26.2	0.182	7.63	4.53
全燐	前	346	13.9	131	947	0.000416	1570	1.52
	後	324	1.52	0.103	6.8	1.15	1.87	1.52

（室内精度）

分析項目	棄却*	室内測定回数	回答数	室内併行測定精度***		室内併行測定精度 CV %		
				S.D. **	CV %	最小値	最大値	中央値
水銀	後	3	347	0.00356	6.1	0.0	26.9	2.5
砒素	後	3	366	0.262	6.2	0.0	25.9	1.9
全燐	後	3	324	0.0640	4.2	0.0	33.6	1.0

（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） \*\*:単位としては、水銀及び砒素が「mg/kg」、全燐が「mg/g」である。

（注 3） \*\*\*: 3 回の併行測定結果の平均値より求めた精度（S.D.及びCV%）を示している。

（注 4）\*\*\*\*:分散分析の結果を示している。

表 2 - 1 - 7 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( 模擬大気試料 )

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度		最小値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	最大値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	中央値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	調製 濃度 (設定値) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
				S.D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %				
ベンゼン	前	96	1.15	0.214	18.7	0.644	2.37	1.13	1.11
	後	95	1.13	0.174	15.3	0.644	1.70	1.13	
ジクロロメタン	前	94	1.41	0.505	35.7	0.483	4.98	1.35	1.34
	後	91	1.34	0.257	19.1	0.483	2.13	1.34	
塩化ビニルモノマー	前	91	0.196	0.0427	21.8	0.0916	0.374	0.191	0.190
	後	88	0.190	0.0306	16.1	0.0916	0.273	0.190	
1,3-ブタジエン	前	92	0.217	0.0472	21.8	0.0983	0.386	0.215	0.218
	後	90	0.213	0.0403	18.9	0.0983	0.334	0.213	

(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 - 8 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( 底質試料 1 )

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	室間精度		最小値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	最大値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	中央値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
				S.D. ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	CV %			
ベンゾ(a)ピレン	前	71	1660	623	37.4	49.5	3670	1740
	後	71	1660	623	37.4	49.5	3670	1740

(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 - 9 ( 1 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( 底質試料 2 )

( P C D D s 異性体、 P C D F s 異性体 ) ( 公定法による抽出 )

区分	分析項目	棄却* 回数	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	2,3,7,8-TeCDD	前	142	2.95	2.46	83.4	1.23	31.5	2.7
		後	139	2.72	0.454	16.7	1.23	4.2	2.7
D D	1,2,3,7,8-PeCDD	前	147	12.3	13.2	107	3.8	170	11
		後	145	11.3	1.52	13.5	7.4	15	11
s 異 性 体	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	147	15.3	8.42	55.1	5.4	110	14.5
		後	144	14.6	2.43	16.7	6.4	21	14.5
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	147	29.1	15.2	52.5	9.1	205	28
		後	144	27.8	3.61	13.0	19.5	38	28
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	147	23.8	14.1	59.2	7.67	185	23
		後	144	22.5	3.16	14.0	16	31	22.8
	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前	147	360	222	61.7	16	2950	350
		後	142	345	42.2	12.2	227	450	350
	OCDD	前	147	2420	1380	57.0	120	18500	2300
		後	143	2340	256	10.9	1700	3070	2300
P C	2,3,7,8-TeCDF	前	147	91.7	58.4	63.7	54	785	87
		後	146	87.0	10.1	11.6	54	120	86.8
D F	1,2,3,7,8-PeCDF	前	147	118	83.4	70.9	55.7	1100	110
		後	146	111	17.4	15.7	55.7	160	110
s 異 性 体	2,3,4,7,8-PeCDF	前	147	60.0	41.0	68.3	22.3	540	56
		後	143	56.2	6.91	12.3	41	79	56
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	147	168	100	59.9	63.3	1350	160
		後	144	160	18.5	11.6	110	220	160
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	147	106	71.0	67.3	35.7	940	100
		後	144	99.8	13.6	13.7	58	145	100
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	146	25.4	62.6	246	7.8	730	17.5
		後	138	17.7	3.66	20.7	7.8	29	17
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	147	157	89.6	57.2	55.3	1200	150
		後	144	149	20.1	13.4	100	200	150
	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	前	147	1070	699	65.4	49	9300	1000
		後	144	1020	119	11.7	620	1400	1000
	1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前	147	195	157	80.4	8.4	2050	180
		後	142	184	21.3	11.6	140	253	180
	OCDF	前	147	3650	2930	80.5	170	38500	3400
		後	143	3450	350	10.1	2250	4450	3400

( 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 - 9 ( 2 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( 底質試料 2 )

( P C D D s 同族体、 P C D F s 同族体 ) ( 公定法による抽出 )

区分	分析項目	棄却*	回数	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	TeCDDs	前	147	486	273	56.2	217	3700	467
		後	144	464	49.6	10.7	310	610	466
D D	PeCDDs	前	147	269	180	67.0	52	2400	255
		後	145	256	30.3	11.8	150	355	255
s 同 族 体	HxCDDs	前	147	404	225	55.8	60.3	3000	380
		後	143	384	47.9	12.5	257	540	380
	HpCDDs	前	147	748	481	64.3	33	6300	720
		後	142	710	102	14.4	360	985	720
	OCDD	前	147	2420	1380	57.0	120	18500	2300
		後	143	2340	256	10.9	1700	3070	2300
	PCDDs	前	147	4330	2520	58.2	1200	34000	4200
		後	144	4160	444	10.7	2800	5400	4200
P C	TeCDFs	前	147	2600	1750	68.2	1300	23000	2400
		後	145	2410	382	15.8	1300	3500	2400
D F	PeCDFs	前	147	20800	15200	73.4	563	195000	20000
		後	140	19800	3530	17.8	8000	27000	20000
s 同 族 体	HxCDFs	前	147	24500	16900	68.9	1100	220000	23000
		後	143	23600	3550	15.0	15000	36000	23500
	HpCDFs	前	147	6540	4750	72.6	300	62500	6100
		後	145	6190	831	13.4	3400	8200	6100
	OCDF	前	147	3650	2930	80.5	170	38500	3400
		後	143	3450	350	10.1	2250	4450	3400
	PCDFs	前	147	58100	41500	71.4	10200	545000	55500
		後	143	55200	7490	13.6	32000	80000	55500
同族体の合計 ( PCDDs + PCDFs )		前	147	62400	43600	69.9	12000	575000	60000
		後	143	59300	7760	13.1	36000	85000	60000

( 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 - 9 ( 3 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( 底質試料 2 )  
( DL - PCB ) ( 公定法による抽出 )

区分	分析項目	棄却 * 回数	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	146	307	935	305	130	10500	186
		後	137	185	24.9	13.5	130	265	180
	3,3',4,4'-TeCB	前	147	5030	4340	86.2	1600	56500	4600
		後	143	4670	453	9.7	3500	5900	4600
モ ノ オ ル ト 異 性 体	3,3',4,4',5-PeCB	前	147	239	227	95.1	117	2950	215
		後	145	220	30.0	13.6	117	313	215
	3,3',4,4',5' -HxCB	前	143	34.6	145	419	6.93	1750	19
		後	133	19.3	3.75	19.4	6.93	32	18.6
そ の 他	2',3,4,4',5-PeCB	前	147	1500	1130	74.8	710	14500	1400
		後	141	1370	197	14.4	710	2000	1400
	2,3',4,4',5-PeCB	前	147	87400	76800	87.9	13000	1000000	81700
		後	143	81700	9350	11.5	50000	110000	81700
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	147	28400	24100	84.9	11000	315000	26300
		後	143	26500	2710	10.2	17500	33000	26300
	2,3,4,4',5-PeCB	前	147	2070	1760	85.3	1070	23000	1900
		後	144	1900	246	12.9	1070	2700	1880
	2,3',4,4',5,5' -HxCB	前	147	3980	2300	57.7	1470	30500	3770
		後	143	3760	338	9.0	3000	4830	3750
	2,3,3',4,4',5 -HxCB	前	147	10600	9170	86.4	3770	120000	9900
		後	143	9890	944	9.5	7300	13000	9900
	2,3,3',4,4',5' -HxCB	前	147	2530	2100	83.0	907	26000	2300
		後	143	2300	242	10.5	1750	3100	2300
2,3,3',4,4',5,5' -HpCB	前	147	621	513	82.5	180	6750	580	
	後	145	582	55.1	9.5	450	760	580	
計 (DL-PCB)	ノンオルト **	前	147	5610	5570	99.3	3000	72000	5050
		後	144	5120	490	9.6	3900	6500	5050
	モノオルト **	前	147	136000	119000	87.7	14000	1550000	130000
	後	141	128000	12500	9.7	91500	170000	130000	
	前	147	143000	123000	86.0	20000	1600000	130000	
	後	138	134000	13500	10.1	95500	170000	130000	

(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、「DL-PCB」は「ノンオルト」と「モノオルト」の和を示す。



表 2 - 1 - 9 ( 4 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( 底質試料 2 )

( 毒性当量 : T E Q ) ( 公定法による抽出 )

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	PCDDs + PCDFs	前	147	584	5520	944	54.7	67000	120
		後	144	123	11.5	9.4	94.5	150	120
	DL-PCB	前	147	860	9890	1150	18.3	120000	41
		後	142	40.9	3.97	9.7	29	51	41
	(PCDDs + PCDFs) + (DL-PCB)	前	147	1470	1570	1070	73	190000	160
		後	144	164	14.1	8.6	130	200	160

( 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 ( 1 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( 底質試料 2 )

( P C D D s 異性体、 P C D F s 異性体 ) ( 公定法以外の抽出 )

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 s 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	前	7	3.52	2.13	60.6	1.5	8.1	3.0	
	1,2,3,7,8-PeCDD	前	6	9.97	1.96	19.6	6.4	12	10.4	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	7	17.2	6.41	37.2	11	31	15.7	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	7	28.8	7.04	24.4	15	38	30	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	6	22.3	4.50	20.2	18	30	22	
	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前	7	328	93.9	28.6	200	500	340	
	OCDD	前	7	2210	519	23.5	1400	3100	2100	
	P C D F s 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	前	7	72.8	20.4	28.1	46	100	72
		1,2,3,7,8-PeCDF	前	7	108	38.1	35.3	47	170	110
		2,3,4,7,8-PeCDF	前	7	60.1	13.6	22.6	46	82	57
1,2,3,4,7,8-HxCDF		前	7	150	42.9	28.5	61	190	160	
1,2,3,6,7,8-HxCDF		前	7	88.3	29.3	33.1	29	120	92	
1,2,3,7,8,9-HxCDF		前	7	22.5	7.66	33.9	16	38	22	
2,3,4,6,7,8-HxCDF		前	7	148	37.1	25.0	76	190	153	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF		前	7	916	182	19.9	590	1100	970	
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF		前	7	168	61.5	36.6	40	220	170	
OCDF		前	7	2980	775	26.0	1300	3600	3100	

( 注 ) \* : 「棄却前」とは、統計的外れ値の棄却を行っていないが、結果が「ND等」で示されているものは含まない ( 回答数6の場合には「ND等」1回答である )。

表 2 - 1 - 1 0 ( 2 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( 底質試料 2 )  
 ( P C D D s 同族体、 P C D F s 同族体 ) ( 公定法以外の抽出 )

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 %			
同族体	P TeCDDs	前	7	459	110	24.0	230	540	480
	C PeCDDs	前	7	246	53.5	21.8	160	310	260
	D HxCDDs	前	7	371	70.8	19.1	250	450	370
	D HpCDDs	前	7	741	259	35.0	540	1300	670
	s OCDD	前	7	2210	519	23.5	1400	3100	2100
	PCDDs	前	7	4030	921	22.9	2600	5600	4000
同族体	P TeCDFs	前	7	2200	656	29.7	1200	2900	2400
	C PeCDFs	前	7	17000	6480	38.1	6600	27000	18000
	D HxCDFs	前	7	20200	7170	35.5	9300	28000	21000
	F HpCDFs	前	7	5600	1590	28.3	2400	6900	6300
	s OCDF	前	7	2980	775	26.0	1300	3600	3100
	PCDFs	前	7	47800	15000	31.4	26000	68000	48000
同族体の合計 ( PCDDs + PCDFs )		前	7	52000	15800	30.4	28000	74000	52000

( 注 ) \* : 「棄却前」とは、統計的外れ値の棄却を行っていないが、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 ( 底質試料 2 )  
( DL - PCB ) ( 公定法以外の抽出 )

区分	分析項目	棄却* 回数	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	6	174	43.3	24.9	90	210	187
	3,3',4,4'-TeCB	前	7	4260	1030	24.1	2100	5100	4600
	3,3',4,4',5-PeCB	前	6	214	47.3	22.1	140	270	230
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	前	5	20.5	3.35	16.3	17.7	26	20
モノオルト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	前	7	1730	1120	64.6	770	4200	1400
	2,3',4,4',5-PeCB	前	6	80100	7000	8.7	69000	88000	81200
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	7	23700	5020	21.2	13000	28000	25000
	2,3,4,4',5-PeCB	前	7	1840	341	18.5	1400	2200	2000
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	前	7	3570	783	22.0	1900	4200	3700
	2,3,3',4,4',5-HxCB	前	7	9120	2400	26.3	3800	11000	9900
	2,3,3',4,4',5,5'-HxCB	前	7	2100	706	33.6	530	2500	2400
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	前	7	552	142	25.7	240	650	600
その他	ノンオルト **	前	7	4600	1110	24.1	2300	5600	4800
	モノオルト **	前	7	113000	39300	34.9	25000	140000	123000
	計 (DL-PCB)	前	7	117000	40600	34.7	27000	140000	130000

(注) \*: 「棄却前」とは、統計的外れ値の棄却を行っていないが、結果が「ND等」で示されているものは含まない ( 回答数6の場合には「ND等」1回答、回答数5の場合には「ND等」2回答である )。

(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、「DL-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 ( 底質試料 2 )

( 毒性当量 : T E Q ) ( 公定法以外の抽出 )

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	PCDDs + PCDFs	前	7	116	23.4	20.1	73	140	130
E	DL-PCB	前	7	35.0	11.4	32.5	19	45	41
Q	(PCDDs + PCDFs) + (DL-PCB)	前	7	152	29.4	19.3	92	180	160

( 注 ) \*: 「棄却前」とは、統計的外れ値の棄却を行っていないが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

#### (4) ヒストグラム

分析項目別に分析結果に関するヒストグラムを作成し、土壌試料（重金属類）については図2-1-1、模擬大気試料（揮発性有機化合物）については図2-1-2、底質試料1（芳香族化合物）については図2-1-3に示す。

底質試料2（ダイオキシン類）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底質調査測定マニュアル」に規定する抽出）の結果を示す。公定法以外の抽出の結果については、回答数が少ないため示していない（前記の表2-1-10を参照）。

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。

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。また、土壌試料（重金属類）については、「n 3」のもの（前記（2）参照）も除いて行っている。

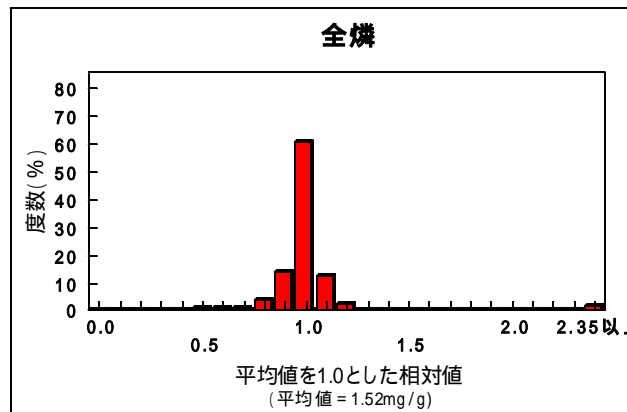
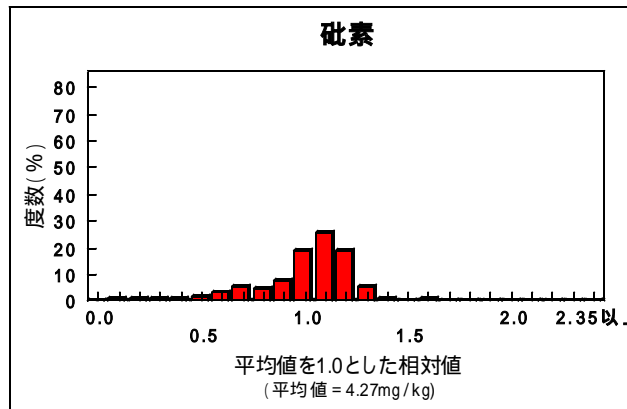
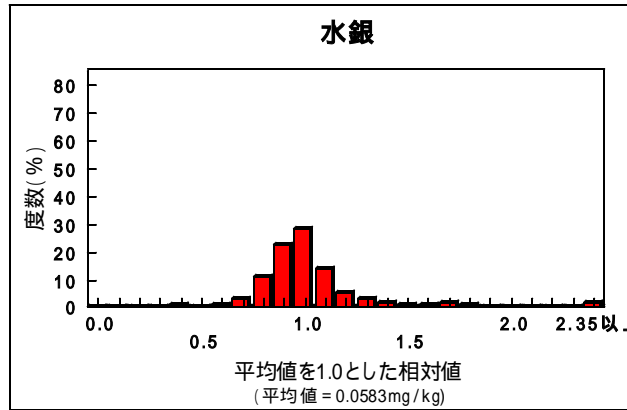


図 2 - 1 - 1 土壤試料 (重金属類) に関するヒストグラム

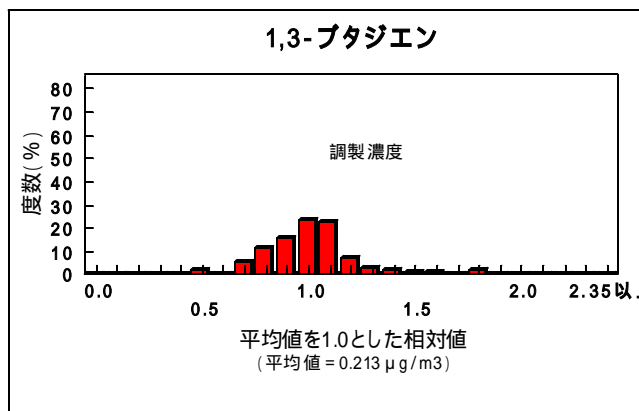
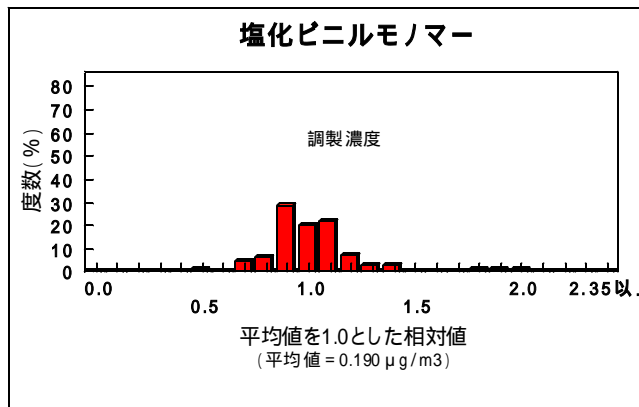
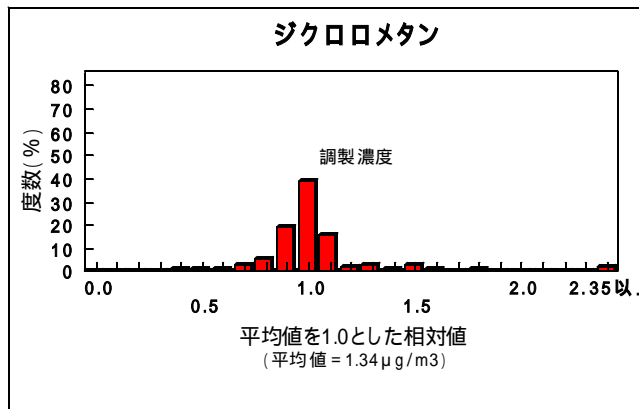
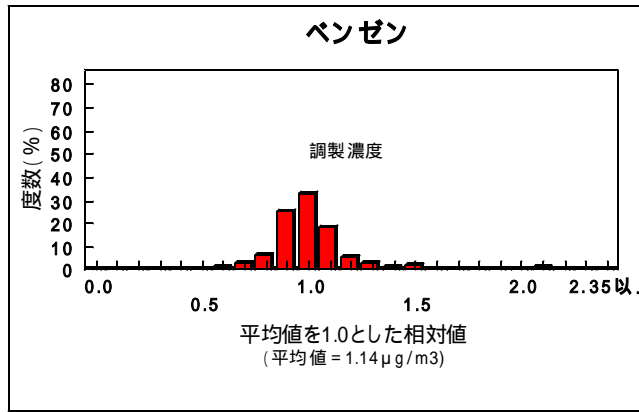


図 2 - 1 - 2 模擬大気試料 (揮発性有機化合物) に関するヒストグラム



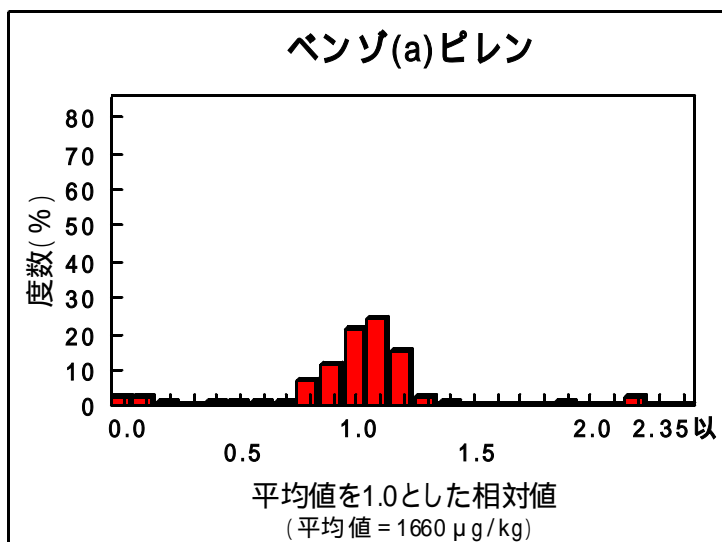


図 2 - 1 - 3 底質試料 1 (芳香族化合物) に関するヒストグラム

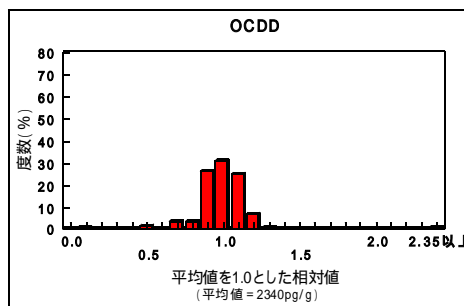
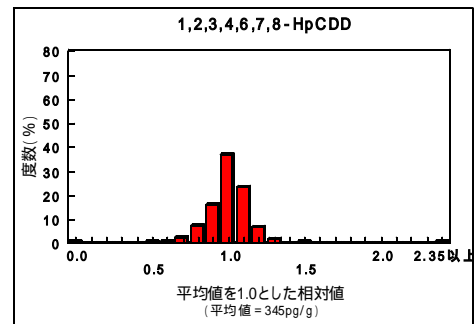
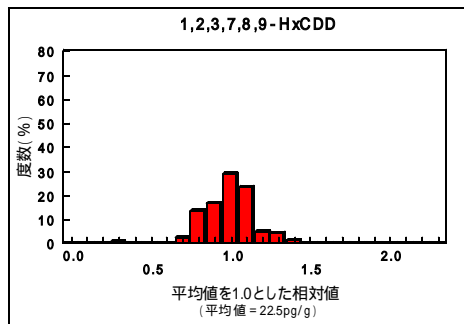
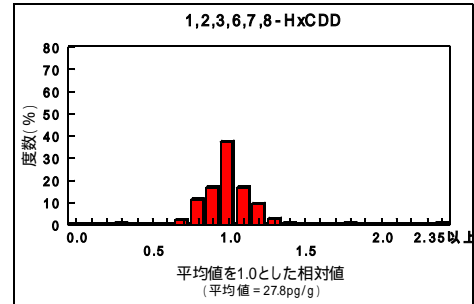
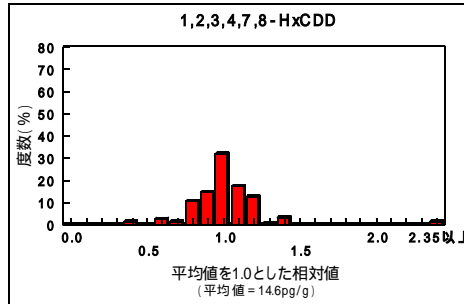
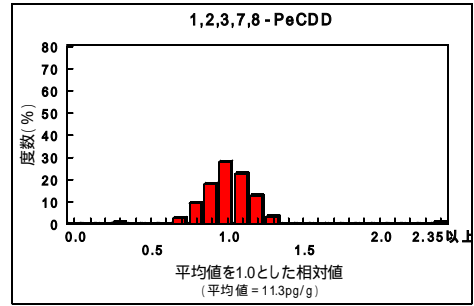
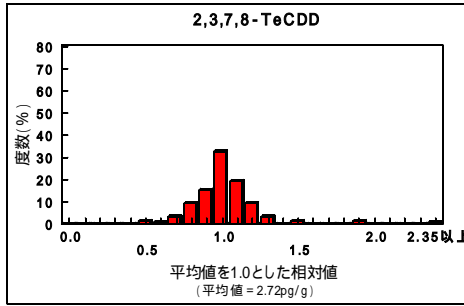


