

平成20年度環境測定分析
統一精度管理調査結果
(本編)

平成21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。

平成20年度は、基本精度管理調査として、重金属類（カドミウム等）を分析対象とした廃棄物（ばいじん）溶出液試料及び重金属類（クロム等）を分析対象とした廃棄物（下水汚泥）試料について実施した。高等精度管理調査としては、有機スズ化合物（トリブチルスズ化合物）等を分析対象とした模擬水質試料及びダイオキシン類を分析対象とした廃棄物（ばいじん）試料について実施した。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21年6月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室長 岩田 剛和

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	7
(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	9
(1) アンケート調査	9
(2) 現地調査	10
6. その他	10
第2章 調査結果の概要	11
1. 統計結果	11
(1) はじめに	11
(2) 外れ値等の棄却	14
(3) 統計量	19
(4) ヒストグラム	30
2. 分析項目毎の結果	43
2.1 廃棄物(ばいじん)溶出液試料	43
(1) カドミウム	43
(2) 鉛	52
(3) 砒素	59

(4) カルシウム	7 1
2 . 2 廃棄物 (下水汚泥) 試料	7 8
(1) クロム	7 8
(2) ほう素	8 3
2 . 3 水質試料	9 0
(1) トリブチルスズ化合物	9 0
(2) トリフェニルスズ化合物	9 8
(3) p,p'-DDE	1 0 6
(4) p,p'-DDD	1 1 2
2 . 4 廃棄物 (ばいじん) 試料	1 1 9
(1) ダイオキシン類	1 1 9
3 . 参考	1 4 9
(1) 調査結果から自己技術レベルの把握手法例	1 4 9
(2) 室内測定精度に関する外れ値の検定 (Cochran検定の適用について)	1 5 0

本編

第1章 調査の概要

1. 調査の目的

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

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

2. 調査方法の概要

(1) 方法

調査に関しては環境測定分析検討会において策定した「今後の環境測定分析統一精度管理調査のあり方について」に基づいて、基準値、公的な分析方法等が規定されている測定項目に関して調査する「基本精度管理調査」と、基準値、公的な分析方法等が確立されていない（または規定されて間もない）または高度な分析技術を要する等測定項目等に対して調査する「高等精度管理調査」に基づいて実施する。

(2) 調査の経過

- | | |
|----------------------------|------------------------------|
| ・調査計画の立案 | 平成20年 5月 |
| ・実施方法の検討 | 平成20年 6月 |
| ・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領）の作成 | 平成20年 6～8月 |
| ・同上の送付 | 平成20年 9月 |
| ・参加機関による分析実施 | 平成20年 9～11月 |
| ・分析結果の回収（提出期限、括弧内は用紙による期限） | |
| ばいじん溶出液試料、下水汚泥試料及び水質試料 | 平成20年10月24日
(平成20年10月17日) |
| ばいじん試料（ダイオキシン類） | 平成20年11月17日
(平成20年11月10日) |
| ・分析結果の整理・集計・解析 | 平成20年11月
～平成21年3月 |
| ・中間報告書のとりまとめ | 平成21年 1月 |
| ・外れ値等に関する調査 | 平成21年 1～3月 |

- ・ 調査結果の考察 平成 21 年 1 ~ 3 月
- ・ 最終的な報告書のとりまとめ 平成 21 年 3 月以降

(3) 手順

- ・ 対象機関に調査への参加を募る。
- ・ 参加の連絡があった対象機関（「参加機関」という）に対象試料を送付する。
この際、分析対象項目の濃度は参加機関に示さない。
- ・ 参加機関が対象試料について分析対象項目の測定を行う。
- ・ 参加機関が分析結果及び関連する情報を返送する。
- ・ 環境省に設置する環境測定分析検討会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。また、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

a. 廃棄物（ばいじん）溶出液試料（重金属類分析用）

試料中のカドミウム、鉛、砒素及びカルシウムの 4 項目を測定対象とする。

b. 廃棄物（下水汚泥）試料（重金属類分析用）

試料中のクロム及びほう素の 2 項目を測定対象とする。

2) 高等精度管理調査

a. 模擬水質試料（有機スズ化合物等分析用）

試料中の有機スズ化合物（トリブチルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物の 2 項目）及び有機塩素化合物（p,p'-DDE、p,p'-DDD（注）の 2 項目）の 4 項目を測定対象とする。

（注）p,p'-DDE：1,1'-(Dichloroethylidene)bis(4-chlorobenzene)

p,p'-DDD：1,1'-(2,2'-Dichloroethylidene)bis(4-chlorobenzene)

b. 廃棄物（ばいじん）試料（ダイオキシン類分析用）

試料中のダイオキシン類を測定対象とし、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、PCDDs 7 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 PCDFs 10 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、モノオルト体とそれらの和とする。
- 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(2006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(廃棄物(ばいじん)溶出液試料)、重金属類分析用の共通試料2(廃棄物(下水汚泥)試料)、有機スズ化合物等分析用の共通試料3(模擬水質試料)及びダイオキシン類分析用の共通試料4(廃棄物(ばいじん)試料)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(廃棄物(ばいじん)溶出液試料)

廃棄物焼却施設において採取したばいじんを用いて、溶出液を調製する。その調製方法は、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(昭和48年環境庁告示第13号)に定める方法(埋立処分を行おうとするばいじんに係る方法)であり、ばいじん(単位g)と溶媒(純水、単位mL)を重量体積比10%の割合で混合し、振とう器で6時間振とう後、ガラス繊維ろ紙(GFP)でろ過してろ液を得る。

ろ液は硝酸(特級)を用いて酸性(pH1.0)とし(注1)、分析対象のカドミウム、鉛及び砒素を各0.04mg/Lになるように添加する(注1)。その後、ろ過(注2)、混合・均質化して、500mLのポリエチレン製の瓶に約500mL分注する。

参加機関へは瓶を各2個(全体として1000mL程度)を送付する。

(注1)ばいじんの溶出液はアルカリ性であり、分析対象の重金属類の安定性のために酸性(pH1.0)とする。また、溶出液中には分析対象の重金属類(カドミウム、鉛及び砒素)を含んでいる必要性があり、各々0.04mg/L(ばいじんに係る埋立処分基準値0.3mg/Lの1/10レベル)相当分を添加する。ただし、多量に含んでいることが確実なカルシウムについては、添加していない。

なお、重金属類(カドミウム、鉛及び砒素)の添加には、化学分析用(JCSS)の各標準液(1000mg/L)を用いている。

(注2)白色沈殿物(シリカと想定)が認められたため、ろ過操作を行っている。

2)共通試料2(廃棄物(下水汚泥)試料)

下水処理施設において汚泥を採取し、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じた部分を集め、さらに混合・均質化して、250mLのガラス製の瓶に約50g入れる。

参加機関へは瓶を各1個送付する。

3)共通試料3（模擬水質試料）

共通試料3については、A液、B液を別々に調製し、A液各3個、B液各1個を参加機関に送付する。

・A液の調製

エタノール（ダイオキシン類分析用）に所定量の塩化トリ-n-ブチルスズ（環境分析用）、塩化トリフェニルスズ（環境分析用）、p,p'-DDE（残留農薬分析用）及びp,p'-DDD（残留農薬分析用）を加えた後、混合・均質化して、10mLのガラス製のアンプルに約10mL分注する。

・B液の調製

フミン酸（関東化学：ACROS製）を0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液に溶かして、フミン酸溶液（1W/V%）を調製する。このフミン酸溶液（1%）を水で1000倍希釈し（塩酸を用いてpH6.5に調整）、混合・均質化後、100mLのガラス製の瓶に約100mL分注する。

4)共通試料4（廃棄物（ばいじん）試料）

廃棄物焼却施設においてばいじんを採取し、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じた部分を集め、さらに混合・均質化して、100mLのガラス製の瓶に約50g入れる。

参加機関へは瓶を各1個送付する。

表 1 - 3 - 1 共通試料の調製及び設定濃度

区分		分析対象項目等	共通試料濃度 (添加量)	分析試料中の濃度等
共通 試料1	ばいじん 溶出液試 料 *	カドミウム 鉛 砒素 カルシウム (硝酸)	(カドミウム、 鉛及び砒素につ いては0.04mg/L 相当分を添加)* (硝酸でpH1.0)	(含まれている濃度(ただし 添加した濃度等を含む)) *
共通 試料2	下水汚泥 試料	クロム ほう素	-	(含まれている濃度)
共通 試料3	模擬水質 試料 **	トリフ ^ル チルス ^ル 化合物 トリフェニルス ^ル 化合物 p,p'-DDE p,p'-DDD (エタノール) (フミン酸)	0.0050 μg/mL 0.0064 μg/mL 0.084 μg/mL 0.066 μg/mL (10mg/L)	0.0046 μg/L(TBTOに換算) 0.0064 μg/L ** 0.084 μg/L *** 0.066 μg/L (0.1mg/L)
共通 試料4	ばいじん 試料	ダイオキシン類	-	(含まれている濃度)

(注1) *: 共通試料1については、ばいじんの溶出液にカドミウム、鉛及び砒素を0.04mg/L添加し、硝酸でpH1.0としている。

ばいじんの溶出液中(添加前)には、分析対象項目を含んでいると考えられる。また、(2)1)の調製方法で示したようにろ過を行っており、ろ過による分析対象項目の損失が考えられる。したがって、分析試料中の濃度は明らかでない。

(注2) **: 共通試料3については、A液とB液があり、分析試料は参加機関においてA液が1000倍、B液が100倍となるように水で希釈して混合・調製する。

(注3) ***: トリフ^ルチルス^ル化合物及びトリフェニルス^ル化合物については、塩素化物として添加しているが、分析結果としてはトリフ^ルチルス^ル化合物はTBTO換算濃度、トリフェニルス^ル化合物は塩素化物濃度で示す。

(3) 分析方法

共通試料1については、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(昭和48年環境庁告示第13号)に定める方法により分析する。ただし、試料は廃棄物(ばいじん)から調製した溶出液であり、この溶出液試料を用いて測定する(この溶液中の重金属類を分析する)。なお、カルシウムについては、溶出液試料を用いてJIS K 0102(工場排水試験方法)に定める方法により分析する(カルシウムは「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に規定されていない)。

共通試料2については、「底質調査方法」(昭和63年又は平成13年)に定める方法により分析する。

共通試料3については、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成10年10月環境庁水質保全局水質管理課)又は「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成14年3月環境省環境管理局水環境部企画課)に定める方法により分析する。ただし、水質試料中の有機スズ化合物及び有機塩素化合物は、昨年度に調査した項目であり、その調査結果を踏まえ、表1-3-4(2)のよ

うに限定した調査とする。

共通試料 4 については、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」（平成 4 年厚生省告示第 192 号）に定める方法により分析する。ただし、抽出操作については、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に定めるソックスレー抽出の他に、高速溶媒抽出等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、それらの概要を試料ごとに表 1 - 3 - 2 ~ 表 1 - 3 - 5 に示す。

表 1 - 3 - 2 共通試料 1（廃棄物（ばいじん）溶出液試料）に関する分析方法の概要

分析方法	カドミウム 鉛	砒素	カルシウム
キレート滴定法			1
吸光光度法			
フレイム原子吸光法			1
電気加熱原子吸光法			
水素化物発生原子吸光法			
I C P 発光分光分析法			1
水素化物発生 I C P 発光分光分析法			
I C P 質量分析法		()	
イオンクロマトグラフ法			1

(注) : 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に定める方法
及び 1: JIS K 0102 に定める方法

表 1 - 3 - 3 共通試料 2（廃棄物（下水汚泥）試料）に関する分析方法の概要

分析方法	クロム	ほう素
吸光光度法		
フレイム原子吸光法		
電気加熱原子吸光法		
I C P 発光分光分析法		
I C P 質量分析法		

(注) : 底質調査方法（昭和 63 年又は平成 13 年）に定める方法

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

分析方法	有機スズ化合物	有機塩素化合物
溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ質量分析法	1	
溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ法 (FPD法)	(1)	
誘導体化-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	2	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法		1
固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法		1

(注) 1: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに規定する方法

ただし、今回の調査では、ガスクロマトグラフ法 (FPD法) は適用しない (下表参照)

2: 要調査項目等調査マニュアルに規定する方法

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

項目	追跡調査の概要
有機スズ化合物 有機塩素化合物	<ul style="list-style-type: none"> ・ 昨年度よりも低濃度である。(注 1) ・ 共存物質(フミン酸)を含めている。(注 2) ・ 測定はガスクロマトグラフ質量分析法とする。(注 3)

(注 1) 昨年度の参加機関の平均値(μg/L)は、有機スズ化合物(TBT: 0.0696、TPT: 0.0949)、有機塩素化合物(p,p'-DDE: 0.173、p,p'-DDD: 0.118)であり、結果は良好であった。

(注 2) 昨年度は共存物質を含めていない。

(注 3) 昨年度の有機スズ化合物におけるガスクロマトグラフ法(FPD)での測定は若干(2回答)であった。

表 1 - 3 - 5 (1) 共通試料 4 (廃棄物(ばいじん)試料) 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) : 特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法に規定する方法

(4) 測定回数(注)

共通試料 1 の廃棄物(ばいじん)溶出液試料中の重金属類の分析及び共通試料 2 の廃棄物(下水汚泥)試料中の重金属類の分析(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 3、4 の水質試料中の有機スズ化合物等の分析及び廃棄物(ばいじん)試料中のダイオキシン類の分析(高等精度管理調査等)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。

なお、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487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473、回収率は97.1%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)の機関及び全国環境研協議会所属の機関であり、「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	49	47	95.9
	市	44	44	100.0
民間機関		394	382	97.0
合計		487	473	97.1

表1-4-2(2) 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料1 廃棄物(ばいじん) 溶出液試料		共通試料2 廃棄物(下水汚泥)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	43	42 (3)	19	19 (1)
	市	41	40 (2)	18	15 (1)
民間機関		370	355 (17)	330	291 (8)
合計		454	437 (22)	367	325 (10)

(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 (2) 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料 3 水質試料		共通試料 4 廃棄物(ばいじん)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	1 5	1 5 (0)	1 9	1 7 (0)
	市	1 4	1 2 (2)	5	4 (0)
民間機関		7 2	5 4 (1)	1 1 6	1 1 2 (2)
合計		1 0 1	8 1 (3)	1 4 0	1 3 3 (2)

(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、廃棄物(ばいじん)溶出液試料、廃棄物(下水汚泥)試料及び模擬水質試料では、Grubbsの方法による外れ値(棄却限界の下限を下回る値、上限を超える値)、不検出(ND)等とした。廃棄物(ばいじん)試料(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のとおりである。

表 1 - 5 - 1 アンケート調査の実施状況

試料	項目	アンケート数 (機関数)	回収数 (回収率%)
ばいじん溶出 液試料	カドミウム	13	13
	鉛	13	9
	砒素	26	20
	カルシウム	14	12
	計	66	54 (81.8)
下水汚泥試料	クロム	7	6
	ほう素	33	24
	計	40	30 (75.0)
模擬水質試料	トリブチルスズ化合物	3	2
	トリフェニルスズ化合物	5	3
	p,p'-DDE	3	2
	p,p'-DDD	2	2
	計	13	9 (69.2)
ばいじん試料	ダイオキシン類	19	16 (84.2)

(2) 現地調査

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

現地調査の実施状況は、表 1 - 5 - 2 のとおりである。

表 1 - 5 - 2 現地調査の実施状況

試料	項目	実施数
ばいじん溶出 液試料	カドミウム	0
	鉛	0
	砒素	1
	カルシウム	0
下水汚泥試料	クロム	0
	ほう素	4
模擬水質試料	トリブチルスズ化合物	0
	トリフェニルスズ化合物	1
	p,p'-DDE	0
	p,p'-DDD	1
ばいじん試料	ダイオキシン類	0

6. その他

本調査は、(財)日本環境衛生センターが環境省からの請負を受けて実施する。
本調査結果の他に、別冊として解析結果等をより詳細に記載した「資料編」がある。

第2章 調査結果の概要

1. 統計結果

(1) はじめに

(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。

なお、本調査では海外施設に分析操作を委託する機関も対象としているが、該当する回答はなかった(表2-1-1(2)参照)。

表2-1-1(1) クロマトグラム、検量線等の添付状況(回答数)

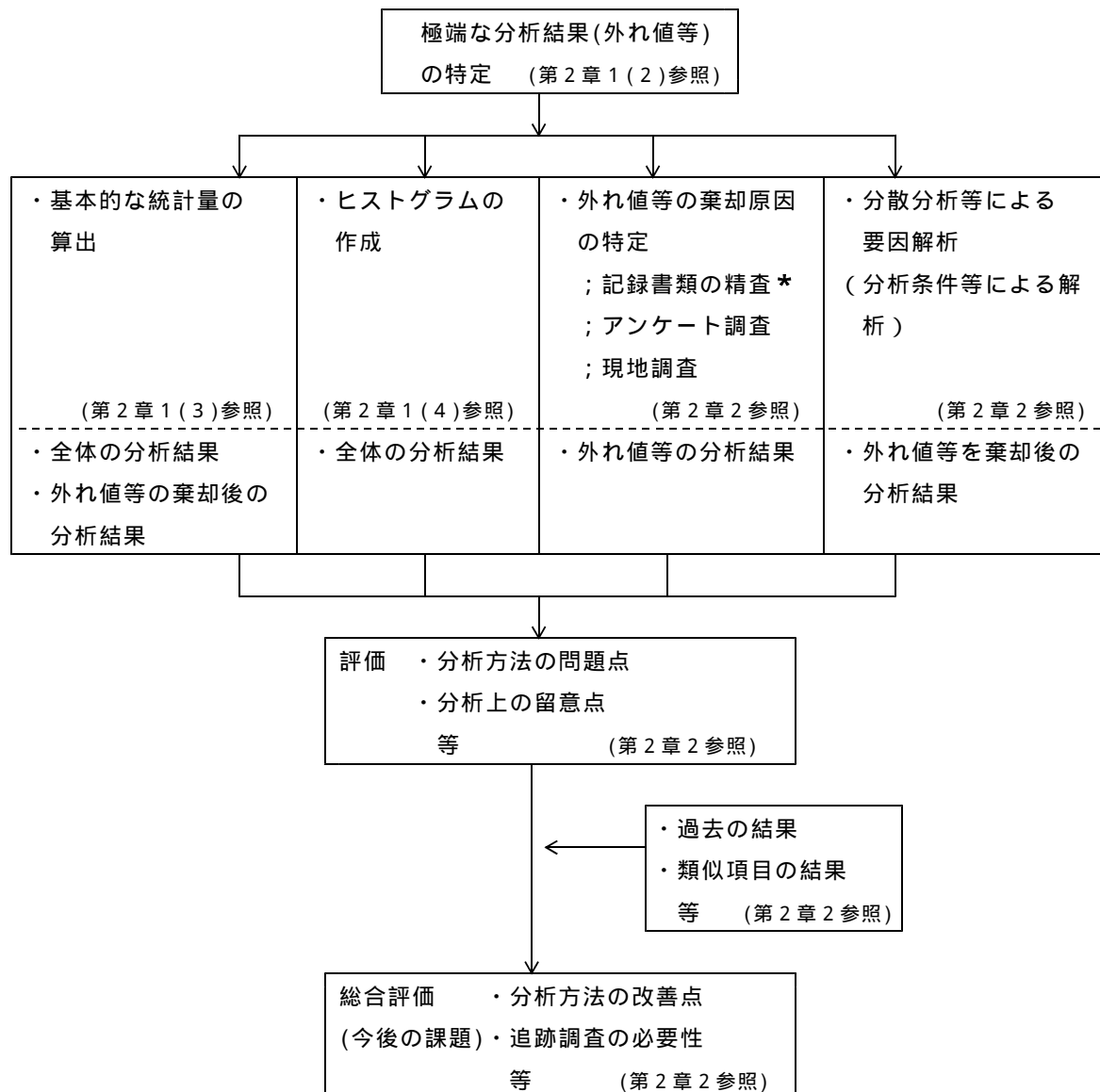
報告書	分析項目	回答数		
		検量線等の添付		検量線等の 添付がない
		HPより送付	用紙による	
[1]ばいじん溶出液試料	カドミウム	260	103	46
[2]ばいじん溶出液試料	鉛	263	107	49
[3]ばいじん溶出液試料	砒素	224	89	40
[4]ばいじん溶出液試料	カルシウム	209	80	47
[5]下水汚泥試料	クロム	204	76	43
[6]下水汚泥試料	ほう素	134	59	25
[7]模擬水質試料	有機スズ化合物	42	13	2
[8]模擬水質試料	有機塩素化合物	36	15	0
[9]ばいじん試料 (公定法による抽出)	ダイオキシン類	96	29	2
[10]ばいじん試料 (公定法以外の抽出)	ダイオキシン類	7	0	0

表 2 - 1 - 1 (2) 海外施設に分析操作を委託する回答数

報告書	分析項目	海外施設に委託する回答数
[1]ばいじん溶出液試料	カドミウム	0
[2]ばいじん溶出液試料	鉛	0
[3]ばいじん溶出液試料	砒素	0
[4]ばいじん溶出液試料	カルシウム	0
[5]下水汚泥試料	クロム	0
[6]下水汚泥試料	ほう素	0
[7]模擬水質試料	有機スズ化合物	0
[8]模擬水質試料	有機塩素化合物	0
[9]ばいじん試料 (公定法による抽出)	ダイオキシン類	0
[10]ばいじん試料 (公定法以外の抽出)	ダイオキシン類	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。



*:記録書類とは、分析条件、クロマトグラム等のチャート類、検量線等を示す

図 2 - 1 - 1 解析方法の概要

(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(ISO 5725-2)」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、廃棄物(ばいじん)溶出液試料(重金属類)の分析及び廃棄物(下水汚泥)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、「 $n \geq 3$ 」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值、上限値を示す)。廃棄物(ばいじん)溶出液試料(重金属類)については表2-1-2、廃棄物(下水汚泥)試料(重金属類)については表2-1-3、模擬水質試料(有機スズ化合物及び有機塩素化合物)については表2-1-4、廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類)については表2-1-5に示す。

ただし、廃棄物(ばいじん)試料については、公定法による抽出(「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」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 (ばいじん溶出液試料)

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 %
		n	3	N D 等	Grubbs	
カドミウム	409	0	2	11	13	3.2 (2.7)
鉛	419	0	0	13	13	3.1 (3.1)
砒素	353	0	1	25	26	7.4 (7.1)
カルシウム	336	0	0	14	14	4.2 (4.2)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 1 0 0。

() 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 (ばいじん溶出液試料)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	外れ値棄却 後の平均値 (mg/L)
カドミウム	0.0108	0.0619	0.0364
鉛	7.61	17.0	12.3
砒素	0.0197	0.0587	0.0392
カルシウム	4690	6550	5620

表 2 - 1 - 3 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (下水汚泥試料)

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 %
		n	3	N D 等	Grubbs	
クロム	313	0	0	7	7	2.2 (2.2)
ほう素	218	0	0	33	33	15.1 (15.1)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 1 0 0。

() 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 (下水汚泥試料)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (mg/kg)	上限値 (mg/kg)	外れ値棄却 後の平均値 (mg/kg)
クロム	10.4	70.6	40.5
ほう素	1.82	31.1	16.5

表 2 - 1 - 4 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (模擬水質試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		N D 等	Grubbs	計	
トリフ ^ル チルス ^ス 化合物	55	1	2	3	5.5(3.6)
トリフ ^エ ニルス ^ス 化合物	57	1	4	5	8.8(7.0)
p,p'-DDE	51	0	3	3	5.9(5.9)
p,p'-DDD	51	0	2	2	3.9(3.9)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 1 0 0。

() 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 (模擬水質試料)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (μ g/L)	上限値 (μ g/L)	外れ値棄却 後の平均値 (μ g/L)
トリフ ^ル チルス ^ス 化合物	0.00111	0.00883	0.00497
トリフ ^エ ニルス ^ス 化合物	0.00304	0.0103	0.00666
p,p'-DDE	0.0472	0.104	0.0756
p,p'-DDD	0.0287	0.0963	0.0625

(注) トリフ^ルチルス^ス化合物はTBT0、トリフ^エニルス^ス化合物は塩化物に換算した値である。

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

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	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	1,2,3,7,8-PeCDD	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	OCDD	127	0	1	1	0.8 (0.8)
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	1,2,3,7,8-PeCDF	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	2,3,4,7,8-PeCDF	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	127	0	4	4	3.1 (3.1)
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	OCDF	127	0	1	1	0.8 (0.8)
同族体 PCDDs	TeCDDs	127	0	2	2	1.6 (1.6)
	PeCDDs	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	HxCDDs	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	HpCDDs	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	OCDD	127	0	1	1	0.8 (0.8)
	PCDDs	127	0	3	3	2.4 (2.4)
PCDFs	TeCDFs	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	PeCDFs	127	0	4	4	3.1 (3.1)
	HxCDFs	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	HpCDFs	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	OCDF	127	0	1	1	0.8 (0.8)
	PCDFs	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	PCDDs+PCDFs	127	0	3	3	2.4 (2.4)
DL-PCB ノゾルト 異性体	3,4,4',5-TeCB	127	0	4	4	3.1 (3.1)
	3,3',4,4'-TeCB	127	0	4	4	3.1 (3.1)
	3,3',4,4',5-PeCB	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	127	0	7	7	5.5 (5.5)
モノルト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	127	0	2	2	1.6 (1.6)
	2,3',4,4',5-PeCB	127	0	4	4	3.1 (3.1)
	2,3,3',4,4'-PeCB	127	0	5	5	3.9 (3.9)
	2,3,4,4',5-PeCB	127	0	3	3	2.4 (2.4)
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	127	0	5	5	3.9 (3.9)
	2,3,3',4,4',5-HxCB	126	0	12	12	9.5 (9.5)
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	127	0	4	4	3.1 (3.1)
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	127	0	3	3	2.4 (2.4)
DL-PCB その他	ノゾルト体	127	0	4	4	3.1 (3.1)
	モノルト体	127	0	7	7	5.5 (5.5)
	DL-PCB	127	0	6	6	4.7 (4.7)
TEQ	PCDDs+PCDFs	127	0	4	4	3.1 (3.1)
	DL-PCB	127	0	4	4	3.1 (3.1)
	TEQ(Total)	127	0	4	4	3.1 (3.1)

(注)モノルト異性体、2,3,3',4,4',5-HxCBの回答数126については、回答がなかった1機関の結果があったためである。

表 2 - 1 - 5 (2) 棄却限界値 (ばいじん試料)
(ダイオキシン類)

区分	分析項目	Grubbsの方法		(参考)	
		下限値 (ng/g)	上限値 (ng/g)	平均値 (ng/g)	
異性体 PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	0.0604	0.130	0.0951	
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.239	0.485	0.362	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.292	0.643	0.468	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.588	1.33	0.958	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.326	0.911	0.618	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.89	7.53	4.71	
	OCDD	0	8.93	4.46	
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.366	0.807	0.586	
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.297	0.915	0.606	
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.378	0.712	0.545	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.218	0.599	0.408	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.283	0.649	0.466	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.0205	0.0883	0.0544	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.216	0.602	0.409	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.293	1.25	0.771	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.0638	0.2	0.153	
	OCDF	0.0165	0.500	0.258	
同族体 PCDDs	TeCDDs	3.98	8.04	6.01	
	PeCDDs	8.19	15.7	12.0	
	HxCDDs	9.43	21.1	15.2	
	HpCDDs	3.87	14.9	9.37	
	OCDD	0	8.93	4.46	
PCDFs	PCDDs	30.0	64.2	47.1	
	TeCDFs	8.05	17.7	12.9	
	PeCDFs	5.01	9.99	7.50	
	HxCDFs	2.35	5.50	3.92	
	HpCDFs	0.561	2.20	1.38	
	OCDF	0.0135	0.507	0.260	
	PCDFs	17.8	34.2	26.0	
	PCDDs+PCDFs	49.1	97.0	73.1	
DL-PCB ノゾルト 異性体	3,4,4',5-TeCB	0.0486	0.0902	0.0694	
	3,3',4,4'-TeCB	0.205	0.349	0.277	
	3,3',4,4',5-PeCB	0.1370	0.289	0.213	
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.0565	0.107	0.0919	
	モノルト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	0.0216	0.0436	0.0326
		2,3',4,4',5-PeCB	0.0667	0.197	0.132
		2,3,3',4,4'-PeCB	0.0448	0.173	0.109
		2,3,4,4',5-PeCB	0.0178	0.0361	0.0269
2,3',4,4',5,5'-HxCB		0.0328	0	0.0465	
2,3,3',4,4',5-HxCB		0.0649	0.106	0.0855	
2,3,3',4,4',5'-HxCB		0.0435	0.0752	0.0593	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.0592	0.105	0.0823		
DL-PCB その他	ノゾルト体	0.485	0.803	0.644	
	モノルト体	0.432	0.720	0.576	
	DL-PCB	0.94	1.50	1.22	
TEQ	PCDDs+PCDFs	0.757	1.43	1.09	
	DL-PCB	0.0157	0.0321	0.0239	
	TEQ(Total)	0.768	1.46	1.11	

(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。

廃棄物(ばいじん)溶出液試料(重金属類)については表2-1-6、廃棄物(下水汚泥)試料(重金属類)については表2-1-7、模擬水質試料(有機スズ化合物及び有機塩素化合物)については表2-1-8に示す。

廃棄物(ばいじん)試料(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(「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」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(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、模擬水質試料については、設定値(調製濃度)も併記する。

また、廃棄物(ばいじん)溶出液試料及び廃棄物(下水汚泥)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あたっては、これらの結果を除いている。また、模擬排ガス吸収液試料については、「n=3」のものも除いている。

(注1)「公定法による抽出」とは、塩酸処理した後、残さの「トルエンによるソックスレー抽出(16時間以上)」、塩酸溶液及びメタノール又はアセトン洗浄液のジクロロメタン抽出である。

「公定法以外による抽出」としては、残さの高速溶媒抽出(ASE)、迅速自動抽出、加熱流下抽出であった。

- ・高速溶媒抽出(ASE) 抽出時間0.6~0.9時間
- ・迅速自動抽出 1 ~ 4時間
- ・加熱流下抽出 1 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（ばいじん抽出液試料）
（室間精度等）

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度 **		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)
				S.D. (mg/L)	CV %			
カドミウム	前	407	0.0653	0.567	868	0.00182	11.5	0.0373
	後	396	0.0364	0.00673	18.5	0.0109	0.0587	0.0374
鉛	前	419	12.1	1.95	16.1	0.0305	22.3	12.5
	後	406	12.3	1.24	10.0	8.01	16.3	12.5
砒素	前	352	0.116	1.41	1220	0.00227	26.5	0.0399
	後	327	0.0392	0.00520	13.3	0.0200	0.0566	0.0399
カルシウム	前	336	5620	658	11.7	5.92	9210	5630
	後	322	5620	249	4.4	4700	6550	5620

（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. (mg/L)	CV %	最小値	最大値	中央値
カドミウム	後	3	396	0.00149	4.1	0	19.2	1.3
鉛	後	3	406	0.418	3.4	0	23.2	0.9
砒素	後	3	327	0.00202	5.2	0	25.0	1.6
カルシウム	後	3	322	143	2.5	0	17.6	0.7

（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） **: 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 3） ***: 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 (下水汚泥試料)

分析項目	棄却	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 **		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
				S.D. (mg/kg)	CV %			
クロム	前	313	42.2	16.1	38.0	16.6	242	41.3
	後	306	40.5	8.08	19.9	16.6	61.6	41.2
ほう素	前	218	142	885	625	0.00189	8500	16.3
	後	185	16.5	4.10	24.9	2.43	29.8	15.9

(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。

(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. (mg/kg)	CV %	最小値	最大値	中央値
クロム	後	3	306	2.59	6.4	0	25.6	2.2
ほう素	後	3	185	1.46	8.8	0	44.5	3.0

(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) **: 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3) ***: 分散分析の結果を示している。

表 2 - 1 - 8 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬水質試料)

分析項目	棄却*	回答数	平均値 (µg/L)	室間精度		最小値 (µg/L)	最大値 (µg/L)	中央値 (µg/L)	調製濃度 (設定値) (µg/L)
				S.D. (µg/L)	CV %				
トリフェニル スルホン 化合物 **	前	54	0.00525	0.00190	36.2	0.00305	0.0129	0.00489	0.0046
	後	52	0.00497	0.00123	24.7	0.00305	0.00861	0.00482	
トリフェニル スルホン 化合物 **	前	56	0.00867	0.0106	122	0.00347	0.0828	0.00659	0.0064
	後	52	0.00666	0.00115	17.3	0.00347	0.0101	0.00656	
p,p'-DD E	前	51	0.0763	0.0147	19.3	0.0243	0.132	0.0763	0.084
	後	48	0.0756	0.00910	12.0	0.0495	0.0943	0.0761	
p,p'-DD D	前	51	0.0629	0.0150	23.8	0.0225	0.125	0.0618	0.066
	後	49	0.0625	0.0109	17.3	0.0335	0.0953	0.0618	

(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) **: トリフェニルスルホン化合物はTBTO、トリフェニルスルホン化合物は塩化物に換算した値である。

表 2 - 1 - 9 (1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (ばいじん試料)
 (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 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)	
				S.D. (ng/g)	CV %				
P C	2,3,7,8-TeCDD	前	127	0.0952	0.0151	15.9	0.040	0.20	0.0945
		後	124	0.0951	0.0100	10.6	0.071	0.13	0.0948
D D	1,2,3,7,8-PeCDD	前	127	0.362	0.0581	16.0	0.14	0.79	0.370
		後	124	0.362	0.0356	9.8	0.25	0.45	0.370
s	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	127	0.467	0.0734	15.7	0.16	0.92	0.475
		後	124	0.468	0.0509	10.9	0.31	0.60	0.480
異 性 体	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	127	0.956	0.160	16.8	0.30	2.0	0.970
		後	124	0.958	0.107	11.2	0.59	1.2	0.970
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	127	0.615	0.108	17.5	0.17	1.1	0.635
		後	124	0.618	0.0848	13.7	0.33	0.82	0.640
	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前	127	4.71	1.07	22.7	1.1	11	4.85
		後	124	4.71	0.816	17.3	2.3	6.9	4.90
	OCDD	前	127	4.51	1.41	31.3	0.61	11	4.70
		後	126	4.46	1.29	29.0	1.4	7.0	4.80
P C	2,3,7,8-TeCDF	前	127	0.586	0.0832	14.2	0.29	1.1	0.580
		後	124	0.586	0.0640	10.9	0.45	0.79	0.580
D F	1,2,3,7,8-PeCDF	前	127	0.606	0.118	19.5	0.23	1.3	0.610
		後	124	0.606	0.0897	14.8	0.35	0.81	0.610
s	2,3,4,7,8-PeCDF	前	127	0.544	0.0767	14.1	0.22	1.1	0.550
		後	124	0.545	0.0484	8.9	0.41	0.68	0.550
異 性 体	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	127	0.408	0.0782	19.2	0.14	0.92	0.400
		後	124	0.408	0.0552	13.5	0.25	0.56	0.400
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	127	0.465	0.0782	16.8	0.15	0.97	0.470
		後	124	0.466	0.0530	11.4	0.31	0.59	0.470
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	127	0.0548	0.0132	24.1	0.015	0.12	0.056
		後	123	0.0544	0.00983	18.1	0.025	0.084	0.056
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	127	0.409	0.0798	19.5	0.13	0.93	0.410
		後	124	0.409	0.0560	13.7	0.24	0.58	0.415
	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	前	127	0.767	0.167	21.8	0.15	1.5	0.800
		後	124	0.771	0.138	18.0	0.35	1.0	0.800
	1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前	127	0.153	0.0335	21.9	0.037	0.34	0.160
		後	124	0.153	0.0259	16.9	0.065	0.19	0.160
	OCDF	前	127	0.261	0.0760	29.1	0.046	0.60	0.280
		後	126	0.258	0.0700	27.1	0.083	0.36	0.280

(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 (ばいじん試料)
 (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 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)		
				S.D. (ng/g)	CV %					
P C D D s 同 族 体	TeCDDs	前	127	6.04	0.929	15.4	2.9	14	6.00	
		後	125	6.01	0.589	9.8	4.5	7.3	6.00	
	PeCDDs	前	127	12.0	1.82	15.2	4.8	26	12.0	
		後	124	12.0	1.09	9.1	9.6	16	12.0	
	HxCDDs	前	127	15.2	2.38	15.7	5.0	29	15.0	
		後	124	15.2	1.69	11.1	10	20	15.0	
	HpCDDs	前	127	9.37	2.11	22.6	2.2	22	9.70	
		後	124	9.37	1.59	17.0	5.1	13	9.80	
	OCDD	前	127	4.51	1.41	31.3	0.61	11	4.70	
		後	126	4.46	1.29	29.0	1.4	7.0	4.80	
	PCDDs	前	127	47.1	7.67	16.3	16	100	48.0	
		後	124	47.1	4.96	10.5	34	61	48.0	
	P C D F s 同 族 体	TeCDFs	前	127	12.9	1.86	14.5	6.5	24	13.0
			後	124	12.9	1.40	10.9	9.0	17	13.0
PeCDFs		前	127	7.46	1.14	15.2	2.7	15	7.60	
		後	123	7.50	0.722	9.6	5.5	9.5	7.60	
HxCDFs		前	127	3.92	0.667	17.0	1.2	8.1	4.00	
		後	124	3.92	0.458	11.7	2.7	5.2	4.00	
HpCDFs		前	127	1.37	0.292	21.2	0.28	2.7	1.45	
		後	124	1.38	0.237	17.2	0.66	1.8	1.45	
OCDF **		前	127	0.263	0.0772	29.4	0.046	0.60	0.280	
		後	126	0.260	0.0714	27.5	0.083	0.41	0.280	
PCDFs		前	127	25.9	3.61	13.9	11	50	26.0	
		後	124	26.0	2.38	9.2	20	32	26.0	
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		前	127	73.0	11.1	15.2	26	150	74.2	
		後	124	73.1	6.94	9.0	55	91	74.8	

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

(注2) **: 表 2 - 1 - 9 (1) の異性体濃度 (OCDF) と異なる値が3回答あるため、平均値等の統計量も表 2 - 1 - 9 (1) と異なった値となっている。

表 2 - 1 - 9 (3) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (ばいじん試料)
(DL - PCB) (公定法による抽出)

区分	分析項目	棄却*	回数	平均値 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
					S.D. (ng/g)	CV %			
ノン オ ル ト 異 性 体	3,4,4',5-TeCB	前	127	0.0692	0.00906	13.1	0.030	0.13	0.0695
		後	123	0.0694	0.00604	8.7	0.056	0.087	0.0700
	3,3',4,4'-TeCB	前	127	0.276	0.0362	13.1	0.12	0.54	0.280
		後	123	0.277	0.0209	7.6	0.23	0.34	0.275
	3,3',4,4',5-PeCB	前	127	0.213	0.0309	14.5	0.098	0.41	0.210
		後	124	0.213	0.0220	10.3	0.17	0.28	0.210
3,3',4,4',5,5'-HxCB	前	127	0.0832	0.0144	17.3	0.036	0.18	0.0820	
	後	120	0.0819	0.00739	9.0	0.062	0.099	0.0820	
モ ノ オ ル ト 異 性 体	2',3,4,4',5-PeCB	前	127	0.0327	0.00468	14.3	0.014	0.067	0.0330
		後	125	0.0326	0.00319	9.8	0.024	0.044	0.0330
	2,3',4,4',5-PeCB	前	127	0.142	0.0626	44.1	0.071	0.60	0.130
		後	123	0.132	0.0190	14.4	0.11	0.19	0.130
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	127	0.115	0.0378	32.9	0.049	0.33	0.110
		後	122	0.109	0.0185	17.1	0.086	0.17	0.102
	2,3,4,4',5-PeCB	前	127	0.0271	0.00395	14.6	0.011	0.053	0.0270
		後	124	0.0269	0.00265	9.9	0.019	0.033	0.0270
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	前	127	0.0470	0.00745	15.8	0.022	0.096	0.0460
		後	122	0.0465	0.00399	8.6	0.038	0.058	0.0460
	2,3,3',4,4',5-HxCB	前	126	0.0896	0.0198	22.1	0.038	0.20	0.0858
		後	114	0.0855	0.00604	7.1	0.071	0.11	0.0850
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	前	127	0.0596	0.00830	13.9	0.025	0.12	0.0590
		後	123	0.0593	0.00459	7.7	0.049	0.069	0.0585
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	前	127	0.0825	0.0121	14.7	0.043	0.19	0.0820	
	後	124	0.0823	0.00669	8.1	0.065	0.10	0.0820	
そ の 他	ノンオルト **	前	127	0.642	0.0825	12.8	0.28	1.3	0.640
		後	123	0.644	0.0462	7.2	0.54	0.76	0.640
	モノオルト **	前	127	0.595	0.135	22.6	0.27	1.4	0.570
		後	120	0.576	0.0419	7.3	0.50	0.72	0.570
	計 (DL-PCB) **	前	127	1.24	0.188	15.2	0.56	2.6	1.20
		後	121	1.22	0.0813	6.7	1.1	1.4	1.20

(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 (ばいじん試料)
 (毒性当量 : T E Q) (公定法による抽出)

区分	分析項目	棄却* 回数	平均値 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)	
				S.D. (ng/g)	CV %				
T E	PCDDs + PCDFs	前	127	1.66	6.38	385	0.40	73	1.10
		後	123	1.09	0.0972	8.9	0.78	1.4	1.10
Q	DL-PCB	前	127	0.0324	0.0956	295	0.011	1.1	0.0240
		後	123	0.0239	0.00238	9.9	0.018	0.030	0.0240
	(PCDDs + PCDFs) + (DL-PCB)	前	127	1.69	6.56	387	0.41	75	1.10
		後	123	1.11	0.0998	9.0	0.80	1.4	1.10

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

表 2 - 1 - 1 0 (1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (ばいじん試料)
 (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 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)	
					S.D. (ng/g)	CV %				
P C D D s 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	前	7	0.0979	0.00990	10.1	0.086	0.12	0.0980	
	1,2,3,7,8-PeCDD	前	7	0.385	0.0730	19.0	0.35	0.55	0.360	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	7	0.478	0.0432	9.0	0.42	0.54	0.480	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	7	0.974	0.0660	6.8	0.90	1.1	0.975	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	7	0.671	0.0912	13.6	0.59	0.83	0.620	
	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前	7	4.93	0.686	13.9	3.7	5.7	5.13	
	OCDD	前	7	4.76	0.988	20.8	3.0	5.8	5.00	
	P C D F s 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	前	7	0.573	0.0993	17.3	0.39	0.72	0.590
		1,2,3,7,8-PeCDF	前	7	0.602	0.0798	13.3	0.53	0.75	0.557
		2,3,4,7,8-PeCDF	前	7	0.561	0.0353	6.3	0.52	0.61	0.550
1,2,3,4,7,8-HxCDF		前	7	0.401	0.0449	11.2	0.36	0.47	0.380	
1,2,3,6,7,8-HxCDF		前	7	0.478	0.0401	8.4	0.42	0.53	0.470	
1,2,3,7,8,9-HxCDF		前	7	0.0696	0.0275	39.5	0.052	0.13	0.0573	
2,3,4,6,7,8-HxCDF		前	7	0.456	0.0619	13.6	0.38	0.54	0.450	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF		前	7	0.850	0.0892	10.5	0.70	0.98	0.850	
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF		前	7	0.166	0.0185	11.1	0.14	0.20	0.167	
OCDF		前	7	0.295	0.0515	17.5	0.21	0.36	0.283	