図 2 - 1 - 4 ( 1 ) 底質試料 2 ( ダイオキシン類 ) に関するヒストグラム  
P C D D s 異性体

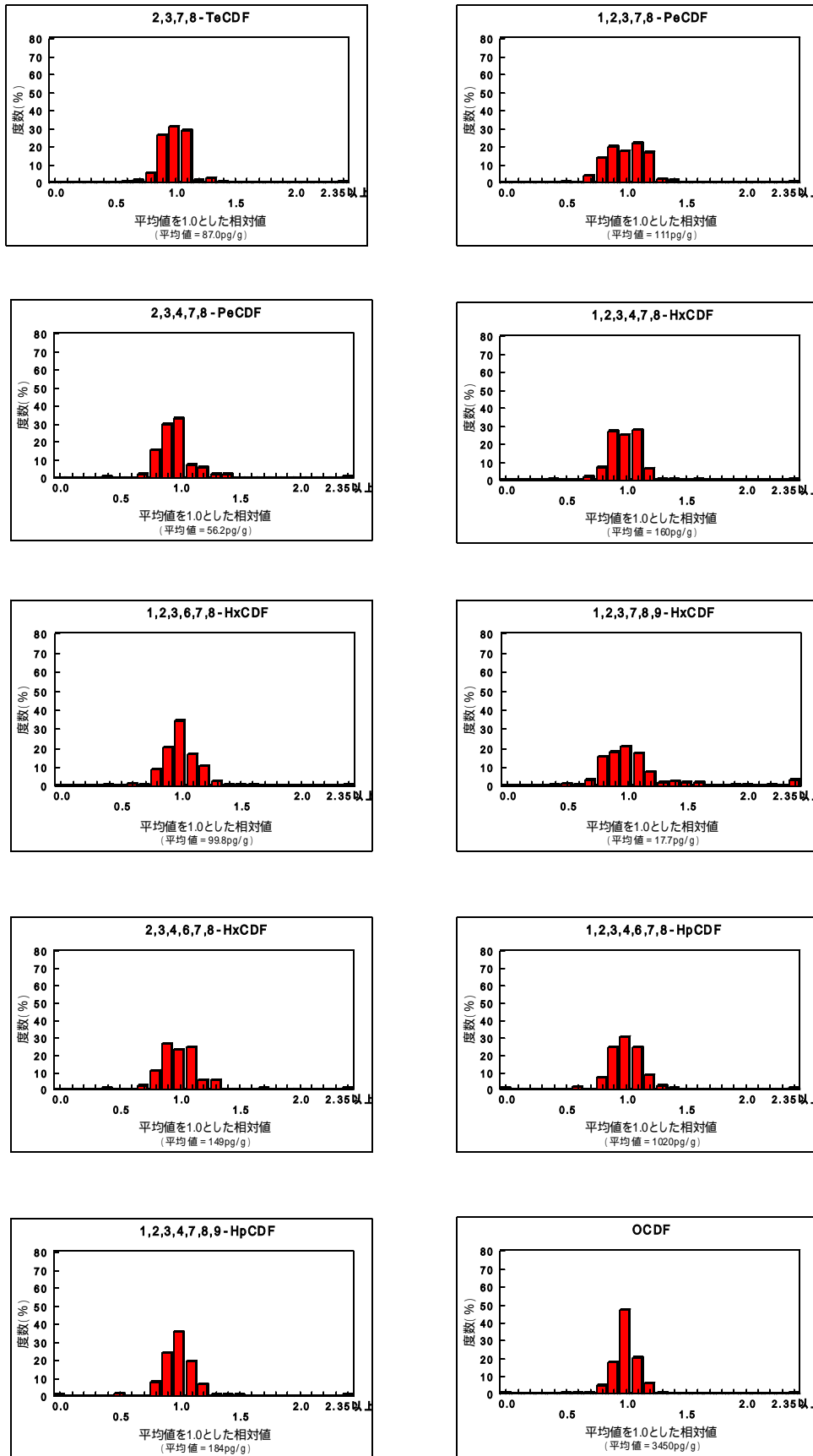


図 2 - 1 - 4 ( 2 ) 底質試料 2 ( ダイオキシン類 ) に関するヒストグラム  
P C D F s 異性体

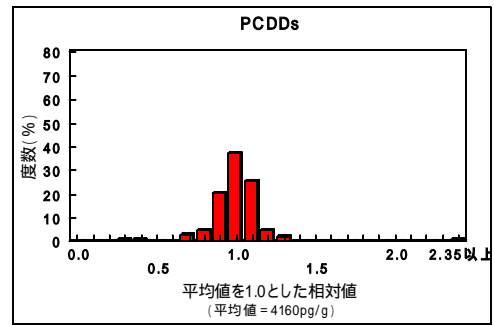
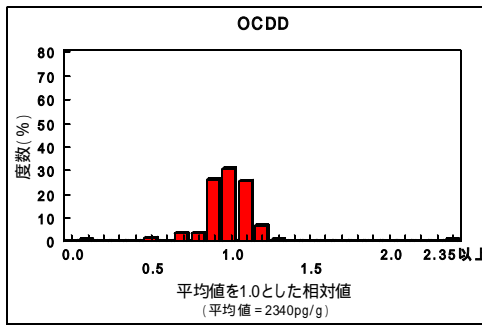
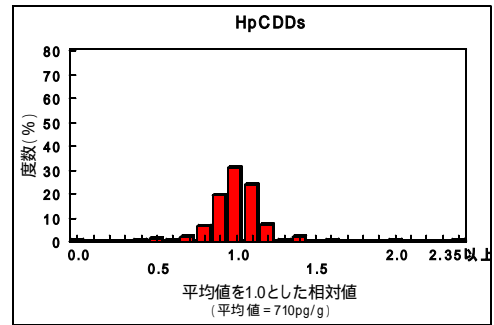
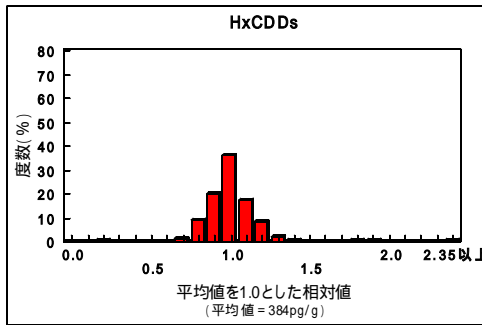
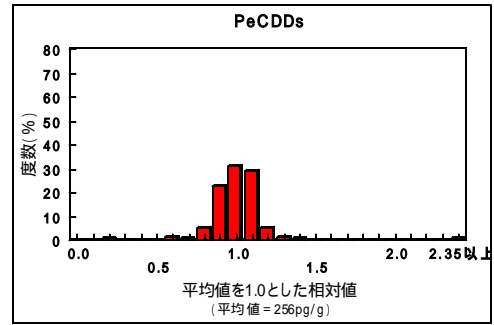
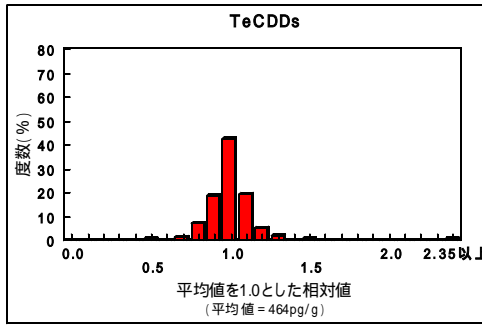


図 2 - 1 - 4 ( 3 ) 底質試料 2 ( ダイオキシン類 ) に関するヒストグラム  
P C D D s 同族体

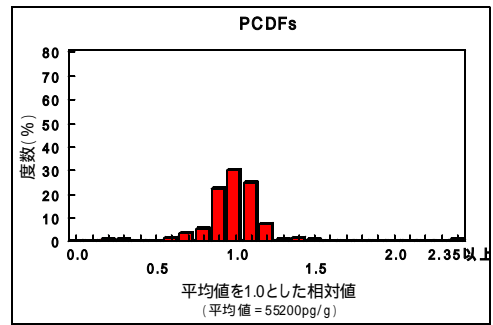
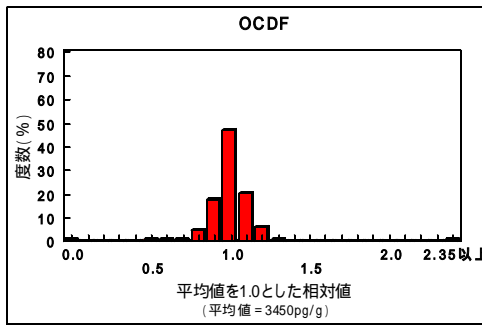
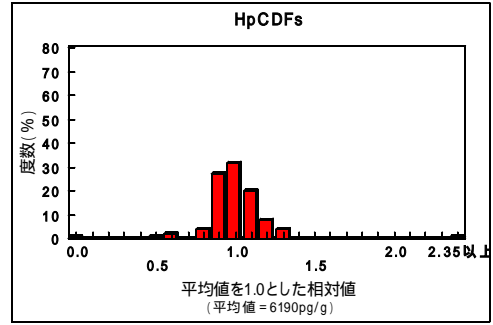
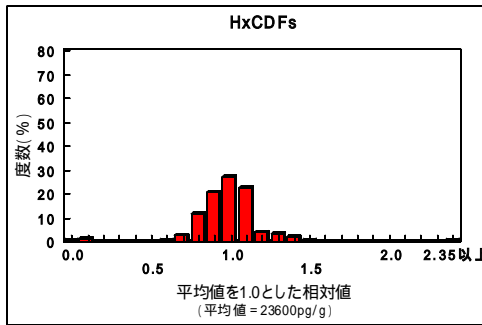
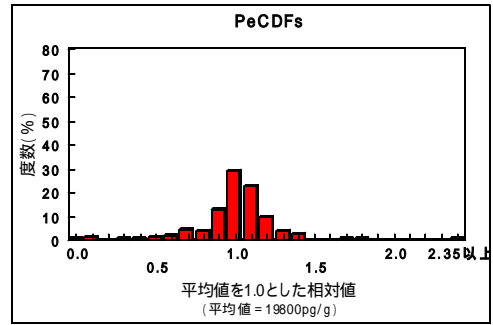
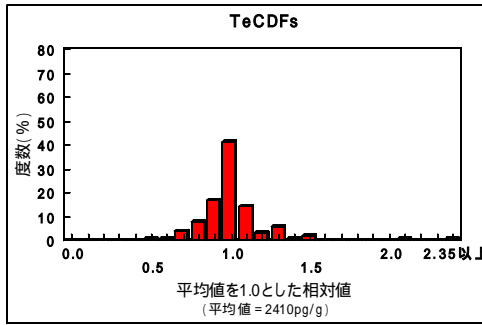


図 2 - 1 - 4 ( 4 ) 底質試料 2 ( ダイオキシン類 ) に関するヒストグラム  
P C D F s 同族体

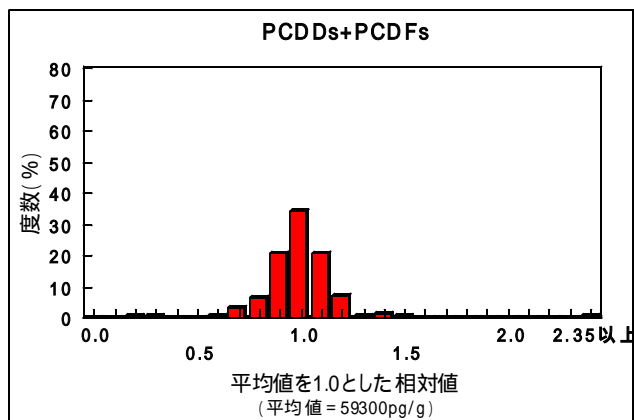


図 2 - 1 - 4 ( 5 ) 底質試料 2 ( ダイオキシン類 ) に関するヒストグラム  
同族体 ( PCDDs + PCDFs )

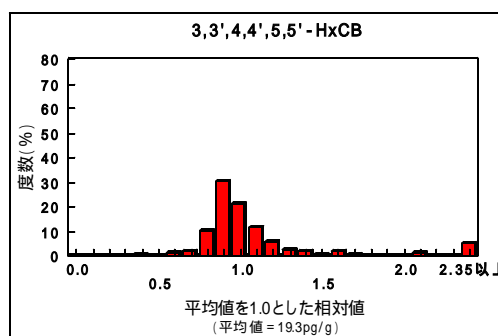
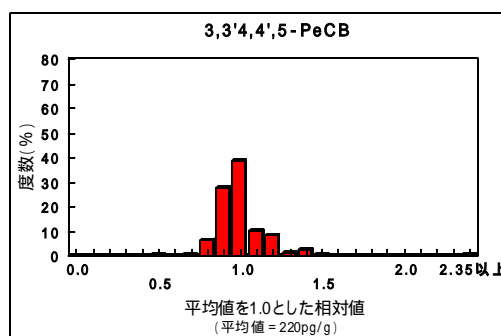
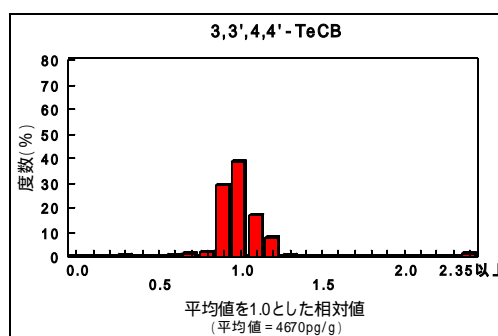
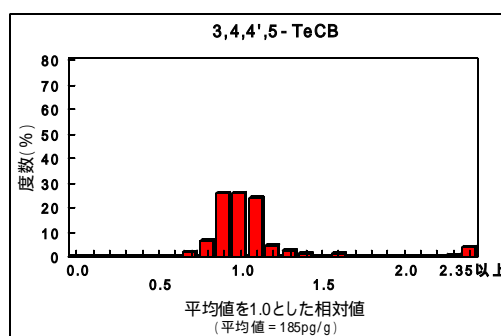


図 2 - 1 - 4 ( 6 ) 底質試料 2 ( ダイオキシン類 ) に関するヒストグラム  
DL-PCB ( ノンオルト異性体 )

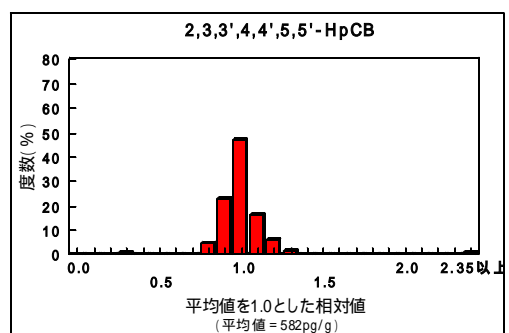
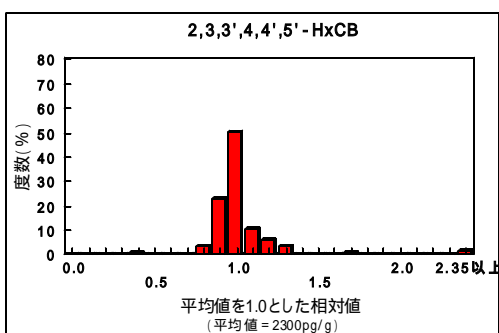
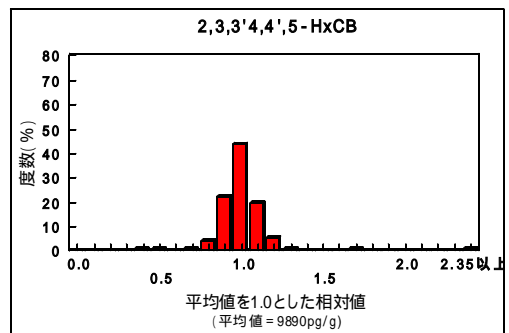
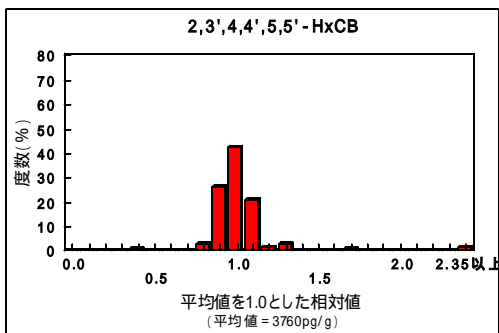
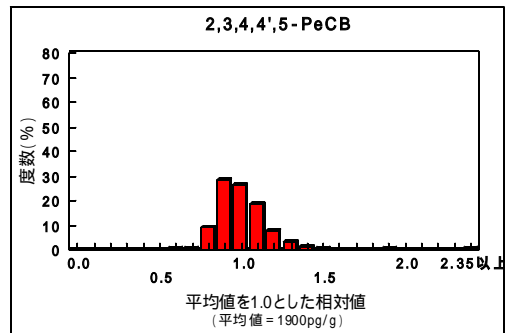
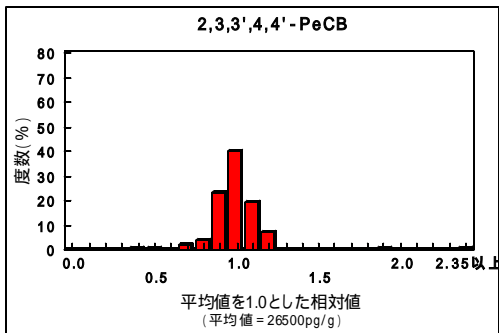
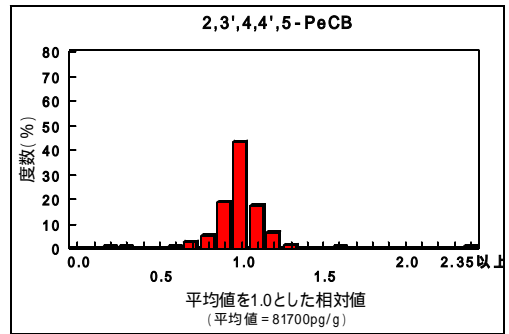
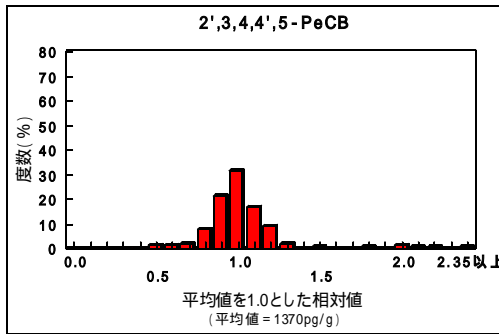


図 2 - 1 - 4 ( 7 ) 底質試料 2 ( ダイオキシン類 ) に関するヒストグラム  
DL - PCB ( モノオルト異性体 )

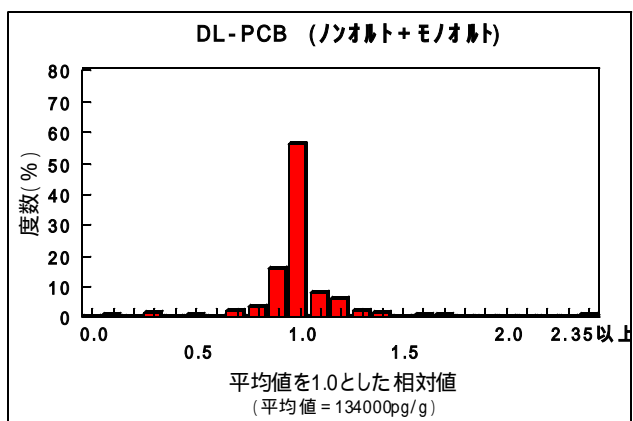
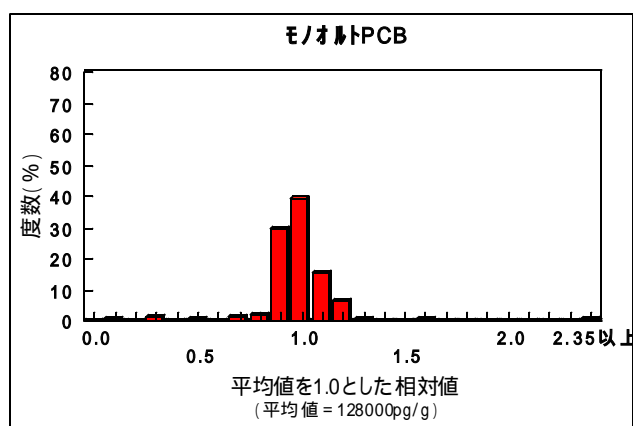
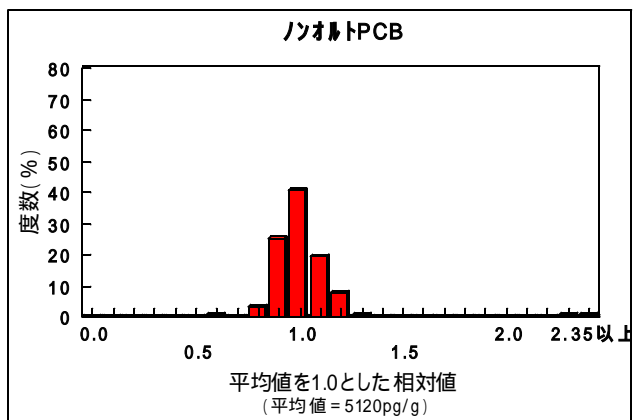


図 2 - 1 - 4 ( 8 ) 底質試料 2 ( ダイオキシン類 ) に関するヒストグラム  
DL - PCB ( 異性体濃度の総和 )



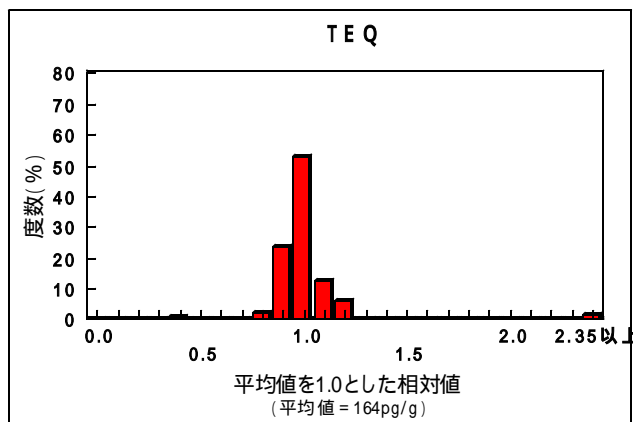
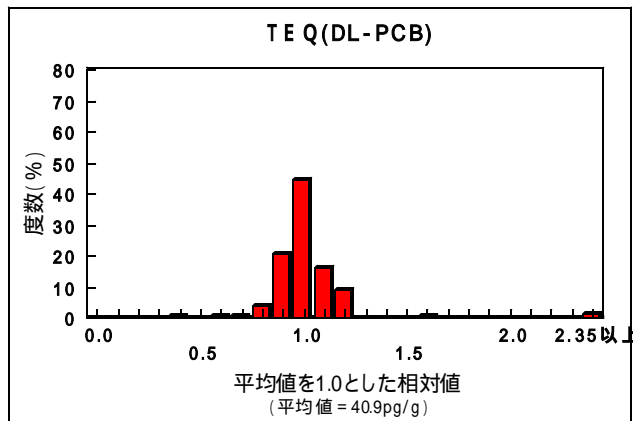
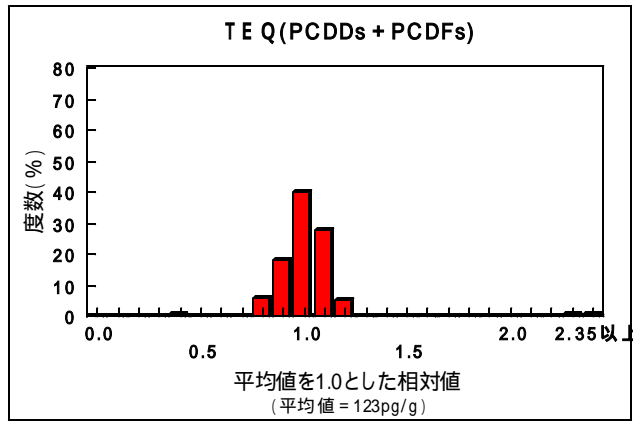


図 2 - 1 - 4 ( 9 ) 底質試料 2 ( ダイオキシン類 ) に関するヒストグラム  
毒性当量 ( T E Q )

## 2. 分析項目毎の結果

### 2.1 土壌（重金属類）

#### (1) 水銀

##### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

###### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

回答数は全体で367機関で、砒素に次いで多かった。外れ値として棄却されたのは、併行測定回数2回以下が1機関、検出限界以下が7機関、Grubbsの方法が12機関（いずれも大きな値として棄却）、合計20機関が棄却され、棄却率は5.4%であった。分析方法別にみると、検出限界以下として棄却されたのは硝酸と過マンガン酸カリウムによる還流分解 - 還元気化原子吸光法が3機関、硝酸・硫酸と過マンガン酸カリウムによる加熱分解 - 還元気化原子吸光法が4機関であった。Grubbsの方法で棄却されたのは、硝酸と過マンガン酸カリウムによる還流分解 - 還元気化原子吸光法が4機関、硝酸・硫酸と過マンガン酸カリウムによる加熱分解 - 還元気化原子吸光法が7機関、加熱気化原子吸光法が1機関であった。

外れ値を棄却後の回答数は347機関、平均値は0.0583mg/l、室間精度は20.2%であった。ヒストグラムはややブロードであるが比較的良好な正規分布を示している。

###### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

棄却された原因については入力ミス1機関、計算ミス6機関、検出限界値の問題4機関、揮散・損出2機関、汚染2機関、標準の問題1機関、不明3機関であった。相変わらず入力ミス、計算ミスが多くデータの再確認が望まれる。検出限界値の取り扱いに問題があり、正しい値が得られているにもかかわらず、検出限界以下としていた機関が複数あった。

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	添付資料等から推測された原因・理由
A	Grubbs (大きい値)	硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解 - 還元気化原子吸光法	データを再検討した結果、分解方法によってデータに差異があった。その時の選定内容が、水銀の揮散と予備実験の値に近かったことだけであり、その内容に問題があったと考えられる。また、空試験が高かったにも関わらず、汚染等の誤差要因を検討しなかったことも挙げられる。	ブランクが高い。汚染の影響が考えられる。

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	添付資料等から推測された原因・理由
B	Grubbs (大きい 値)	硝酸・過マンガン酸 カリウム還流分解 - 還元気化原子吸光法	通常使用している検量線より高濃度の標準液を使って検量線を作成した。	アンケートのとおりと考えられるが、詳細は不明である。
C	Grubbs (大きい 値)	硝酸・過マンガン酸 カリウム還流分解 - 還元気化原子吸光法	回答なし	理由は不明である。
D	Grubbs (大きい 値)	硝酸・過マンガン酸 カリウム還流分解 - 還元気化原子吸光法	試料採取量が約0.13gと少なかったため空試験値の値が大きくなるはずが、計算間違いにより少なく補正していた。また空試験値がやや大きいことより試薬等の汚染も原因の1つと思われる。	理由は不明である。汚染の可能性。
E	ND	硝酸・過マンガン酸 カリウム還流分解 - 還元気化原子吸光法	単位換算を間違い $10^{-3}$ 低いデータを算出してしまった。	計算ミス。アンケートのとおり。
F	ND	硝酸・過マンガン酸 カリウム還流分解 - 還元気化原子吸光法	蒸留時に使用した還流冷却器の冷却が不十分であったため、Hgが揮散してしまったと思われる。	損失と汚染のおそれ。ブランクが大きい。
G	ND	硝酸・過マンガン酸 カリウム還流分解 - 還元気化原子吸光法	回答なし	検出下限値の判断の問題。値は正しく求まっている。
H	ND	硝酸・過マンガン酸 カリウム還流分解 - 還元気化原子吸光法	分析をn回くり返した。標準偏差( )より10 を定量下限値とした。分析にばらつきがあったため値が大きくなり、定量下限値が大きくなり、定量下限値未満となった。	アンケートのとおりと考えられる。定量下限値の解釈の問題。
I	Grubbs (大きい 値)	硝酸・硫酸・過マン ガン酸カリウム分解 -還元気化原子吸光 法	計算は合っていたが、最終的にHPに入力する際に間違えた(1ケタ大きく入力してしまった)	入力ミス。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	添付資料等から推測された原因・理由
J	Grubbs (大きい 値)	硝酸・硫酸・過マン ガン酸カリウム分解 - 還元気化原子吸光 法	計算式 検量線よりの値 × (定容量(100ml)/分取 量(5ml)) × (1/(試料採取 量(g))=1.30 × (100/5) × (1/5g)=0.052とすべきと ころ、検量線よりの値 × (定容量(20ml)/分取量(5 ml)) × (100/1000) × (1/ 試料採取量(g))=0.52と した。	計算ミス。アンケートの とおり。
K	Grubbs (大きい 値)	硝酸・硫酸・過マン ガン酸カリウム分解 - 還元気化原子吸光 法	データ入力時に $10^{-2}$ を入 れるのを忘れていた。	計算ミス。アンケートの とおり。
L	Grubbs (大きい 値)	硝酸・硫酸・過マン ガン酸カリウム分解 - 還元気化原子吸光 法	回答なし	計算ミスであると考えら れる。
M	Grubbs (大きい 値)	硝酸・硫酸・過マン ガン酸カリウム分解 - 還元気化原子吸光 法	検量線の上限で値を計算 していた。	理由は不明である。
N	Grubbs (大きい 値)	硝酸・硫酸・過マン ガン酸カリウム分解 - 還元気化原子吸光 法	ngからmgへの換算で桁数 が2つズレていた。	計算ミス。アンケートの とおり。
O	Grubbs (大きい 値)	硝酸・硫酸・過マン ガン酸カリウム分解 - 還元気化原子吸光 法	計算過程で桁を間違えて しまった。管理者がチェ ックしていなかった。	計算ミス。アンケートの とおり。
P	ND	硝酸・硫酸・過マン ガン酸カリウム分解 - 還元気化原子吸光 法	ベースラインにノイズ信 号の影響があった。	アンケートのとおりと考 えられるが、操作過程で 何らかの損失が起きた可 能性もある。

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	添付資料等から推測された原因・理由
Q	ND	硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解 - 還元気化原子吸光法	分析値が検出下限値未満と担当者が判断し、検出下限値未満での検出下限値欄に有効数字1桁で記載した。	アンケートのとおりと考えられる。
R	ND	硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解 - 還元気化原子吸光法	報告下限値の取りまちがい。	アンケートのとおりと考えられる。
S	Grubbs (大きい値)	加熱気化原子吸光法	標準液濃度の減少	アンケートのとおりと考えられる。標準溶液の管理の問題。

( 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～5日が一番多く、1日から5日までがほとんどであった。全体としては平均値および室間精度は大きな差は認められなかった。

3) 室内測定精度

室内測定精度は5%以内がほとんどで、室内測定精度がよくなると室間精度もよくなる傾向があった。平均値は10%以上でやや低かった。

4) 分析方法別の傾向

分析方法別には硝酸・硫酸と過マンガン酸カリウムによる加熱分解 - 還元気化原子吸光法が207機関と最も多く、次に硝酸と過マンガン酸カリウムによる還流分解 - 還元気化原子吸光法が123機関であった。このほかの方法はずっと少なく硝酸・塩化ナトリウムと過マンガン酸カリウムによる加熱分解 - 還元気化原子吸光法が6機関、加熱気化原子吸光法が5機関、マイクロ波分解還元気化原子吸光法が3機関などである。平均値は硝酸と過マンガン酸カリウムによる還流分解 - 還元気化原子吸光法が他の方法と比べてやや小さく、室間精度は硝酸・塩化ナトリウムと過マンガン酸カリウムによる加熱分解 - 還元気化原子吸光法がもっとも悪く、加熱気化原子吸光法がよかった。

5) 試料の量

用いた試料の量は1.0～2.5gが一番多く160機関であり、その次が2.5～5.0gで58機関、1

0g以上用いた機関は25機関であった。試料量が大きくなると平均値は小さくなる傾向があった。

#### 6)還元気化原子吸光装置の方式

還元気化原子吸光装置には密封循環方式と解放送気方式がある。解放送気方式は194機関、密封循環方式は146機関であった。平均値は密封循環方式がやや低かったが、室間精度は差がなかった。

#### 7)空試験と試料の指示値の比

空試験/試料は多くの機関が0.1未満であり、次いで0.1以上0.3未満であり、この二つでほとんどをしめた。平均値、室間精度に一定の傾向は認められなかった。

#### 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93機関、0.25以上0.50未満が140機関でこの二つでほぼ7割である。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。

#### 9)分析方法別の定量方法

いずれの方法もほとんどが絶対検量線法であった。標準添加法は硝酸・硫酸と過マンガン酸カリウムによる加熱分解 - 還元気化原子吸光法で1機関、硝酸と過マンガン酸カリウムによる還流分解 - 還元気化原子吸光法で2機関だけである。内標準法はなかった。

#### 10)使用した水の種類

超純水が134機関、蒸留水が124機関、イオン交換水が82機関であった。イオン交換水がやや低値を与えたが、平均値、室間精度において大きな差は認められなかった。

### (c)過去の結果との比較

水銀を対象とした調査では、平成4年度汚染土壌、平成12年度模擬水質試料、平成14年度土壌試料がある。土壌試料について比較すると、平均値は平成4年度が3.74mg/kg、平成14年度は0.0483mg/kg、今年度が0.0583mg/kgである。室間精度は平成4年度が15.7%、平成14年度が21.1%、今年度が20.2%であった。平成4年度より2桁程度の低濃度だった平成14年度と今年度の室間精度はほとんど同じで、平成4年度の室間精度15.7%と比較して大きく劣っているということはない。いずれの年度も分析方法の傾向はほとんど同じで硝酸・硫酸と過マンガン酸カリウムによる加熱分解 - 還元気化原子吸光法がほとんどであった。

手法としてはほぼ確立しており、分析上の問題点としてはいずれの年度も計算ミスなどの初歩的な間違いと汚染などの試料処理が問題となった。

### (d)総括評価・今後の課題

回答数は全体で367機関で砒素に次いで多かった。外れ値として棄却されたのは20機関で棄却率は5.4%であった。分析方法別には硝酸・硫酸と過マンガン酸カリウムによる加熱分解 - 還元気化原子吸光法が最も多く、次いで硝酸と過マンガン酸カリウムによる還流分解 - 還元気化原子吸光法が多かった。外れ値を棄却後の回答数は347機関、平均値は0.0583m

g/l、室間精度は20.2%であった。棄却された原因については入力ミス、計算ミス、検出限界値の問題、揮散・損出、汚染、不適切な標準などであった。相変わらず入力ミス、計算ミスが多くデータの確認が望まれるが、検出限界値の取り扱いに問題があり、正しい値が得られているにもかかわらず検出限界以下としている機関が複数あった。

問題点としては、分解液の着色のため、過マンガン酸カリウムの赤色の判別が困難で分解の終了点の判断が難しかったこと、過マンガン酸カリウムの赤色の維持のため、添加する液量が大幅に増加したこと、含有する多量の有機物のため長時間の分解時間が必要であったことなどがあげられた。水銀は周囲からの汚染が起こりやすく、加熱などの操作過程で損失しやすい元素であるので、精度のよい分析のためには十分な注意が必要である。

## (2) 砒素

### (a) 外れ値等の棄却原因の解析

#### 1) 全体の傾向

土壌試料の砒素分析回答数は370で、本年度調査の分析項目中最も多い回答数であった。そのうち、n=3の併行分析が行われていないもの1、検出下限以下という報告が1あり、Grubbs検定により棄却された2件はいずれも高値側に外れたものであった。以上のように棄却されたのは4件で、棄却率としては1.1%と低いものであったが、この4件を棄却した後の366機関の室間変動係数(CV)は26.2%と、けっして試験所間精度のよい結果ではなかった。

ヒストグラムを見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つただけである、といえる。

外れ値棄却後の平均値は4.27mg/kg、中央値は4.53mg/kgと濃度的には各分析法の定量下限を十分上回るものであった。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4.27mg/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。

用いられた分析法は水素化物発生原子吸光法が256機関(棄却前370機関中69%)、水素化物発生ICP発光分光分析法が87機関(24%)、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法が15機関(4%)と、この3法でほぼ97%をしめ、以下ICP質量分析法、電気加熱原子吸光法がそれぞれ11、1機関と少数ずつであった。なお、Grubbs検定で棄却された機関で使用していた分析法は、水素化物発生原子吸光法およびICP質量分析法がそれぞれ1であった。

#### 2) 個別機関の外れ値評価

Grubbs検定で棄却された2機関およびNDと報告した1機関、計3機関へのアンケート結果の概要を表2-2-1-2-1に示した。

Grubbs検定で棄却された2機関は、濃度に換算する際の希釈率や入力データのミスであると自己評価していた。機関Aは3つの報告値のうち1つのみ他2つの1000倍の値を報告しており、これが原因である。機関Bは3報告値とも系統的に高い値となっており、希釈倍率の間違いというのは妥当な理由に見える。具体的に希釈倍率を何倍間違えたかが明らかでないので、正しく計算していたら平均値と一致するかどうかは不明である。これら報告ミス、計算間違いは今回だけでなく、これまでの調査でも数多く報告されている。簡単に防げるものであるだけに注意を払うことが望まれる。

表2-2-1-2-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析法	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)	水素化物発生原子吸光法	報告値の入力ミス	アンケートのとおりと考えられる。
B	Grubbs(大きい値)	水素化物発生原子吸光法	希釈倍率の間違い	アンケートのとおりと考えられる。



表 2 - 2 - 1 - 2 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析法	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
C	ND	水素化物発生 原子吸光法	前処理法の間違い	回答に示された理由によってNDになるとは考えられない。 試料の前処理に底質調査法でなく告示19号を、さらに液固比を間違えて使用した可能性がある。しかし、それがNDの原因なのかどうかはアンケートで与えられた情報だけでは不明である。

(b) 要因別の解析

1) 分析方法

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発光分光分析法の平均値は、それぞれ4.03、4.31、4.28 mg/kgと、分析法による有意な違いはなかった。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15.2%と最もよく、水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法はそれぞれ26.2、24.2%と大きな値であった。

ICP質量分析法は回答数は10(棄却後)と少ないが、平均値が水素化物発生法の2法と比べて有意に低く(3.43 mg/kg)、精度も51.7%と劣ったものであった。原理的に考えてICP質量分析法が低い値を示す理由は思い当たらない。

2) 室内測定精度

320機関が室内精度5%未満と良好な成績であった。これらの機関は室内精度が5%以上の機関に比べて有意に高い分析値とより良い精度を示し、全体として良好な分析結果であった。

3) 分解に供した試料量

分解に供する試料量が2.5g未満が332機関と大部分(92%)を占めたが、2.5g以上になると分析値は低下し、室間精度も悪化した。底質調査法では2g分解が標準的な例としてあげられているので、2.5~5.0gというのは必ずしも大幅に大きい値であるとは考えづらいが、この分解重量ですでに平均値の低下と室間精度の悪化が見られている。使用した酸の量が十分であったか検証が必要である。

4) 前処理

底質調査法では、硝酸・硫酸・過塩素酸の混酸によって試料を分解することとなっている。全体の7割以上の267機関がこの方法を採用した。次に多かったのは過塩素酸抜き硝酸・硫酸法で、85機関がこれを採用した。その差は有意ではないが、どの分析法でも、硝酸・硫酸法は硝酸・硫酸・過塩素酸法に比べて分析値が低く、室間精度は悪かった。土壌

・底質のように複雑なマトリックスを持つ試料の砒素分析では、前処理に強力な酸化力をもつ過塩素酸の使用が望ましいことが伺われた。

#### 5) 予備還元を使用した試薬

今回のような土壌・底質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で14/253、ICP発光分光分析法で4/85と比較的少数ではあるものの、こうした機関で得られた値は水素化物原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法とも3.47mg/kgと、適切な還元剤を使用した機関に比べて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予備還元剤で最も多いのは、よう化カリウム単独（212/253）あるいはよう化カリウムにアスコルビン酸を組み合わせたもの（22/263）であった。分析値はアスコルビン酸を併用した機関がやや高め（4.72mg/kg）であり、室間精度も12.5%ともしっかりと良好であった。アスコルビン酸の強力な還元力が効果的な予備還元を達成したものと考えられる。なお、よう化カリウムと塩化スズを併用した機関がやや低い値（4.38mg/kg, n=5）であった。塩化スズはアルシン発生の際の還元に亜鉛を用いるときのみで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スズがむしろ水素化物発生との競合の原因となるためであると考えられる。したがってこの場合塩化スズを使用するべきではない。

水素化物発生ICP発光分光分析法ではよう化カリウムを用いた機関が38/85に対し、工場排水のJISで指定されている臭化カリウムが27/85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、多くの機関がそれを認識しているものと考えられた。今回の結果でもよう化カリウムを使用した機関が $4.42 \pm 1.08$  mg/kg、臭化カリウムの機関が $4.00 \pm 1.11$  mg/kgと後者の平均値が低かった。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（4.72 mg/kg, n=10）と良好な室間精度（10.6%）を示している。

以上から、水素化物発生法（原子吸光法、ICP発光分光分析法とも）では公定法には規定されていないが、よう化カリウム・アスコルビン酸の混合還元剤の使用がもっとも効果的であると考えられた。

#### 6) バックグラウンド補正

水素化物発生原子吸光法の場合、D2補正した119機関の平均値が偏光ゼーマンで補正した57機関より低い値となった。水素化物発生法の場合、砒素はアルシンガスとなって他の成分から分離されて検出されるために、分光干渉はあまりないと考えられている。にもかかわらずバックグラウンド補正法によって分析値が異なった原因は不明である。また水素化物発生ICP発光分光分析法の場合はバックグラウンド補正した74機関の室間精度（26.8%）はしない機関（16.9%）よりも有意に劣る結果となった。この原因も不明である。

#### 7) 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法で88%、水素化物発生ICP発光分光分析法で74%）で空試験値は試料の10%以下であった。空試験値が30%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。

#### 8) 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=187）が検量線の真ん中付近で、90%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値に差がなかった。ただし、検量線の範囲を超えるごく少数の機関では室間精度が大きくなっていった。

水素化物発生ICP発光分光分析法では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。検量線の低い方（<25%）で定量した機関の室間精度が劣ることが明白であった。

#### 9) 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7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5機関の標準添加法と246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。

#### 10) その他

国際的な認証の取得状況、経験年数、分析に要した日数は砒素分析値に有意な差を与えなかった。ただし、昨年度の試料数が少ない機関（<50試料）は多い機関（>500試料）に比べて平均値が有意に低かった。分析の習熟度が影響を与えるのかもしれない。

##### （c）過去の結果との比較

本年度の試料と類似したものとして、平成16年度に下水汚泥焼却灰中の砒素分析が行われている。前処理法は今年度と同じく底質調査法であった。外れ値棄却後n=398の平均値は16.0mg/kgと本年度よりわずかに高い値であったが、室間精度は32.8%と本年度（26.2%）よりさらに劣る結果であった。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、使用された分析法は今回同様、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、吸光光度法が主であった。

一方、平成17年度の模擬水質の砒素分析では、濃度が0.00328 mg/Lとかなり低いにもかかわらず、外れ値棄却後のn=360の室間精度は19.2%と今年度、16年度よりも良好であった。また、報告値の分布も正規分布に近いものであった。これは17年度模擬水質試料には妨害成分がほとんど含まれていないためであると考えられる。下水汚泥焼却灰や今年度の土壤試料には鉄やニッケルなど、砒素の水素化物発生を妨害する共存成分の濃度が高かったことが報告値の分布を低値側にひっぱり、室間精度を劣化させたものと考えられる。

##### （d）総括評価・今後の課題

土壤試料中砒素の分析において、統計的な外れ値を棄却した後も室間変動が26.2%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。分析値は低値側にだらだ

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4.27mg/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。すなわち真度、精度とも不十分な結果であったと考えて良い。

ほとんどの機関（343/370=93%）が使用した水素化物発生法は、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(Ⅲ)に還元されていること、である。前者のためには、硝酸・硫酸・過塩素酸による酸分解が最も効果的である。硫酸白煙まで加熱すると、試料中の砒素はすべてAs(Ⅴ)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(Ⅲ)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(Ⅲ)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(Ⅲ)であることが必須であるからである。試料中にAs(Ⅴ)が存在している場合、As(Ⅲ)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、十分量の予備還元剤（よう化カリウムなど）で十分な時間反応させないとすべての砒素がAs(Ⅲ)まで還元されない恐れがある。公定法にはないが、アスコルビン酸とよう化カリウムを混合した強力な予備還元剤を用いると、砒素の測定値はよう化カリウム単独より高くなり、かつ室間精度が向上するが、このことは今年度のみならず、平成16年度の汚泥焼却灰の砒素分析結果でも明確に示されている。

以上のように、水素化物発生法による土壌や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、分析者各自がもう一度公定法を確認し、妨害共存成分があることを十分認識した上で、用いる分析条件を見直す必要があると考えられる。

### (3) 全燐

#### (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348件であった。このうち測定回数が規定の3回に満たさずに棄却されたものが1件、検出限界以下として棄却されたものが1件、Grubbsの方法により統計的に外れ値として棄却されたものが22件あり、統計的外れ値の棄却率は6.4%と、水銀、砒素に比べて高い値であった。一方、棄却後の室間精度は6.8%と、水銀(20.2%)、砒素(26.2%)に比べて非常に良好な結果が得られた。比較的高い棄却率と、棄却後の良好な室間精度は一見矛盾しているように考えられるが、棄却されたもののなかには計算ミスが原因と考えられるものが多く含まれており、それらを除いて真に分析法の誤りが原因で棄却されたものの割合はかなり減少することが関係している。また、ヒストグラムの分布からも分かるように全燐の分析結果は室間精度が非常に小さく、少し外れても棄却される割合が、他の元素に比べて大きくなっていることも関係している。分析方法別の内訳は、底質調査方法に則った硝酸・過塩素酸分解・モリブデン青吸光光度法が156件、硝酸・硫酸分解・モリブデン青吸光光度法が166件と両方で大部分を占めたが、モリブデン青吸光光度法の試料前処理法として、硝酸・硫酸・過塩素酸、硝酸単独、硫酸単独、ふっ化水素酸を含む酸、灰化・酸抽出、ペルオキシ二硫酸カリウムを用いるものがあつた。その他規定外として、ICP発光分光分析法が2件、ICP質量分析法が1件あつたが、回答数は極端に少なかった。このうちモリブデン青吸光光度法の棄却率は約7%であり、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法で棄却されたものはなかったが、回答数は極端に少ないため、統計的に意味を見出すことは困難である。モリブデン青吸光光度法の試料前処理に用いる酸の種類が外れ値に及ぼす影響については、硝酸・過塩素酸分解を用いたものの棄却率(8.3%)が、硝酸・硫酸分解を用いたもの(4.8%)に比べてやや高い値を示したが、外れ値の原因を個別に検討した結果からは、両者の差に意味のある原因は考えられなかった。また、規定外の酸を前処理法に用いた場合の棄却率は13%と高くなり、外れ値を除いた平均値も全体の平均値からは偏っていた。これは、酸により試料の分解力が異なるため、底質から溶出される全燐の量が変化したことが原因と考えられる。

##### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

モリブデン青吸光光度法で高値側に外れたものは8件であるが、そのうち単位の誤り(mg/gで表記すべきところをmg/kgで表記)が3件、燐(P)で表記すべきところを燐酸イオン( $PO_4^{3-}$ )で表記したものが1件、計算時に希釈倍率を間違えたものが1件ある。分析方法に原因があると考えられるものは残り3件であるが、このうち1件は検量線の吸光度が低値であることから発色反応が進んでいないことが原因と考えられる。他の2件は分析フローが示されていないため原因は分からない。低値側に外れたものは全部で14件であるが、そのうち計算時に希釈倍率を間違えたものが2件、ノートから分析結果報告書への記載ミスが1件ある。分析方法に原因があると考えられるものは残り11件であるが、この内訳は、計算式の理解不足が1件、不適切な前処理方法(ペルオキシ二硫酸カリウム分解法)を採用したものが1件、モリブデン青発色操作時のpH調整ミス及び生成した水酸化物を誤ってろ過したものが2件あつた。また、硝酸・過塩素酸分解の後、さらにペルオキシ二硫酸カリウム分解を行っているものがあつたが、この操作は不要であり、この操作を追加したために低値を与

えたと考えられるものがあった。おそらくJIS K 0102 46.3に記載されている操作を理解せず、そのまま採用したためと考えられる。残り7件については分析フローが示されていないため原因は分からない。なお、このうち1件は吸光度測定時の分取量が極端に少なく、このことが関与しているかもしれないが、正確な原因は特定できなかった。この14件とは別にNDと報告されたことが理由で棄却されたものがあるが、この原因はモリブデン青発色操作時のpH調整ミス及び生成した水酸化物を誤ってろ過したために磷酸イオンが金属塩又は水酸化物に共沈した状態で除かれたためと考えられる。

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	添付資料等から推測された原因・理由
A	Grubbs(小さい値)	硝酸・過塩素酸分解 - モリブデン青吸光光度法	土壌の有機物分解法である硝酸・過塩素酸分解法に不慣れなため分解に時間を要し、結果のバラツキを確認する時間的余裕がなかった。	吸光度が非常に低い。発色操作の誤りか、途中の中和・ろ過操作中での損失が考えられる。硝酸・過塩素酸分解後のペルオキソ二硫酸カリウムによる分解操作は必要ない。未分解有機物によるプラスの誤差に留意したとあるが、吸光度からはその恐れはない。
B	Grubbs(小さい値)	硝酸・過塩素酸分解 - モリブデン青吸光光度法	回答なし	分析フローが示されていないので原因は解析できない。3回測定 of 繰り返し再現性は高いが、偏りがある。
C	Grubbs(小さい値)	硝酸・過塩素酸分解 - モリブデン青吸光光度法	分解が不十分であった。	分析フローが示されていないので原因は解析できない。3回測定 of 繰り返し再現性が低く、偏りもある。
D	Grubbs(小さい値)	硝酸・過塩素酸分解 - モリブデン青吸光光度法	定容量100mlを50mlとして計算していた。	計算ミス。定容量100mlを50mlとして計算していた。
E	Grubbs(小さい値)	硝酸・過塩素酸分解 - モリブデン青吸光光度法	回答なし	分析フローが示されていないので原因は解析できない。