(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 - 1 0 (2) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (ばいじん試料)
 (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 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
					S.D. (ng/g)	CV %			
同族体	P TeCDDs	前	7	5.91	0.529	8.9	4.9	6.4	5.90
	C PeCDDs	前	7	12.5	1.92	15.4	11	16	11.7
	D HxCDDs	前	7	15.8	2.15	13.6	14	20	15.0
	D HpCDDs	前	7	9.72	1.41	14.5	7.43	12	10.0
	s OCDD **	前	7	5.27	3.98	75.6	0.53	13	4.30
	PCDDs	前	7	49.8	6.90	13.9	42	57	47.0
	P TeCDFs	前	7	12.7	1.68	13.3	9.6	15	13.0
同族体	C PeCDFs	前	7	7.85	0.821	10.5	6.6	8.8	7.90
	D HxCDFs	前	7	4.09	0.460	11.2	3.6	4.9	3.93
	F HpCDFs	前	7	1.51	0.165	10.9	1.3	1.8	1.50
	s OCDF	前	7	0.295	0.0515	17.5	0.21	0.36	0.283
	PCDFs	前	7	26.5	1.92	7.3	24	30	26.0
	同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)	前	7	76.4	7.69	10.1	69	87	72.0

(注 1) * : 「 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

(注 2) ** : 表 2 - 1 - 1 0 (1) の異性体濃度 (OCDD) と異なる値が 2 回答あるため、平均値等の統計量も表 2 - 1 - 1 0 (1) と異なった値となっている。

表 2 - 1 - 1 0 (3) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (ばいじん試料)
(DL - PCB) (公定法以外の抽出)

区分	分析項目	棄却 * 回数	回 答 数	平均値 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
					S.D. (ng/g)	CV %			
ノ ン オ ル ト 異 性 体	3,4,4',5-TeCB	前	7	0.0702	0.00360	5.1	0.065	0.074	0.0715
	3,3',4,4'-TeCB	前	7	0.275	0.0226	8.2	0.24	0.30	0.280
	3,3',4,4',5-PeCB	前	7	0.211	0.00990	4.7	0.20	0.22	0.210
	3,3',4,4',5,5' -HxCB	前	7	0.0789	0.00390	4.9	0.073	0.085	0.0780
モ ノ オ ル ト 異 性 体	2',3,4,4',5-PeCB	前	7	0.0317	0.00140	4.3	0.030	0.034	0.0310
	2,3',4,4',5-PeCB	前	7	0.138	0.0293	21.3	0.12	0.20	0.130
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	7	0.110	0.0225	20.4	0.097	0.16	0.100
	2,3,4,4',5-PeCB	前	7	0.0269	0.00180	6.9	0.024	0.030	0.0270
	2,3',4,4',5,5' -HxCB	前	7	0.0449	0.00400	8.9	0.040	0.051	0.0433
	2,3,3',4,4',5 -HxCB	前	7	0.0857	0.00420	5.0	0.079	0.091	0.0847
	2,3,3',4,4',5,5' -HxCB	前	7	0.0602	0.00360	6.0	0.056	0.067	0.0590
そ の 他	2,3,3',4,4',5,5' -HpCB	前	7	0.0790	0.0047	6.0	0.073	0.088	0.0795
	ノンオルト **	前	7	0.634	0.0346	5.5	0.58	0.66	0.650
	モノオルト **	前	7	0.578	0.0562	9.7	0.54	0.70	0.560
	計 ** (DL-PCB)	前	7	1.19	0.0713	6.0	1.1	1.3	1.20

(注1)*:「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3の場合には「ND等」1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 (ばいじん試料)
 (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 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
					S.D. (ng/g)	CV %			
T E	PCDDs + PCDFs	前	7	1.16	0.113	9.8	1.1	1.4	1.10
	DL-PCB	前	7	0.0234	0.00120	5.1	0.022	0.025	0.0240
Q	(PCDDs + PCDFs) + (DL-PCB)	前	7	1.16	0.113	9.8	1.1	1.4	1.10

(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、廃棄物(ばいじん)溶出液試料(重金属類)については図2-1-2、廃棄物(下水汚泥)試料(重金属類)については図2-1-3、模擬水質試料(有機スズ化合物及び有機塩素化合物)については図2-1-4に示す。

廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類)については、図2-1-5に公定法による抽出(「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」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」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、廃棄物(ばいじん)溶出液試料(重金属類)及び廃棄物(下水汚泥)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。

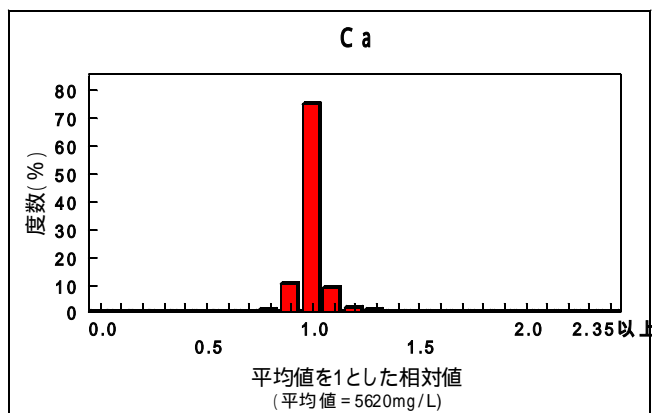
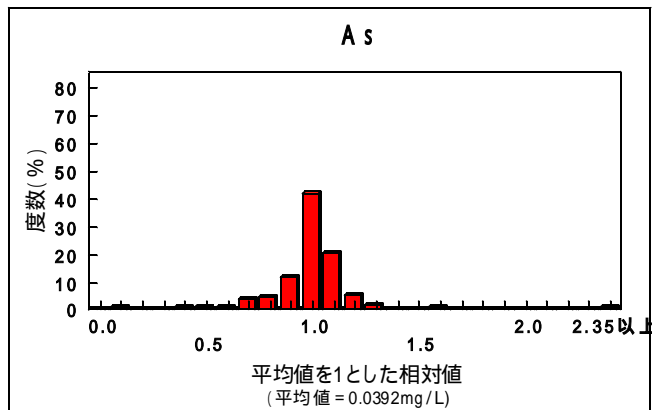
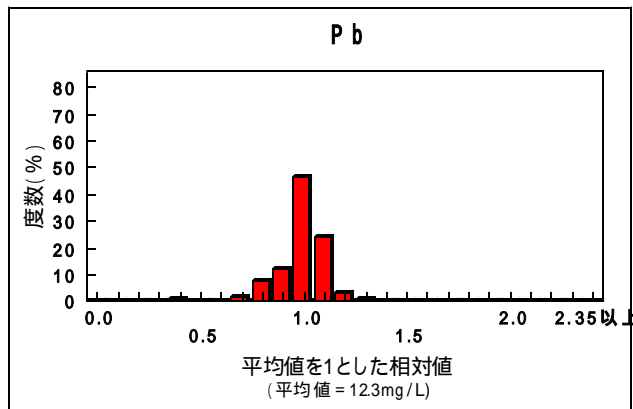
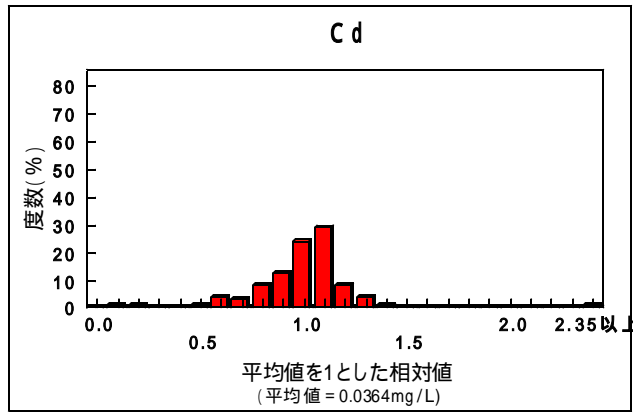


図 2 - 1 - 2 廃棄物（ばいじん）溶出液試料（重金属類）に関するヒストグラム

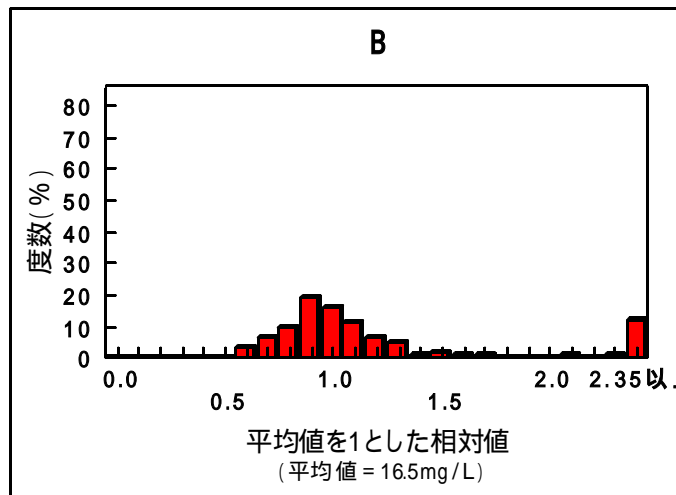
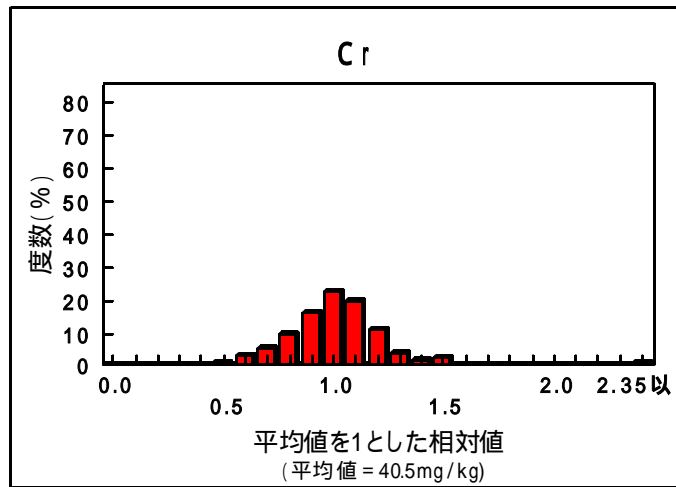


図 2 - 1 - 3 廃棄物（下水汚泥）試料（重金属類）に関するヒストグラム

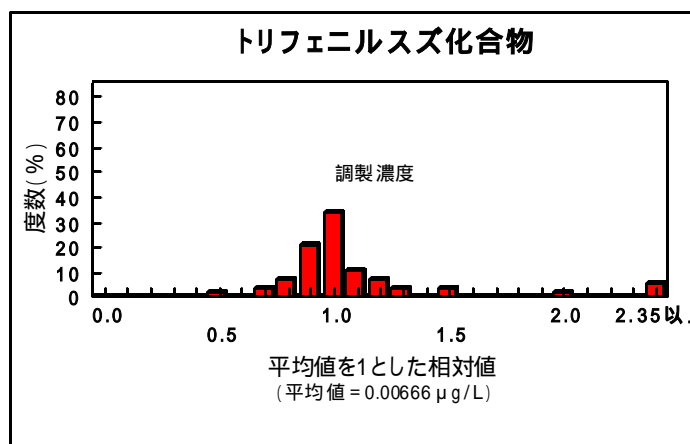
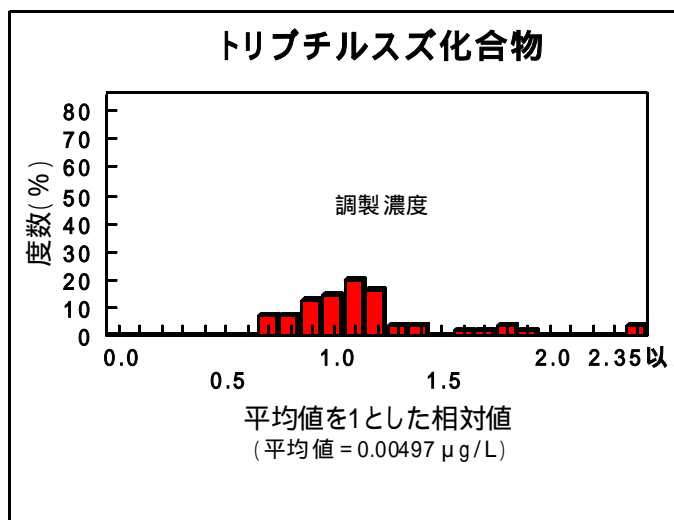


図 2 - 1 - 4 (1) 模擬水質試料 (有機スズ化合物)
に関するヒストグラム

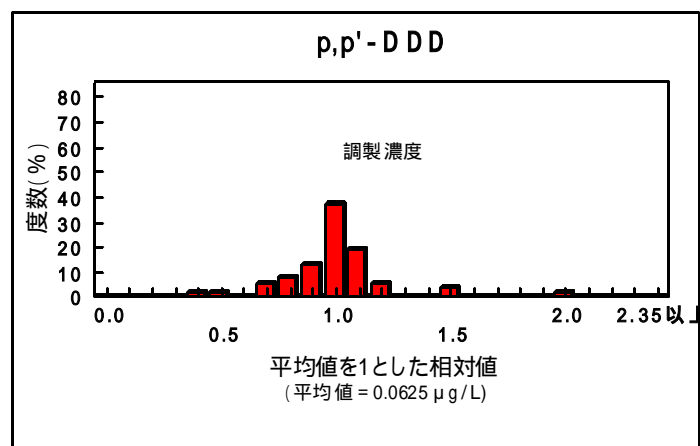
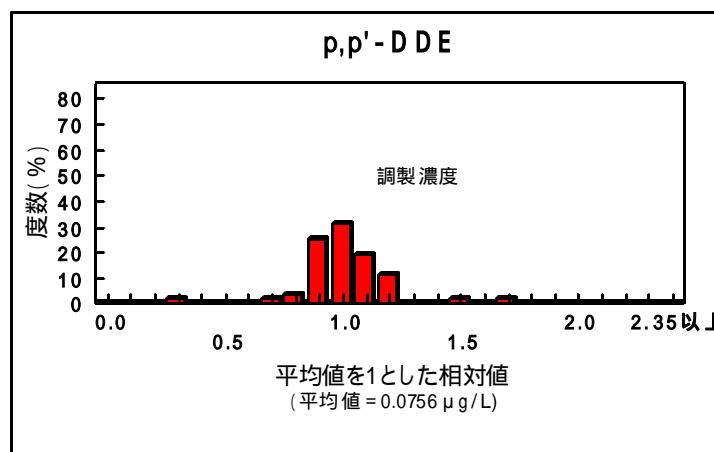


図 2 - 1 - 4 (2) 模擬水質試料 (有機塩素化合物)
に関するヒストグラム

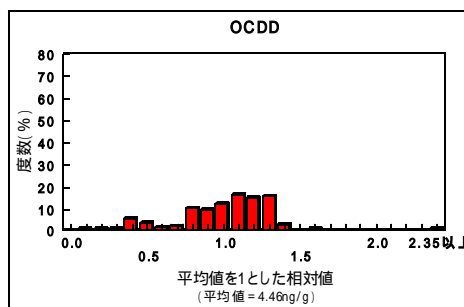
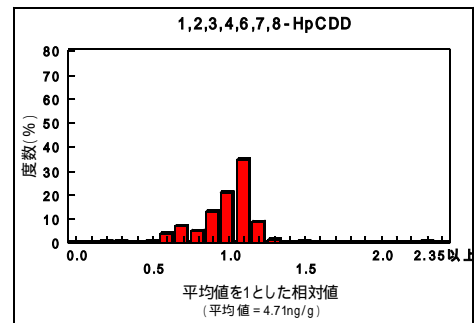
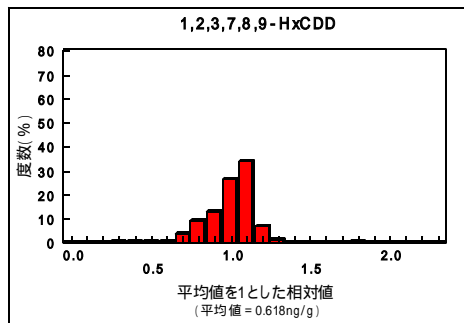
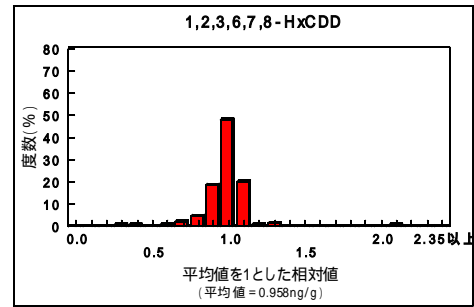
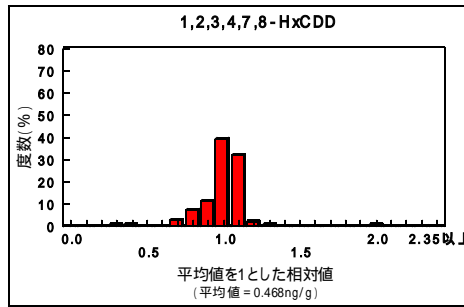
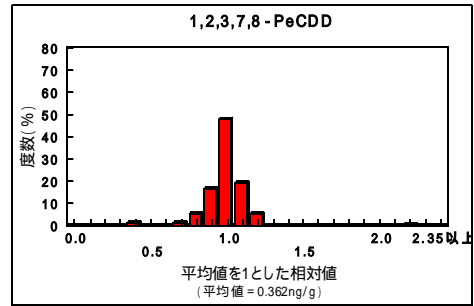
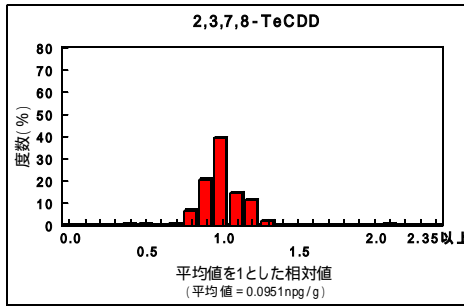


図 2 - 1 - 5 (1) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
P C D D s 異性体

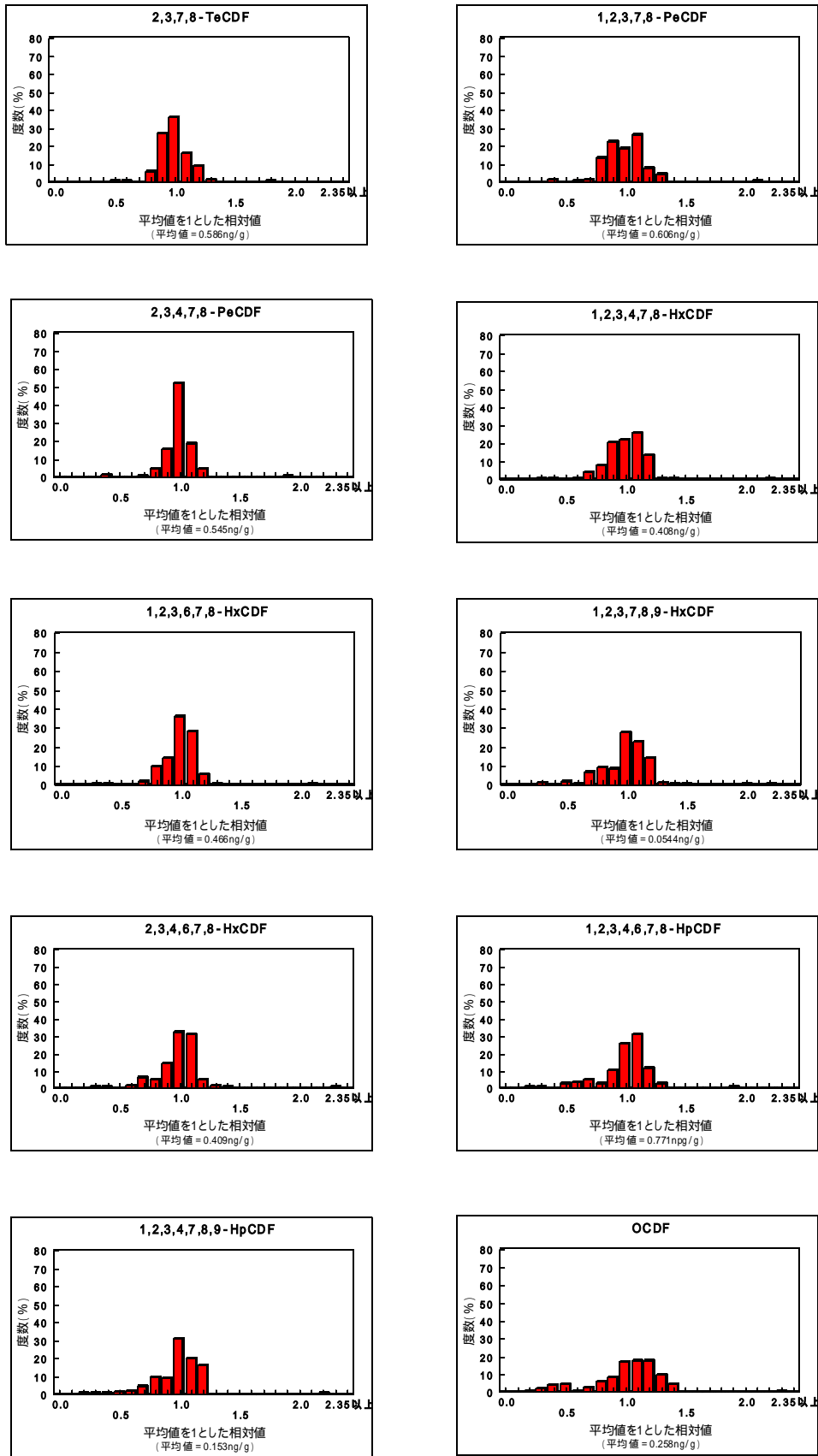


図 2 - 1 - 5 (2) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
P C D F s 異性体

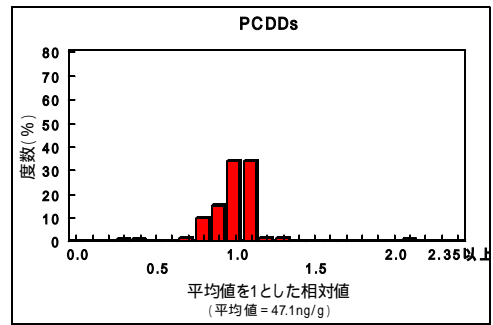
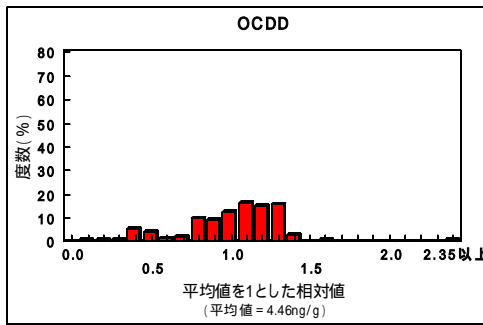
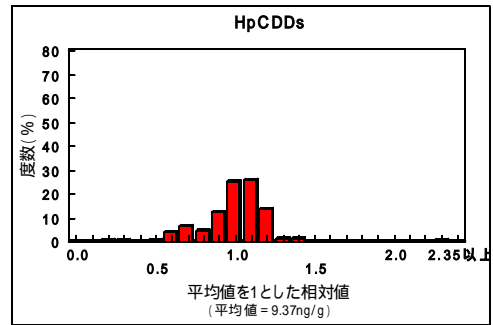
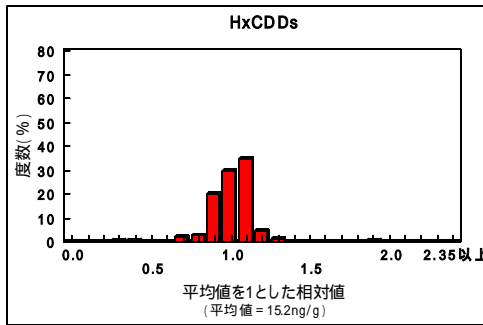
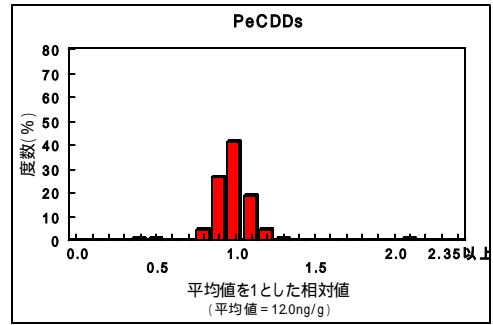
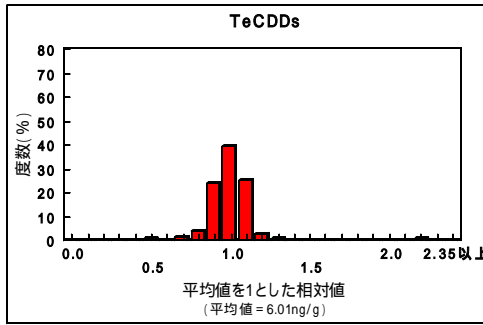


図 2 - 1 - 4 (3) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
P C D D s 同族体

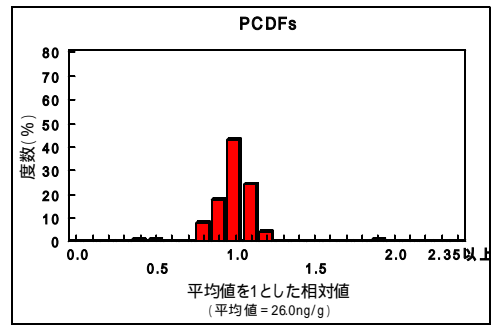
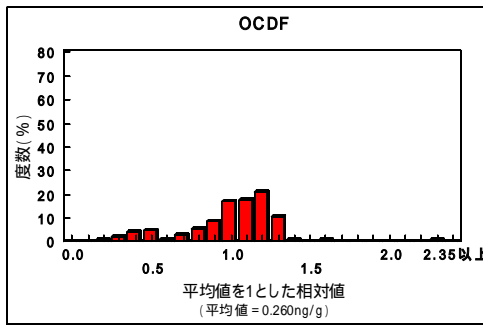
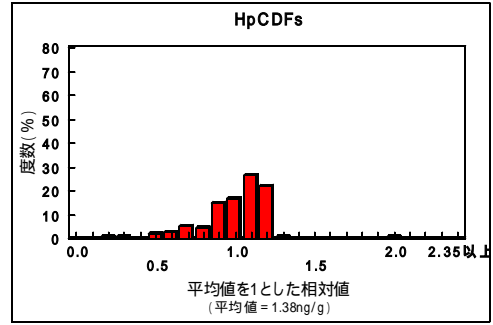
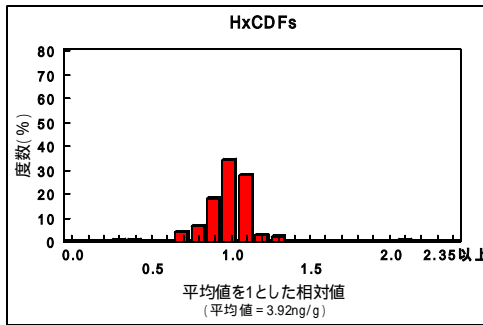
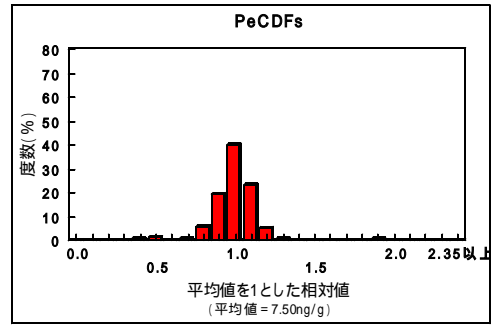
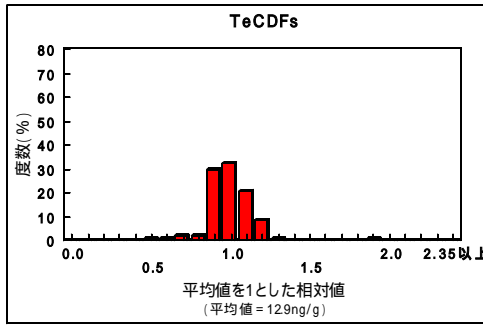


図 2 - 1 - 5 (4) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
P C D F s 同族体

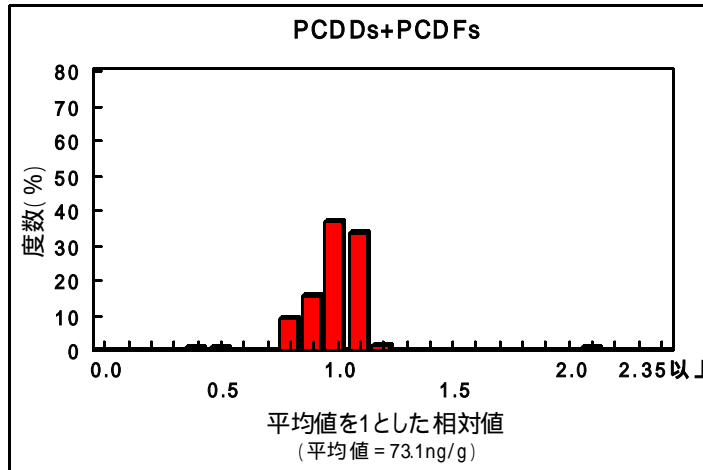


図 2 - 1 - 5 (5) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
同族体 (P C D D s + P C D F s)

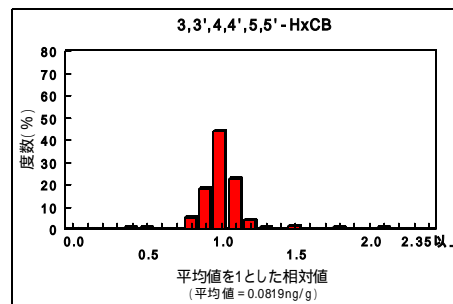
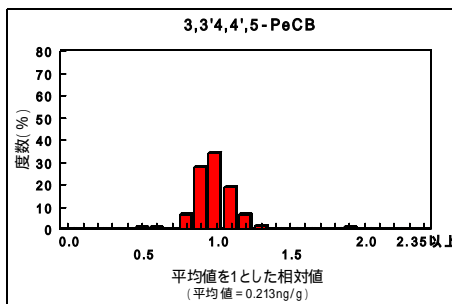
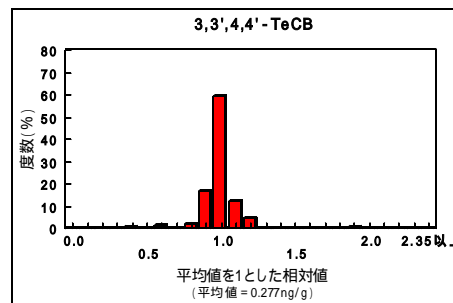
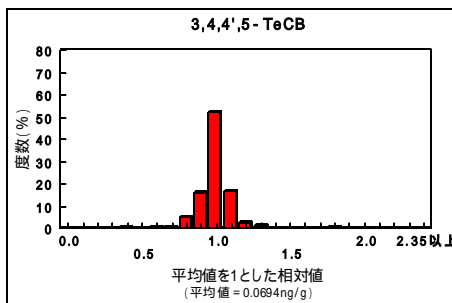


図 2 - 1 - 5 (6) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
D L - P C B (ノンオルト異性体)

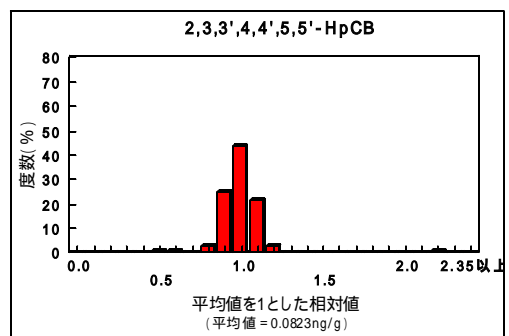
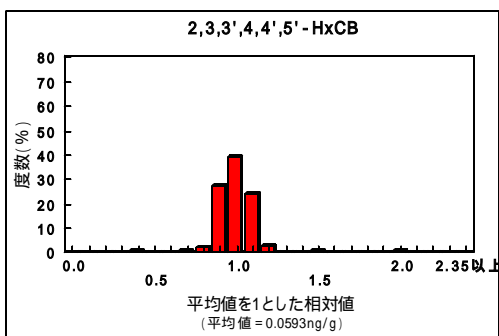
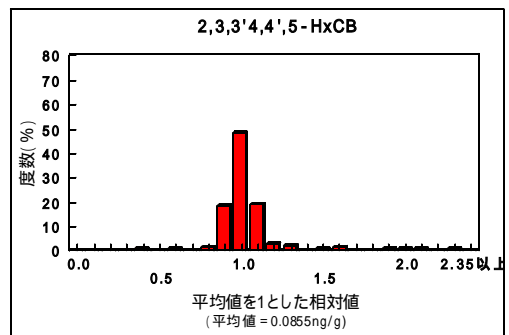
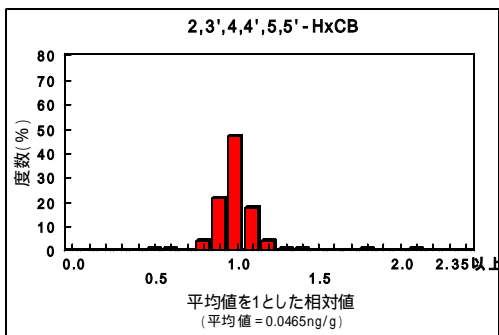
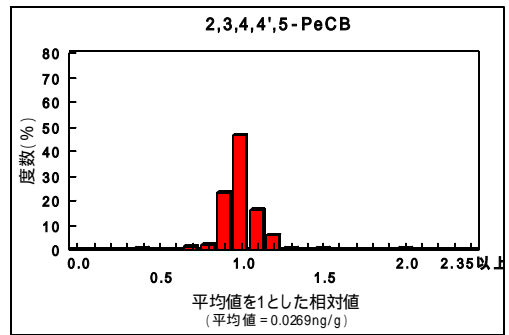
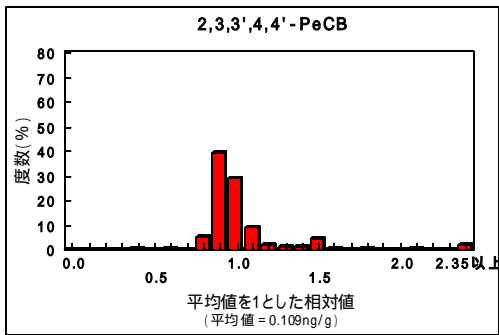
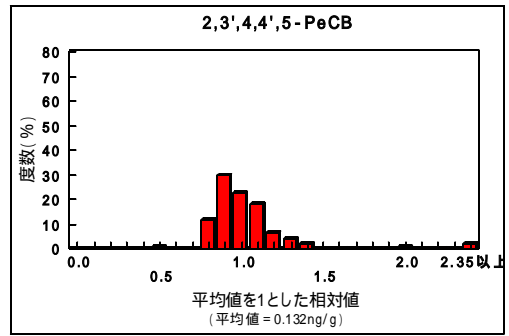
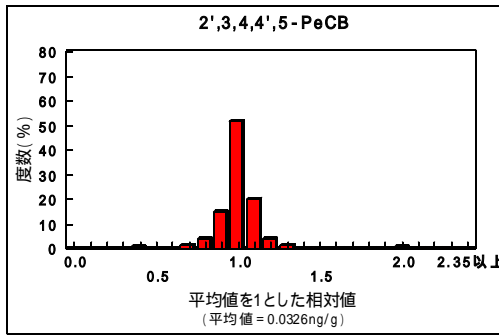


図 2 - 1 - 5 (7) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
DL - PCB (モノオルト異性体)

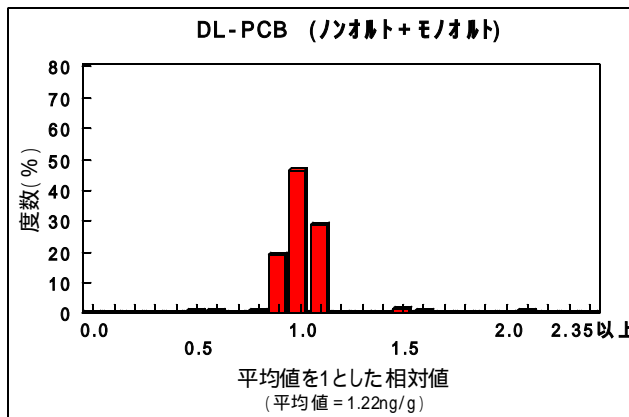
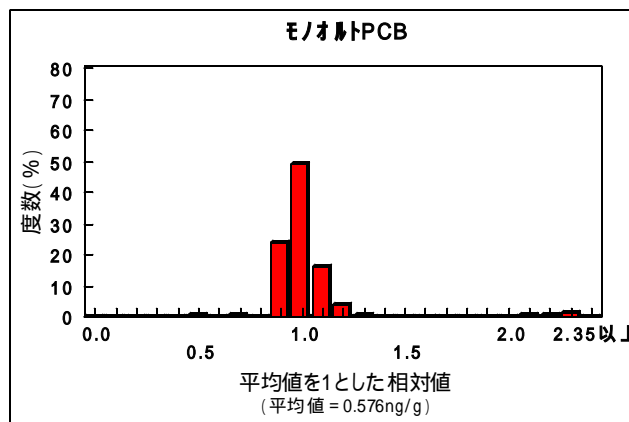
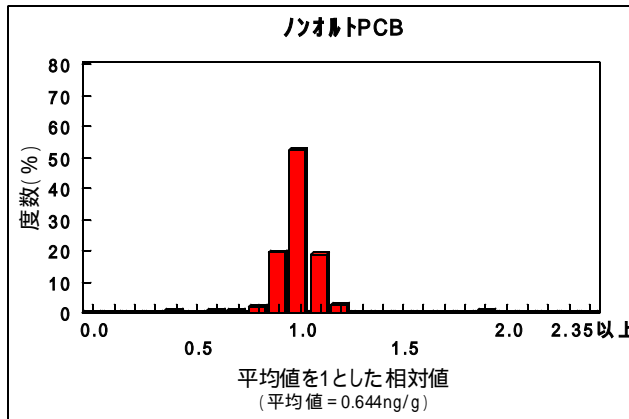


図 2 - 1 - 5 (8) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
DL - PCB (異性体濃度の総和)

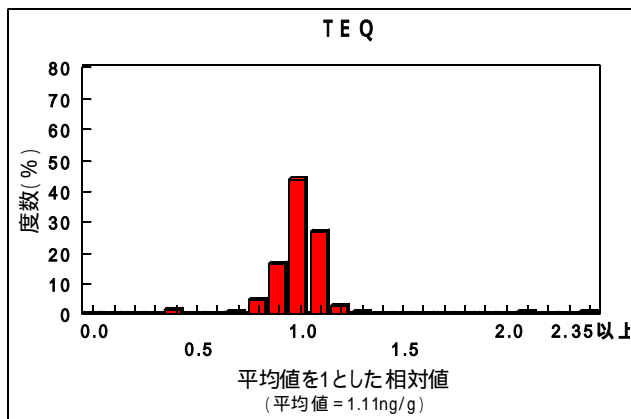
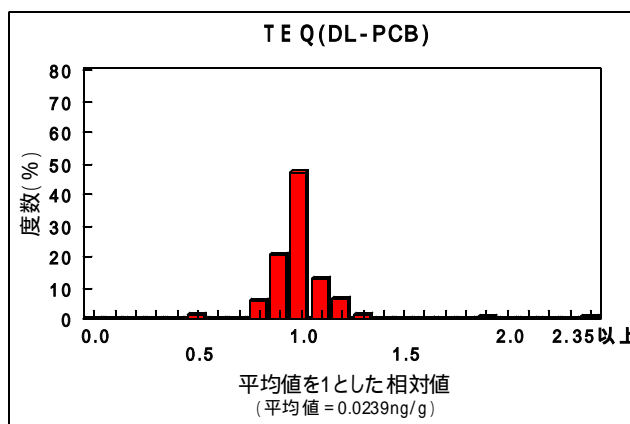
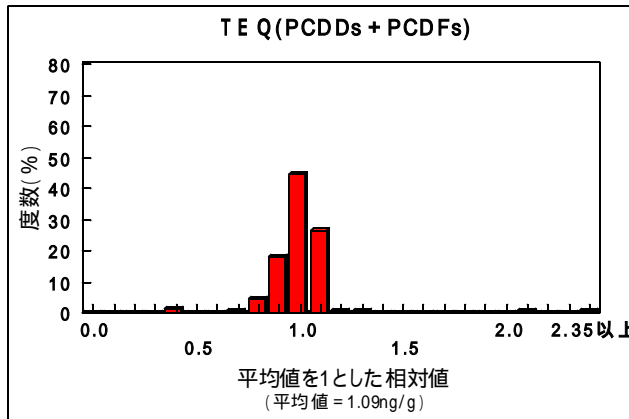


図 2 - 1 - 5 (9) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
毒性当量 (TE Q)

2. 分析項目毎の結果

2.1 廃棄物（ばいじん）溶出液試料

（1）カドミウム

（a）外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

回答数は全体で409機関と、鉛と並んで400を超える回答が寄せられた。外れ値として棄却されたのは、Grubbsの方法により統計的に棄却されたのが11機関（小さな値として棄却されたのが6機関、大きな値として棄却されたのが5機関）であった。この他、検出限界以下との報告が2機関あり、計13機関が棄却された（全体の棄却率は3.2%）。棄却後の平均値は0.0364mg/Lであったが、室間精度は18.5%と大きな値になった。これはGrubbs検定の下限值が0.0108mg/L、上限値が0.0619mg/Lと幅が広いことで、外れ値としての棄却率は2.7%と小さくなった。今回の試料はカルシウム、ナトリウム、カリウム等の塩類をマトリックスとして高濃度に含んでおり、その中の低濃度のカドミウムを測定するため、マトリックスの影響を取り除く操作を行うかどうか、結果に大きく影響したためと思われる。全体的な傾向として、マトリックスの影響を取り除く操作を行わない場合、定量値が小さな値になり、室間精度も悪くなっており、ヒストグラムも低濃度側のすそが高くなっている（図2-1-2参照）。

分析方法別では、フレイム原子吸光法を用いたのが102機関で、うち棄却されたのが2機関（大きな値として棄却されたのが2機関）、電気加熱原子吸光法は57機関で棄却されたのが2機関（検出限界以下1機関、大きな値1機関）。ICP発光分光分析法は167機関と最も多く使用され、棄却されたのも7機関（検出限界以下1機関、大きな値1機関、小さな値5機関）と最も多かった。ICP質量分析法は83機関で棄却されたのが2機関（大きな値1機関、小さな値1機関）であった。棄却後の平均値はフレイム原子吸光法が0.0380mg/Lと他の方法に比べ大きい値になり、室間精度は12.9%と最も小さかった。フレイム原子吸光法を用いた機関の6割以上が溶媒抽出法によりマトリックスからカドミウムを分離して測定したのに対し、他の方法では溶媒抽出を行ったのが3割未満だったことの影響が大きいと思われるが、溶媒抽出を行わない場合でも、他の方法に比べ室間精度は良かった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

棄却された機関へのアンケート結果や添付された生データ等から推定された棄却原因の多くは、マトリックスの影響を取り除く操作が行われなかったことによるもので（7機関）、高塩濃度のマトリックスを持つ試料の場合、そのまま測定を行うと、小さい値を与えやすかった（7機関中6機関）。その他は、前処理の問題（1機関）、検量線の作成ミス（2機関）、検出下限の設定違い（1機関）、報告ミス（1機関）、不明（1機関）であった。