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	添付資料等から推測された原因・理由
F	Grubbs(小さい値)	硝酸・過塩素酸分解 - モリブデン青吸光光度法	数回分析を行っており報告値以外に1.5mg/gの結果が得られていたが、酸を多量に投入していたため汚染の影響と思い棄却していた。	発色操作時のpH調整のミスなどが考えられる。硝酸・過塩素酸分解後、JIS K 0102 46.3.1に従うとあるため、ペルオキソ二硫酸カリウムによる分解を行っているかもしれないが、硝酸・過塩素酸分解の後では必要ない。
G	Grubbs(小さい値)	硝酸・過塩素酸分解 - モリブデン青吸光光度法	不明	分析フローが示されていないので原因は解析できない。偏りがある。
H	Grubbs(小さい値)	硝酸・過塩素酸分解 - モリブデン青吸光光度法	ノートから分析結果報告書への記入ミス(ノート記入時点までは間違っていない)。どうしてこのような事がおきたか不明(1ヶ月前間違っている)。	ノートから分析結果報告書への記入ミス
I	Grubbs(小さい値)	硝酸・過塩素酸分解 - モリブデン青吸光光度法	回答なし	分析フローが示されていないので原因は解析できない。3回測定 of 繰り返し再現性は高いが、偏りがある。吸光度を測定するために分取する試料量が0.05mlと少ない。
J	Grubbs(大きい値)	硝酸・過塩素酸分解 - モリブデン青吸光光度法	回答なし	不明。検量線の最大量が約110 $\mu$ gと高い割には、その吸光度が低い。発色操作に問題がある可能性。また、検量線の直線性の確認が必要と考えられる。
K	Grubbs(大きい値)	硝酸・過塩素酸分解 - モリブデン青吸光光度法	回答なし	計算ミスと考えられる。希釈倍率又は標準溶液濃度の計算ミスなどが疑われる。

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	添付資料等から推測された原因・理由
L	Grubbs(大きい値)	硝酸・過塩素酸分解 - モリブデン青吸光光度法	濃度単位をmg/gとすべきところmg/kgで表示してしまった。	単位の確認ミス。mg/gで表記すべきところをmg/kgで表記したため、1000倍高値となった。
M	Grubbs(大きい値)	硝酸・過塩素酸分解 - モリブデン青吸光光度法	可能性として単純なミス、吸光度低値による誤差の可能性を考えている。	分析フローが示されていないので原因は解析できない。3回測定 of 繰り返し再現性は高いが、偏りがある。
N	Grubbs(小さい値)	硝酸・硫酸分解 - モリブデン青吸光光度法	計算式 検量線より値(μg) × 定容量(100ml) / 1000 × 1 / 試料採取量(2g) = 1.48 とすべきところ、検量線より値(μg)を2ml(分光吸光光度計)と採取したので、必要ないのに除去処理した。	計算式の理解不足
O	Grubbs(小さい値)	硝酸・硫酸分解 - モリブデン青吸光光度法	普段より操作を1段階増やしたが、分解野帳がそれに対応しておらず、分析者と管理者の間で作業内容の伝達ミスが生じ、希釈倍率を実際の半分に見積ってしまった。	分解操作の希釈倍率の計算ミス。
P	Grubbs(小さい値)	硝酸・硫酸分解 - モリブデン青吸光光度法	試料が分解不足だった。	分析フローが示されていないので原因は解析できない。3回測定 of 繰り返し再現性は高いが、偏りがある。
Q	Grubbs(小さい値)	硝酸・硫酸分解 - モリブデン青吸光光度法	回答なし	分析フローが示されていないので原因は解析できない。
R	Grubbs(大きい値)	硝酸・硫酸分解 - モリブデン青吸光光度法	mg/gで表記すべきところをmg/kgで表記した。	単位の確認ミス。mg/gで表記すべきところをmg/kgで表記したため、1000倍高値となった。



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	添付資料等から推測された原因・理由
S	Grubbs(大きい値)	硝酸・硫酸分解 - モリブデン青 吸光光度法	回答なし	吸光度を628等と記載しているが、0.628の誤りか？計算式が間違っている可能性がある。
T	Grubbs(大きい値)	硝酸・硫酸分解 - モリブデン青 吸光光度法	計算結果の過程で燐酸イオン(P04 <sup>3-</sup> )から燐(P)に換算する係数がぬけてしまった。管理者がチェックしていなかった。	表記の誤り。燐(P)で表記すべきところを燐酸イオン(P04 <sup>3-</sup> )で表記したため、高値となった。
U	ND	硝酸・硫酸分解 - モリブデン青 吸光光度法	分析法ではpH調整について金属水酸化物の沈殿が生じる直前にとどめると記載してありますが、pHを合わせるために沈殿物が生じた後ろ過をして分析してしまった。	発色操作の前のpH調整で生じた水酸化物をろ過したため、リン酸が金属塩又は水酸化物に共沈した状態で除去されたことが考えられる。
V	Grubbs(大きい値)	硝酸・硫酸・過塩素酸分解	通常の記事・報告では、mg/kg(ppm)としている。今回、mg/gで報告することになっているため、1,000に値になった。また、環境庁への報告は、通常、有効数字2桁になっていることから、2桁で記載した。	単位の確認ミス。mg/gで表記すべきところをmg/kgで表記したため、1000倍高値となった。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析者の経験度

昨年度の分析試料数の平均値及び室間精度に及ぼす影響について、水準間に差はみられなかった。また、経験年数の平均値及び室間精度に及ぼす影響に関しても、水準間に差はみられなかった。

2) 分析に要した日数

分析に要した日数は1日から11日以上まで広い範囲にばらついており、分析に要した日数の平均値に及ぼす影響について、一部の水準間(2~5日と11日以上)に差がみられたが、その差は極く僅かであり、意味のある一定の傾向は認められなかった。また、室間精度に及ぼす影響に関しては、水準間に差はみられなかった。

### 3) 室内測定精度

室内測定精度の平均値に及ぼす影響について、一部の水準間に差がみられた。特に、室内測定精度が悪くなるほど、平均値が低下するという一定の傾向がみられた。室内測定精度を決定する因子の一つにモリブデン青発色反応効率があり、これはpH調整、発色時間、発色から測定までの時間などの再現性に依存すると考えられる。一般的に、これらのパラメーターの再現性が低下すると、反応効率の最大値からのズレが大きくなる、すなわち反応効率が低下すると考えられる。上記の室内測定精度が悪くなるほど、平均値が低下するという傾向は、このことを反映した結果と考えられる。一方、室間精度に及ぼす影響についても一定の傾向が認められ、室内測定精度が悪化するにつれて室間測定精度も悪化している。この傾向はこれまでの他の測定項目に関しても一般的に認められていることである。約78%の機関が室内測定精度2%未満の値を出しており、室内測定精度が10%以上となった機関は1.6%と少なく、他の元素に比べて室内測定精度は良好であった。

### 4) 分析方法

分析方法別の回答数は、モリブデン青吸光光度法345件、その他、底質調査法の規定外としてICP発光分光分析法2件、ICP質量分析法1件があった。棄却率はモリブデン青吸光光度法が7%、ICP発光分光分析法が0%、ICP質量分析法が0%であった。なお、モリブデン青吸光光度法の試料前処理方法としては、硝酸・過塩素酸分解が156件、硝酸・硫酸分解が166件、その他規定外として、硝酸・硫酸・過塩素酸分解が11件、硝酸単独分解が4件、硫酸単独分解が2件、ふっ化水素酸を含む分解が2件、灰化 - 酸抽出が2件、ペルオキシ二硫酸カリウム分解が1件、硝酸・硫酸分解の変法が1件あった。規定外の試料前処理方法の件数が少ないため断定はできないが、このうち、硝酸単独分解と硫酸単独分解は低値を与える傾向がみられ、試料分解が不十分と考えられる。また、ペルオキシ二硫酸カリウム分解は、外れ値を与え、試料分解がほとんどできていないと考えられる。逆に、ふっ化水素酸を含む分解がやや高めの値を出す。その原因としては、ふっ化水素酸によりケイ酸塩鉱物が分解し、これに含まれていた燐が溶出したことが考えられる。硝酸・硫酸・過塩素酸分解もやや高めの値を出しているが、その原因としては、分解力が規定されている混酸の分解力よりも強いため、これらの混酸で分解できなかったマトリックス中に含まれていた燐が溶出したものと考えられる。以上のことから、底質調査方法の規定外の試料分解方法を用いると、高値側あるいは低値側に約7%程度の偏りを持った分析結果を与える可能性があることが分かる。なお、硝酸・過塩素酸分解と硝酸・硫酸分解を比較すると、統計上、後者がやや高い平均値を出すことが認められるが、その原因は不明である。室間精度に関しては、この両者の間で有意な差は認められない。モリブデン青吸光光度法に対して、ICP発光分光分析法が低値を、ICP質量分析法が高値を与えたが、これらの方法の適否に言及するには件数が少な過ぎる。

### 5) 試料量

試料量の平均値に及ぼす影響については、水準間に差はみられなかった。室間精度に及ぼす影響に関しては、試料量0.5~1.0 gのものが、他のものに比べてやや良好な結果を与えたが、その差は極く僅かであった。土壌のような不均一試料では、試料量が小さいと精度が悪くなるのが一般的であり、今回の結果でも試料量0.5 g未満と0.5~1.0 gの間ではそ

の傾向が認められたが、試料量0.5～1.0 g と1.0～2.5 gの間では逆の傾向が認められ、意味のある一定の傾向は認められなかった。

#### 6) 測定波長（モリブデン青吸光光度法）

底質調査方法では、880 nm又は710 nmの波長の吸光度を測定すると規定している。今回の調査で用いられた測定波長は880 nm付近（870～890 nm）が270件、700～710 nmが39件、規定外として410～440 nmが2件、770 nmが1件、800～810 nmが4件であった。規定外の波長を用いた場合は、いずれも平均値からの偏りがあり、特に410～440 nmでは約12%の高値を与えた。すなわち、規定外の波長を用いた場合は正確な測定結果が得られないことを示している。また、880 nm付近（870～890 nm）と700～710 nmでの平均値を比べると、後者がやや高い値を与える傾向があるが、僅差であり、その原因は不明である。測定波長の室間精度に及ぼす影響に関しては、水準間に差はみられなかった。

#### 7) 空試験と試料の指示値

今回の土壌試料中の全燐濃度は、モリブデン青吸光光度法で測定するには十分高濃度あるため、空試験値/試料の比は約96%が0.1未満であった。空試験値/試料の比が平均値に及ぼす影響については、0.1未満と1以上の2水準間に差がみられた。一般に、比が大きくなるほど空試験値の補正量が大きくなるため真値からの偏りは大きくなることを反映した結果と考えられる。空試験値/試料の比が室間精度に及ぼす影響については、比が0.1未満のものは0.1以上0.3未満、1以上のものに比べて、良好な室間精度が得られている。これ自体は一般的にみられる傾向である。

#### 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が平均値に及ぼす影響について、比が1.0を越えると平均値が小さくなる傾向がみられた。この原因としては、一般的に高濃度領域では検量線が直線とならず曲がる傾向があるため、比が1より大きい試料濃度領域で得られた吸光度を、検量線を用いて濃度に換算すると低値になるためと考えられる。一方、比が室間精度に及ぼす影響については、一部の水準間に差がみられたが、僅差であり、一定の意味のある傾向は認められなかった。

#### 9) 定量方法（モリブデン青吸光光度法）

モリブデン青吸光光度法のうち、1件が標準添加法で、その他はすべて絶対検量線法であった。このため標準添加法と絶対検量線法について、統計的に意味のある解析はできなかった。1件の標準添加法により得られた測定値も、絶対検量線法とほぼ等しい値が得られており、いずれの定量法を用いても問題ないと考えられる。

#### 10) 使用した水の種類

蒸留水を用いたものが40%、イオン交換水を用いたものが20%、超純水を用いたものが38%、その他2%であったが、いずれの種類の水を用いても平均値に差はみられなかった。室間精度に及ぼす影響については、一部の水準間（超純水とその他）に差がみられたが、僅差であり、一定の意味のある傾向は認められなかった。

### (c) 過去の結果との比較

全燐の測定はこれまで、昭和54年度に河川底質、55年度に干潟表土、63年度に湖沼底質が、また、平成13年度に模擬水質が検討されている。平成9年度以前の資料は入手できなかったため平成13年度の結果と比較する。前回の試料は超純水にラクトースー水和物、グリシン、トリポリリン酸ナトリウム及び塩化ナトリウムの所定量を加えたものである。全燐が0.15 mg/Lと今回と比べてかなり低い濃度であるが、マトリックスとしては塩化ナトリウム30 mg/L、ラクトースー水和物7.7 mg/L、グリシン0.4 mg/Lを含む水であり単純であった。

今回は底質1 gを分解して100 mlに定容したとすると、全燐濃度は約15 mg/Lと高いが、マトリックスは多くの金属成分を含んでいる。今回の調査での棄却率は6.9%であり、前回の5.2%よりやや高くなった。また、高値側に棄却された割合が35%、低値側に棄却された割合が65%であり、前回の各々77%、23%とは逆の結果となった。この理由としては、今回の底質試料ではモリブデン青発色反応時の高濃度マトリックスによる共沈や妨害が主な原因であるのに対し、前回は全燐濃度が低いためコンタミネーションが主な原因であったためと考えられる。

### (d) 総括評価・今後の課題

回答数348件のうち検出限界以下として棄却されたものは1件、統計的に外れ値として棄却されたものは22件あり、統計的外れ値の棄却率は6.4%であった。一方、棄却後の室間精度は6.8%と良好な結果が得られている。棄却されたもののうち、単位の誤り、表記の誤り（燐でなく燐酸イオンで表記）、希釈倍率の誤り、ノートから分析結果報告書への記載ミスなどのいわゆるイーゼーミスによるものが約1/3を占めていた。これは品質管理システムとして標準作業手順書（SOP）にチェックシートの作成や、複数の人によってチェックする体制を規定することによって防げる問題であると考えられる。今回の調査では、底質調査方法に規定されている以外の方法で分析した結果は、平均値からの偏りが大きかった。今回の調査に用いた底質試料の全燐濃度は認証されている訳ではないので、平均値からの偏りは必ずしも真値からの偏りを意味するものではないが、規定外の方法では正しい分析結果を得ることが困難と考えられる。また、規定された分析方法に則ってはいるが外れ値を出した原因としては、モリブデン青発色操作時のpH調整ミス及び生成した水酸化物を誤って過したことなど、分析操作に伴う分析対象物質やマトリックスの挙動を理解していないことなどが考えられた。分析精度をより一層向上させるためには、複数人によるチェックなどの品質管理システムの導入と、分析作業者が分析操作に伴う物質の挙動を十分理解するといった基本的な学習機会を増やすことが必要であろう。

## 2.2 大気試料（揮発性有機物質）

### (1) ベンゼン

#### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

##### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では96の参加機関があり、ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン4物質すべての物質あるいは一部の物質を回答している。

ベンゼンでは、昨年と同様96機関の回答があり、1機関の回答が棄却された。棄却理由はGrubbsの方法による統計的外れ値と判断されたものであり、上限値（ $1.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を超えた値であった。ND等により統計的外れ値以外で棄却された機関はなかった。

##### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された結果を出した1機関（G）の棄却の原因・理由について、アンケート調査での当該機関の回答及び添付されたクロマトグラム、検量線等の資料から推測した結果を表2-2-2-1-1に示す。

「クロマトグラム及び検量線に大きな問題は見受けられなかったこと」、「4物質ともに設定値の2倍程度の値であったこと」などから、外れ値の原因は測定操作よりも定量計算過程にあるのではないかと推測された。したがって、GC/MSの定量値、測定条件及び計算式等を用いて検算したところ、設定値付近の値が算出された。機関Gの外れ値の原因としては計算ミスの可能性が高い。

表2-2-2-1-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値等	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（大きい値）	回答なし	4物質すべてがGrubbsの方法により上限値を超えた値となっており、設定値の1.8倍から2.5倍の範囲にある。検量線の直線性や測定点の取り方に大きな問題は見受けられない。提出していただいたGC/MSの定量値及び計算式他から検算すると設定値付近の値が算出されることから、計算ミスの可能性が高い。

#### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

##### 1) 分析機関区分に関する解析

民間の区分での1機関のみの回答が棄却データであった。棄却データを除いた各区分での平均値は設定値に対して都道府県の区分では100.9%、市の区分では113.5%、公的全体で104.5%、民間全体で100.0%、全体で101.8%と、100.0～113.5%の幅の中にあり、設定値に対して若干大きな値ではあったが、区分間に差はみられず全体的に良い結果であった。

室間精度 (CV(%)) については、公的全体で14.7%、民間全体で15.8%であり、両区分で差はみられず、良好な結果であった。

#### 2)分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

ISO9001～9003、ISO14001、ISO17025、MLAP、環境省受注資格有無の区分での平均値は設定値に対して100.0～103.6%にあり、CV%は13.2～17.0%の幅にあった。

#### 3)昨年度の試料数に関する解析

昨年度取り扱った試料数を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。平均値については、試料数の水準間に有意な差はみられなかった。室間精度については、50以上100未満の試料数の機関の区分の群と500以上の試料数の機関の区分の群との間に有意差が認められた。500以上の試料数の機関の区分におけるCV%が最も小さい傾向がみられた。

#### 4)経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準の区分で比較した。平均値については、5以上10未満の経験年数の区分の群に対して、2未満の経験年数の区分、2以上5未満の経験年数の区分及び10以上の経験年数の区分の群との間に違いがみられ、5以上10未満の経験年数の区分の群のみ設定値より低い値を示していた。一方、室間精度については、2以上5未満の経験年数の区分の群に対して、2未満の経験年数の区分及び5以上10未満の経験年数の区分の群との間に違いが認められた。2未満の経験年数の区分におけるCV%が最も小さいという結果であった。

#### 5)分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日、2～5日、6～10日、11日以上に4水準に区分して検定した。平均値については、各水準間に有意な差はみられなかった。室間精度については、6～10日の機関の区分の群と11以上の機関の区分の群との間に違いが認められ、6～10日の機関が良好であった。

#### 6)室内測定精度に関する解析

各機関が測定した分析値の室内測定精度 (CV%) を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して比較を行った。58機関が3回以上測定を行い、変動係数 (CV%) を算出していた。そのうち、55機関のCV%が5%未満であった。平均値については、室内測定精度の水準間に有意な差はみられなかった。

#### 7)室内測定回数に関する解析

各機関が行った測定回数を1、2、3、4及び5回の5水準に区分して検定した。平均値では水準間に有意な差はみられなかった。室間精度については、数種の水準間に違いがみられるものの、特定の傾向は確認できなかった。

#### 8)分析方法別に関する解析

回答した機関はすべて、ガスクロマトグラフ質量分析法により測定していた。

#### 9) 試料量に関する解析

測定に使用した試料量 (ml) を100未満、100以上200未満、200以上500未満、500以上1000未満、1000以上の5水準で検定した。ほとんどの機関が200ml以上1000ml未満の間で使用していた。平均値及び室間精度の違いは、水準間にみられなかった。

#### 10) 試料の希釈操作 (希釈倍率) に関する解析

希釈倍率は、すべての機関が5倍以下で行われていた。平均値及び室間精度の違いは、水準間に認められなかった。

#### 11) 濃縮部の種類に関する解析

濃縮部の種類による比較をおこなったところ、95機関中11機関が吸着濃縮管を、82機関が低温濃縮管を使用していた。吸着濃縮管の区分の平均値が低温濃縮管に比べて若干高くなっていたが、平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

#### 12) 除湿部の種類に関する解析

除湿部の有無を検討したところ、95機関中82機関が除湿部のある機器を使用していた。

#### 13) パージガスの種類に関する解析

測定に使用したパージガスの種類を窒素、ヘリウム、その他の3区分で比較した。95機関中73機関がパージガスとしてヘリウムを使用し、残りの機関は窒素を使用していた。窒素及びヘリウムの群間で、平均値に有意な差は認められなかったが、室間精度はヘリウムを使用した機関が良好であった。

#### 14) GC / MS 装置の型式に関する解析

測定に用いたGC / MS装置の種類に関して検討したところ、95機関中93機関 (97.9%) の機関が四重極型を使用していた。

#### 15) GC / MS イオン検出法に関する解析

GC / MSイオン検出法について解析したところ、95機関中、77機関 (81.1%) の機関が選択イオンモニタリング法 (SIM) で、17機関 (17.9%) がマスクロマトグラム法 (MC) で測定を行っていた。

#### 16) 分析方法別の定量方法に関する解析

GC / MSの分析方法を比較したところ、95機関中13機関が絶対検量線法を、80機関が内標準法を、2機関が標準添加法を採用していた。平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

#### 17) 標準原ガスの調製に関する解析

標準原ガスの調製方法としては94機関中93機関が標準原ガスを購入していた。

#### 18) 測定質量数に関する解析

測定質量数を比較したところ、95機関中92機関が測定質量数として「78」を用いていた。

#### 19) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験と試料の指示値の比（空試験/試料）を0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準の区分で比較した。94機関中93機関が空試験/試料の比は0.3未満であり、平均値及び室間精度の違いは水準間でみられなかった。

#### 20) 試料と標準液（ガス）の最高濃度の指示比に関する解析

試料と標準液（ガス）の最高濃度の指示比（試料/標準液の最高濃度）に関して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6水準の区分において検討した。平均値については、指示比の水準間に偏りはみられなかった。室間精度はいくつかの水準間に違いがみられたが、特定の傾向は確認できなかった。

#### 21) 試料採取容器（キャニスター）の減圧状況に関する解析

95機関、すべての機関がキャニスターの減圧状況が2kPa未満の容器を使用していた。

#### （c）過去の結果との比較

昨年度（17年度）と本年度（18年度）のベンゼンに関する調査結果の比較を表2-2-2-1-2に示す。

本年度は昨年度よりも若干高い濃度に設定していたためか、昨年度よりも棄却数も少なく、CV%もやや良好な値となっていた。昨年度は4成分の測定対象物質以外に5成分の有害大気「優先取組物質」を混合した人工ガスであったが、今年度はより実試料に近い模擬大気試料での調査を考え、これらの成分以外に環境大気中で検出される20成分を5~0.05ppbの濃度で添加していた。しかし、20成分を共存させた影響はほとんどなかったと考えられる。

表2-2-2-1-2 17年度及び18年度のベンゼン測定結果の比較

年度	回答数	棄却数	棄却後平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	設定値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	棄却後CV (%)
17	96	3	0.809	0.783	17.2
18	96	1	1.13	1.11	15.3

#### （d）総括評価・今後の課題

今回の調査では、外れ値を除いた平均値は調製濃度に対して101.8%、室間相対標準偏差（CV%）は15.3%となり、ヒストグラムで平均値に近い分析値を出した機関数の頻度も高く、ヒストグラムの形状も左右対称であった（図2-1-2）。総合的に本年度は良好な結果であったと評価できる。

ベンゼンの設定濃度（調製濃度）は $1.11\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、基準値 $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ の1/3程度の濃度となり、調製濃度は環境大気濃度 $1.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ （平成17年度全国平均濃度）の約65%であることより、実際の試料を分析している経験から検量線の濃度範囲は大きくかたよることは少な



いと推測された。しかし、検量範囲を超える機関はなかったが、検量作成用標準ガスの最大指示値が試料指示値の20倍を超える機関が6機関あった。検量線上の正確さを評価した上で、分析する試料濃度に適切な検量線範囲を設定していただきたい。

また、外れ値の原因として、計算ミスがあったと推測されるが、このような単純ミスをなくすための体制を個々の分析機関で再度確認することが望まれる。

参加機関の母集団数が小さいためか、要因別の解析については、平均値や空間精度への誤差要因として、調査対象4成分すべてに共通した要因を統計的に明確にすることができなかった。また、各物質でも昨年度の調査とは異なる結果となることもあり、このような点に関しては更なる調査・検討が必要であると思われる。

( 2 ) ジクロロメタン

( a ) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では96の参加機関があり、ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン4物質すべての物質あるいは一部の物質を回答している。

ジクロロメタンでは、昨年同様94機関の回答があり、3機関の回答がGrubbsの方法による統計的外れ値と判断され、上限値(2.21 µg/m<sup>3</sup>)を超えた値として棄却された。

2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された結果を出した計3機関(A、F、G)の棄却の原因・理由について、アンケート調査での当該機関の回答及び添付されたクロマトグラム、検量線等の資料から推測した結果を表2-2-2-2-1に示す。

表2-2-2-2-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	外れ値等	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)	直前に標準ガスポンペを交換したが、計算に用いる係数を更新していなかった。分析結果のチェックの際に検量線、クロマトグラムは行ったが、本係数までおよばなかった。	アンケートのとおりと考えられる。
F	Grubbs(大きい値)	特定の物質でのみ結果にばらつきがみられることから、濃縮部等のトラブルが考えられる。トルエン-d8の強度がやや小さい傾向にあり、チューニング又は濃縮量を増す必要があったと考えられる。	ジクロロメタンのみが外れ値となっている。設定値の3.7倍の値となっており、明らかにピーク面積も大きいため、計算間違いの可能性は低い。ブランクでは全くジクロロメタンのピークが検出されないことから、希釈操作等での汚染の可能性が考えられる。
G	Grubbs(大きい値)	回答なし	4物質すべてがGrubbsの方法により上限値を超えた値となっており、設定値の1.8倍から2.5倍の範囲にある。提出していただいたGC/MSの定量値及び計算式他から検算すると設定値よりやや高い値が算出されるがGrubbs検定の上限は超えないことから、計算ミスの可能性が高い。

アンケートの回答としては、機関Aでは「直前に標準ガスポンペを交換したが、計算に用いる係数を更新していなかったことによる計算ミス」が挙げられていた。機関Fでは「濃縮

部等のトラブル」との回答であるが、クロマトグラムから他機関と比べても相対的にジクロロメタンのピーク面積値がかなり大きく、希釈操作等による汚染の可能性も考えられる。機関Gの外れ値の原因は、ベンゼンの項目で記載したように計算ミスの可能性が高い。

#### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

##### 1) 分析機関区分に関する解析

都道府県の区分で1機関、民間の区分で2機関の回答が棄却データであった。棄却データを除いた各区分での平均値は設定値に対して都道府県の区分では95.5%、市の区分では111.9%、公的全体で100.0%、民間全体で100.0%、全体で100.0%と、95.5~111.9%の幅の中にあり、全体的に良い結果であった。室間精度(CV(%))は、公的全体で16.7%、民間全体で21.1%であり、民間でのばらつきが若干大きい傾向がみられた。

##### 2) 分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

ISO9001~9003、ISO14001、ISO17025、MLAP、環境省受注資格有無の区分での平均値は設定値に対して97.0~104.5%にあり、室間精度は15.6~21.4%の幅にあった。

##### 3) 昨年度の試料数に関する解析

昨年度取り扱った試料数を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。平均値については、試料数500以上の機関では設定値よりも低い値を示した。室間精度の違いは、水準間にみられなかった。

##### 4) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して比較した。平均値及び室間精度に関し、水準間に有意な差はみられなかった。

##### 5) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日、2~5日、6~10日、11日以上の4水準に区分して検定した。平均値については群間に有意な差はみられなかった。一方、室間精度は水準間で有意な差がみられたが、特定の傾向は認められなかった。

##### 6) 室内測定精度に関する解析

各機関が測定した分析値の室内測定精度(CV%)を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して比較を行った。平均値については水準間に有意な差はみられなかった。室間精度については、2%未満の室内測定精度の群に対して2%以上5%未満及び5%以上10%未満の室内測定精度の群が悪く、有意な差が認められた。

##### 7) 室内測定回数に関する解析

各機関が行った測定回数を1、2、3、4及び5回の5水準に区分して検定した。平均値及び室間精度ともに水準間で有意な差は認められなかった。

##### 8) 分析方法別に関する解析

91機関すべてがガスクロマトグラフ質量分析法により測定を行っていた。

#### 9) 試料量に関する解析

測定に使用した試料量 (ml) を100未満、100以上200未満、200以上500未満、500以上1000未満、1000以上の5水準の区分で検定した。ほとんどの機関が200ml以上1000ml未満の試料を使用しており、平均値及び室間精度は水準間に有意な差はみられなかった。

#### 10) 試料の希釈操作 (希釈倍率) に関する解析

試料の希釈操作 (希釈倍率) について1 (希釈なし)、1を超え2以下、2を超え5以下、5を超え10以下、10を超える、の5水準の区分で比較した。すべての機関が希釈倍率は5倍以下で行っていた。平均値及び室間精度は群間に有意な差はみられなかった。

#### 11) 濃縮部の種類に関する解析

濃縮部の種類による比較をおこなったところ、吸着濃縮管と低温濃縮管との群間で平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

#### 12) 除湿部の種類に関する解析

除湿部の有無を検討したところ、90機関中78機関が除湿部のある機器を使用していた。平均値に違いはみられなかったが、室間精度は「なし」の機関が良好であった。

#### 13) パージガスの種類に関する解析

測定に使用したパージガスの種類を窒素、ヘリウム、その他の3区分で比較した。91機関中70機関がパージガスとしてヘリウムを使用し、残りの機関は窒素を使用していた。平均値については窒素とヘリウムの群間に有意な差はみられなかったが、室間精度はヘリウムを使用した機関が良好であった。

#### 14) GC / MS 装置の型式に関する解析

測定に用いたGC / MS装置の種類に関して検討したところ、91機関中89機関 (97.8%) の機関が四重極型を使用していた。

#### 15) GC / MS イオン検出法に関する解析

GC / MSイオン検出法について解析したところ、91機関中73機関が選択イオンモニタリング法 (SIM) で測定を行っており、室間精度はマスクロマトグラム法 (MC) が良い結果であった。

#### 16) 分析方法別の定量方法に関する解析

GC / MSの分析方法を比較したところ、絶対検量線法、標準添加法、内標準法の3区分において平均値に有意な差は認められなかったが、室間精度は絶対検量線法の区分が良好であった。この傾向は昨年とは異なるものであった。

#### 17) 標準ガスの調製に関する解析

標準原ガスの調製方法としては90機関中89機関が購入していた。

#### 18)測定質量数に関する解析

測定質量数を比較したところ、91機関中77機関が「84」を使用していた。測定質量数として「49」を用いた群では、室間精度が良好であり、「84」及び「85」を用いた各群と有意差が認められた。ただし、この傾向は昨年度とは異なるものであった。

#### 19)空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験と試料の指示値の比（空試験/試料）を0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準の区分で比較した。90機関中83機関が空試験/試料の比は0.1未満であった。空試験/試料の比が大きいほど平均値が低くなる傾向がみられたが、各水準間に有意差はなかった。

#### 20)試料と標準液（ガス）の最高濃度の指示比に関する解析

試料と標準液（ガス）の最高濃度の指示比（試料/標準液の最高濃度）に関して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6水準の区分において検討した。ほとんどの機関が1.0未満であったが、1機関のみ試料濃度が標準ガスの最高濃度を超えていた。平均値及び室間精度の違いは水準間にみられなかった。

#### 21)試料採取容器（キャニスター）の減圧状況に関する解析

91機関中すべての機関がキャニスターの減圧状況が2kPa未満の容器を使用していた。

#### (c) 過去の結果との比較

昨年度（17年度）と本年度（18年度）のジクロロメタンに関する調査結果の比較を表2-2-2-2-2に示す。

本年度は昨年度よりも若干高い濃度に設定していたためか、CV%はやや良好な値となっていた。昨年度は4成分の測定対象物質以外に5成分の有害大気「優先取組物質」を混合した人工ガスであったが、今年度はより実試料に近い模擬大気試料での調査を考え、これらの成分以外に環境大気中で検出される20成分を5~0.05ppbの濃度で添加してあった。しかし、20成分を共存させた影響はほとんどなかったと考えられる。

表2-2-2-2-2 17年度及び18年度のジクロロメタン測定結果の比較

年度	回答数	棄却数	棄却後平均値 (mg/m <sup>3</sup> )	設定値 (mg/m <sup>3</sup> )	棄却後CV (%)
17	94	1	1.04	1.05	23.4
18	94	3	1.34	1.34	19.1

#### (d) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、外れ値を除いた平均値は調製濃度に対して100%、室間相対標準偏差（CV%）は19.1%となり、ヒストグラムで平均値に近い分析値を出した機関数の頻度も高く、ヒストグラムの形状も左右対称であった（図2-1-2）。総合的に本年度は良好な結果であったと評価できる。

ジクロロメタンの設定濃度（調製濃度）は $1.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、環境大気濃度 $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （平成17年度全国平均濃度）の65%程度であることより、実際の試料を分析している経験から検量線の濃度範囲は大きくかたよることは少ないと推測されたが、検量線の濃度範囲が適切ではない機関もあった。検量線の範囲や検量線上の正確さの評価を行い、試料濃度に適合した検量線の濃度範囲で検量線を作成するようにしていただきたい。

また、外れ値の原因として算出過程における確認不足が見受けられた。各分析機関において、標準作業手順書の作成とその手順書に従って分析を進める体制を作っていただきたい。

### (3) 塩化ビニルモノマー

#### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

##### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では昨年の97の参加機関から1機関減少した96機関の回答があり、ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン4物質すべての物質あるいは一部の物質について回答している。

塩化ビニルモノマーでは、昨年の94機関から2機関減少した92機関の回答があり、4機関の回答が棄却された。棄却されたのは、Grubbsの方法により上限値(0.292  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )を超え統計的外れ値と判断された3機関の回答と、「ND」等の検出不足による分析結果の1機関の回答であった。

今回の調査では、すべての機関がガスクロマトグラフィー/質量分析(GC/MS)計を用いた分析方法により結果を出していたため、分析方法による棄却回答の差異はみられなかった。

##### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された結果を出した機関についてその要因を解析したが、提出された資料やクロマトグラムからは明確な影響した要因を抽出することは難しかった。

検出不足との回答した機関は、マススペクトル法で解析を行い、当該機関の検出下限値未満であったことから「ND」と評価して、回答を出している。しかし、本調査の分析試料中の塩化ビニルモノマーの設定濃度(調製濃度)は0.190  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、環境大気濃度0.0069  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平成17年度全国平均濃度)の3倍程度であることより、実際の測定対象実試料の濃度に近い濃度と考えられる。参加機関は、設定濃度が機関で定めている目標定量下限値未満であっても、本精度管理調査の趣旨を踏まえ、分析精度の確保を確認した上で、定量下限値をさらに下げた分析を行っていただき、数値結果を出していただきたい。

Grubbsの方法により棄却された3機関のうち2機関は塩化ビニルモノマーのみが棄却されており、残りの1機関は4物質すべてが棄却された分析結果を回答していた。共通する要因として、検量線の最大設定濃度に対する分析対象試料の濃度が低く(0.194~0.040)、濃度範囲もしくは設定濃度が今回の試料の濃度に適切でなく、濃度算出に誤差を生じた可能性が示唆された。あわせて、検量線を作成するための測定値の正確さ、標準物質の濃度、内標準物質の濃度などの要因が関わり、最終的に試料濃度の算出に影響を及ぼした結果と推測される。

塩化ビニルモノマーについては、揮発性有機化学物質に共通の性質ではあるが、特に沸点が低く、標準原液の保存中の揮散、標準溶液作製時の標準物質の揮発等が考えられ、検量線作成のための標準溶液の濃度の正確さが重要な要素となる。

表 2 - 2 - 2 - 3 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	外れ値等	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
C	ND	回答欄の表記における「検出 下限値未満での検出下限値」 を「定量下限値未満検出下限 値以上」と読み違えた。	塩化ビニルモノマーとブタジエンの2物 質が定量下限値未満として「ND」の回答 である。検出方法は、マススペクトル法 を用いている。試料濃度に対して検量線 の最高濃度の設定が不適切なため、濃度 算出に誤差が生じた可能性が要因の一つ となっていると考えられる。なお、当該 機関からのコメントとして、「検出下限 値未満での検出下限値」を「定量下限 値未満検出下限値以上」と読み違えたとの コメントがあった。
D	Grubbs (大 きい値)	分析履歴によりサンプリング ポートが前の試料(高濃度塩 化ビモノマー)に汚染されて いた。かなりの高濃であった ため通常のライン洗浄では除 去ができなかったためと考え られる。	塩化ビニルモノマーのみが外れ値となっ ている。最大指示値に対する試料の指示 値の比が低いため(0.0039)、試料の正 確な濃度算出ができなかった可能性が要 因の一つとなっていると考えられる。分 析に要した日数が極端に長いことが影響 しているかもしれない。検量線作成の濃 度の確認はできないが、希釈間違いや、 濃度計算に誤りはないかなど分析結果の 確認は重要なことである。
E	Grubbs (大 きい値)	返送されてきた容器は圧力計 で確認する際、ネジ山とスリ ープに不良が認められたが、 やむなく分析を行った(発送 前の洗浄工程での異常はなか った)。この不良により汚染 が生じたと考えられる。	「返送されてきた容器は圧力計で確認す る際、ネジ山とスリーブに不良が認めら れたが、やむなく分析を行った(発送前 の洗浄工程での異常はなかった)。この 不良により汚染が生じたと考えられ る。」とのコメントが分析機関から寄せ られている。
G	Grubbs (大 きい値)	回答なし	4物質すべてがGrubbsの方法により上限 値を超えた値となっており、設定値の1.8 倍から2.5倍の範囲にある。提出してい ただいたGC/MSの定量値及び計算式他から検 算すると設定値よりやや高い値が算出さ れるがGrubbs検定の上限は超えないこと から、計算ミスの可能性が高い。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析機関区分に関する解析



民間の区分で、Grubbsの方法により上限値を超え統計的外れ値と判断された3機関、「ND」等の検出不足による分析結果の1機関、合計4機関の回答が棄却データであった。棄却データを除いた各区分での平均値は設定値に対して都道府県の区分では100.5%、市の区分では107.4%、公的全体で102.1%、民間全体で108.4%、全体で100.0%と、97.9~108.4%の幅の中にあり、室間精度(CV(%))も13.9~17.4%と区分間で大きな差はみられず全体的に良い結果であった。

#### 2)分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

ISO9001~9003、ISO14001、ISO17025、MAPL、環境省受注資格有無の区分での平均値は設定値に対して98.4~101.6%にあり、CV%は13.6~18.2%の幅にあった。

#### 3)昨年度の試料数に関する解析

平均値では、50未満の試料数の群の平均値に対して500以上の試料数の群の平均値が低く、100以上500未満の試料数の群の平均値に対して500以上の試料数の群の平均値が低く、それぞれの水準間に違いが認められた。

精度に関しては、50以上100未満の試料数の群に対して500以上の試料数の群の散らばりが小さく、50以上100未満の試料数の群に対して100以上500未満の試料数の群及び500以上の試料数の群の散らばりが小さく、それぞれの水準間に違いが認められた。

#### 4)経験年数に関する解析

平均値及び室間精度について、水準間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

平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

#### 6)室内測定精度に関する解析

平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

#### 7)室内測定回数に関する解析

平均値については、室内測定回数4回の群に比べ室内測定回数5回の群が高く、水準間に違いが認められた。室間精度については、室内測定回数5回の群に比べ室内測定回数1回の群及び室内測定回数2回の群の室間精度が悪く、室内測定回数3回の群に比べ室内測定回数2回の群の室間精度が悪く、それぞれの水準間に違いが認められた。

#### 8)分析方法別に関する解析

回答した機関はすべて、ガスクロマトグラフ質量分析法により分析していた。

#### 9)試料量に関する解析

ほとんどの機関が200ml以上1000ml以下の間で使用していた。平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

#### 10)試料の希釈操作(希釈倍率)に関する解析

希釈倍率は5倍以下で行われていた。平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

11)濃縮部の種類に関する解析

平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

12)除湿部の種類に関する解析

平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

13)パージガスの種類に関する解析

平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

14)GC / MS装置の型式に関する解析

88機関中87機関(98.9%)の機関が四重極型を使用していた。

15)GC / MSイオン検出法に関する解析

88機関中72機関がSIM法で測定を行い、15機関がマススペクトル法で検出していた。平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

16)分析方法別の定量方法に関する解析

標準添加法の分析値は、絶対検量線法と内標準法に比べ低い値であったが、1機関の回答であり群間の比較はできなかった。絶対検量線法と内標準法における平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

17)標準ガスの調製に関する解析

87機関が購入していた。

18)測定質量数に関する解析

88機関中83機関が測定質量数として「62」を用いていた。

平均値については、水準間に違いは認められなかったが、室間精度については質量数として「62」を用いた群と質量数として「63」を用いた群の間で違いが認められた。しかし、質量数として「63」を用いた群は4回答であり、平均値も質量数として「62」を用いた群に比べ高いことから、少数の高い分析値を出した機関に影響されている可能性がある。

18)空試験と試料の指示値の比に関する解析

85機関中84機関が空試験/試料の比を0.1未満で行っていた。

19)試料と標準液の最高濃度の指示比に関する解析

平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

20)試料採取容器(キャニスター)の減圧状況に関する解析

92機関すべてが、キャニスターの減圧状況が2kPa未満の容器を使用していた。

### (c) 過去の結果との比較

過去には平成17年度に、塩化ビニルモノマーを含む同一の4物質を対象として調査が行われた。

平成17年度調査では、平均値 $0.151 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、設定濃度に対して105.6%、室間精度(CV%)は15.5%であり、今年度と同程度の良好な結果であった。

本年度、環境大気で検出されている20成分を共存した試料の分析を行ったが、分析結果にほとんど影響しなかったと考えられる。

### (d) 総括評価・今後の課題

調製濃度に対して、外れ値を除くと平均値は100.0%、室間相対標準偏差は16.1%、外れ値が4回答(4.3%)であった。平均値より低い値を出した機関数が多く、ヒストグラムも対称形を取っていないが、平均値に近い分析結果の回答の頻度が高く(図2-1-3)、おおむね良好な結果であったと評価できる。

本調査は、昨年に引き続き行われた追跡調査である。本年度は、人工空気ベースのガスに、「優先取組物質」として「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に測定方法が規定されている9物質として、分析対象項目の4物質に加え、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン及びアクリロニトリルの5物質を各々0.1ppb添加した。他に、環境大気中で検出報告のある20物質を5~0.05ppbの濃度で添加し、実際の環境大気試料により近い試料とした。

分析試料中の塩化ビニルモノマーの設定濃度(調製濃度)は $0.190 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、指針値 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の1/50程度の濃度となり、指針値を前提として分析すると低濃度の分析となるためか、検量線の濃度範囲にかたよりがでる機関もあった。しかし、調製濃度は環境大気濃度 $0.0069 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (平成17年度全国平均濃度)の3倍程度であることより、測定対象実試料の濃度に近いものと考えられる。したがって、本精度管理調査においても、また実試料の分析の際にも、検量線が測定濃度に対して不適切と判定された場合は、検量線の濃度範囲や設定濃度を変更して、よりよい結果を求める努力を行っていただきたい。

今回、外れ値とならなかった回答の中にも、最大指示値に対する試料指示値の比が大きい場合や小さい場合がみられた。装置の維持管理、標準物質の濃度の正確さを含め、正確な検量線を作成することが重要である。その上で、測定可能範囲の把握と、測定最大値と測定最小値の正確さを評価した上で、得られた結果の数値に対する信頼性を判定していくことが重要である。

#### (4) 1,3-ブタジエン

##### (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

大気試料では昨年の97の参加機関から1機関減少した96機関の回答があり、ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン4物質すべての物質あるいは一部の物質について回答している。

1,3-ブタジエンでは、昨年の94機関から1機関減少した93機関の回答があり、3機関の回答が棄却された。棄却されたのは、Grubbsの方法により上限値(0.350 µg/m<sup>3</sup>)を超え統計的外れ値と判断された2機関の回答と、「ND」等の検出不足による分析結果の1機関の回答であった。

今回の調査では、すべての機関がガスクロマトグラフィー/質量分析(GC/MS)計を用いた分析方法により結果を出していたため、分析方法による棄却回答の差異はみられなかった。

###### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された結果を出した機関についてその要因を解析したが、提出された資料やクロマトグラムからは明確な影響した要因を抽出することは難しかった。

検出不足との回答した機関は、マススペクトル法で解析を行い、当該機関の検出下限値未満であったことから「ND」と評価して、回答を出している。しかし、本調査の分析試料中の1,3-ブタジエンの設定濃度(調製濃度)は0.218 µg/m<sup>3</sup>であり、環境大気濃度0.22 µg/m<sup>3</sup>(平成17年度全国平均濃度)と同倍程度であることより、実際に測定をする実試料の濃度に近い濃度と考えられる。参加機関は、設定濃度が機関で定めている目標定量下限値未満であっても、本精度管理調査の趣旨を踏まえ、分析精度の確保を確認した上で、定量下限値をさらに下げた分析を行っていただき、数値結果を出していただきたい。

Grubbsの方法により棄却された2機関のうち1機関は1,3-ブタジエンのみが棄却されており、1機関は4物質すべてが棄却された分析結果を回答していた。共通する要因として、検量線の最大設定濃度に対する分析対象試料の濃度が低く(0.013~0.118)、濃度範囲もしくは設定濃度が今回の試料の濃度に適切でなく、濃度算出に誤差を生じた可能性が示唆された。あわせて、検量線を作成するための測定値の正確さ、標準物質の濃度、内標準物質の濃度などの要因が関わり、最終的に試料濃度の算出に影響を及ぼした結果と推測される。

表 2 - 2 - 2 - 4 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値等	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)	H17,18年と分析受注が無く、標準ガスを購入してなく古い標準ガスを使用したのが原因と考えられる。混合ガス中で1,3-ブタジエンの濃度が変化したと思える。	ブタジエンの回答のみが棄却されている。試料濃度に対して検量線の最高濃度の設定が不適切なため(0.001)、濃度算出に誤差が生じた可能性が要因の一つとなっていると考えられる。当該機関から、「平成17、18年度と分析受注がなく、標準ガスを購入してなく古い標準ガスを使用したのが原因と考えられる。混合ガス中で1,3-ブタジエンの濃度が変化したと思える」とのコメントがあり、「試料分析時には使用期限内の標準ガスを必ず使用する」との対応策を回答している。濃度の保証できる試薬・標準物質・標準原液を使用するとともに、過去に分析結果を算出する際に使用した数値と比較検討し、大きな差異がないことを確認するなど、分析精度確認と保障には十分配慮することが重要である。
C	ND	回答欄の表記における「検出下限値未満での検出下限値」を「定量下限値未満検出下限値以上」と読み違えた。	塩化ビニルモノマーとブタジエンの2物質が定量下限値未満として「ND」の回答である。検出方法は、マススペクトル法を用いている。試料濃度に対して検量線の最高濃度の設定が不適切なため、濃度算出に誤差が生じた可能性が要因の一つとなっていると考えられる。なお、当該機関からのコメントとして、「検出下限値未満での検出下限値」を「定量下限値未満検出下限値以上」と読み違えたとのコメントがあった。
G	Grubbs (大きい値)	回答なし	4物質すべてがGrubbsの方法により上限値を超えた値となっており、設定値の1.8倍から2.5倍の範囲にある。提出していただいたGC/MSの定量値及び計算式他から検算すると設定値よりやや高い値が算出されるがGrubbs検定の上限は超えないことから、計算ミスの可能性が高い。

## (b) 要因別の解析・評価結果の概要

### 1) 分析機関区分に関する解析

民間の区分で、Grubbsの方法により上限値を超え統計的外れ値と判断された2機関、「ND」等の検出不足による分析結果の1機関、合計3機関の回答が棄却データであった。棄却データを除いた各区分での平均値は設定値に対して都道府県の区分では95.0%、市の区分では104.1%、公的全体で97.2%、民間全体で98.2%、全体で97.7%と、95.0~104.1%の幅の中にあり、室間精度(CV(%))も16.0~20.2%と区分間で大きな差はみられず、比較的良好な結果であった。

### 2) 分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

ISO9001~9003、ISO14001、ISO17025、MAPL、環境省受注資格有無の区分での平均値は設定値に対して97.2~100.9%にあり、CV%は18.5~20.8%の幅にあった。

### 3) 昨年度の試料数に関する解析

平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

### 4) 経験年数に関する解析

平均値及び室間精度について、水準間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

平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

### 6) 室内測定精度に関する解析

平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

### 7) 室内測定回数に関する解析

平均値については、室内測定回数1回の群に比べ室内測定回数5回の群が高く、水準間に違いが認められた。室間精度については、室内測定回数2回の群が室内測定回数1回の群、室内測定回数3回の群及び室内測定回数5回の群のそれぞれの室間精度に比べて悪く、水準間の違いが認められた。

### 8) 分析方法別に関する解析

回答した機関はすべて、ガスクロマトグラフ質量分析法により分析していた。

### 9) 試料量に関する解析

ほとんどの機関が200ml以上1000ml以下の間で使用していた。平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

### 10) 試料の希釈操作(希釈倍率)に関する解析

希釈倍率は5倍以下で行われていた。平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

11)濃縮部の種類に関する解析

平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

12)除湿部の種類に関する解析

平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

13)パージガスの種類に関する解析

平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

14)GC / MS装置の型式に関する解析

90機関中89機関(98.9%)の機関が四重極型を使用していた。

15)GC / MSイオン検出法に関する解析

90関中74機関がSIM法で測定を行い、15機関がマススペクトル法で検出していた。平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

16)分析方法別の定量方法に関する解析

標準添加法の分析値は、絶対検量線法と内標準法に比べ高い値であったが、2機関の回答であり群間の比較はできなかった。絶対検量線法と内標準法における平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

17)標準ガスの調製に関する解析

88機関が購入していた。

18)測定質量数に関する解析

90機関中83機関が測定質量数として「54」を用いていた。平均値及び室間精度について、水準間に違いは認められなかった。

18)空試験と試料の指示値の比に関する解析

87機関中85機関が空試験/試料の比を0.1未満で行っていた。

19)試料と標準液の最高濃度の指示比に関する解析

平均値について、水準間に違いは認められなかった。室間精度については、(試料/標準液の最高濃度)の比が0.25以上0.50未満の群が0.25未満の群に比べ悪く、水準間に違いが認められた。

20)試料採取容器(キャニスター)の減圧状況に関する解析

90機関すべてが、キャニスターの減圧状況が2kPa未満の容器を使用していた。

(c)過去の結果との比較

平成17年度には、1,3-ブタジエンを含む同一の4物質を対象として調査が行われた。この

度調査では、平均値 $0.257 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、設定濃度に対して95.2%、室間精度(CV%)は12.4%であり、今年度より若干精度はよかったが、概略同程度の結果であったと考えられる。

本年度、環境大気で検出されている20成分を共存した試料の分析を行ったが、分析結果にほとんど影響しなかったと考えられる。

#### (d) 総括評価・今後の課題

調製濃度に対して、外れ値を除くと平均値は97.7%、室間相対標準偏差は18.9%、外れ値が3回答(3.3%)であった。平均値より低い値を出した機関数が多く、ヒストグラムも低い数値の回答をした頻度の分布が広い形となっているが、平均値に近い数値を回答した機関数の頻度が高く(図2-1-3)、おおむね良好な結果であったと評価できる。

本調査は、昨年に引き続き行われた追跡調査である。本年度は、人工空気ベースのガスに、「優先取組物質」として「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に測定方法が規定されている9物質として、分析対象項目の4物質に加え、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン及びアクリロニトリルの5物質を各々0.1ppb添加した。他に、環境大気中で検出報告のある20物質を5~0.05ppbの濃度で添加し、実際の環境大気試料により近い試料とした。