表 2 - 2 - 1 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (小さい値)	ICP質量分析法	一時期、トーチやコーンの洗浄不足により感度が低下したことがあり、その際の機器調整が不足していたと考えられる。	機器の調整不足も考えられるが、マトリックスの影響を除く操作がされておらず、濃い溶液のまま測定されているため、マトリックスの影響によるものと思われる。
B	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	当所のICP発光の定量下限値が0.001mg/Lであることから、試料を段階的に希釈し定量下限値付近の測定値を採用した。その結果、希釈をしすぎてしまい、共存物質の影響が逆に大きくなり、高濃度と評価してしまった。	アンケートのとおりと考えられる。マトリックスが多い試料の測定に際しては、希釈だけではなく、マトリックスからの分離ないし、標準添加法による検量線の作成といった、マトリックスの影響を除く方法を用いる必要がある。
C	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	試料中にアルカリ金属、アルカリ土類金属が多量に含まれていたため、これらの金属がプラズマの温度を下げ、カドミウムのイオン化が十分に行われなかった。さらに、試料の粘性が高く、霧化が、十分に行われなかったこともイオン化の悪化につながり、低い値となった。	アンケートのとおり、本試料のようにマトリックスが多い試料の測定に際しては、マトリックスからの分離ないし、標準添加法による検量線の作成といった、マトリックスの影響を除く方法を用いる必要がある。
D	ND	ICP発光分光分析法	検量線の濃度が測定値に比べ高いもので測定していた。	アンケートのとおりと考えられる。検量線の間近に近いたたりで試料の測定を行うのが良い。加えてマトリックスの影響を除く方法を用いる必要がある。

表 2 - 2 - 1 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
E	Grubbs (大きい値)	電気加熱原子吸光法	試料が残っていたので再分析を行い、報告値と比較したところ、検量線の高濃度部分が曲がっており直線でない部分で定量したため値が大きくなった。設定条件を変え標準添加法の4点のプロットが直線になるようにして定量したところ低い値に戻った。	アンケートのとおりと考えられる。マトリックス濃度が高い試料を標準添加法で行う場合は、通常より検量線の直線性等に十分注意して添加量を決める必要がある。
F	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	硝酸を用いた前処理を実施しているため、試料が乾固して、硝酸カドミウム(沸点:約140)が揮散してしまった可能性がある。	完全に乾固させた場合はアンケートのとおり揮散も考えられなくは無いが、マトリックスの濃い溶液をさらに10倍濃縮させているにもかかわらず、内標準を用いたのみで、マトリックスからの分離といった操作がなされていないことも要因と思われる。
G	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	不明	マトリックスの影響を除く操作がされておらず、濃い溶液のまま測定されているため、マトリックスの影響によるものと思われる。
H	Grubbs (大きい値)	ICP質量分析法	カドミウムの報告シートに鉛の報告を記載したため。確定操作直後に気付いた。	添付資料のデータを確認したが、アンケートのとおりと考えられる。
I	ND	電気加熱原子吸光法	検出下限値が確立していなかった。	添付資料をみると平均値に近い結果が得られており、アンケートのとおり検出下限が非常に高く設定されていたためと考えられる。

表 2 - 2 - 1 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
J	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	共存元素の影響を考慮せず絶対検量線法にて定量を行った。	アンケートのとおりと考えられる。マトリックスが多い試料の測定に際しては、マトリックスからの分離ないし、標準添加法による検量線の作成といった、マトリックスの影響を除く方法を用いる必要がある。
K	Grubbs (大きい値)	フレーム原子吸光法	不明	マトリックスの影響を除く操作がされておらず、バックグラウンド補正もされていないため、マトリックスの影響で高くなったバックグラウンドにより高い値になった可能性が考えられる。
L	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	不明	マトリックスの影響を除く操作がされておらず、マトリックスの影響によるものと思われる。また、空試験の強度が大きなマイナスになっており、バックグラウンド補正の仕方にも問題があるかもしれない。
M	Grubbs (大きい値)	フレーム原子吸光法	原子吸光等、機器を使用する分析が半年に1度程度なので、機器の調整不足と、分析者の経験不足が原因と思われる。	原因は不明であるが、溶媒抽出時の濃縮等の計算ミスも考えられる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析機関の国際的な認証等の取得

ISO、MLAP、環境省受注資格等の取得の有無による差は、何らかの資格を有する場合、分析の精度管理が行われているため、室間精度がよくなる(小さくなる)ことが期待され、個別の資格毎ではそういった傾向もみられたが、全体では(何らかの資格を有する場合と、いずれの資格も無い場合)その差ははっきりとはしなかった。

2) 分析者の経験度

昨年度の分析試料数は100以上500未満が最も多く、次いで500以上、50未満、50以上100未満の順で、一般に試料数が多いほど室間精度が良くなることが期待されるが、今回の結果からは、その差はみられなかった。また、経験年数は2年以上5年未満が最も多く、次いで10年以上で、2年未満と5年以上10年未満がほぼ同数であったが、こちらも、経験年数に

よる差はみられなかった。

3)分析に要した日数

分析に要した日数は1日から11日以上でばらついているが、2～5日が最も多く、11日以上の場合が、1日及び6～10日に対して室間精度で優れているという結果が得られた。試料の前処理やマトリックスからの分離操作を入れても通常は数日以内に完了できる操作で、一般に、いたずらに時間をかけることは吸着損失や汚染といった誤差要因を増やすだけであるが、今回のようにマトリックスが高濃度の試料の場合、予備分析の実施や、分析の条件設定等の検討十分に行おうとすると一定の時間を要するため、こうした結果になった可能性も考えられる。

4)室内測定精度

室内測定精度は2%未満が約7割で、2～5%未満を加えると9割を超える。5%未満と以上間で平均値について、2%未満と以上間で室間精度について明らかな差がみられた。室内精度がある程度悪くなると明らかに平均値が小さい値になる傾向があり、室内精度が良くなると室間精度も良くなる傾向が顕著であった。

5)分析方法

用いられた分析方法は、フレイム原子吸光法102機関(25%)、電気加熱原子吸光法57機関(14%)、ICP発光分光分析法167機関(41%)、ICP質量分析法83機関(20%)で、棄却率はICP発光分光分析法が約4%と最も高く、フレイム原子吸光法が約2%と最も低かった。棄却後の平均値はフレイム原子吸光法が0.0380mg/Lと他の3つの方法(0.036mg/L程度)に比べ大きい値になり、室間精度も12.9%と他の3つの方法(17.2%～24.5%)に比べ小さかった。これはフレイム原子吸光法を用いた機関の6割以上が溶媒抽出法によりマトリックスからカドミウムを分離して測定したのに対し、他の方法では溶媒抽出を行ったのが3割未満だったことの影響が大きい。溶媒抽出を行わない場合でも、フレイム原子吸光法の室間精度は14.2%で、他の方法(17.8%～26.4%)と比べて最も優れていた。また、電気加熱原子吸光法は、室間精度が24.5%とICP発光分光分析法(室間精度19.6%)及びICP質量分析法(室間精度17.2%)と比べても、ばらつきが大きかった(平均値ではほとんど差はなかった)。

6)溶媒抽出等の分離操作

カドミウムとマトリックス成分との分離操作は、溶媒抽出を行ったのが128機関、その他の分離操作が6機関で、分離操作を行わなかったのが262機関であった。溶媒抽出を行った場合、平均値0.0393mg/L、室間精度9.8%であったのに対し、分離操作を行わなかった場合は、平均値0.0350mg/Lと明らかに小さい値になり、室間精度21.0%と明らかに悪くなった。今回のように高塩濃度のマトリックスを含む試料で、目的成分との濃度差が大きい場合は、マトリックスとの分離がいかに重要であるかが確認された。使用された溶媒は主に酢酸ブチル(86機関)、MIBK(24機関)で、他にキシレン、クロロホルムなどが用いられていた。キレートはほとんどがDDTCで、キシレン溶媒ではAPDCも使われていた。溶媒抽出を行った場合の分析方法による違いでは、電気加熱原子吸光法が、平均値0.0420mg/Lと大きく、室間精度も13.2%と大きくなったが、これは溶媒抽出を行った中で明らかに大きい値(0.05

65mg/L) を含んでいるため、この値を除くと、平均値0.0406mg/L、室間精度8.0%と他の方法と同程度になった。溶媒抽出を行わない場合、平均値はどの分析方法でも0.035mg/L程度で同じだったが、室間精度はフレイム原子吸光法14.2%、ICP質量分析法17.8%、ICP発光分光分析法22.7%、電気加熱原子吸光法26.4%と方法による差が大きかった。

7) 定量方法

絶対検量線法では、予備分析によりマトリックスであるカルシウム、ナトリウム等の濃度を調べ、検量線作成用の溶液にこれらを試料中と同程度の濃度になるように添加して、マトリックスマッチングを行ったとの報告もあったが、全体的にマトリックスマッチングの有無を調べていないので、絶対検量線法として一括で扱った。フレイム原子吸光法では標準添加法が1機関の他はすべて絶対検量線法であった。電気加熱原子吸光法では、絶対検量線法39機関、標準添加法16機関であり（内標準法はなし）、明らかに標準添加法の平均値が大きく、室間精度は小さかった。ICP発光分光分析法では、絶対検量線法74機関、標準添加法16機関、内標準法70機関であり、平均値は標準添加法が最も大きく、内標準法、絶対検量線法の順で小さくなった。室間精度は標準添加法と内標準法が同程度で、絶対検量線法に比べ明らかに小さかった。ICP質量分析法では、絶対検量線法6機関、内標準法74機関と大多数が内標準法であり（標準添加法はなし）、明らかに内標準法の平均値が大きく、室間精度は小さかった。内標準物質はICP発光分光分析法では大部分がイットリウムで、ICP質量分析法ではインジウム52機関、イットリウム13機関、ロジウム7機関などであった。溶媒抽出の有無による影響が大きいため、それと絡めて検討する必要はあるが、フレイム原子吸光法を除き、全体的には室間精度は標準添加法と内標準法が同程度で、絶対検量線法は明らかに大きくなった。平均値は標準添加法が他の方法に比べて大きくなる傾向があり、内標準法、絶対検量線法の順となり、絶対検量線法では溶媒抽出を行わない場合、マトリックスの影響を大きく受けていることが伺える。

8) フレイム原子吸光法

報告された検出下限の平均は4つの方法の中で最も大きな値であったが、今回の試料中の濃度から考えて濃縮せずに定量可能である。定量方法がほぼすべて絶対検量線法であったため、他の分析方法に比べマトリックスの影響を取り除く操作として、溶媒抽出を行った機関が多く（6割以上）、溶媒抽出の有無が大きく結果に影響している。バックグラウンド補正による影響は、補正を行っていない機関（5機関）がすべて溶媒抽出を行っていることもあり、補正方法の違いも含めて、その差は明らかにならなかった。

9) 電気加熱原子吸光法

報告された検出限界の平均は分析方法別では最も小さな値であった。このため、試料をかなり希釈しても定量が可能であることから、この方法を採用した機関の約半数（28機関）が、溶媒抽出等による分離や標準添加法といった方法を使っていない。この方法特有のマトリックスの影響を除く手法として、モディファイアーの使用があり、大部分の機関（46機関）でパラジウムが使われていた（その他のモディファイアー3機関）。パラジウムモディファイアーを使用した場合、平均値0.0372mg/L、室間精度22.0%で、モディファイアーを使わない場合（6機関、平均値0.0257mg/L、室間精度32.6%）と比べて、平均値は明らかに大きく、室間精度も良い傾向を示したが、溶媒抽出や標準添加法と併用せずにモデ

ィファイアーを使用した場合（24機関）、平均値0.0337mg/L、室間精度26.9%と、溶媒抽出や標準添加法を用いた場合と比べると劣っている。今回の試料のようにマトリックスの塩濃度が高い場合には、マトリックスの影響の除去としてモディファイアーの使用のみに頼るのは問題がある。溶媒抽出と標準添加法では、両方を併用した3機関を除き、溶媒抽出のみ（8機関）、標準添加法のみ（13機関）いずれの場合も平均値0.0408mg/L、室間精度9%程度であった。溶媒抽出を含む何らかの分離操作又は標準添加法を行った場合（27機関）、平均値0.0409mg/L、室間精度12.2%で、どちらも行わなかった場合（28機関、平均値0.0318mg/L、室間精度30.2%）と比べ明らかな差があった。バックグラウンド補正は行っていないと報告した機関はなく、補正方法による差はみられなかった。

10) ICP発光分光分析法

溶媒抽出を行った場合の定量方法による違いは、絶対検量線法（30機関、平均値0.0372mg/L、室間精度8.0%）と内標準法（15機関、平均値0.0389mg/L、室間精度7.3%）で平均値に若干の差があり（標準添加法は1機関のみ）、絶対検量線法では原子吸光法の値と比べ明らかに小さかった。溶媒抽出等の分離操作を行わない場合、絶対検量線法（41機関、平均値0.0308mg/L、室間精度25.3%）は、標準添加法（15機関、0.0418mg/L、室間精度16.0%）及び内標準法（54機関、平均値0.0366mg/L、室間精度18.2%）と比べ、平均値、室間精度とも劣っていた。平成16年度の廃棄物試料で問題になった測定波長は、214.4nmが95機関（棄却3機関）、226.5nmが34機関（棄却3機関）、228.8nmが34機関（棄却1機関）で、全体的には問題にされた室間精度に大きな違いはみられなかったが、溶媒抽出を行わない場合の内標準法で、平均値が214.4nm（33機関）は0.0340mg/L（室間精度17.0%）、226.5nm（10機関）は0.0356mg/L（室間精度10.5%）、228.8nm（11機関）は0.0451mg/L（室間精度8.3%）と波長による違いが大きくなり、溶媒抽出を行った場合と比べ、214.4及び226.5nmは明らかに小さく、228.8nmは明らかに大きい。内標準法はマトリックスの影響除去に有効な方法ではあるが、今回の試料のようにマトリックスと目的成分の濃度差が非常に大きい場合には、マトリックスの影響を十分に取り除けていない可能性が高い。また、標準添加法は高塩濃度の試料で、分離操作なしに行った場合、検量線が曲がりやすくなるため、十分な注意が必要である。超音波ネブライザーは14機関が使用していたが、使用の有無による差はみられなかった。

11) ICP質量分析法

報告された検出限界の平均は電気加熱原子吸光法と同程度で、かなり高倍率の希釈を行っても定量可能であることから、6機関が希釈したのみで分離操作を行わずに絶対検量線法で行ったが、平均値は0.0262mg/Lと非常に小さく、室間精度も46.1%と悪かった。溶媒抽出を行った7機関はすべて内標準法で定量しており（平均値0.0388mg/L、室間精度6.2%）、内標準法で溶媒抽出を行っていない場合（68機関、平均値0.0361mg/L、室間精度13.6%）と比べ、平均値は大きく、室間精度は良い。ICP質量分析法では、内標準法による定量が日常的に用いられており、今回も、大部分が内標準法で定量されていたが、希釈によりかなり濃度を薄められるものの、今回のような高塩濃度の試料では、内標準法のみに頼るのは問題があると思われる。コリジョンリアクションセルは34機関が使用していたが、使用の有無による差はみられなかった。

12) 試料の前処理

試料の前処理では硝酸酸性で煮沸が140機関、硝酸による分解が127機関と多く用いられていた。平均値、室間精度で一部の水準間に差がみられ、塩酸酸性で煮沸した場合が最も平均値が大きく、室間精度は小さかったが、塩酸酸性で煮沸した23機関中21機関が溶媒抽出を行っているなど、溶媒抽出を行った機関の比率が大きくなると室間精度が小さくなっており、前処理後の操作による影響が大きかった。また、今回のように塩濃度が高い試料を、ここで濃縮することは、さらにマトリックスの影響を大きくさせるため推奨できない。

13) 使用した水の種類

使用した水は、蒸留水80機関、イオン交換水63機関、超純水249機関であったが、水の種類による違いはみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

カドミウムを対象とした調査は、平成8年度ばいじん(溶出・酸抽出)、平成9年度模擬水質、平成12年度模擬水質、平成14年度土壌、平成16年度廃棄物、平成17年度模擬水質がある。

平成8年度のばいじん試料では、試料を酸抽出するところから行っているため、今回の試料より含有量は多いものの(平均値3.52mg/L)、室間精度は33.4%と大きかった(統計的外れ値の棄却率は3.0%と今回と同程度)。水質試料は平成9、12、17年度と行われているが、いずれも模擬水であり、今回の試料のマトリックスの塩濃度はそれらの数百倍であり、直接の比較は難しいが、外れ値の棄却率は今回が少なく、室間変動は今回がやや大きい。用いられた分析方法を直近の平成17年度と比較すると、マトリックス濃度が高くカドミウムの含有量も多くなっており、電気加熱原子吸光法及びICP質量分析法が減り、フレイム原子吸光法及びICP発光分光分析法が増えている。また、平成16年度の廃棄物試料で問題になったICP発光分光分析法での測定波長では、溶媒抽出を行わない内標準法で違いがみられた。

(d) 総括評価・今後の課題

今回の試料は、カルシウム等の塩濃度が高く、マトリックスの影響をどう取り除くかが大きな問題であった。前処理で、塩類が析出した、突沸に注意したとの報告や、事前に電気伝導度を測定した、予備分析を行ってマトリックスの量を測定したとの報告もされており、準備段階でマトリックス量をどの程度把握したかが大きい。また、カルシウムも分析対象成分に入っているため、その結果から、塩濃度が高いので溶媒抽出を行った、との報告もあった。今回の試料はカドミウムが0.04mg/L程度含まれているので、どの分析方法でも十分に定量可能で、感度の高い方法では、高倍率に希釈しても定量できるため、希釈のみで行った機関もあったが、良い結果は得られていない。マトリックスの影響を除去する方法として、内標準法は通常は十分有効な方法であるが、今回の試料のように濃度が高い場合は内標準法のみでは影響を除ききれおらず、溶媒抽出等の分離操作ないしは標準添加法の適用が必要であった。また、塩濃度が高い状態で検量線を作成すると、通常より直線性が悪くなるので注意が必要であり(曲がったため検量線を二次曲線にした、との報告もあった)、高塩濃度試料ではマトリックスからの分離がいかほど重要かということが確認された。準備段階で試料の状態を十分に把握し、必要な操作・条件をよく検討することが、分析の信頼性を向上させる上で必要であると考えられる。

その他、器具や希釈時の汚染に注意したとの報告も多くなされており、今回の試料に特徴的なものとしては、塩濃度が高かったので測定後の洗浄を十分に行った、との報告もあり、分析後の後始末にも十分に注意を払うことが求められる。

(2) 鉛

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

回答数は全体で419機関と、全体で最も多い回答が寄せられた。外れ値として棄却されたのは、Grubbsの方法により統計的に棄却されたのが13機関（小さな値として棄却されたのが11機関、大きな値として棄却されたのが2機関）で、検出限界以下との報告はなかった（棄却率は3.1%）。棄却後の平均値は12.3mg/L、室間精度は10.0%で、Grubbs検定の下限值は7.61mg/L、上限値は17.0mg/Lであった。今回の試料はカルシウム、ナトリウム、カリウム等の塩類をマトリックスとして高濃度に含んでおり、マトリックスの影響を取り除く操作を行わない場合、全体的な傾向として、定量値がやや小さな値になり、室間精度も若干悪くなったものの、鉛も10mg/L以上含まれていたため、その傾向は、カドミウムほど顕著ではなかった。

分析方法別では、フレイム原子吸光法を用いたのが132機関で、棄却はなし。電気加熱原子吸光法は23機関で棄却されたのが2機関（いずれも小さな値として棄却）。ICP発光分光分析法は190機関と最も多く使用され、棄却されたのも10機関（大きな値2機関、小さな値8機関）と最も多く、ICP質量分析法は74機関で棄却されたのが1機関（小さな値）であった。棄却後の平均値は電気加熱原子吸光法（12.9mg/L）とICP質量分析法（12.7mg/L）が、フレイム原子吸光法及びICP発光分光分析法（いずれも12.2mg/L）と比べ大きい値になった。室間精度はICP質量分析法が6.3%と最も小さく、2つの原子吸光法（いずれも11.8%）より優れており、ICP発光分光分析法はその中間であった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

棄却された機関へのアンケート結果や添付された生データ等から推定された棄却原因の多くは、マトリックスの影響を取り除く操作が行われなかったことによるもので（6機関）、その他は装置の問題（1機関）、検量線の作成ミス（2機関）、計算違い（1機関）、報告ミス（1機関）、不明（2機関）であった。

表 2 - 2 - 1 - 2 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (小さい値)	電気加熱原子吸光法	回答なし	原因ははっきりしないが、マトリックスからの分離や検量線の作成を標準添加法で行うといった、マトリックスの影響を除く操作がされておらず、マトリックスの影響によるものと思われる。
B	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	分析時、ICP-AESの冷却コイルに不調が生じていたことが後日判明した。	原因ははっきりしないが、アンケートで報告されたことも要因と思われる。また、マトリックスの影響を取り除く操作がされていないので、その影響も考えられる。
C	Grubbs (小さい値)	ICP質量分析法	内部標準法により分析をしていなかったため、マトリックス成分による機器の感度低下の影響を補正できていなかった。	アンケートのとおりと思われる。本試料のようにマトリックス濃度が高い試料については、マトリックスの影響を取り除く操作を行うことが望ましい。
D	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	試料中にアルカリ金属、アルカリ土類金属が多量に含まれていたため、これらの金属がプラズマの温度を下げ、鉛のイオン化が十分に行われなかった。さらに、試料の粘性が高く、霧化が、十分に行われなかったこともイオン化の変化につながり、低い値となった。	アンケートのとおり、本試料のようにマトリックス濃度が高い試料については、マトリックスの影響を取り除く操作を行うことが望ましい。
E	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	前処理で試料を濃縮しているにもかかわらず、マトリックスの影響を取り除く操作がなされていないためと考えられる。
F	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	カドミウムと鉛の結果を入れ違って報告してしまった。	添付資料のデータを確認したが、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	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
G	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	マトリックスの影響を除く操作がされていないため、マトリックスの影響によるものと思われる。
H	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	原因は不明であるが、多量の試料を5倍に濃縮した上で、その全量を用いて溶媒抽出しており、抽出が不十分だった可能性が考えられる。
I	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	標準化する際、濃度が違う濃度になっていた。	検量線のチャート等が確認できないため原因ははっきりしないが、アンケートのとおりだと思われる。
J	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	希釈倍率を間違えていた。時間が少なく十分な確認ができなかった。	検量線のチャート等が確認できないため原因ははっきりしないが、アンケートのとおりだと思われる。
K	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	不明	マトリックスの影響を除く操作がされていないため、マトリックスの影響によるものと思われる。
L	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	原因は不明であるが、マトリックスの影響を除く操作がされていないため、マトリックスの影響も考えられる。また、希釈倍率が非常に大きいため、単純な計算ミスも考えられる。
M	Grubbs (小さい値)	電気加熱原子吸光法	使用した標準液が少し古かったため、濃度に差異が生じた。また検量線を低濃度の範囲で作成したため、試量の希釈を繰り返したことにより差異が大きくなったと考えられる。	原因ははっきりしないが、アンケートで報告されたことも要因であると思われる。希釈倍率が非常に高い場合は、希釈誤差や計算ミスに十分な注意が必要である。また、低濃度の(希釈した)標準液はできるだけ短時日の使用に留めるべきで、あらかじめ使用期限を定めておくことが望ましい。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析機関の国際的な認証等の取得

何らかの資格を有する場合、分析の精度管理が行われているため、室間制度がよくなる（小さくなる）ことが期待されるが、ISO、MLAP、環境省受注資格等の取得の有無による差はみられなかった。

2) 分析者の経験度

昨年度の分析試料数は500以上と100以上500未満がほぼ同数、次いで、50未満、50以上100未満の順で、一般に試料数が多いほど室間精度が良くなることが期待されるが、今回の結果からは、その差はみられなかった。また、経験年数は2年以上5年未満が最も多く、次いで10年以上で、2年未満と5年以上10年未満がほぼ同数であったが、こちらも、経験年数による差はみられなかった。

3) 分析に要した日数

分析に要した日数は1日から11日以上でばらついているが、2～5日が最も多く、次いで1日であった。試料の前処理やマトリックスからの分離操作を入れても数日以内に完了できる操作で、一般に、いたずらに時間をかけることは吸着損失や汚染といった誤差要因を増やすだけであるが、今回の結果ではその差はみられなかった。

4) 室内測定精度

室内測定精度は2%未満が8割以上で、ほとんどの機関が5%未満であった。2%未満と10%未満の間で室間精度について明らかな差があり、室内精度が良くなると室間精度も良くなる傾向があった。

5) 分析方法

用いられた分析方法は、フレイム原子吸光法132機関（32%）、電気加熱原子吸光法23機関（5%）、ICP発光分光分析法190機関（45%）、ICP質量分析法74機関（18%）で、棄却率はICP発光分光分析法が約5%と最も高く、フレイム原子吸光法は棄却された値は無かった。棄却後の平均値は電気加熱原子吸光法（12.9mg/L）とICP質量分析法（12.7mg/L）が、フレイム原子吸光法及びICP発光分光分析法（いずれも12.2mg/L）と比べ大きい値になった。室間精度はICP質量分析法が6.3%と最も小さく、2つの原子吸光法（いずれも11.8%）より優れており、ICP発光分光分析法はその中間であった。ICP質量分析法は感度が高く、ほぼすべての機関で内標準法により定量されており、希釈と内標準法によりマトリックスの影響をほとんど取り除けたためと思われる。電気加熱原子吸光法は標準添加法の採用率が高いこと（21機関中の8機関）及び、ほぼすべての機関がモディファイアーを使用しており、溶媒抽出を行わない絶対検量線法の場合の平均値が12.4mg/Lと、フレイム原子吸光法（11.4mg/L）やICP発光分光分析法（11.5mg/L）と比べて大きいため、平均値が大きくなったものと思われる。

6) 溶媒抽出等の分離操作

鉛とマトリックス成分との分離操作は、溶媒抽出を行ったのが89機関、イオン交換樹脂

による分離が1機関で、分離操作を行わなかったのが316機関であった。溶媒抽出を行った場合、平均値12.9mg/L、室間精度6.6%と、分離操作を行わない場合（平均値12.1mg/L、室間精度10.5%）に比べて、明らかに平均値が大きく、室間精度は小さくなった。今回の試料では、鉛の含有量がかなり高いため、感度の高い方法では分離操作がほとんど使われておらず、効果ははっきりしないが、フレイム原子吸光法やICP発光分光分析法では、溶媒抽出を行った場合、明らかに、平均値が大きく、室間精度が小さくなっており、分離操作の必要性が確認された。使用された溶媒は主に酢酸ブチル（57機関）、MIBK（18機関）で、他にキシレン、クロロホルムなどが用いられていた。キレートはほとんどがDDTCであった。

7) 定量方法及びバックグラウンド補正

絶対検量線法では、予備分析によりマトリックスであるカルシウム、ナトリウム等の濃度を調べ、検量線作成用の溶液にこれらを試料中と同程度の濃度になるように添加して、マトリックスマッチングを行ったとの報告もあったが、全体的にマトリックスマッチングの有無を調べていないので、絶対検量線法として一括で扱った。フレイム原子吸光法では標準添加法が10機関で、大部分（119機関）は絶対検量線法、電気加熱原子吸光法では、絶対検量線法13機関、標準添加法8機関であった（内標準法はなし）。ICP発光分光分析法では、絶対検量線法82機関、標準添加法12機関、内標準法83機関、ICP質量分析法では、ほとんどが内標準法であった。内標準物質はICP発光分光分析法ではほとんどがイットリウムで、ICP質量分析法ではタリウムが49機関と大部分で、他にイットリウム6機関、インジウム、ビスマス各5機関などであった。全体的な傾向として標準添加法が最も平均値が大きく、内標準法、絶対検量線法の順で小さくなっている。室間精度は、電気加熱原子吸光法を除き、標準添加法及び内標準法で小さく、絶対検量線法が大きくなった。絶対検量線法では溶媒抽出を行わない場合、マトリックスの影響を大きく受けていることが伺える。電気加熱原子吸光法の標準添加法はデータ数が少ないためははっきりしたことはわからないが、全体で最も平均値が大きく、室間精度も大きくなった。

バックグラウンド補正は、電気加熱原子吸光法ではすべて、フレイム原子吸光法及びICP発光分光分析法ではほとんどの機関が、何らかの補正を行っていたが、補正の有無、方法の違いによる差はみられなかった

8) フレイム原子吸光法

報告された検出下限の平均は4つの方法の中で最も大きな値であったが、鉛濃度が高いため、ある程度希釈しても定量可能であることから、半数の機関が溶媒抽出や標準添加法といった、マトリックスの影響を除く操作を行っていなかった。標準添加法で定量した機関はすべて溶媒抽出を行っていなかったが、溶媒抽出を行った場合と標準添加法の結果を比べると、平均値、室間精度とも同じであった。溶媒抽出と標準添加法のどちらかを行った場合（65機関）、平均値12.9mg/L、室間精度6.9%で、どちらも行わなかった場合（65機関、平均値11.4mg/L、室間精度12.8%）に比べ、明らかに平均値は大きく、室間精度は小さくなった。

9) 電気加熱原子吸光法

ほとんどの機関でモディファイアーが使用され、1機関を除きパラジウムが使われていた。溶媒抽出や標準添加法と併用せずにモディファイアーを使用した場合（溶媒抽出を行わな

い絶対検量線法の場合、11機関)、平均値12.4mg/L、室間精度10.4%と、溶媒抽出や標準添加法を用いた場合と比べると平均値は小さかったが、フレーム原子吸光法やICP発光分光分析法の同じ条件の場合に比べると明らかに大きく、モディファイアーの使用が一定の効果があることが認められた。

10) ICP発光分光分析法

溶媒抽出を行った場合、絶対検量線法(16機関、平均値12.8mg/L、室間精度3.8%)と内標準法(10機関、平均値12.7mg/L、室間精度2.6%)で定量方法による違いはみられなかった(標準添加法は1機関のみ)。溶媒抽出等の分離操作を行わない場合、絶対検量線法(65機関、平均値11.5mg/L、室間精度10.9%)は、標準添加法(13機関、12.9mg/L、室間精度5.9%)と比べ、明らかに平均値は小さく、室間精度は大きい。内標準法(73機関、平均値12.5mg/L、室間精度8.1%)の平均値は標準添加法に近く、室間精度は両者の中間であり、マトリックスの影響の除去に一定の効果は認められた。超音波ネブライザーは15機関が使用していたが、使用の有無による差はみられなかった。

11) ICP質量分析法

溶媒抽出を行った4機関はすべて内標準法で定量しており(平均値13.1mg/L、室間精度4.0%)、内標準法で溶媒抽出を行っていない場合(64機関、平均値12.7mg/L、室間精度6.6%)と比べ、平均値はやや大きいものの、機関数が少ないこともあり違いは明確ではない。コリジョンリアクションセルは31機関が使用していたが、使用の有無による差はみられなかった。

12) 試料の前処理

試料の前処理では硝酸酸性で煮沸が137機関、硝酸による分解が142機関と多く用いられていた。平均値、室間精度で一部の水準間に差がみられたが、前処理後の操作による影響が大きいため、違いははっきりとはしなかった。また、今回のように塩濃度が高い試料を、ここで濃縮することは、さらにマトリックスの影響を大きくさせるため推奨できない。

13) 使用した水の種類

使用した水は、蒸留水86機関、イオン交換水62機関、超純水246機関であったが、水の種類による違いははっきりとはしなかった。

(c) 過去の結果との比較

鉛を対象とした調査は、平成8年度ばいじん(溶出・酸抽出)、平成10年度模擬水質、平成14年度土壌、平成15年度土壌(高度精度管理)、平成16年度廃棄物、平成17年度模擬水質がある。

平成8年度のばいじん試料では、試料を酸抽出するところから行っているため、今回の試料より含有量が多いものの(平均値18.9mg/L)、室間精度は57.0%と大きかった(統計的外れ値の棄却率は2.7%と今回と同程度)。水質試料は平成10、17年度と行われているが、いずれも模擬水で鉛濃度が0.01mg/L未満と小さく、マトリックスの塩濃度は今回の試料がそれらの数百倍であり、直接の比較は難しいが、外れ値の棄却率はほぼ同じ、室間変動は今回がやや小さかった。用いられた分析方法を直近の平成17年度と比較すると、マトリッ

クス濃度が高く鉛の含有量も多くなっていることから、電気加熱原子吸光法及びICP質量分析法が減り、フレーム原子吸光法及びICP発光分光分析法が増えている。

(d) 総括評価・今後の課題

マトリックスの影響をどう処理するかという基本的な問題点はカドミウムと同じであり、寄せられた報告も同様のものが多かったが、鉛の濃度が高いため、カドミウムと比べ、溶媒抽出を行わなくなった機関や、分析方法を感度の高い電気加熱原子吸光法及びICP質量分析法から、フレーム原子吸光法及びICP発光分光分析法に変更した機関も多くあった。ICP質量分析法は感度が高いため高倍率に希釈可能で、内標準法による定量で良い結果が得られたが、フレーム原子吸光法及びICP発光分光分析法では、溶媒抽出等の分離操作ないしは標準添加法の適用が必要と思われた。用いる分析方法と、必要な操作をよく検討することが、分析の信頼性を向上させる上で必要であると考えられる。

(3) 砒素

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

回答数は全体で353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0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25件あり、統計的外れ値の棄却率は7.1%と、カドミウム、鉛、カルシウムに比べて凡そ2倍ほど高い値であった。一方、棄却後の室間精度は13.3%と、濃度が同程度のカドミウムの18.5%に比べてややよい値を示した。外れ値を除いた測定値の平均値は0.0392 mg/Lと設定濃度0.04 mg/Lと概略同じであり、良好な結果であった。ヒストグラムの分布も1を中心に比較的狭い範囲に左右対称の分布となっている。

分析方法別の内訳は、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法が4件、水素化物発生原子吸光法が231件、水素化物発生ICP発光分光分析法が79件、ICP質量分析法が37件であったが、その他に推奨方法以外の方法としてICP発光分光分析法が1件、電気加熱原子吸光法が1件あった。回答数が多い3つの方法のうち、水素化物発生原子吸光法の棄却率は3.5%、水素化物発生ICP発光分光分析法は8.9%、ICP質量分析法は24%と、ICP質量分析法の棄却率が顕著に高かった。その理由としては、ICP質量分析法の場合は、高値を出して棄却される割合が大きいことからスペクトル干渉が考えられる。棄却後の平均値が、水素化物発生法を用いる方法に比べ僅かに高い値となることも、スペクトル干渉の影響ではないかと推定される。ただし、水素化物発生法では化学干渉のため水素化物発生効率が低下するおそれがあるため、ICP質量分析法が真値よりも高い値を出していると断定するのは危険である。なお、同じ水素化物発生法を用いても、ICP発光分光分析法の棄却率が高くなった理由は不明である。一方、棄却後の室間精度に関しては、ICP質量分析法(9.5%)、水素化物発生ICP発光分光分析法(11.3%)、水素化物発生原子吸光法(14.2%)の順に悪くなった。分析方法の検出下限等の差が現れている可能性が考えられるが、その原因については必ずしも明確ではない。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

水素化物発生原子吸光法で高値側に外れたものは3件であった。そのうち2件は、分析操作に不適切な点は見出されず原因は不明であるが、可能性としては前処理に使用した過マンガン酸カリウムの汚染、標準液に予備還元剤を添加し忘れたため標準液中の砒素はAs()のまま、試料中の砒素はAs()となっていたことなどが考えられる。他の1件は希釈倍率を大きくとりすぎて検出下限近くで分析したためである。低値側に外れたものは5件であり、予備還元が不適切と思われるものが1件、原因不明が4件であった。不明のうちのいくつかは、前処理時の硝酸の除去が不完全であったため水素化物発生効率が低下したと疑われるものがあった。水素化物発生ICP発光分光分析法で高値側に外れたものは3件であった。そのうち1件は標準液を予備還元する際よう化カリウムは添加したが塩酸を添加し忘れたものの、1件はmg/Lとμg/Lの単位の間違い、1件は希釈倍率の計算間違いであった。低値側に外れたものは4件であり、そのうち1件は、予備還元剤に臭化カリウムを使用しており、As()からAs()への予備還元が不十分であったと考えられる。改正されたJISではよう化カリウムを使用することとなっている。他の3件は希釈倍率の間違いであった。一方、ICP質量分析法では高値側に外れたものは7件であり、コリジョン・リアクションセルの条件設定

が不適切であったものが1件、補正式を用いていないためスペクトル干渉が補正できていないものが4件、補正式を用いているがスペクトル干渉の補正が不十分なものが1件、希釈倍率の間違いが1件であった。低値側に外れたものは2件であり、いずれも希釈倍率が低く、且つ内標準法を使用していないために、マトリックス干渉を受けて感度が低下したことが原因と考えられた。そのほかでは、上水試験法で採用されている、電気加熱原子吸光法を用いた例があったが、高値側に外れており、工場排水やばいじん溶出液のように共存成分が高い場合には、適用が困難であることが示唆された。

表 2 - 2 - 1 - 3 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs(大きい値)	ICP質量分析法	検量線濃度に合わすため、分取量をいろいろ変化させたためのミスである。	アンケートのように希釈時の記録が不正確なためと考えられる。計算式に希釈倍率25とあるが、25倍希釈だと、濃度が1.6 ng/mLとなり、検出下限5 ng/mLを下回ってしまう。なお、検出下限値は5 ng/mLではなく、0.5 ng/mLの間違いと考えられる。
B	Grubbs(小さい値)	ICP質量分析法	内標準法により分析をしていなかったため、マトリックス成分による機器の感度低下の影響を補正できていなかった。	設定値の約1/3の値となっている。マトリックス成分の影響が大きいとは考えられるが、それだけでは1/3と低い値を説明できないかも知れない。機器更新直後とのことで、分析条件等が最適化されていなかった可能性もある。
C	Grubbs(大きい値)	水素化物発生原子吸光法	(回答なし)	分析操作は適切に行われており、原因が不明であるが、可能性としては前処理に使用した過マンガン酸カリウムが汚染されていた可能性が考えられる。空試験でも同量の試薬量を添加したか確認する。
D	Grubbs(大きい値)	ICP質量分析法	分子イオン干渉による正の誤差と推測する。干渉を抑制するセルが無いため、マトリックスの多い試料のときは十分留意する必要があるといえる。	分子イオン干渉と考えられる。コリジョン・リアクションセルがない場合でも、質量数77を同時に測定して、補正式を用いてスペクトル干渉を補正するようにすべきであろう。

表 2 - 2 - 1 - 3 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機 関の回答	添付資料などから推測された外 れ値の原因・理由
E	Grubbs(小さい値)	水素化物発生ICP発光 分光分析法	不明	予備還元剤に臭化カリウムを使用しており、As()からAs()への予備還元が不十分であったと考えられる。改正されたJISではよう化カリウムを使用する。
F	Grubbs(大きい値)	水素化物発生原子吸光 法	(回答なし)	分析操作は適切に行われており、原因が不明である。空試験でも同量の試薬量を添加したか確認する。
G	Grubbs(小さい値)	水素化物発生原子吸光 法	(回答なし)	予備還元剤に何を使用したか書かれていないが、もし、予備還元剤を使用していなければ、当然低い値が出る。
H	Grubbs(大きい値)	水素化物発生ICP発光 分光分析法	測定単位のmg/Lとμg/Lのとり ちがえによる。	測定単位のとりちがえだけならば、40 mg/Lとなるが、27 mg/Lとなっており、それ以外の原因も考えられるため、検討したが原因は分からなかった。
I	Grubbs(大きい値)	水素化物発生原子吸光 法	共存物質が多いため、水素化物発生効率の低下を考慮し、希釈倍率を大きくした。そのため、測定検液の濃度が検量線の一番低濃度の付近となった。検量線の一番低濃度溶液の指示値におけるCV(%)に比して測定試料検液の指示値におけるCV(%)が大きく、希釈倍を大きくしたことにより測定誤差が増幅され高値となったと考えられる。検量線の中央付近となるよう測定した場合は、外れ値棄却後の平均値・中央値付近であった。また、精度管理結果概要が届いた後、標準添加法にて確認試験を行った結果、外れ値棄却後の平均値・中央値付近であった。	アンケートのとおり、希釈倍率が125倍と高すぎるため、検出下限近くで測定が行われたためである。

表 2 - 2 - 1 - 3 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機 関の回答	添付資料などから推測された外 れ値の原因・理由
J	Grubbs(大きい値)	ICP質量分 析法	塩化物イオンが高くICPMSが旧 型のコリジョンタイプではな いためアルゴンガスとの干渉 により高い値となってしまっ た。	分子イオン干渉と考えられる。コリ ジョン・リアクションセルがない場 合でも、質量数77を同時に測定し て、補正式を用いてスペクトル干渉 を補正するようにすべきであろう。
K	Grubbs(小さい値)	水素化物発 生原子吸光 法	(回答なし)	原因不明。希釈倍率を考慮して計算 されているか要確認。
L	Grubbs(小さい値)	水素化物発 生原子吸光 法	(回答なし)	予備還元の段階で10倍希釈されてい るため、最終試験液中のAsは約0.004 mg/Lのはずであるが、検量線の範囲 が0.05～0.2 mg/Lとなっているが、 どのような計算がなされたか不明で ある。
M	Grubbs(大きい値)	水素化物発 生ICP発光 分光分析法	検量線の試料を予備還元する 際に、よう化カリウム溶液 のみで還元しており塩酸を添 加していなかった。そのため に、検量線試料の5個の砒素に 対する還元が不十分で検量線 の傾きが寝ってしまったこと により、試料濃度を過大評価し ていた。	アンケートとおりと考えられる。
N	Grubbs(小さい値)	水素化物発 生原子吸光 法	(回答なし)	分析操作は適切に行われており、原 因が不明である。可能性があるもの として、水素化物発生時の塩酸濃度 が薄いので、共存物の干渉を受けた ことが考えられる。
O	ND	ジエチルジチオ カルバミド酸銀 吸光光度法	前処理温度が低温(155)であったため有機物が未分 解だった。また、硝酸が蒸発 せず発色時に硝酸による妨害 が起こった。分析時点での 検出下限値を算出できず、既 存値を採用した。	アンケートとおりと考えられる。

表 2 - 2 - 1 - 3 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機 関の回答	添付資料などから推測された外 れ値の原因・理由
P	Grubbs(大き い値)	ICP質量分 析法	ICP質量分析法のみを選択し、 他の分析法を試みなかった。 試料の塩素濃度が高く、ICP質 量分析法は不適であることを 知らずに分析し報告した。そ の結果塩素が阻害物質とな り、測定値は「大きい外れ 値」となったと思考する。	補正式を用いてスペクトル干渉を補 正している点は評価できるが、補正 が十分でなかったと考えられる。今 回の試料はCa濃度も高いので、ArCl だけでなくCaClの干渉があった可能 性もある。
Q	Grubbs(大き い値)	水素化物発 生ICP発光 分光分析法	分取量は、実際25mLであるの に、2.5mLと記載したため、希 釈倍率を20倍として計算し た。	希釈率の計算間違いだけだと0.027 m g/Lとなり、設定値0.04 mg/Lよりも 低い値となるため、その他の原因も 考えられるが、得られたデータだけ からでは不明である。
R	Grubbs(大き い値)	ICP質量分 析法	報告時では、H ₂ 、Heガス導入部 コリジョン/リアクションセル の不具合も考えられる。 1/100の希釈により、43.55ppb、 43.59ppbの値を得た。	アンケートのようにコリジョン/リア クションセルの不具合も考えられ る。また、今回の試料はCa濃度も高 いので、ArClだけでなくCaClの干渉 があった可能性もあり、コリジョン/ リアクションセルで除去できなかつ た可能性も考えられる。質量数77で も測定し、補正式を併用することも 検討するとよい。
S	Grubbs(小さ い値)	ICP質量分 析法	HNO ₃ 分解しかしていないため、 分解不足か、水素化物として 逃げたのか分からない。	試料の希釈率が5倍と低いので共存物 質のマトリックス干渉のため、感度 が低下したことが考えられる。Yを測 定しているのに内標準法で定量して いない理由が分からない。内標準法 を用いていれば、マトリックス干渉 は補正できたと考えられる。
T	Grubbs(大き い値)	ICP質量分 析法	試料に塩素が多量に含まれて いたと仮定し、ArClやCaClなど の多原子イオンのスペクトル 干渉が大きくなったと推測す る。この妨害影響を考慮して いなかった。	質量数77でも測定し、補正式を用い てスペクトル干渉を補正することは 最低限行うべきことである。