分析試料中の1,3-ブタジエンの設定濃度(調製濃度)は $0.218 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、環境大気濃度 $0.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (平成17年度全国平均濃度)と同程度であることより、測定対象実試料の濃度に近いものと考えられる。したがって、本精度管理調査においても、また実試料の分析の際にも、検量線が測定濃度に対して不適切と判定された場合は、検量線の濃度範囲や設定濃度を変更して、よりよい結果を求める努力をおこなっていただきたい。

今回、外れ値とならなかった回答の中にも、最大指示値に対する試料指示値の比が大きい場合や小さい場合がみられた。装置の維持管理、標準物質の濃度の正確さを含め、正確な検量線を作成することが重要である。その上で、測定可能範囲の把握と、測定最大値と測定最小値の正確さを評価した上で、得られた結果の数値に対する信頼性を判定していくことが重要である。



## 2.3 底質試料1 (芳香族化合物)

### (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71機関のうち、ND及びGrubbsの方法で棄却された機関はなかった。ヒストグラム(図2-1-3)をみるとデータのばらつきは大きく、平均値を1.0とした相対値が0.1付近及び2.0付近にも幾つかの機関の値が分布していることが分かる。このためGrubbsの検定による棄却限界値の幅は非常に大きく、下限値が0µg/kg、上限値は3700µg/kgとなり、Grubbsの検定により外れ値と判定された機関はなかった。これより、全71機関の報告値を用いて解析した平均値は1660µg/kg、室間精度はCV(%)で37.4%と大きな値となった。なお、従来からGrubbsの下限棄却限界値が0µg/kgとなる場合に補助的に使用している変動係数30%における外れ値となる平均値の0.1132倍(188)よりも小さい値を用いて検定すると、3機関の報告値が外れ値と判定された。この低値側での3機関の報告値を除外した平均値は1730(±537)µg/kg、CV(%)値は31.0%となった。

##### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

今回の調査では、ND等検出時の感度不足により外れ値となった回答はなかった。また、Grubbsの検定によって外れ値とされた回答もなかった。上述のとおり、Grubbsの下限棄却限界値が0µg/kgであったので、変動係数30%において外れ値となる、平均値の0.1132倍よりも低値を「小さい値」として回答を抽出したところ、3機関がこれに該当した。これらの3機関(A~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棄却原因を推定した結果、これら3機関に対して行った棄却原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の原因・理由

機関	外れ値等	アンケート調査での当該機関の棄却原因に関する回答	添付資料等から推定できる棄却原因
A	平均値の0.1132倍より小さい値	クリーンアップ時の損失	チャート等が添付されておらず、棄却原因を推定できなかった。
B	平均値の0.1132倍より小さい値	不明	最高濃度の検量線溶液の指示値に対する試料溶液の指示値の比が0.033と小さい。検量線の原点に近い範囲で定量したために、誤差が大きくなったのではないか。
C	平均値の0.1132倍より小さい値	不明	クロマトグラムを確認したところ、内標準物質(フェナントレン-d <sub>10</sub> )と夾雑物のピークをまとめて積分している可能性が高い。内標準物質のピーク面積を過大評価したために分析値が小さくなったと考えられる。

表2-2-3-1-1に示した添付資料から推定した棄却原因と、調査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棄却原因を比較した。機関Aについては、クロマトグラム等の添付資料がなかったため、棄却原因を推定できなかった。アンケート調査では、機関Aはクリーンアップ時の損失が棄却原因であるとしている。機関Bの棄却原因として、検量線の原点に近い範囲を使って定量したために、誤差が大きくなったものと推定した。アンケート調査では、機関Bは棄却原因を不明としている。機関Cについて、クロマトグラムを確認したところ、内標準物質のピークは2つの山を持つピークであった。前のピークの保持時間(11.63分)は内標準物質の保持時間とほぼ同じであるが、後のピークの保持時間(11.67分)は内標準物質と一致せず、夾雑物のピークと一緒に積分している可能性が高い。このため内標準物質のピーク面積を過大評価し、分析結果が小さくなったものと推定した。アンケート調査では、機関Cは棄却原因を不明としている。

#### (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) 昨年度の試料数に関する解析

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未満及び50以上100未満の区分の精度が500以上の区分の精度よりも有意に低かった。また、100以上500未満の区分は500以上の区分に次いで高い精度を示した。これは、底質試料中のベンゾ(a)ピレンの分析操作について、分析者の最近の経験が有効に反映することを示しているように見える。しかし、16年度及び17年度に行った模擬水質試料によるベンゾ(a)ピレンの調査結果では必ずしもこのような傾向は得られていない。

##### 2) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して検定したところ、統計的な有意差はみられなかった。

##### 3) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上の4水準に区分して比較した。2～5日及び11日以上の区分が他の区分に較べて精度が幾らか良いが有意ではなかった。

##### 4) 室内測定精度に関する解析

各機関の分析値のCV値を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して検定した。室内測定精度と平均値の間には相関はなかったが、精度は2%以上5%未満の区分が有意に良好であった。しかし、特定の傾向を示しているとは言えなかった。

##### 5) 室内測定回数に関する解析

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5回の5階級に区分して比

較した。すべての区分について平均値及び精度に有意差はみられなかった。しかし、測定回数が少ない区分（1及び2回）で精度が幾らか劣っているようにもみえた。

#### 6)分析方法に関する解析

解析の対象となった71機関すべてが溶媒抽出 - GC / MSによる測定を行っていた。

#### 7)試料量に関する解析

ベンゾ(a)ピレンの抽出を行う際に使用した底質試料の重量を0.5g未満、0.5~1.0g、1.0~2.5g、2.5~5.0g、5.0~10g、10g以上の6つの水準に区分して比較した。試料量の増加に伴い精度が有意に劣って行くことが分かる。また、有意ではないが、10g以上の区分では平均値が幾らか低めの値となった。底質試料からの抽出においては、最適な範囲での操作が重要であることを示唆していると考えられる。

#### 8)抽出溶媒の種類に関する解析

抽出溶媒は67機関がアセトンを使用していた。その他の抽出溶媒としては、水酸化ナトリウム/エタノールが3機関、アセトン/ヘキサンが1機関であった。

#### 9)クリーンアップの方法に関する解析

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、その他（アルカリ分解等）、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48機関、フロリジルが9機関、その他が3機関で、11機関ではクリーンアップを行っていなかった。底質試料のような夾雑物が多い試料では、クリーンアップ操作は測定値の精度に大きく影響すると考えられるが、各区分間で有意な差はみられず、クリーンアップ操作を行わなかった機関でも有意に劣るということはなかった。これは今回の試料に含まれるベンゾ(a)ピレンの濃度が非常に高濃度であったことが影響している可能性がある。

#### 10)濃縮方法に関する解析

濃縮方法について、ロータリーエバポレータによるもの、KDによるもの、窒素吹きつけによるもの、これら3種の内の2種を併用したもの、その他、実施しないの6区分に分けて解析した。参加機関の約76%にあたる54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。窒素吹きつけとロータリーエバポレータの併用はロータリーエバポレータのみと較べて精度が劣っていた。

#### 11)測定用試料液の調製方法に関する解析

測定用試料液1mLに濃縮された底質試料の重量を0.10g未満、0.10~0.25g、0.25~0.50g、0.50~1.0g、1.0~2.5g、2.5~5.0g、5.0g以上の7つの水準に区分してその影響を検討した。平均値、精度共に有意差がみられた。2.5~5.0gの区分の1機関の値を除くと試料量が大きくなるほど平均値は低下していくように見える。また、試料量が少なすぎる、あるいは多すぎると精度が悪くなる傾向を示していた。

#### 12)GC / MS装置の型式に関する解析

使用したGC / MSの型式は二重収束、四重極、イオントラップの3形式が使用されて

いたが、約90%は四重極型であった。二重収束型で精度が良好であったが、3機関の回答であり有意とは言えなかった。

#### 13) GC / MS イオン検出法に関する解析

イオン検出をSIMで行った機関とMCで行った機関に分けて比較した。平均値、精度とも有意差はなかった。

#### 14) 注入量に関する解析

GC / MS法で測定を行った機関について、注入量を1 $\mu$ L、2 $\mu$ L、2 $\mu$ Lを超えるの3階級に区分して解析した。56機関が1 $\mu$ L、14機関が2 $\mu$ Lの注入量で測定を行っており、2 $\mu$ L超の注入量の機関は1機関であった。平均値、精度ともに大きな差はなかった。

#### 15) 分析方法別の定量方法に関する解析

回答のあった70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。69機関が内標準法を用いており、1機関のみ絶対検量線法であった。

#### 16) 標準原液に関する解析

標準原液について、市販品を購入した機関と自家調製した機関に分けて検定した。平均値、精度共に統計的な有意差はなかった。

#### 17) 測定質量数に関する解析

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。回答のあった69機関中67機関は252で測定しており、それ以外の2機関は264または250であった。

#### 18) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4階級に区分して比較した。回答のあった67機関すべてが0.1未満の区分であった。

#### 19) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

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機関を除いて1.0までの4つの区分に属しており、平均値に有意差はなかったが、0.50以上0.75未満の区分で精度が最も良好であった。

#### 20) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

シリンジスパイク内標準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。回答のあった70機関の中で65機関がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。平均値、精度ともに有意差はみられなかった。

#### 21) サンプルスパイク内標準物質の使用に関する解析

サンプルスパイク内標準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。回答

のあった70機間の内で63機関がサンプルスパイク内標準物質を使用していた。平均値、精度ともに有意差はみられなかった。

## 22)その他

留意点等に関するコメントでは多くの機関がベンゾ(a)ピレンの光分解対策、コンタミネーション(汚染)対策について記述していた。光分解対策としては、試料溶液の保存に褐色ビンあるいはアルミホイル等での遮光を行っていた。汚染対策では、ガラス器具類を加熱処理や溶媒で洗浄した、有機溶媒は未開封のものを使用した等が挙げられる。

また、今回は底質試料であったことから、クリーンアップに関する記述があった。底質からの抽出液の着色が強く、クリーンアップ操作に注意したという機関がある一方で、クリーンアップ操作での目的物質の損失を防ぐためにクリーンアップ操作を行わなかったという機関もあった。

その他には、使用した底質試料の量により回収率が異なった、乾燥した試料のため抽出時に溶媒と馴染ませてから操作を行った等が報告されていた。

### (c)過去の結果との比較

ベンゾ(a)ピレンについては、16年度と17年度に模擬水質試料としてベンゾフェノン、4-ニトロトルエンとの3物質同時測定を行ってきた。その結果と今回の結果を表2-2-3-1-2に示す。16年度には目標検出下限の33倍とかなり高濃度の試料で測定を行い、17年度は目標検出限界の3.2倍と低濃度での測定を行った。室間精度は16年度には14.6%、17年度は23.0%とベンゾ(a)ピレン濃度の高低によって変動したが、設定値からの回収率はいずれも95~96%と一定となった。今年度の結果は、室間精度が37.4%と非常に大きくなった。今年度の試料に含まれているベンゾ(a)ピレンの濃度は目標検出下限の300倍以上と非常に高濃度であるが、このように大きなばらつきを示した原因としては、今回の試料が実際の底質を用いたものであり、溶媒による抽出、濃縮、クリーンアップと操作が模擬水質試料に較べて複雑であるためと考えられる。このような模擬水質試料と実際の底質試料の間にみられる傾向は、平成11年度から16年度にかけて行ったフタル酸エステル類での調査結果と類似している(表2-2-3-1-3)。

表2-2-3-1-2 ベンゾ(a)ピレンを対象物質とした調査結果

年度	調査対象物質	試料形態	機関数	平均値	CV(%)	設定値	目標検出下限
16	ベンゾ(a)ピレン	模擬水質	83	0.317 µg/L	14.6	0.33 µg/L	0.01 µg/L
17	ベンゾ(a)ピレン	模擬水質	80	0.0305 µg/L	23.0	0.032 µg/L	0.01 µg/L
18	ベンゾ(a)ピレン	底質	71	1660 µg/kg	37.4	実試料のためなし	5 µg/kg

表 2 - 2 - 3 - 1 - 3 模擬水質試料と実底質試料での調査結果の比較

年度	調査対象物質	試料形態	機関数	平均値	CV(%)	設定値	目標検出下限
1 1	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	模擬水質	1 0 7	4.38 µg/L	34.7	5 µg/L	0.5 µg/L
1 3	フタル酸ジ-n-ブチル	模擬水質	1 0 3	5.51 µg/L	21.5	6 µg/L	0.5 µg/L
1 4	フタル酸ジ-n-ブチル	模擬水質	6 6	5.10 µg/L	13.2	5.5 µg/L	0.5 µg/L
1 5	フタル酸ジエチルヘキシル	底質	8 5	10.4 µg/g	40.2	実試料のためなし	0.025 µg/g
1 6	フタル酸ジエチルヘキシル	底質	8 3	6.43 µg/g	32.6	実試料のためなし	0.025 µg/g

(d) 総括評価・今後の課題

ベンゾ(a)ピレンについては、16年度と17年度にベンゾフェノン、4-ニトロトルエンとの3物質同時測定として模擬水質試料の測定を行っているが、実際の底質試料を使用している測定は今年度が初めてであった。模擬水質試料による芳香族化合物の測定では、必要とする操作は水溶液試料からの抽出・濃縮操作とクリーンアップのみで誘導体化反応のような複雑な手順は含まれておらず、クリーンアップ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こと、ヘッドスペース法又はパージ・トラップ法で行うような揮発性の高い物質ではないため、取り扱いが簡単であること等から、室間精度は非常に良好な結果を示していた。しかし、今年度の実底質試料では模擬水質試料と異なり、底質からの抽出操作が含まれること、共抽出物として不純物を含むためクリーンアップ操作を必要とすること等、操作が複雑になっており、結果的にはかなり大きなばらつきを示すこととなった。

参加機関の母集団数が小さいため、個別の誤差要因について統計的に明確になるものはほとんどなく、有意差を示した要因は、昨年度の試料数、室内測定精度、試料量、濃縮方法、測定用試料液の調製方法、試料と標準液の最高濃度の指示値の比の6項目であった。これら6項目の中で、試料量、測定用試料液の調製方法及び試料と標準液の最高濃度の指示値の比の3項目はいずれも測定に使用した底質試料の秤量値に関係する項目である。抽出に使用する底質の量が少なすぎると、あるいは多すぎると室間精度が低下すること、多すぎると平均値が低下傾向を示すことが明らかとなった。底質に含まれる目的物質の濃度レベルにもよるが、抽出操作の際には適度な量の試料を使用して、抽出効率を高めることが重要であると言える。一方、昨年度の試料数が多いと室間精度が良好になる傾向は、底質からの抽出操作やクリーンアップ、さらにGC/MSの測定条件などにおいて、ノウハウの蓄積が有効に働いていると考えられる。しかし、同様に測定者の経験を示す項目である経験年数では有意な差が現れなかった。これは今年度のベンゾ(a)ピレンのような複雑な操作を必要とする化合物の測定においては、様々な物質一般の測定経験ではなく対象化合物の最新の操作法、最新の装置による測定経験に基づくノウハウの蓄積が重要であるためとも言えるかも知れない。室内測定精度との関係については、これまでに行ってきた有機化合物の調査結果から、室内精度が高いほど室間精度も高くなる傾向がみられるのが一般的で

あるが、この傾向とは幾らか異なっていた。これは母集団数が少ないために、棄却限界値に近い幾つかのデータに強く影響されている可能性がある。濃縮方法についてはロータリーエバポレータと窒素吹きつけのいずれかでは室間精度が良好であるにもかかわらず、両者を併用すると精度が悪くなる理由は明らかではない。また、夾雑物を大量に含有する実際の底質試料を使用しているにもかかわらず、クリーンアップの有無で平均値、室間精度共に大きな差を示さなかったのは従来の調査結果とは幾らか異なる傾向であった。これは、今回の調査で使用した測定方法（外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル）によるベンゾ(a)ピレンの目標検出下限が $5\mu\text{g}/\text{kg}$ であるのに対して、今回の試料に含まれるベンゾ(a)ピレンの測定値（平均値）が $1660\mu\text{g}/\text{kg}$ と非常に高濃度であったために、夾雑物の影響を受けにくい範囲で測定が行えたことによる可能性がある。次年度以降、低濃度レベルの底質試料を使用して確認する必要があると考えられる。

## 2.4 底質試料2 (ダイオキシン類)

### (1) ダイオキシン類

#### (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、底質(海域)試料を調製し、参加機関には共通試料4として配布した。

分析方法としては、「ダイオキシン類による大気の汚染、水質の汚濁(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」に定める方法により分析する。その詳細は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(平成12年環境庁水質保全局水質管理課)による。具体的には、試料にクリーンアップスパイクを添加した後、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る。ただし、抽出操作については、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する「トルエンによるソックスレー抽出(16時間以上)」、「湿泥-ヘキサン抽出」又は「湿泥-ソックスレー抽出」の3方法によるが、高速溶媒抽出(ASE)等の「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する方法以外の抽出方法も可能としている。

分析結果の回答数は、「公定法による抽出」が147、「公定法以外の抽出」が7、全体で154であった。両方法(両方の抽出操作)により回答した機関は2であったため、回答した機関数としては152であった。すべての回答とも、PCDDs及びPCDFs、DL-PCB(コプラナーPCB)を分析していた。

「公定法による抽出」の結果を以下に示す。

試料中の分析対象のダイオキシン類の異性体はPCDDs及びPCDFsが1~1000pg/gレベル、DL-PCBが10~10000pg/gレベル程度であり、DL-PCBの異性体は高濃度であった。「ND」等の検出不足による分析結果は、4項目(PCDDs、PCDFsが各1項目、DL-PCBが各2項目)で11回答となっていた(2,3,7,8-TeCDD:5回答、1,2,3,7,8,9-HxCDF:1回答、3,4,4',5-TeCB:1回答、3,3',4,4',5,5'-HxCB:4回答)。これらの項目のうち「ND」等の回答の項目は、いずれも他の異性体に比べて濃度は低かった。

Grubbsの方法による外れ値の回答数は、TEQ(PCDDs及びPCDFs)が3、TEQ(DL-PCB)が5であり、全体のTEQはTEQ(PCDDs及びPCDFs)と同様であった。

外れ値等を除くと、室間精度(CV)はTEQ(PCDDs及びPCDFs)が9.4%、TEQ(DL-PCB)が9.7%、全体のTEQが8.6%であり、PCDDs及びPCDFsとDL-PCBのばらつきは概略同様であった。平均値はTEQ(PCDDs及びPCDFs)が123pg/g、TEQ(DL-PCB)が40.9pg/g、全体のTEQが164pg/gであった。

Grubbsの方法による外れ値の回答数は、表2-2-4-1-1に示した。全体の回答数147のうち31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。

ダイオキシン類はPCDDs、PCDFs及びDL-PCBに分けられるが、棄却された異性体の分析結



果のうち、PCDDsに関するものが7回答、PCDFsが15回答、DL-PCBが21回答であり、複数の項目で棄却された結果もあった。

PCDDs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があり、ひとつの異性体が外れ値となっている例は29%であった。PCDFsでは、1,2,3,7,8,9-HxCDFが8回答と多かった。それ以外の異性体でも、PCDDsと同様、複数の異性体に認められる回答もあるが、ひとつの異性体が外れ値となっている例は53% (8/15) と約半分であった。

DL-PCBの棄却された分析結果は、Non-ortho異性体に関するものが15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回答もあり、DL-PCBとしては21回答であった。DL-PCBにおいて、ひとつの異性体が外れ値となっている例は57% (12/21) であり、半分を若干超えていた。

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（クリーンアップ・GC/MS分析・同定・計算）としている回答が79% (22/28) と多く、21%が記載間違いや計算間違いとなっている。これらの原因のうち67%は、明確なものとしている。また、74%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26%と少ない。

（注）異性体等の外れ値を含む分析結果の回答数（機関数）は31であるが、アンケート数は33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、分析結果の回答数よりもアンケート数は多くなっている。

なお、アンケート数33に対して、その回答は27であった。

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

( 1 ) TEQ

PCDDs &PCDFs	DL-PCB	PCDDs&PCDFs + DL-PCB
3	5	3

( 2 ) 異性体（異性体数別）

異性体数	PCDDs&PCDFs			DL-PCB			PCDDs&PCDFs + DL-PCB
	PCDDs	PCDFs	PCDDs &PCDFs	ノゾルト	モノゾルト	ノゾルト &モノゾルト	
1	2	8	8	7	6	12	13
2	2	3	3	5	0	4	8
3	0	2	0	1	0	0	0
4	1	0	0	2	2	0	0
5	0	0	2	-	0	0	2
6	1	1	1	-	1	1	0
7	1	0	0	-	1	1	0
8	-	0	0	-	1	1	3
9	-	0	0	-	-	0	0
10以上	-	1	2	-	-	2	3
計	7	15	16	15	11	21	29

( 3 ) TEQ及び異性体

TEQ及び異性体
31

表 2 - 2 - 4 - 1 - 2 Grubbsの方法による外れ値の原因別のアンケート回答数

原因	回答数
単純な間違い（記載、計算間違い等）	6
分析法上の問題	22
不明	0
回答なし	6
計	33

（注）1つの重複回答があるため、全体の回答数と計は一致しない。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 3 Grubbsの方法による外れ値の原因の明確さのアンケート回答数

区分	回答数
明確な原因	18
推測の原因	8
不明	1
回答なし	6
計	33

表 2 - 2 - 4 - 1 - 4 Grubbsの方法による外れ値の原因の把握別のアンケート回答数

区分	回答数
原因を把握していた	7
アンケートで知る	20
アンケートが来ても不明	0
回答なし	6
計	33

## 2)個別機関の棄却原因に関する解析・評価

### ア)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、33件の外れ値のうち27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・クリーンアップ操作」、「b. GC/MS測定操作」及び「c. 同定・計算」の3項目に分類し、表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 にまとめた。また、上記の3項目に含まれないものを「d. その他」に分類した。なお、回答のなかった残りの6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・クリーンアップ操作

抽出・クリーンアップ操作を外れ値の原因とした回答では、すべての外れ値が平均値に対して大きい値となっているものであった。その原因としては「除去しきれなかった夾雑物（共存物質）が測定対象の異性体ピークと重なった。」、「アルミナカラムで測定対象以外のPCB異性体が分画できていなかった。」というもので、除去すべき夾雑物や測定対象以外のPCB異性体が精製あるいは分画が不十分で定量対象ピークに加算されたため大きい値となっている。従って、その具体的な対応・改善としては「クリーンアップを強化する。」、「活性炭シリカゲルカラムによるクリーンアップを試みる。」など精製・分画効果の改善を行うという内容になっている。その大きい値で外れ値となった異性体は、すべての回答（5件）において3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)が含まれた。その他には3,4,4',5-TeCB(#81)が2件で、PCDD、PCDFに関するものは全体的に外れ値となったという回答が1件のみであった。このことはDL-PCBがPCDD、PCDFよりもクリーンアップの不具合による影響を受けやすい傾向にあり注意が必要であることを示すものであった。

#### b. GC/MS測定操作

GC/MS測定操作を原因とする回答で外れ値となった異性体は、PCDD、PCDFに関するものでは、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF及び2,3,4,6,7,8-HxCDFの3種の6塩化異性体に限られていたが、DL-PCBでは、TeCB(#81)、PeCB(#123)、HxCB(#167)及びHxCB(#169)となり、4塩化から6塩化までの異性体が外れ値となっていた。また、今回の報告されたHxCDF異性体及びDL-PCBの外れ値は、すべて平均値よりも大きい値となっており、その主な原因としては測定対象異性体のピーク分離が十分でなかったことが挙げられている。その要因として、通常では分離ができているにもかかわらずカラムの劣化により分離不十分になっ

たものや、使用しているカラムでは分離が十分でなく、カラム選択が適切ではないものなどが含まれた。その他、大きい値となる原因として「ベースラインの乱れによるピークの過大評価」や「高濃度異性体を検量線範囲に入れるための希釈によるもの」という内容が回答されている。一方、小さい値になるものには、PCDD、PCDF及びDL-PCBが全体的に小さくなったという測定結果が1件のみで、それは「GC-MS内部が放電しており、加速電圧が不安定だったため、感度不足であった。」ことに起因し、対応として「不具合部品の交換により改善」できている。

#### c. 同定・計算

同定・計算過程が原因となるケースは、「7,8塩素のみ内標準物質の濃度を本来の半量にして計算していた。」、「間違った試料採取量を用いて計算した。」ことにより、平均値より小さい値で外れ値となっている。大きい値となる場合は、「ベースラインの引き方が良くなかった」、「ピークの切る位置が不適切であった」などデータ解析時によるものに加え、「TEQの欄に実測濃度の値を入力した。」という報告書の記載時の記入ミスによるものがあつた。しかしながら、いずれも作業終了後のチェックにより確認、訂正が可能な事項であつた。

#### d. その他

その他に含まれる回答には、「試験に供した試料量が少なかった。」、「抽出液からの分取量が多すぎたため、検量線の範囲を越えていた。内部標準と試料のバランスが悪かった」というように前処理計画が不適切だったことによるものと、「検量線確認時のRRFRsと内標準混合液によるRRFRsを比較したところ、後者のRRFRsが大きく、．．．。」と標準物質の管理の問題があつた。