表 2 - 2 - 1 - 3 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機 関の回答	添付資料などから推測された外 れ値の原因・理由
U	Grubbs(小さい値)	水素化物発生原子吸光法	加熱吸収セルが古く、汚染されたものを使用したため、感度不足となり正しい値が得られなかった。	4 ng/mLでも吸光度が0.278出ており感度は問題ないと考えられる。感度の問題であるならば、試料だけ吸光度が低下することは考えられないので、他の原因があると考えられる。例えば、前処理時に硝酸が完全に除去されていないことなど。
V	Grubbs(大きい値)	電気加熱原子吸光法	As、Se等に係る公定法である水素化物発生装置がなく、今回は掘削直後の飲用井戸の原水に準ずるものという考えで、上水の分析方法に従い分析を実施した。第一に分析方法が不適切であったと考えている（ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法を行う器材は所有しているので、そちらの方法で分析を行うべきであったと思う）。また、前処理（JIS K 0102 5.1の硝酸酸性で煮沸）が不適切であったのではないかと考えている（試料が廃棄物溶出液ということを見ると、5.2以降の分解操作を行った方がよかったのではないかと考えている）。更に、AAでの定量法は、絶対検量線法によりましたが、これも試料が廃棄物溶出液ということを見ると、共存物質の影響を抑えるために標準添加法等で行う等の考えが必要であったと思う。	アンケートのように、共存物質の影響を受けていると考えられる。電気加熱原子吸光法は共存物質の影響を受けやすいため、工場排水やばいじん溶出液のように共存成分が高いと疑われる場合は、標準添加法を用いることが必要である。

表 2 - 2 - 1 - 3 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機 関の回答	添付資料などから推測された外 れ値の原因・理由
W	Grubbs(小さい値)	水素化物発生ICP発光 分光分析法	10倍希釈して測定した値を、 そのまま記載した。	希釈倍率を計算に入れていない。
X	Grubbs(小さい値)	水素化物発生ICP発光 分光分析法	メスシリンダーでの分取による 誤差。	約10倍低い値が出ているので、分取 の誤差ではなく、希釈倍率を計算に 入れていないイージーミスと考えら れる。また、試料を分取する場合には メスシリンダーではなくホールピ ペット等の精確な測定ができるもの を使用しなければならない。
Y	Grubbs(大きい値)	ICP質量分 析法	塩化物イオン濃度が極端に高 く、ICP/MSで分析した場合、Ar Clが妨害イオンとなり、高値 になったと考えられる。	ArCl, CaCl等によるスペクトル干 渉。質量数77でも測定し、補正式を 用いてスペクトル干渉を補正するこ とは最低限行うべきことである。ま た、希釈倍率を何段階かで行うこと もスペクトル干渉の程度を知る上で 有効である。
Z	Grubbs(小さい値)	水素化物発生ICP発光 分光分析法	希釈倍率の勘違いによる。	結果報告書からは、希釈倍率は2~4 倍であるので、最終試験液中の濃度 は0.02~0.01 mg/Lにあるはずである が、指示値は検量線の0.01 mg/Lの1/ 3程度の値しか出ておらず、希釈倍率 以外の別の原因も考えられる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1)分析機関区分に関する解析

都道府県、市、民間で、棄却率に関して大きな差がみられた。すなわち、検出限界以下として棄却された1件を除く352件を対象に解析すると、都道府県の32機関のうち棄却されたものは0件、市の31機関のうち2件であるのに対し、民間の289機関のうち23件が棄却された。この傾向は、他のカドミウム、鉛、カルシウムでは認められず、砒素にだけ認められた。原因としては、水素化物発生法などのやや高度な手法を用いる必要があること、ICP質量分析法でもArClなどの分子イオンの干渉が大きくその補正がやや複雑なことなどが考えられる。近年、民間機関への外注が増加する傾向にあるが、今回の結果は、高度な分析法における精度管理の重要性を示しているものと考えられる。

2)分析機関の国際的な認証等の取得

平均値及び室間精度に対するISO、MLAP、環境省受注資格等の取得の有無による差は、い

ずれの認証制度においても認められなかった。これらの認証を取得している機関では、分析の精度管理に精通しており、これまでも室間精度に差がみられることがあったが、今回、差が認められなかったのは、他の要因がより影響していることも考えられる。

3)分析者の経験度

昨年度の分析試料数及び経験年数が平均値に及ぼす影響について、水準間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、500件以上と分析試料数が多い場合に優れた値が得られたが、それ以外では必ずしも試料数との関連はみられなかった。同様に、経験年数に関しても大きな差はなく、これから意味のある結論を得ることはできなかった。

4) 分析に要した日数

分析に要した日数が平均値に及ぼす影響について、水準間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、11日以上でやや優れた値が得られたが、それ以外では必ずしも日数との関連はなく、これから意味のある結論を得ることはできなかった。通常は、分析に要する日数が長くなると、容器壁への吸着損失、或いは逆に容器壁からの溶出による汚染等が懸念されるので、あまり長期間をかけずに分析することが望ましいと考えられる。

5)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、室内測定精度が低下するにつれて、平均値が低下する傾向が認められた（CVが10%以上の場合を除いて）。水素化物発生法の室内測定精度を決定する因子の一つに水素化物の発生効率があり、これは酸濃度、反応時間、共存物の干渉等の影響を受けると考えられる。一般的に、これらのパラメーターの再現性が低下すると、水素化物発生効率の最大値からのズレが大きくなると考えられる。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。一昨年度の全燐の吸光光度法、昨年度のふっ素化合物の吸光光度法でも同様の現象がみられた。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。なお、分析機関の約64%が室内測定精度2%未満、10%以上となった機関は2.1%と少なく、測定濃度を考慮すれば、かなり良好な結果であった。

6)分析方法

分析方法別の内訳は、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法が4件、水素化物発生原子吸光法が231件、水素化物発生ICP発光分光分析法が79件、ICP質量分析法が37件であったが、その他に推奨方法以外の方法としてICP発光分光分析法が1件、電気加熱原子吸光法が1件あった。回答数が多い3つの方法のうち、棄却率は、水素化物発生原子吸光法が3.5%、水素化物発生ICP発光分光分析法は8.9%、ICP質量分析法は24%であった。ICP質量分析法で棄却率が高くなった理由は、高値を出して棄却される割合が大きいことから、スペクトル干渉がその理由ではないかと考えられる。同じ水素化物発生法を用いても、ICP発光分光分析法の棄却率が高くなった理由は不明である。

分析方法が棄却後の平均値に及ぼす影響に関しては、ICP質量分析法が水素化物発生ICP

発光分光分析法に比べ、僅かに高い値を示したが、その差は僅かであった。今回の試料には共存物質としては、カルシウムが約5620 mg/L含まれており、塩化物イオン濃度は不明であるが、ArClの他、CaCl等の分子イオンの干渉を受ける可能性があるが、今回の結果からは、適切に分析すれば、この程度のカルシウム濃度を含む試料に対してもICP質量分析法が十分使用できることを示している。

棄却後の室間精度に関しては、ICP質量分析法（9.5%）、水素化物発生ICP発光分光分析法（11.3%）、水素化物発生原子吸光法（14.2%）の順に悪くなった。分析方法の検出下限等の差が現れている可能性が考えられるが、その原因については必ずしも明確ではない。

7) 試料量

試料量の平均値に及ぼす影響については、一部の水準間に差がみられた。すなわち、試料量が多くなるにつれて、僅かではあるが平均値が低下する傾向がみられた。室間精度に及ぼす影響に関しては、試料量が多くなるにつれて、室間精度が劣化する傾向がみられた。一般に高感度な分析装置ほど試料量は少なくてすむことから、逆に、多くの試料量を必要とするほど感度の低い分析装置を用いたことを意味しており、これが上記の結果に反映されたと考えることもできるが、必ずしも明確とはなっていない。

8) 前処理方法

前処理方法としては、18種類もの酸及び酸化剤の組み合わせが使用されている。その中で最も多く使用された硝酸-硫酸-過マンガン酸カリウム（76件）と硫酸-塩酸（73件）の間では、平均値及び室間精度に関して有意の差は認められなかった。砒素はAs(Ⅲ)になると塩化物等として揮散されやすくなるため、過マンガン酸カリウムを共存させてAs(V)とすることが推奨されているが、今回の試料に関しては、その差が認められなかった。硝酸-硫酸-塩酸（24件）を使用した場合に、平均値がやや低くなっているが、その原因に関して意味のある結論を得ることはできなかった。

9) 予備還元剤

JISの改正を受けて、水素化物発生ICP発光分光分析法でこれまで使用されてきた臭化カリウムを今回使用した機関は1機関だけであった（低値側に外れ棄却された）。予備還元剤としては、よう化カリウムを単独で使用方法と、よう化カリウムとアスコルビン酸を併用する方法の2つに大別される。平均値に関しては、水素化物発生原子吸光法と水素化物発生ICP発光分光分析法のいずれの方法においても有意の差は認められなかったが、水素化物発生原子吸光法の室間精度に関して、よう化カリウムとアスコルビン酸を併用する方法が優れた値を出している。また、有意の差とは認定されていないが、よう化カリウムとアスコルビン酸を併用する方法がやや高い平均値を出しており、水素化物発生効率がやや優れているものと推定することもできる。

10) 還元剤

すべての機関がテトラヒドロホウ酸ナトリウムを使用しており、亜鉛を使用した機関はなかった。

11) バックグラウンド補正

バックグラウンド補正が平均値及び室間精度に及ぼす影響に関しては、水素化物発生原子吸光法と水素化物発生ICP発光分光分析法のいずれの方法においても、有意の差は認められなかった。これは水素化物発生法では、気体状のものしかフレーム又はICPに導入されないため、スペクトル干渉が殆ど生じないためと考えられる。

12) 空試験と試料の指示値の比

今回の試験では、空試験値/試料の比が平均値及び室間精度に及ぼす影響については、ごく一部を除いて、水準間に差は認められなかった。一般に、空試験値/試料の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、真値からの偏り及びバラツキは大きくなるが、今回の試験では、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、ICP質量分析法において、この比が0.1未満の割合が各々95%、94%、86%と大部分を占めたため、真値からの偏りとバラツキが小さかったと考えられる。

13) 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、幾つかの水準間に差が認められるが、その原因に関して意味のある結論を得ることはできなかった。また、室間精度に関して水準間に差は認められなかった。なお、水素化物発生原子吸光法において、この比が1以上の場合が5件あった。件数が少ないため統計的に有意な差とはなっていないが、いずれも平均値が高くなっている。原子吸光法は検量線が曲がりやすいため、比が1以内で定量することは基本であり、これが守られていないことは問題である。

14) 定量方法

今回の試験では、水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法では、大部分が絶対検量線法を、ICP質量分析法では内標準法を用いており、他の定量方法との比較から統計的な意味を見出すことは困難であった。なお、ICP質量分析法では絶対検量線法を用いているものが幾つかあったが、ばいじん溶出液のように共存物質濃度が高いものでは空間電荷効果などのマトリックス干渉が大きくなる可能性があるため、内標準法を用いるべきであろう。

15) 使用した水の種類

蒸留水を用いたものが21%、イオン交換水を用いたものが22%、超純水を用いたものが56%、その他1%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。

(c) 過去の結果との比較

砒素の測定はこれまで、平成16年度に下水汚泥の焼却残渣、平成17年度に硝酸酸性水溶液、平成18年度に土壌の砒素が行われてきた。平成16年度と18年度はいずれも固体試料を底質調査方法により分析したものであるため、直接の比較は困難である。そのため、平成17年度の硝酸酸性水溶液の結果と比較した。今年度の砒素濃度は0.0392 mg/Lと平成17年度の濃度0.00328 mg/Lの約10倍であり、共存成分の濃度も高い(例えばCaが5620 mg/L)ものであった。今回353件のうち、検出限界以下として棄却されたものが1件、統計的外れ値が25件あり、統計的外れ値の棄却率は7.1%であった。平成17年度は378件のうち、検出限界以下として棄却されたものが8件、統計的外れ値が8件あり、統計的外れ値の棄却率は4.8%

であった。この結果は、今回の濃度が10倍高いため、検出限界以下として棄却されたものは少なかったが、共存物質濃度が高いためにマトリックス干渉やスペクトル干渉のせいで統計的外れ値が多くなったと解釈できる。

2008年のJIS改正でICP質量分析法が砒素の分析法として規定されたのを受けて、今回はICP質量分析法が37件と、平成17年度の10件と比べて、大幅に増えているが、今回の棄却率を分析法ごとに比較すると、水素化物発生原子吸光法は3.5%、水素化物発生ICP発光分光分析法は8.9%、ICP質量分析法は24%と、ICP質量分析法の棄却率が顕著に高かったことも、全体の棄却率を押し上げた原因である。ICP質量分析法はマトリックス干渉を受けやすいにもかかわらず内標準法を用いていない例や、スペクトル干渉を低減するための補正式を用いていない例など、基本的なことができていないものが散見された。まだ、導入されたばかりであり、習熟するにつれて改善されるとは考えられるが、今後も注意深く見守っていく必要がある。

(d) 総括評価・今後の課題

回答数353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25件あり、統計的外れ値の棄却率は7.1%と、カドミウム、鉛、カルシウムに比べて凡そ2倍ほど高い値であった。一方、棄却後の室間精度は13.3%と、濃度が同程度のカドミウムの18.5%に比べてややよい値を示した。棄却されたもののうち、試料希釈倍率の間違い、単位の間違いなどのいわゆるイーゼーミスによるものは5件と多く、品質管理システムに基づくチェックや、複数の人によるチェックが有効に働いていないためと考えられる。

分析方法としては、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法(4件)、水素化物発生原子吸光法(231件)、水素化物発生ICP発光分光分析法(79件)、ICP質量分析法(37件)であったが、推奨方法以外の方法としてICP発光分光分析法(1件)、電気加熱原子吸光法(1件)も用いられた。

水素化物発生法を用いる方法では、前処理時の硝酸の除去が不完全なもの、標準液を予備還元しなかったもの、予備還元用のよう化カリウムは添加したが塩酸を添加し忘れたもの、予備還元剤に改正前のJISの臭化カリウムを用いたために予備還元が不十分であったものなどの問題点が見出された。臭化カリウムを用いた件数は1件と少なく、大部分の機関はJIS改正等の新たな情報入手ができていたが、今後も新情報の入手を心掛けることが重要である。

ICP質量分析法ではスペクトル干渉を補正するための補正式を用いていない例が多くみられた。コリジョンノリアクションセルを用いない場合は、質量数77でも測定し、補正式を用いてスペクトル干渉を補正することは最低限行うべきことであるが、基本的なことができていない点は問題である。また、希釈倍率が低く、且つ内標準法を使用していないために、マトリックス干渉を受けて感度が低下した例も多くみられた。ICP質量分析法は、ICP発光分光分析法などに比べれば、マトリックス干渉を受けやすいため、内標準法を用いることは基本的なことであると十分認識して欲しい。また、希釈倍率を何段階かでとって分析すると、マトリックス効果の大きさを推定できるので、試みて欲しい。

また、これらの水素化物発生法やICP質量分析法でみられたマトリックス干渉は添加回収試験を行うと、その大きさが推定できるので、未知試料ではできるだけ実施して欲しい。そのほか、上水試験法で採用されている電気加熱原子吸光法を用いた例があったが、高値

側に外れており、工場排水やばいじん溶出液のように共存成分が高い場合には、適用が困難であることが示唆された。

(4) カルシウム

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

回答数は全体で336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0件、検出限界以下として棄却されたものが0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14件あり、統計的外れ値の棄却率は4.2%であった。また、棄却前と後の室間精度は各々11.7%と4.4%と、他の元素に比べて非常に低い値であった。これは、カルシウム濃度が約5620 mg/Lと高いためである。ヒストグラムの分布も1を中心非常に狭い範囲に左右対称の分布となっている。

分析方法別の内訳は、キレート滴定法が15件、フレイム原子吸光法が127件、ICP発光分光分析法が164件、イオンクロマトグラフ法が26件であったが、その他に推奨方法以外の方法としてICP質量分析法が4件あった。このうちキレート滴定法、イオンクロマトグラフ法、ICP質量分析法で棄却されたものはなかった。フレイム原子吸光法の棄却率は8.7%であり、ICP発光分光分析法の1.8%に比べ高い値を示した。分析方法の違いによる分析結果の差に関しては、キレート滴定法とイオンクロマトグラフ法との間で平均値に差がみられ、前者がやや低い値を示したが、その原因は不明である。一方、室間精度に関しては、キレート滴定法とイオンクロマトグラフ法が、フレイム原子吸光法とICP発光分光分析法に比べて優れた値を出した。滴定法は本来、精度の高い方法である。また、イオンクロマトグラフ法はほぼ自動化されており、経時的なドリフトが、フレイムやICPより小さいことが優れた精度を与えた原因と考えられる。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

フレイム原子吸光法で高値側に外れたものは8件であるが、そのうち希釈方法が不適切であったものが2件、標準液の劣化が1件、試料と検量線の酸濃度の不一致4件、空試験値が大きく高濃度試料導入後のメモリー効果が1件であった。低値側に外れたものは3件で、報告時に桁数を間違えたもの1件、試料採取量の間違いが1件、不明1件であった。ICP発光分光分析法で高値側に外れたものは1件で、検量線の直線性が確保できていない範囲で標準添加法を用いたことが原因であった。低値側に外れたものは2件で、単位をmg/Lとすべきところをg/Lとしたものが1件、希釈倍率を計算に入れなかったものが1件であった。今回の試料ではカルシウム濃度が高いため、数千倍の希釈が行われているが、希釈を1段階で行ったために大きな誤差を生んだものなど、希釈操作やその計算にミスが目立った。

表 2 - 2 - 1 - 4 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機 関の回答	添付資料などから推測され た外れ値の原因・理由
A	Grubbs(大 きい値)	ル-ム原子 吸光法	高濃度の塩類を含有するた め、塩化ランタンを添加して 妨害の低減を図ったものの、 塩類などの妨害を充分抑制で きなかったのではないかと考え る。希釈倍率が1000倍なので 希釈誤差や装置のわずかな感 度の変化でも大きな誤差が生 じる。10月7日に測定した結 果では9月26日に比べ10ppmの 標準液のシグナル値がわずか に低くなり、反対に試料のシ グナル値は少し高くなって いた。この誤差の重なりに希 釈倍率がかかって大きくなっ たと考えられる。	アンケートのように希釈方法 が不適切であるが、それ以外 にも原因があると考えられ る。分取する際に重量も測っ ておくと、希釈ミスを防ぐこ とができる。高濃度試料導入 後のメモリー効果、試料と検 量線の酸濃度の不一致なども 原因の一つと考えられる。
B	Grubbs(大 きい値)	ル-ム原子 吸光法	標準液の劣化（現在使用中の イオンクロマト用標準液を使 用して検量線を引き、今回使 用した標準液を測定し確認） による。	アンケートとおり、標準液の 劣化と考えられる。
C	Grubbs(大 きい値)	ル-ム原子 吸光法	試料と標準液の酸濃度の不 一致による。	酸濃度、添加するランタン溶 液の量を試料と検量線溶液で 同じにすることが必要であ る。
D	Grubbs(小 さい値)	ICP発光分 光分析法	mg/Lで記載するところをg/L で記載してしまった。	単位の表記ミスであるが、そ れを考慮してもやや高めの値 になっている。希釈倍率の低 い試料を分析したときのメモ リーが少し残っている可能性 がある。
E	Grubbs(小 さい値)	ル-ム原子 吸光法	分析担当者が報告様式に下書 きをする際に誤って(1桁少な く)記入をし、報告担当者が そのまま入力をしていた。	桁数を間違えたミスである が、試料/標準液の最高濃度 の指示値の比が約6にもなっ ている点は大きな誤差を生じ る。1以下で測定することが 必要である。

表 2 - 2 - 1 - 4 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関 の回答	添付資料などから推測された 外れ値の原因・理由
F	Grubbs(小 さい値)	ル-ム原子 吸光法	(回答なし)	分析操作は適切に行われていると考えられる。標準液の劣化、希釈時のミス、試料と検量線の酸濃度の不一致などが考えられるが、原因は報告資料からは分からない。
G	Grubbs(大 さい値)	ル-ム原子 吸光法	ランタン添加あり、添加なしでの測定値の違いや、最終液量中の酸濃度の違いにより測定値の違いを検証した結果、酸濃度の影響が大きいという結果が得られた。よって、今回の原因も酸濃度の違いが原因と推測される。	酸濃度、添加するランタン溶液の量を試料と検量線溶液で同じにすることが必要である。標準液の劣化も原因の可能性はある。
H	Grubbs(小 さい値)	ICP発光分 光分析法	100倍希釈したが、計算式時に考慮しなかった。	希釈倍率を考慮せずに計算したミスであるが、それを考慮しても、低い値になっている。試料液と標準液の酸濃度が異なるため、吸い込み量が等しくない可能性がある。
I	Grubbs(大 さい値)	ICP発光分 光分析法	感度の非常に高い波長(396.847nm)で高濃度(10ppm)まで標準液を測定し、検量線を引いた。このときに、高濃度でピーク面積が頭打ちになり、検量線の傾きが少し小さくなっているのに気付かず、そのまま試料を測定、解析を行ったため、高濃度側に外れ値を報告した。感度が相対的に悪い波長(315.887nm, 317.933nm)で解析を行うと、今回の適正な濃度範囲内に収まった。	アンケートとおりに考えられる。標準添加法は検量線の直線性が確保できる範囲で実施しなければならない。