以上、アンケート調査による外れ値の原因は、全回答数27件のうち前処理操作の抽出・クリーンアップ操作を外れ値の原因とする回答が5件であつた（すべてクリーンアップ操作に関するものであつた）。それに比べ前処理操作以降のGC/MS測定、同定・計算よるとしたものは19件と、回答数は抽出・クリーンアップ操作の回答数の4倍程度になる。このようにGC/MS測定、同定・計算に外れ値の原因が集中する傾向はこれまでと同様であり、外れ値の発生を防ぐには、GC-MS測定、同定・計算の操作過程で特に改善が必要であることが示された。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 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
< 抽出・クリーンアップ操作 >			
1	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	クリーンアップ（アルミナ分画）では、DL-PCB以外のPCBが分離できずクロマトグラムの#169と他のPCBのピークが重なり、ピークの切り分けによる定量が不正確となってしまった。	DL-PCB分析用の前処理液に、吸着選択性のある活性炭分散シリカカラムによるクリーンアップ操作を行い、DL-PCB以外のPCBを分離除去する（PCB汚染試料に対して）。
2	PCDDs, PCDFs, DL-PCB PCDDs、PCDFs全体的に大きい値。3,4,4',5TeCB(#81)、3,3'4,4'5,5'-HxCB(#169)大きい値	アルミナカラム処理を行わなかったため、クリーンアップ不足が原因であると推測する。	アルミナカラムを開いてクリーンアップを行い、ピークの比較を行う予定である。
3	DL-PCB 3,4,4',5-TeCB(#81)、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	除去しきれなかった夾雑物（共存物質）が測定対象の異性体ピークと重なったためと思われる。	夾雑物（共存物質）の影響がなくなるまで再度クリーンアップ（多層カラムクロマトグラフ操作など）を行う。
4	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	定量に用いた#169のピークを拡大したところ、数種類のピークが重なっているらしいことが分かった。これは明らかな分離不十分と考えられる。分離不十分になったと考えられる原因は、試料量不足、不適切な分析条件によるもの、カラムの劣化、クリーンアップ不足、これらの原因は推測に基づくものであり、原因は特定できていない。	

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 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
< 抽出・クリーンアップ操作 >			
5	DL-PCB 3,4,4',5-TeCB(#81)、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) 大きい値	1塩素上位のPCBのフラグメントイオンが測定対象のピークに重なっている。	クリーンアップを強化して、測定対象以外のPCBとの分画を確実にする。
< GC/MS測定操作 >			
6	PCDFs, D L-PCB 2,3,4,6,7,8-HxCDF、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) 大きい値 (全体的に大きい値)	ベースラインの乱れによるピークの過大評価(2,3,4,6,7,8-HxCDF)。高濃度の異性体を検量線範囲に入れるための希釈によるもの(#169)。	クロマト類の確認等によるチェックで対応する。
7	PCDFs 1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値 (PCDF全体的に大きい値)	1,2,4,6,8-PeCDFのピーク強度が大きいこと、この異性体が測定できる感度にGC/MSの測定感度を調整したため、目的ピークのベースラインの切り方が不適切(下側で切ったため全体的にピーク面積が大きくなった)のためと思われる。	各異性体のピーク強度が大きく異なる場合、GC/MSの測定感度を高感度と低感度の2段階に分けて測定し、適正な感度で測定した結果を合わせて試料の測定値とする。
8	DL-PCB 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167) 大きい値	GC用カラムの劣化のため、通常分離していた共存物質が十分に分離していなかった。	すでに再測定を行っている。
9	DL-PCB 2',3,4,4',5-PeCB(#123) 大きい値	PCB(#107)の濃度が高く、クロマト上で影響を受けたまま波形処理した。	報告時に使用したカラム(DB-5MS)に替えて、HT-8で測定する。
10	PCDFs, D L-PCB 1,2,3,7,8,9-HxCDF、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) 大きい値	カラムの分離が悪く、ピークがかぶってしまった。	分離のよいカラムの検討、導入とクロマトの2次チェックを行う。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 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	
11	<p>&lt; GC/MS測定操作 &gt;</p> <p>PCDDs, P CDFs, DL -PCB, TE Q</p> <p>全体的に小さい 値</p>	GC-MS内部にて放電しており、加速電圧が不安定だったため、感度不足であった（試料測定後、定期点検時に判明）。	定期点検時に判明した不具合部品の交換により、GC-MSは安定している。技術員のGC-MSメンテナンス技術向上のため、メーカーでの外部研修を行う予定。	
12	DL-PCB	2',3,4,4',5-PeCB(#123)大きい値	現状のキャピラリーカラムで#123が単離できていない。	DL-PCBの全異性体を単離できるキャピラリーカラムに変更する。
13	DL-PCB	2',3,4,4',5-PeCB(#123)大きい値	ピーク分割の位置が共存物質のピークの方が大きく困難であった。	GC昇温条件を見直し、分離を確認する。
14	DL-PCB	3,4,4',5-TeCB(#81)大きい値	対照外PCBとのピーク分離が不十分であった。	分析カラムの再選定を行う。
15	PCDFs	1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値	隣接するピークとの分離が不十分で、アサインの仕方が不適切であった。	問題のピークは常々分離不良なので、別のカラムによる分析を検討する。
16	DL-PCB	<p>&lt; 同定・計算 &gt;</p> <p>3,4,4',5-TeCB(#81)、2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)大きい値</p>	#81と#77,#157と#156の値をHP上の表へ記載する際に入れかえてしまった。また、#157については、#180のアラグメントと思われる。ピークもアサインしており、その影響である（実際アサインし直すと、2500pg/gと、平均値並の値である）。	自動アサインを過信しない。クロスチェックにより確認する。
17	DL-PCB	3,3',4,4'-TeCB(#77)、2,3,3',4,4'5-HxCB(#156)小さい値	#77と#81,#156と#157の値をHP上の表へ記載する際に入れかえてしまった。	自動アサインを過信しない。クロスチェックにより確認する。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 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
18	< 同定・計算 > PCDDs, P CDFs HpCDD、OCDD、Hp CDF、OCDF小さい 値	7,8塩素のみ内標準物 質の濃度を本来の半量 にして計算していた。	データ解析後に行う再 チェックについて、Dg Data のパラメーターの 項目を追加する。
19	DL-PCB 2,3,4,4',5-PeCB (#118)大きい値	n=2報告値のうち、一 つは適切に共存物質と 分離しピークを切って いたが、もう一つはそ れが不十分であった。	ピークの切り方の再確 認及び二重測定を行っ た場合、評価を注意し て行う（±10%以上の 差がある場合は、再度 確認する）。
20	TEQ TEQ大きい値	分析結果報告書の記載 欄をよくみずに入力し たため、TEQの欄に実 測濃度の値を入力して いた。	分析結果についての検 討を行ったあとで、電 子媒体への入力を1人 で行い、その確認作業 を怠ったのが原因であ り、今後複数チェック を行うものとする。
21	TEQ TEQ(DL-PCB)小さ い値		分析者以外の者による チェックを行う。
22	PCDDs, P CDFs HpCDD、OCDD、Hp CDF、OCDF小さい 値	間違った試料採取量を用いて計算した。	分析結果確認時の項目 を明確に規定する。
23	PCDFs, D L-PCB 1,2,3,7,8,9-HxC DF、2',3,4,4',5 -PeCB(#123)大き い値	希釈の度合いが大き く、ピークを切る位置 が不適切であった。	手順書等のアサインの 確認に関する具体的な 事項を追記した。
24	PCDFs, D L-PCB 2,3,4,7,8-PeCD F、3,3',4,4',5, 5'-HxCB(#169)大 きい値	ベースラインの引き方 が良くなかった（自動 定量ソフトにより実施 し、少し幅広くベース ラインを引いた）。	ベースラインを引き上 げて、再確認する。
25	< その他 > PCDDs 2,3,7,8-TeCDD大 きい値	試験に供した試料量が 少なかったことが一つ の原因と考えられる。	定量下限値に十分注意 して分析を行う。



表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 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
26	<p>&lt;その他&gt; PCDFs 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF大きい値 (PCDF全体的に大きい値)</p>	<p>検量線確認時のRRFRsと内標準混合液(クリーンアップスパイク+シリジスパイク)によるRRFRsを比較したところ、後者のRRFRsが大きく、1,2,3,4,7,8,9-HpCDFにおいて最も顕著であった。</p>	<p>内標準液(クリーンアップスパイク)のグレード変更による再分析を行う。</p>
27	<p>DL-PCB, TEQ(DL-PCB) DL-PCB全体的に大きい値</p>	<p>抽出液からの分取量が多すぎたため、検量線の範囲を超えていた。内部標準と試料のバランスが悪かった。</p>	<p>報告後にわかったので、分取量を変更して再分析を行った。内部標準と試料のバランスと検量線の範囲内であるかのチェックを行い記録をとることとした。</p>
28	<p>&lt;回答なし&gt; PCDDs, PCDFs 2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値</p>		
29	<p>PCDFs, DL-PCB 1,2,3,7,8,9-HxCDF、3,4,4',5-TeCB(#81)大きい値</p>		
30	<p>PCDFs, DL-PCB 2,3',4,4',5-PeCB(#118)、2,3,3',4,4'-PeCB(#105)小さい値</p>		
31	<p>PCDFs 2,3,4,7,8-PeCDF大きい値</p>		
32	<p>DL-PCB 3,4,4',5TeCB(#81)、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値</p>		
33	<p>PCDDs, PCDFs, DL-PCB, TEQ すべての項目とも大きい値</p>		

#### イ)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 - 5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 - 6に示す。

表2 - 2 - 4 - 1 - 6からわかるように、27件のアンケート結果のうち、半数程度以上のアンケートによる外れ値の原因が添付資料（分析条件、クロマトグラム等）による検証（推定）と合っていた。外れ値の原因としては、次のようであった。

- ・クリーンアップ不足

除去しきれなかった夾雑物と分析対象の異性体ピークの重なり等

- ・GC/MS測定での不適切

カラムの劣化、カラムの種類選択の不適切によるピーク分離の不十分、ベースラインの乱れ等

- ・同定・計算が不適切

ピークのアサインミス、試料量を間違えて計算、クリーンアップスパイク量を間違えて計算、不適切なベースラインで定量（自動定量ソフトでそのまま定量）等

アンケートへの回答のなかった外れ値の原因、また添付資料による検証（推定）ができなかったものもあるが、今回の試料は有機物を多く含む底質であり、クリーンアップの方法によっては夾雑物の影響があり、そのことが外れ値の原因となっているものが多いと考えられる。このことは、昨年度のばいじん抽出液と異なっている（ばいじん抽出液中には有機物は少なかった）。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 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	添付資料等からの推測
<b>&lt; 抽出・クリーンアップ操作 &gt;</b>			
1	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	クリーンアップ(アルミナ分画)では、DL-PCB以外のPCBが分離できずクロマトグラムの#169と他のPCBのピークが重なり、ピークの切り分けによる定量が不正確となってしまった。	アンケートのとおり。PDFファイルのため、このクロマトグラムでは、ほとんどピークはみえない。
2	PCDDs, PCDFs, DL-PCB PCDDs, PCDFs全体的に大きい値。3,4,4',5TeCB(#81)、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	アルミナカラム処理を行わなかったため、クリーンアップ不足が原因であると推測する。	アンケートのとおり。PeCDFs, HxCDFsに飽和ピークがみられ、全体的にMSの負荷を超えて注入しているため、PCDD/Fs, PCBsのフラグメントイオンが妨害している可能性あり。これに関連して13C-STDのクロマトグラムに余計なピークが散見される。
3	DL-PCB 3,4,4',5-TeCB(#81)、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	除去しきれなかった夾雑物(共存物質)が測定対象の異性体ピークと重なったためと思われる。	#81は妨害の含むピークを分割している。#169のピークは小さすぎてみえない、拡大して定量したかどうかわからない。
4	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	定量に用いた#169のピークを拡大したところ、数種類のピークが重なっているらしいことが分かった。これは明らかな分離不十分と考えられる。分離不十分になったと考えられる原因は、試料量不足、不適切な分析条件によるもの、カラムの劣化、クリーンアップ不足、これらの原因は推測に基づくものであり、原因は特定できていない。	#169のピークは小さいが判別できる、拡大して定量したかどうかわからない。DL-PCBのクロマトグラムは、一般のPCBと夾雑している(活性炭やアルミナカラムを行っていない)。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 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	添付資料等からの推測
<b>&lt; 抽出・クリーンアップ操作 &gt;</b>			
5	DL-PCB 3,4,4',5-TeCB (#81)、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	1塩素上位のPCBのフラグメントイオンが測定対象のピークに重なっている。	アンケートのとおり。どちらのピークもベースラインぎりぎりでは拡大して定量したと思われる。
<b>&lt; GC/MS測定操作 &gt;</b>			
6	PCDFs, DL-PCB 2,3,4,6,7,8-HxCDF、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値 (全体的に大きい値)	ベースラインの乱れによるピークの過大評価(2,3,4,6,7,8-HxCDF)。高濃度の異性体を検量線範囲に入れるための希釈によるもの(#169)。	#169のピークが見られず、近傍のピークを定性定量したかもしれない。2,3,4,6,7,8-HxCDFのピークは小さすぎて見えない。アンケートのとおりと考えられる。
7	PCDFs 1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値 (PCDF全体的に大きい値)	1,2,4,6,8-PeCDFのピーク強度が大きいとため、この異性体が測定できる感度にGC/MCの測定感度を調整したため、目的ピークのベースラインの切り方が不適切(下側で切ったため全体的にピーク面積が大きくなった)のためと思われる。	アンケートのとおり。1,2,3,7,8,9-HxCDFのピークはPDFファイルのため、みえない。SP2331カラムで測定、HpCDFのフラグメントイオンが考慮されていないと思われる。
8	DL-PCB 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)大きい値	GC用カラムの劣化のため、通常分離していた共存物質が十分に分離していなかった。	不明。クロマトグラムは良好。
9	DL-PCB 2',3,4,4',5-PeCB(#123)大きい値	PCB(#107)の濃度が高く、クロマト上で影響を受けたまま波形処理した。	クロマトグラム提出なし。アンケートのとおりと考えられる。
10	PCDFs, DL-PCB 1,2,3,7,8,9-HxCDF、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	カラムの分離が悪く、ピークがかぶってしまった。	クロマトグラム提出なし。アンケートのとおりと考えられる。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 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	添付資料等からの推測
<b>&lt; GC/MS測定操作 &gt;</b>			
11	PCDDs, PCDFs, DL-PCB, TEQ 全体的に小さい値	GC-MS内部にて放電しており、加速電圧が不安定だったため、感度不足であった（試料測定後、定期点検時に判明）。	クロマトグラム良好。アンケートのとおりと考えられる。
12	DL-PCB 2',3,4,4',5-PeCB(#123)大きい値	現状のキャピラリーカラムで#123が単離できていない。	DB5(MS)使用のため、#123は#107の妨害を受ける。
13	DL-PCB 2',3,4,4',5-PeCB(#123)大きい値	ピーク分割の位置が共存物質のピークの方が大きく困難であった。	DB5(MS)使用のため、#123は#107の妨害を受ける。アンケートには、DB5使用とあるが、クロマトグラム上ではHT8となっている。
14	DL-PCB 3,4,4',5-TeCB(#81)大きい値	対照外PCBとのピーク分離が不十分であった。	HT8(PCB)使用しているが、#81のピークはほとんどみえない、拡大して定量していると考えられるが、#120/110のフラグメントイオンの妨害を受けたかもしれない。
15	PCDFs 1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値	隣接するピークとの分離が不十分で、アサインの仕方が不適切であった。	1,2,3,7,8,9-HxCDFはクロマトグラム上ではみえない。拡大して定量されたものと考えられるが、SP2331使用のため、HpCDFのフラグメントイオンの妨害を受けている。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 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	添付資料等からの推測
<b>&lt; 同定・計算 &gt;</b>			
16	DL-PCB 3,4,4',5-TeCB (#81)、2,3,3', 4,4',5'-HxCB(# 157)大きい値	#81と#77,#157と#156の 値をHP上の表へ記載する 際に入れかえてしまっ た。また、#157について は、#180のアラグメント と思われる。ピークもア サインしてあり、その影 響である(実際アサイン し直すと、2500pg/gと平 均値並の値である)。	アンケート回答では、#8 1と#77,#157と#156の値 をHP上の表へ記載する際 に入れかえてしまったの が原因だが、入れ換えた としても、#81と#157 が外れ値に変わりはない。 試料の#81と#157 のクロマトグラムがない ので明確な原因を立証で きない。
17	DL-PCB 3,3',4,4'-TeCB (#77)、2,3,3', 4,4',5'-HxCB(#15 6)小さい値	#77と#81,#156と#157の 値をHP上の表へ記載する 際に入れかえてしまっ た。	アンケート回答では、#8 1と#77,#157と#156の値 をHP上の表へ記載する際 に入れかえてしまったの が原因だが、入れ換えた としても、#81と#157 が外れ値に変わりはない。
18	PCDDs, PCDFs HpCDD、OCDD、H pCDF、OCDF小さ い値	7,8塩素のみ内標準物質 の濃度を本来の半量にし て計算していた。	アンケートのとおり。
19	DL-PCB 2,3,4,4',5-PeC B(#118)大きい 値	n=2報告値のうち、一つ は適切に共存物質と分離 しピークを切っていた が、もう一つはそれが不 十分であった。	不明。 クロマトグラム分離良 好。 アンケートのとおりと考 えられる。
20	TEQ TEQ大きい値	分析結果報告書の記載欄 をよくみずに入力したた め、TEQの欄に実測濃度 の値を入力していた。	アンケートのとおり。
21	TEQ TEQ(DL-PCB)小 さい値		TEFを掛ける計算もしくは TEQのDL-PCBの加算が 間違っていると思われる。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 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	添付資料等からの推測
<b>&lt; 同定・計算 &gt;</b>			
22	PCDDs, HpCDD, OCDD, HPCDFs pCDF、OCDF小さい値	間違っ た試料採取量を用いて計算した。	標準液のクロマトグラムから検出強度 (Intensity) を読めない ので、概算できない。 アンケートのとおりと考 えられる。
23	PCDFs, DL-PCB 1,2,3,7,8,9-HxCDF、2',3,4,4',5-PeCB(#123) 大きい値	希釈の度合いが 大きく、ピークを切る位置が不適切であった。	1,2,3,7,8,9-HxCDFのピークは、PDFファイルのため全くみえないが、SP2331使用のため、HpCDFのフラグメントイオンの妨害を受けている。DB5 (MS)使用のため、#123は#107の妨害を受ける。
24	PCDFs, DL-PCB 2,3,4,7,8-PeCDF、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) 大きい値	ベースラインの引き方が良くなかった (自動定量ソフトにより実施し、少し幅広くベースラインを引いた)。	クロマトグラム提出なし。 アンケートのとおりと考 えられる。
<b>&lt; その他 &gt;</b>			
25	PCDDs 2,3,7,8-TeCDD 大きい値	試験に供した試料量が少なかったことが一つの原因と考 えられる。	アサインミス。1,2,3,7-TeCDDを定量している。
26	PCDFs 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 大きい値 (PCDF全体的に大きい値)	検量線確認時のRRFsと内標準混合液 (クリーンアップスパイク + シリンジスパイク) によるRRFsを比較したところ、後者のRRFsが大きく、1,2,3,4,7,8,9-HpCDFにおいて最も顕著であった。	アンケートのとおり。
27	DL-PCB, TEQ (DL-PCB) DL-PCB全体的に大きい値	抽出液からの分取量が多すぎたため、検量線の範囲を超えていた。内部標準と試料のバランスが悪かった。	HT8(PCB)使用しているが、活性炭やアルミナカラムをしていないので、DL-PCB以外のPCBが夾雑しており、妨害を受けている (分取後の試料量が10g、最終液量100μl)。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 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	添付資料等からの推測
	< 回答なし >		
28	PCDDs, 2,3,7,8-TeCD PCDFs D、1,2,3,7,8,9 -HxCDF大きい値		2,3,7,8-TeCDDのピーク形状悪い。1,2,3,7,8,9-HxCDFはSP2331カラムで測定、HpCDFのフラグメントイオンが考慮されていない。
29	PCDFs, 1,2,3,7,8,9-Hx DL-PCB CDF、3,4,4',5- TeCB(#81)大きい値		1,2,3,7,8,9-HxCDFのピークはPDFファイルのため、見えない。SP2331カラムで測定、HpCDFのフラグメントイオンが考慮されていないと思われる。#81については不明。
30	PCDFs, 2,3',4,4',5-Pe DL-PCB CB(#118)、2,3, 3',4,4'-PeCB(# 105)小さい値		不明。
31	PCDFs 2,3,4,7,8-PeCD F大きい値		足切りピークで判定できず。
32	DL-PCB 3,4,4',5TeCB(# 81)、3,3'4,4' 5,5'-HxCB(#16 9)大きい値		HT8(PCB)使用しているが、活性炭やアルミナカラムをしていないので、DL-PCB以外のPCBが夾雑しており、妨害を受けている(分取後の試料量が10g、最終液量100μl)。
33	PCDDs, すべての項目と PCDFs, も大きい値 DL-PC B,TEQ		すべてが一桁高い。転記ミス、計算ミス等単純な原因と考えられる。なお、#81、#77のピーク分割不適切であり、PeCDD,HxCDDのピーク形状、感度が悪い。



## (b) 要因別の解析・評価の概要

ここでの解析結果は、TEQ (PCDDs及びPCDFs) 及びTEQ (DL-PCB) を対象として、要因ごとに行ったものである。ただし、下記の5)分析方法 (抽出操作) 以外については、「公定法による抽出」での結果を示している。

### 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126pg-TEQ/g (PCDDs及びPCDFs)、40.7pg-TEQ/g (DL-PCB)、民間機関が122pg-TEQ/g (PCDDs及びPCDFs)、40.9pg-TEQ/g (DL-PCB) であり、両者の差はほとんどなかった。

室間精度 (CV%) も、公的機関が10.3% (PCDDs及びPCDFs)、12.6% (DL-PCB)、民間機関が11.1% (PCDDs及びPCDFs)、9.0% (DL-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、平均値では一定の傾向はみられなかったが、室間精度は国際的な認証等を取得している方が良い傾向であった。また、ISO 9001、ISO 17025、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 (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)、外れ値を含む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。

分析者のダイオキシン類分析の経験年数も、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。

### 4)室内測定回数及び室内測定精度

各機関における測定回数について、5回以内となっており、1から5までの各回数の5水準に区別して比較した。すべては1~3回の回答であり、4、5回の回答はなかった。分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

室内測定精度について、測定回数が3回以上の回答を対象として、CVを2%未満、2~5%、5~10%、10%以上の4水準に区別して比較した。大部分は2%未満、2~5%の回答であり、5%を超える回答は少なかった。分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

### 5)分析方法

(抽出操作、クリーンアップ操作及びガスクロマトグラフ質量分析による測定操作)

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

抽出操作としては、「公定法による抽出」(「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニ

ュアル」に規定する抽出)と「公定法以外の抽出」(「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する方法以外の抽出)がある。底質試料に関する「公定法による抽出」としては、「トルエンによるソックスレー抽出(16時間以上)」、「湿泥-ヘキサン抽出」、「湿泥-ソックスレー抽出」の3方法が示されているが、すべての回答(147回答)とも「トルエンによるソックスレー抽出」であった。

「公定法以外の抽出」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)の回答であったが、それらの回答(7回答)は少なかった。なお、抽出時間は、「公定法による抽出」としては、「トルエンによるソックスレー抽出(16時間以上)」に比べて少なく、6時間以内となっていた。

高速溶媒抽出(ASE)・・・2回答、抽出時間0.4~1時間

自動ソックスレー抽出・・・2回答、抽出時間4~6時間

迅速自動抽出(ソックスサム)・3回答、抽出時間1.5~5時間

分析結果との関係については、「公定法以外の抽出」の回答が少ないためか、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

#### ・クリーンアップ操作

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」又は「硫酸処理-多層シリカゲルクロマトグラフィー」であり、次いで「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、「PCDDs及びPCDFs用」と「DL-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する方法」の回答が多く、「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(PCDDs及びPCDFs用)とアルミナクロマトグラフィーによる分画(DL-PCB用)によって調製する方法」、「HPLC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、室間精度と一部の方法間に差がみられていたが、一定の傾向は認められなかった。

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、すべての回答は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の組み合わせ」、「多層シリカゲルクロマトグラフィー」等であった。硫黄に対する処理方法は多くの組み合わせがあり、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が認められなかった。

#### ・ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作

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。

添加箇所については、抽出前に添加（試料に添加）と抽出後に添加（抽出液に添加）が約半数づつであり、その他の添加（多層シリカゲルクロマト操作時に添加等）は少なかった。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70～100%であり、70%未満は少なく、100%以上はなかった。PCDDs及びPCDFs、DL-PCBとも、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。

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、1～25gの範囲が多く、それ以外はほとんどなかった。分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

#### 8) ガスクロマトグラフの分離カラム数

ガスクロマトグラフの分離カラム数については、ダイオキシン類（「PCDDs及びPCDFs」及び「DL-PCB」）の場合には、回答の多くはカラム数3（147回答中の126）であり、次にカラム数4（回答数19）、カラム数2（回答数1）、カラム数5（回答数1）であり、カラム数1の回答はなかった。

PCDDs及びPCDFsの場合には、回答の多くはカラム数2（147回答中の141）であり、次にカラム数3（回答数19）、カラム数1（回答数1）、カラム数4（回答数1）であった。DL-PCBの場合には、回答の多くはカラム数1（147回答中の132）であり、残りはカラム数2（回答数15）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、PCDDs及びPCDFs分析に2、DL-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。ただし、ダイオキシン類（「PCDDs及びPCDFs」及び「DL-PCB」）分析でカラム数2、PCDDs及びPCDFs分析でカラム数1とした回答は、外れ値を含む分析結果となっていた。

#### 9) 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1～2μlであり（147回答中の144）であり、多くは1μlであった。2μlを超える回答は（3回答）と少なく、1μl未満の回答はなかった。

分析結果の関係については、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられなかった。

#### 10) ガスクロマトグラフ質量分析計の分解能及びイオン化電圧

分解能については、大部分の回答が10000～12000以上であり（147回答中の146）、10000未満の回答は1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未満の回答が多く（147回答中の114）、40～70Vが31回答であり、70Vを超える回答は1と少なかった。分析結果との関係については、一定の傾向はみられなかった。

### (c) 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9年目となっている。これまでの試料、参加機関数等を表2-2-4-1-7に示す。

底質試料については、これまでに調査を実施しており(10年度、12年度とダイオキシン類に関する調査が始まった頃に実施)、固形試料としては底質試料の他、ばいじん試料、土壌試料について実施している。

結果としては、TEQに関する室間精度では18年度の底質試料は8.6~9.7%であり、10年度の底質試料が19.2%、12年度の底質試料が14.6~18.8%であり、精度は良くなっている。このような傾向は、異性体の結果についても同様であり、ダイオキシン類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。

以下に、10~18年度の項目別の結果の概略を示す。

#### 1) PCDDs及びPCDFs異性体

結果は表2-2-4-1-8のとおりである。固形試料では、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、18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(12年度底質試料では117%)、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年度の土壌試料及び18年度の底質試料では室間精度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、10年度と12、18年度の底質試料での個々の項目別の比較では、18年度の室間精度は1,2,3,7,8,9-HxCDFを除くと20%以下、10、12年度はすべての項目とも20%を超えている。1,2,3,7,8,9-HxCDFについても、18年度の室間精度は20%程度、10、12年度は100%程度である。このように、すべての項目とも、精度が良くなっていることがわかる。

#### 2) PCDDs及びPCDFs類同族体

これまでの結果は表2-2-4-1-9のとおりである。10~13、15、16、18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、10年度と11、18年度の底質試料での項目別の比較では、異性体と同様に18年度の室間精度は10、12年度よりも良くなっている項目がみられる。

#### 3) DL-PCB

これまでの結果は表2-2-4-1-10のとおりである。11年度の分析結果については、比較的低濃度の異性体の精度は良くなく、11~13年度では外れ値棄却後の室間精度(

CV)は10～30%程度であり、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(同様の傾向)である。

15、16、18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)TEQ

これまでの結果は表2-2-4-1-11のとおりである。底質試料に関するTEQ(PCDDs及びPCDFs)については、10年度は外れ値を除くと、平均値94.6pg/g、室間精度(CV)19.2%である。12年度は平均値8.39pg/g、室間精度21.1%であり、10年度と同程度の精度を示している。18年度は平均値123pg/g、室間精度9.4%となり、これまでよりも良い精度を示している。

TEQ(DL-PCB)については、10年度は実施しておらず、12年度は平均値0.474pg/g、室間精度18.8%、18年度は平均値40.9pg/g、室間精度9.7%となり、濃度に違いはあるが、精度は良くなっている。

TEQ(ダイオキシン類)については、概略TEQ(PCDDs及びPCDFs)とほぼ同様の傾向である。

表2 - 2 - 4 - 1 - 7 これまでの調査対象試料等（ダイオキシン類）

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	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体)	61	75	
	底質試料(海域)	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体)	59		
11	ノリ溶液調製試料	PCDDs & PCDFs(異性体)	97	112	(標準液試料)
	土壌試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	96		
12	標準液試料 A	PCDDs & PCDFs(異性体)	62	140	A、Bのうち1試料 を配布(ノリ溶液)
	標準液試料 B	PCDDs & PCDFs(異性体)	64		
	底質試料(湖沼)	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	126		
13	ばいじん試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	153	165	
14	ばいじん試料 A	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	77	176	A～Dのうち2試料 を配布
	ばいじん試料 B	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	81		
	ばいじん試料 C	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	83		
	ばいじん試料 D	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	73		
15	土壌試料 A	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	87	175	A～Dのうち2試料 を配布
	土壌試料 B	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	88		
	土壌試料 C	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	88		
	土壌試料 D	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	87		
16	土壌試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	180	182	公定法による抽出が178回答、その他13
17	ばいじん抽出液試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	160	167	トルエン抽出液
18	底質試料(海域)	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	152	158	公定法による抽出が147回答、その他7

表 2 - 2 - 4 - 1 - 8 ( 1 ) PCDDs及びPCDFs異性体の結果 ( 固形試料 )  
 ( 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	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	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	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	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
14	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 - 8 ( 1 ) PCDDs及びPCDFs異性体の結果 ( 固形試料 )  
 ( 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	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	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	-	-	13.8 ~ 29.5	
18	底質試料 ( 海域 )	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	146	0.0254 (0.018)	246
			後	138	0.0177 (0.017)	20.7
	(公定法に よる抽出)	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	52.5 ~ 107
		後	-	-	10.1 ~ 16.7	



表 2 - 2 - 4 - 1 - 8 ( 2 ) PCDDs及びPCDFs異性体の結果 ( 液体試料 )  
 ( 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/ml	室間精度 CV%
11	ナフ溶液 調製試料 ( 標準液 試料 )	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	96	7.83 (7.6)	28.4
			後	94	7.74 (7.6)	20.5
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	-	17.0 ~ 28.2
		後	-	-	-	13.5 ~ 18.6
12	標準液試 料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	62	4.01 (1.2)	377.8
			後	60	1.91 (1.2)	85.3
		上記の 2 項目以外 の15異性体	前	-	-	-
		後	-	-	-	8.5 ~ 21.8
	標準液試 料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	64	1.98 (1.2)	84.6
			後	60	1.65 (1.2)	64.9
上記の 2 項目以外 の15異性体		前	-	-	-	16.6 ~ 59.7
	後	-	-	-	8.1 ~ 14.9	
17	ばいじん 抽出液試 料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	159	0.0857 (0.011)	1063.3
			後	149	0.0115 (0.011)	21.6
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	-	1068.8 ~ 1094.5
		後	-	-	-	6.5 ~ 14.9

表 2 - 2 - 4 - 1 - 9 ( 1 )

PCDDs及びPCDFs同族体の結果 ( 固形試料 )

( 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	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	土壌試料	前	26.1 ~ 85.2
		後	22.1 ~ 34.5
12	底質試料 ( 湖沼 )	前	22.9 ~ 231.5
		後	8.9 ~ 18.9
13	ばいじん 試料	前	13.8 ~ 22.8
		後	11.4 ~ 22.8
14	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	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	土壌試料 D	前	14.3 ~ 31.9
		後	13.8 ~ 28.4
18	底質試料 ( 海域 )	前	55.8 ~ 80.5
		後	10.7 ~ 17.8

表 2 - 2 - 4 - 1 - 10 ( 1 )

DL-PCB異性体の結果 ( 固形試料 )

( 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	土壌試料	前	45.7 ~ 152.7
		後	21.1 ~ 64.8
12	底質試料 ( 湖沼 )	前	19.7 ~ 509.9
		後	13.6 ~ 29.9
13	ばいじん 試料	前	63.5 ~ 261.1
		後	12.2 ~ 21.6
14	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	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	土壌試料	前	13.1 ~ 49.4
		後	10.9 ~ 16.4
18	底質試料 ( 海域 )	前	57.7 ~ 419
		後	9.0 ~ 14.4

表 2 - 2 - 4 - 1 - 9 ( 2 )

PCDDs及びPCDFs同族体の結果 (液体試料)

(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%
17	ばいじん 抽出液試 料	前 後	809.4 ~ 829.2 5.8 ~ 10.8

表 2 - 2 - 4 - 1 - 10 ( 2 )

DL-PCB異性体の結果 (液体試料)

(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%
17 年	ばいじん 抽出液試 料	前 後	921.2 ~ 1094.6 9.1 ~ 25.2

表2 - 2 - 4 - 1 - 11 (1) TEQの結果 (固形試料)

(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	ばいじん 試料	PCDDs & PCDFs	前	61	25.9 (26)	22.7
			後	61	25.9 (26)	22.7
	底質試料 (海域)	PCDDs & PCDFs	前	59	0.112 (0.096)	81.1
			後	54	0.0946(0.095)	19.2
11	土壌試料	PCDDs & PCDFs	前	96	0.0835 (0.081)	46.9
			後	93	0.0785 (0.081)	21.1
		DL-PCB	前	78	0.00139 (0.0013)	73.7
			後	74	0.00125 (0.0013)	27.3
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	78	0.0804 (0.082)	23.7		
	後	76	0.0792 (0.082)	21.2		
12	底質試料 (湖沼)	PCDDs & PCDFs	前	126	0.00960 (0.0084)	111.1
			後	121	0.00839 (0.0084)	14.6
		DL-PCB	前	123	0.000636(0.00047)	263.6
			後	116	0.000474(0.00047)	18.8
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	123	0.0102 (0.0089)	107.3		
	後	118	0.00887(0.0088)	14.9		
13	ばいじん 試料	PCDDs & PCDFs	前	153	73.7 (74)	12.5
			後	148	74.1 (74)	9.0
		DL-PCB	前	153	0.463(0.44)	67.1
			後	151	0.467(0.44)	12.9
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	153	74.2 (75)	12.3		
	後	148	74.5 (75)	9.0		
14	ばいじん 試料A	PCDDs & PCDFs	前	77	0.0278 (0.031)	32.4
			後	77	0.0278 (0.031)	32.4
		DL-PCB	前	77	0.000861(0.00079)	86.4
			後	74	0.000758(0.00079)	19.6
	PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	77	0.0288(0.031)	32.3	
		後	77	0.0288(0.031)	32.3	
	ばいじん 試料B	PCDDs & PCDFs	前	81	0.0207 (0.021)	31.9
			後	79	0.0200 (0.021)	24.1
		DL-PCB	前	81	0.000546(0.00048)	57.1
			後	75	0.000486(0.00048)	12.9
	PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	81	0.0214(0.022)	32.2	
		後	79	0.0206(0.021)	23.8	
	ばいじん 試料C	PCDDs & PCDFs	前	83	0.0144 (0.015)	28.5
			後	83	0.0144 (0.015)	28.5
		DL-PCB	前	83	0.000346(0.00034)	31.4
			後	80	0.000347(0.00034)	20.3
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	83	0.0147(0.015)	28.0		
	後	83	0.0147(0.015)	28.0		
ばいじん 試料D	PCDDs & PCDFs	前	73	0.0137 (0.013)	33.4	
		後	70	0.0129 (0.013)	20.2	
	DL-PCB	前	73	0.000348(0.00028)	118.7	
		後	66	0.000284(0.00028)	18.0	
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	73	0.0140(0.013)	33.3		
	後	70	0.0133(0.013)	20.2		

表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 1 ( 1 ) TEQの結果 ( 固形試料 )

( 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	土壌試料 A	PCDDs & PCDFs	前	87	0.0955 (0.094)	20.2
			後	87	0.0955 (0.094)	20.2
		DL-PCB	前	87	0.00502(0.0050)	20.2
			後	85	0.00503(0.0050)	19.6
	PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	87	0.101(0.099)	19.8	
		後	87	0.101(0.099)	19.8	
	土壌試料 B	PCDDs & PCDFs	前	88	0.0840 (0.083)	19.1
			後	88	0.0840 (0.083)	19.1
		DL-PCB	前	88	0.00399(0.0041)	19.8
			後	87	0.00404(0.0041)	17.1
	PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	88	0.0880(0.087)	19.0	
		後	88	0.0880(0.087)	19.0	
	土壌試料 C	PCDDs & PCDFs	前	88	0.0661(0.066)	21.3
			後	88	0.0661(0.066)	21.3
		DL-PCB	前	88	0.00243(0.0024)	25.7
			後	85	0.00239(0.0024)	17.9
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	88	0.0685(0.068)	21.0		
	後	88	0.0685(0.068)	21.0		
土壌試料 D	PCDDs & PCDFs	前	87	0.0505 (0.051)	23.4	
		後	84	0.0493 (0.050)	20.1	
	DL-PCB	前	87	0.00125(0.0013)	23.0	
		後	86	0.00123(0.0012)	19.6	
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	87	0.0518(0.052)	23.3		
	後	84	0.0505(0.051)	19.9		
16	土壌試料 ( 公定法に よる抽出 )	PCDDs & PCDFs	前	178	0.0441 (0.045)	15.6
			後	177	0.0442 (0.045)	14.8
		DL-PCB	前	178	0.00235 (0.0024)	15.5
			後	176	0.00236 (0.0024)	14.2
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	178	0.0464 (0.047)	15.4		
	後	177	0.0466 (0.047)	14.6		
18	底質試料 ( 海域 ) ( 公定法に よる抽出 )	PCDDs & PCDFs	前	147	0.584 (0.12)	944
			後	144	0.123 (0.12)	9.4
		DL-PCB	前	147	0.860 (0.041)	1150
			後	142	0.0409 (0.041)	9.7
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	147	1.47 (0.16)	1070		
	後	144	0.164 (0.16)	8.6		

表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 1 ( 2 ) TEQの結果 ( 液体試料 )

( 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/ml	室間精度 CV%
11	ナフ溶液 調製試料 ( 標準液 試料 )	PCDDs & PCDFs	前	96	29.3 (29)	20.0
			後	93	28.9 (29)	11.8
12	標準液試 料 A	PCDDs & PCDFs	前	62	15.5 (12)	171.1
			後	58	12.1 (12)	10.3
	標準液試 料 B	PCDDs & PCDFs	前	64	10.0 (10)	16.8
			後	61	10.2 (10)	9.7
17	ばいじん 抽出液試 料	PCDDs & PCDFs	前	160	2.80 (0.41)	1081.3
			後	155	0.405 (0.41)	5.9
		DL-PCB	前	159	0.0342 (0.0045)	1093.0
			後	152	0.00454 (0.0045)	8.4
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	160	2.83 (0.41)	1081.6
			後	155	0.409 (0.41)	5.7

(d) 総括評価・今後の課題

分析試料としては、底質（海域）試料を調製し、参加機関に配布した。

分析方法としては、「ダイオキシン類による大気の汚染、水質の汚濁（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」に定める方法により分析する。その詳細は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」（平成12年環境庁水質保全局水質管理課）による。具体的には、試料にクリーンアップスパイクを添加した後、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る。ただし、抽出操作については、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する「トルエンによるソックスレー抽出（16時間以上）」、「湿泥-ヘキサソ抽出」又は「湿泥-ソックスレー抽出」の3方法によるが、高速溶媒抽出（ASE）等の「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する方法以外の抽出方法も可能としている。

分析結果の回答数は、「公定法による抽出」が147、「公定法以外の抽出」が7、全体で154であった。両方法（両方の抽出操作）により回答した機関は2であったため、回答した機関数としては152であった。

「公定法による抽出」での結果を示すと以下のとおりである。

試料中の分析対象のダイオキシン類の異性体は、PCDDs及びPCDFsが1～1000pg/gレベル、DL-PCBが10～10000pg/gレベル程度であり、DL-PCBの異性体に高濃度の項目があった。比較的高濃度の試料であり、「ND」等の検出不足による分析結果は少なく、いずれも他の異性体に比べて低濃度の4項目であった。

Grubbsの方法による外れ値の回答数は、「公定法による抽出」による全回答数147のうち31の結果が外れ値を含んでいた。TEQに関する外れ値の回答は、TEQ（PCDDs及びPCDFs）が3、TEQ（DL-PCB）が5であり、全体のTEQはTEQ（PCDDs及びPCDFs）と同様であった。外れ値等を除くと、室間精度（CV）はTEQ（PCDDs及びPCDFs）が9.4%、TEQ（DL-PCB）が9.7%、全体のTEQが8.6%であり、PCDDs及びPCDFsとDL-PCBのばらつきは概略同様であった。平均値はTEQ（PCDDs及びPCDFs）が123pg/g、TEQ（DL-PCB）が40.9pg/g、全体のTEQが164pg/gであった。なお、過去に実施した底質試料の室間精度は15～20%程度であり、分析技術の向上がうかがわれる。

異性体のGrubbsの方法による外れ値の多くは、大きい値であった。棄却された異性体の分析結果のうち、PCDDsに関するものが7回答、PCDFsが15回答、DL-PCBが21回答であり、複数の項目で棄却された結果もあった。PCDDsでひとつの異性体が外れ値となっている例は29%、PCDFsでは1,2,3,7,8,9-HxCDFが8回答と多く、ひとつの異性体が外れ値となっている例は53%であった。DL-PCBの棄却された分析結果は、Non-ortho異性体に関するものが15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回答もあり、DL-PCBとしては21回答であった（DL-PCBにおいて、ひとつの異性体が外れ値となっている例は57%であった）。

アンケートによると、Grubbsの方法による外れ値の原因は、分析上の問題（クリーンアップ・GC/MS分析・同定・計算）としている回答が79%と多く、21%が記載間違いや計算間違いとなっている。これらの原因のうち67%は、明確なものとしている。また、74%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26

%と少ない。

外れ値の原因、分析結果の要因別解析等から、分析実施上の留意点等としては、次のように考えられた。

・抽出・クリーンアップ操作

底質試料中には多くの有機物が含まれることから、クリーンアップの不足や不適のため夾雑物の影響により分析対象の異性体ピークの重なり等が生じ、外れ値となっている例がみられる。適切なクリーンアップが望まれる。

・GC/MS測定操作

カラムの劣化、カラムの種類を選択の不適切等によるピーク分離の不十分、ベースラインの乱れ等が原因で結果が良くない（大きな値となる）例が多くみられ、カラムの選定等は重要となっている。これに該当する異性体は、PCDD、PCDFに関するものでは、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF及び2,3,4,6,7,8-HxCDFの6塩化物に限られていたが、DL-PCBでは、TeCB(#81)、PeCB(#123)、HxCB(#167)及びHxCB(#169)となり、4塩化から6塩化までの異性体であり、これらに注意が必要である。

・同定・計算

「ピークのアサインミス」、「試料量を間違えて計算」、「クリーンアップスパイク量を間違えて計算」、「不適切なベースラインで定量（自動定量ソフトでそのまま定量）」等が主なものである。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あり、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、ピークの切り方のミスや計算ミス等の不注意をなくし、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

今回の試料は有機物を多く含む底質であり、クリーンアップの方法によっては夾雑物の影響があり、そのことが外れ値の原因となっているものが多いと考えられる。したがって、「ピーク分離の不十分」や「ベースラインの乱れ」等が原因をGC/MS測定操作としているものの中にもクリーンアップ不足もあると考えられる。

以上の主な留意点等の多くは、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。なお、「ISO 9001」、「ISO 17025」、「MLAP」又は「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」を取得している場合には（いずれの資格についても）、外れ値を含む回答の割合が少ない傾向となっていた。



### 3 . 参考

#### ( 1 ) 外れ値等の棄却 ( Cochran検定の適用例 )

土壌試料中の水銀、砒素及び全燐の重金属類の分析については、室内の併行測定回数が3回であり、分析結果は3個となっている。前記1 . ( 2 ) では、各分析項目とも、併行測定回数が2回以下の結果 ( 「 n = 3 」 ) 及び「 ND等」の結果を除き、3個の分析結果の平均値に対してGrubbsの検定を行い「統計的外れ値 ( Grubbs ) 」とした。

ここでは、室内の併行測定回数が3回であり、この併行測定精度に関しても検定の対象として、Cochranの検定を付加して外れ値の検定を行った。その方法は、以下のとおりである。

各分析項目とも、

まず、併行測定回数が2回以下の結果 ( 「 n = 3 」 ) を除き、

( 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 )

を外れ値等として除く。次に、3個の分析結果の分散 ( ばらつき ) について、 「 JIS Z 8402-2:1999 ( ISO 5725-2:1994 ) 」 に準じて、

( ロ ) Cochranの検定 ( 注2 ) を行い、検定統計量が5%棄却限界値を超えるもの  
( 以下、 「 統計的外れ値 ( Cochran ) 」 と示す )

を外れ値として棄却する。次に、3個の分析結果の平均値について、 「 JIS Z 8402-2:1999 ( ISO 5725-2:1994 ) 」 に準じて、

( ハ ) Grubbsの検定 ( 注3 ) を行い、検定統計量が5%棄却限界値を超えるもの  
( 以下、 「 統計的外れ値 ( Grubbs ) 」 と示す )

を外れ値として棄却する。

この方法によって、外れ値等として棄却された回答数、並びに上記 ( ロ ) Cochranの検定及び ( ハ ) Grubbsの検定による棄却の限界値 ( 棄却限界値としては、Cochranの検定では3個の分析結果の標準偏差、Grubbsの検定では3個の分析結果の平均値の下限値、上限値を示す ) を表 2 - 3 - 1 に示す。

次に、外れ値等の棄却前後の統計量 ( 平均値、室間精度等 ) を表 2 - 3 - 2 に示す。

( 注1 ) 「 ND 」 は、 「 検出されない 」 を示す。

( 注2 ) 「 Cochranの検定 」 は、室内分散に関する数値的な外れ値の検定方法である。JIS Z 8402及びISO 5725に規定されている一般的な方法である。

( 注3 ) 「 Grubbsの検定 」 は、分析結果に関する数値的な外れ値の検定方法である。JIS Z 8402及びISO 5725に規定されている一般的な方法である。

表 2 - 3 - 1 ( 1 ) 外れ値等により棄却した回答数 ( 土壌試料 )

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 ** %
		n 3	ND等	Cochran	Grubbs*	計	
水銀	367	1	7	17	5 (12)	30	8.2( 7.6)
砒素	370	1	1	18	0 ( 2)	20	5.4( 4.9)
全燐	348	1	1	15	16 ( 8)	33	9.5( 8.9)

( 注 1 ) \* : ( ) 内はCochranの検定による外れ値に該当する回答を含む。

( 注 2 ) \*\* : 棄却率 = ( 棄却数 ÷ 回答数 ) × 1 0 0 。

( ) 内は統計的外れ値 ( Cochranの検定及びGrubbsの検定による外れ値 ) の棄却率を示す。

表 2 - 3 - 1 ( 2 ) 棄却限界値 ( 土壌試料 )

分析項目	Cochranの検定 (3個の結果の S.D.の限界値)	Grubbsの検定 (3個の結果の平均値の限界値)		( 参考 ) 外れ値棄却 後の平均値
		下限値	上限値	
水銀	0.00648	0.0161	0.0997	0.0579
砒素	0.342	0.0595	8.46	4.26
全燐	0.0770	1.14	1.89	1.52

( 注 ) 単位 : 水銀及び砒素は「mg/kg」、全燐は「mg/g」である。

表 2 - 3 - 2 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（土壌試料）  
（室間精度等）

分析項目	棄却*	回答数	平均値**	室間精度**		最小値**	最大値**	中央値**
				S.D.**	CV %			
水銀	前	359	0.101	0.501	494	0.0225	7.86	0.0576
	後	337	0.0579	0.0111	19.2	0.0225	0.0990	0.0571
砒素	前	368	7.97	69.7	875	0.182	1340	4.53
	後	350	4.26	1.12	26.2	0.182	7.20	4.53
全燐	前	346	13.9	131	947	0.000416	1570	1.52
	後	315	1.52	0.101	6.65	1.15	1.87	1.52

（室内精度）

分析項目	棄却*	室内測定回数	回答数	室内併行測定精度***		室内併行測定精度 CV %		
				S.D.**	CV %	最小値	最大値	中央値
水銀	後	3	337	0.00307	5.3	0.0	18.3	2.4
砒素	後	3	350	0.163	3.8	0.0	14.4	1.8
全燐	後	3	315	0.0367	2.4	0.0	5.3	1.0

（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） \*\*：単位としては、水銀及び砒素が「mg/kg」、全燐が「mg/g」である。

（注 3） \*\*\*：3回の併行測定結果の平均値より求めた精度（S.D.及びCV%）を示している。  
分散分析の結果を示している。

## （ 2 ） 調査結果から自己技術レベルの把握手法例

調査結果から自己技術レベルの把握方法としては、外れ値棄却後の平均値や中央値があり、その値に近いかどうかで把握できる（特に離れていれば、外れ値となる）。また、Zスコアについては、調査結果から算出することは可能である。

自己技術レベルの把握方法例を以下に示す。

参加機関の分析結果と参照値との差による方法

・ 差 =  $x - X$

ここで、 $x$ ：参加機関の分析結果

$X$ ：参照値（外れ値棄却後の平均値又は中央値、または調製濃度等）

・ 評価

差の値の「0」からの離れが大きくなると良くない。極端に大きく離れていると、「外れ値（Grubbs）」になる。

Z得点（Zスコア）法

・ Z得点（注）は、次式で算出する。

$$Z = \frac{x - X}{S}$$

x : 参加機関の分析結果

X : 参照値 (外れ値棄却後の平均値) (注)

S : 標準偏差 (外れ値棄却後の標準偏差(S.D.)) (注)

・評価

Z得点の「0」からの離れが大きくなると良くない(離れが「2」、「3」を区切りとして、以下のように評価される)。なお、離れが大きいと、「外れ値(Grubbs)」になる。

|Z| ≤ 2 : 満足できる

2 < |Z| < 3 : 疑わしい

|Z| ≥ 3 : 満足できない

(注) X及びS値の算出方法については、各種の方法がある。

ここでは、Xとして「外れ値棄却後の平均値」、Sとして「外れ値棄却後の標準偏差(S.D.)」を用いることができる。「外れ値棄却後の平均値」及び「外れ値棄却後の標準偏差(S.D.)」については、「第2章1.(3)統計量」を参照する。