表 2 - 2 - 1 - 4 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機 関の回答	添付資料などから推測された 外れ値の原因・理由
J	Grubbs(大 きい値)	ル-ム原子 吸光法	不明	原因は不明であるが、酸濃 度、添加するランタン溶液の 量が試料と検量線溶液で同じ になっていない可能性がある 。また、標準液の劣化も原 因の可能性はある。
K	Grubbs(大 きい値)	ル-ム原子 吸光法	試料の希釈を0.1mL分取して2 0mLに定容した。この希釈の 計算を25mL定容でしたため結 果が大きく違った。	各データに整合性がみられな い。5mLを1250mLに希釈したと いうことと、0.1mLを25(20の 誤り)mLに希釈したこと。ま た、希釈倍率が250であれば、 Caは約22mg/Lとなるが、検量 線の最大濃度10mg/Lより、低 い吸光度しか得られていない ことなど。
L	Grubbs(大 きい値)	ル-ム原子 吸光法	(回答なし)	空試験値の値が非常に高いの で、高濃度試料のメモリーが 考えられる。
M	Grubbs(大 きい値)	ル-ム原子 吸光法	フレイム原子吸光法での測 定。試料の吸光度を測定する ときに検量線用標準液の吸光 度を測定せず、これまでに使 用した検量線で濃度の算出を 行った。	試料と検量線用標準液の吸光 度の測定を一連の作業として 行うことは、原子吸光法では 基本中の基本である。また、 一定数(例えば10試料)ごと に検量線を引き直すことも必 要である。
N	Grubbs(小 さい値)	ル-ム原子 吸光法	酸を加えるだけでよいのに過 塩素酸で分解していた。	過塩素酸で分解してもCa濃度 が低下することは考えられな いので、原因は別にあると考 えられる。可能性としては、 酸濃度、添加するランタン溶 液の量が試料と検量線溶液で 同じでないことなどが考えら れる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析機関の国際的な認証等の取得

ISO、MLAP、環境省受注資格等の取得の有無による差は、平均値及び室間精度に関して、いずれの認証制度においても認められなかった。今回の試験のカルシウム濃度が非常に高く、分析が比較的容易であったことも明瞭な差がでなかった一因であろう。

2)分析者の経験度

昨年度の分析試料数及び経験年数が平均値又は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。

3)分析に要した日数

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（1日と11日以上）に差がみられた。微量元素では、分析に要する時間が長くなると、容器壁への吸着損失、或いは逆に容器壁からの溶出による汚染等が懸念されるが、今回のように高濃度のカルシウムでは、その可能性は低いため、その原因を特定することはできなかった。

4)室内測定精度

室内測定精度の平均値及び室間測定精度に及ぼす影響について、水準間に差は認められなかった。通常観測される「室内測定精度が悪化するにつれて室間測定精度が悪化する」という傾向は、今回のカルシウムに関しては認められなかった。分析機関の約90%が室内測定精度2%未満という優れた値を出していることから分かるように、今回の分析が比較的容易であり、明瞭な差がでなかったものと考えられる。

5)分析方法

分析方法別の回答数は、キレート滴定法が15件、フレイム原子吸光法が127件、ICP発光分光分析法が164件、イオンクロマトグラフ法が26件であったが、その他に推奨方法以外の方法としてICP質量分析法が4件あった。このうちキレート滴定法、イオンクロマトグラフ法、ICP質量分析法で棄却されたものはなかった。フレイム原子吸光法の棄却率は8.7%であり、ICP発光分光分析法の1.8%に比べ高い値を示した。分析方法の違いによる分析結果の差に関しては、キレート滴定法とイオンクロマトグラフ法との間で平均値に差がみられ、前者がやや低い値を示したが、その原因については不明である。一方、室間精度に関しては、キレート滴定法とイオンクロマトグラフ法が、フレイム原子吸光法とICP発光分光分析法に比べて優れた値を出した。滴定法は本来、精度の高い方法である。また、イオンクロマトグラフ法はほぼ自動化されており、経時的なドリフトが、フレイムやICPより小さいことが優れた精度を与えた原因と考えられる。

6)前処理方法

カルシウムの定量では、一般に溶存成分を対象とするため、懸濁物を含む試料では、ろ過又は遠心分離によって除くことが行われる（JIS K 0102）。しかし、今回の検討では、前処理方法として、フレイム原子吸光法とICP発光分光分析法では酸処理を行った機関、イオンクロマトグラフ法ではろ過操作を行った機関が多かったため、これらの操作を取り上げる。フレイム原子吸光法で酸処理を行った割合は15%、行わなかった割合は77%（残りは不明）であり、ICP発光分光分析法では酸処理を行った割合は39%、行わなかった割合は60%（残りは不明）であった。酸処理が平均値及び室間精度に及ぼす影響に関して、一部の水準間に差がみられるものの、その原因に関して意味のある結論を得ることはできなかった。また、イオンクロマトグラフ法ではろ過操作を行った割合は27%であった。ろ過操作が平均値及び室間精度に及ぼす影響に関して差は認められなかった。今回のばいじん溶

出液試料は、既にろ過したものを配布しており、懸濁物は含まれていないため、これらの酸処理、ろ過の影響がなかったものと考えられる。

7)バックグラウンド補正

フレイム原子吸光法のバックグラウンド補正法として、重水素ランプを用いる場合と、偏光ゼーマン方式を用いる場合との間で、室間精度に関して有意の差があったが、僅かな差であり、その原因に関して意味のある結論を得ることはできなかった。ICP発光分光分析法では、平均値及び室間精度に関して差は認められなかった。今回の試料に限れば、カルシウム濃度が非常に高く補正する必要はないであろう。

8)フレイムの種類（フレイム原子吸光法における）

カルシウムはりん酸塩、硫酸塩、アルミニウムなどと、りん酸カルシウム、硫酸カルシウム、アルミン酸カルシウムなどの難解離性化合物を生成するが、アセチレン - 空気フレイムは、温度が低いいため、これらの化合物の解離が進まず干渉が著しい。これを防ぐ目的で高温のアセチレン - 一酸化二窒素フレイムを使うこともある。今回の結果では、いずれのフレイムを用いても、平均値及び室間精度に関して差は認められなかった。カルシウム濃度が妨害成分に比べて高かったため、影響が出なかったものと考えられる。

9)干渉抑制剤（フレイム原子吸光法における）

アセチレン - 空気フレイムを使用する場合、上記の難解離性化合物による妨害を抑制する方法として、ランタンやストロンチウムを干渉抑制剤として添加することが行われる。今回の試験では、干渉抑制剤の影響は、平均値及び室間精度に関して認められなかった。カルシウム濃度が妨害成分に比べて高かったため、その影響が出なかったものと考えられる。

10)空試験と試料の指示値の比（フレイム原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法）

今回の試験では、空試験値/試料の比が平均値及び室間精度に及ぼす影響については、水準間に差は認められなかった。一般に、空試験値/試料の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及びバラツキは大きくなるが、今回の試験では、フレイム原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法において、この比が0.1未満の割合が約98%と大部分を占めたため、真値からの偏りとバラツキが小さかったと考えられる。

11)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の影響については、比が1.5以上の場合に平均値が高くなっている。原子吸光法は検量線が曲がりやすいため、比が1以内で定量することは基本であり、これが守られていないことは問題である。また、室間精度に関して、比が1.0~1.25の場合に他の2~3倍の高値が出ているが、件数が4件しかなく、その原因に関して意味のある結論を得ることはできなかった。

12)定量方法

今回の試験では、フレイム原子吸光法では98%以上が絶対検量線法を用いており、他の

定量方法との比較から統計的な意味を見出すことは困難であった。ICP発光分光分析法では絶対検量線法が59%、標準添加法が4%、内標準法が37%であった。定量法が平均値及び室間精度に及ばず影響に関しては、有意の差は認められなかった。標準添加法と内標準法はマトリックス干渉を補正する手法として有効であるが、今回の試験ではカルシウム濃度が妨害成分に比べて高かったため、その効果認められるほど大きくなかったと考えられる。

13)使用した水の種類

カルシウム濃度が高いため、蒸留水、イオン交換水、超純水のいずれの種類の水を用いても平均値及び室間精度に差はみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

カルシウムは平成5年度に茶葉の測定が行われているが、今回のばいじん溶出液とは、特性が大きく異なっており、直接比較できるものはなかった。

(d) 総括評価・今後の課題

回答数336件のうち検出限界以下として棄却されたものは0件、統計的に外れ値として棄却されたものは14件あり、統計的外れ値の棄却率は4.2%であった。また、棄却前と後の室間精度は各々11.7%と4.4%と、他の元素に比べていずれも非常に低い値であった。これは、カルシウム濃度が約5620 mg/Lと高いためである。ヒストグラムの分布も1を中心に非常に狭い範囲に左右対称の分布となっている。棄却されたもののうち、試料採取量の間違い、報告時に桁数を間違い、単位の間違いなどのいわゆるイーラーミスによるものは6件と多く、品質管理システムに基づくチェックや、複数の人によつてのチェックが有効に働いていないと考えられる。特に今回の試料ではカルシウム濃度が高いため、数千倍の希釈が行われているが、1段階で行ったために大きな誤差を生んだものなど、希釈操作やその計算にミスが目立った。

分析方法としては、キレート滴定法(15件)、フレイム原子吸光法(127件)、ICP発光分光分析法(164件)、イオンクロマトグラフ法(26件)であったが、推奨方法以外の方法としてICP質量分析法(4件)も用いられた。キレート滴定法とイオンクロマトグラフ法との間で平均値に差がみられ、前者がやや低い値を示したが、僅差であり本質的な意味はないと考えられる。

分析操作上の主な問題点としては、フレイム原子吸光法の検量線は直線領域が狭いことを認識できていない例が見受けられた。1件は、試料/標準液の最高濃度の指示値の比が6近くで分析を行っていた。これは大きな誤差の原因となるので1以下で測定することが必要である。もう1件は、検量線の直線性が確保できていない範囲で標準添加法を用いていた。この分析機関は自らその原因をみつけており、分析に関する知識は有していると考えられるが、精度管理に十分な注意を払って欲しい。

2.2 廃棄物（下水汚泥）試料

(1) クロム

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

下水汚泥試料のクロム濃度回答数は313であった。そのうち、Grubbs検定により棄却されたのは7機関あり、棄却率としては2.2%であった。Grubbs検定で回答が棄却された7機関すべてが高値側に外れていた（上限値 70.6 mg/kg）。この7機関の回答を棄却した後の306機関の回答の平均値は40.5 mg/kg、中央値41.2 mg/kg（範囲16.6～61.6 mg/kg）と、ほぼ正規分布に近い分布で、室間測定精度を変動係数（CV）として表すと19.9%と、従来の金属類の成績と比較するとやや大きかった。

用いられた分析方法は、ICP発光分光分析法が176機関（棄却前313機関中56%）ともっとも多く、以下ジフェニルカルバジド吸光光度法が52機関（17%）、ICP質量分析法が42機関（13%）、フレーム原子吸光法が28機関（9%）と続き、電気加熱原子吸光法が15機関（5%）と最も少なかった。なお、Grubbs検定で棄却された機関で使用していた分析方法は、ジフェニルカルバジド吸光光度法3機関（棄却前52機関中6%）、フレーム原子吸光法2機関（7%）、ICP発光分光分析法2機関（1%）であった。前処理法の点から整理すると、棄却されたうち6機関が融解を用い、酸分解は1機関のみであった。融解法がやや汚染を受けやすい、という傾向があるように見えるが、後でも述べるように、棄却の原因の半分は前処理や測定法とは関係のない計算過程の間違いであった。

汚泥試料のクロムは基本精度管理調査として行われたので、各機関ともn=3の併行分析の結果を報告した。一元配置分散分析の結果、室内併行測定精度は変動係数（CV%）であらわすと6.4%と、ややばらつきが大きい結果であった。前処理で融解や酸分解などの操作が加わったためと考えられる。

2) 個別機関の外れ値評価

Grubbs検定で棄却された7機関へのアンケート結果の概要を表2-2-2-1-1に示した。

棄却された機関へのアンケート結果や生データを解析して推定された主な外れ値の原因として、計算ミスと前処理過程での汚染を挙げる機関がそれぞれ3機関ずつであった。計算・報告ミスによる棄却が多いのは例年、どの調査項目でも同様であり、防止することが比較的容易な原因である。汚染については、融解過程での汚染を疑う機関が多かった。ただし、汚染を原因と挙げていながら、必ずしも空試験値が高くない機関もある。高いから汚染とすぐに考えず、他の要因についてももう一度見直したうえで結論を出す必要がある。

表 2 - 2 - 2 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (大きい値)	フレイム原子吸光	濃度測定後の計算の過程で希釈倍率を間違えた	回答のとおりと考えられる。
B	Grubbs (大きい値)	ジフェニルカルバジド吸光度法	試験溶液量 (5mL) を濃度計算式に入れ損ねた	回答のとおりと考えられる。
C	Grubbs (大きい値)	ジフェニルカルバジド吸光度法	前処理として行った融解の際用いたニッケルるつぼからの汚染	回答のとおりである可能性が高い。
D	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	特に問題となるようなことはみあたらない。また、室内精度は高いので、希釈倍率の違いなどが疑われるが、計算式などの報告がないので明らかでない。
E	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	器具・試薬からの汚染	3回の併行測定値のどれもが高く、また室内精度も劣る。回答のとおりの可能性もあるが、空試験値は高くない。
F	Grubbs (大きい値)	ジフェニルカルバジド吸光度法	融解の際の汚染	3回の併行測定のうち、1つの値のみ高いので、回答のとおりの可能性が高い。
G	Grubbs (大きい値)	フレイム原子吸光	濃度測定後の計算の過程で希釈倍率を間違えた	回答のとおりの可能性が高いが、計算式が報告されていないので明らかではない。

(b) 要因別の解析

1) 昨年度の試料数

昨年度の分析試料数が50～100の機関（34機関）が試料数100以上の機関に比べて有意に高いクロム濃度を報告した。室間測定精度には差がなかった。この原因は不明である。

2) 室内測定精度

ほとんどの機関（254/306）の室内測定精度は5%未満であった。室内測定精度が2%未満と2-5%の機関のクロム濃度平均値の間に有意な差がみられたが、その差は小さく（41.8 vs 39.2 mg/kg）、これに何らかの意味があるかどうかはあきらかではない。また室内測定精度が5%未満の機関は5%より大きい機関に比べて有意に小さい室間測定精度であった。

3) 分析方法

ジフェニルカルバジド吸光光度法による測定値の平均値（44.7 mg/kg）は、電気加熱原子吸光法（36.4 mg/kg）、ICP発光分光分析法（39.7 mg/kg）、ICP質量分析法（39.1 mg/kg）による平均値に比べて有意に高く、また室間測定精度は13.4%と、他の分析方法（19.4～25.2%）よりも優れていた。

一方、前処理方法に着目して平均値と室間測定精度をみると、炭酸ナトリウム・過酸化ナトリウムによる融解に基づく測定値（それぞれ44.9, 43.8 mg/kg）は、湿式分解・压力容器による酸分解に基づく測定値（38.4, 38.7 mg/kg）に比べて有意に高かった。

昭和63年の底質調査方法では、ジフェニルカルバジド吸光光度法、フレイム原子吸光法の前処理として融解、平成13年の底質調査方法ではICP質量分析法、電気加熱原子吸光法の前処理としては酸を用いた湿式分解（硝酸/過塩素酸/ふっ化水素酸）か压力容器分解（硝酸/ふっ化水素酸）、ICP発光分光分析法の前処理としては融解、酸分解とも挙げられている。したがって前処理法と測定法の組み合わせには一定の傾向があるので、上記の結果が前処理のせいなのか、測定法のせいなのか、明瞭でない。

そこで前処理法と測定法とでクロス集計し、同じ測定法の中で異なる前処理の比較をすると、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法とも、融解（炭酸ナトリウム、過酸化ナトリウム）を前処理とした場合に比べ、酸分解（湿式、压力容器とも）を前処理とした測定の方が有意に低い。これより、分析方法によって平均値に差がみられたのは、前処理法によるものであることが明らかとなった。すなわち、ジフェニルカルバジド吸光光度法の測定値が高いのは、融解を前処理としているからであり、同法特有の干渉などの問題があるわけではない。

一般に土壌や底質には酸に不溶な含クロム鉱物（クロマイト）が含まれる場合があるといわれている。今回の試料にもこのような酸不溶性の鉱物として含まれていたものと考えられ、総クロムの分析には融解を前処理とした方法が望ましいと考えられる。

4) 試料量

底質調査方法では、融解及び湿式分解の場合には試料量は1g程度、压力容器による酸分解の場合は0.1～1gと記されている。2g以上の試料を用いたごく少数の機関（n=5）で他よりも有意に低いクロム濃度平均値がみられている。試料量が多すぎたために分解が完全でなかった、共存物濃度が高く妨害があった、等の可能性が考えられるが、少数であるため明らかなことはいえない。

5) 溶媒抽出

フレイム原子吸光法でクロムの測定を行った機関のみ溶媒抽出を併用した機関があった。溶媒抽出をした機関（n=7）としなかった機関（n=19）で平均値に差はなかったが、室間精度が溶媒抽出をした機関の方が良好であった。試料の主成分と融剤によって共存塩類の濃度が高くなるので、溶媒抽出によって共存塩類を除いた方が良好な結果がえられたものと考えられる。ICP発光分光分析法でクロム測定を行った機関では溶媒抽出を実施した機関はなかった。

6) バックグラウンド補正、超音波ネブライザー

ICP発光分光分析法はもっとも多く用いられた測定法である。バックグラウンド補正実施の有無で有意な平均値の差、精度の差はみられなかったが、共存物の多い汚泥などの試料

では一般的にはバックグラウンド補正をすることが望ましい。超音波ネブライザーを使用した機関は169機関中10機関と少なかった。測定結果に影響はなかった。

7) 空試験・標準液の最高濃度の指示値との比

ほとんどの機関で空試験値は試料の指示値の10%以下であり、汚染は大きな問題ではなかったと考えられる。また、空試験値の大小はクロム測定値には影響を与えていなかった。一般的には検量線の濃度範囲の中央付近で測定することが望ましいとされるが、最高濃度の25~75%で測定した機関は約半数にとどまり、最高濃度の25%以下で測定した機関が約1/3もあった。しかしながら、測定値や室間精度には影響がなかった。

8) 定量方法

ジフェニルカルバジド吸光光度法のすべての機関、フレイム原子吸光法のほとんどの機関は、絶対検量線法で定量していた。ICP発光分光分析法で絶対検量線法と内標準法の間には有意な差がみられた。一般的に言えば、汚泥分解液のような共存物の多い試料の分析では内標準法や標準添加法による物理的な干渉補正が必須であると考えられる。しかし、ICP発光分光分析法の場合、機関によって前処理法が多岐にわたるので、定量法による差が真に定量法によるものか、前処理法によるものか、判然としない(たとえば融解を前処理とした機関は共存物の影響を避けるために内標準法を用いた可能性がある)。ICP質量分析法ではほとんどの機関が内標準法を用いていたが、絶対検量線法で定量した機関に比べて有意に大きな室間精度になった。しかし、絶対検量線法で定量した機関がごく少なく(3機関)、たまたまその室間精度が例外的に小さかった(2.5%)ためであると考えられ、内標準法に問題があるわけではない。

(c) 過去の結果との比較

過去10年間の調査では、廃棄物・土壌・底質などに含まれる総クロムに関し、今回と類似の調査は行われていない。

(d) 総括評価・今後の課題

今回の調査で、汚泥等の廃棄物中総クロムの分析において、試料の前処理法が重要であることが確認された。これまでも土壌や底質などには酸に不溶な含クロム鉱物が存在することはよく知られており、そのため総クロムの分析では融解法が必須であると考えられてきた。実際、昭和63年の底質調査方法では、総クロムの分析方法は炭酸ナトリウム/過酸化ナトリウム融解 - (溶媒抽出) - ジフェニルカルバジド吸光光度法/フレイム原子吸光法のみが定められていた。平成13年の底質調査方法で電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法が追加され、前処理法も湿式分解法、圧力容器法などの酸分解法が新たに追加された、という経緯がある。

今回の結果をみると、やはり酸分解を前処理とすると、融解の10~20%低い値にしかならなかった。酸分解で回収可能なクロムと含クロム鉱物まで含んだクロムとでは環境影響や生体影響が異なりうるので、今後総クロムの測定値には前処理法を明記しておく必要がある。

前処理法毎にみていくと、融解法ではやや汚染による影響をうけやすい傾向があった。汚染の少ない融剤を選定するとともに、融解に用いるるつぼの洗浄・管理などが必要であ

ろう。また、融解後の溶液は共存塩類濃度が高くなるために、フレイム原子吸光法など感度があまり高くない測定法を用いる場合（すなわち希釈により共存塩類濃度を下げられない場合）には、共存塩類からの妨害を防ぐために溶媒抽出をすることが推奨される。

酸分解法は、湿式分解法と圧力容器法があるが、どちらもほぼ同等の結果を与えることが明らかになった。ただし、わずかではあるが、圧力容器法の方が室間測定精度が優れている傾向があった。

今回の結果は底質調査方法における総クロム分析方法の見直し必要性検討の材料となるであろう。

(2) ほう素

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

下水汚泥試料のほう素濃度回答数は218と、クロムに比べると約2/3であった。このうち、Grubbs検定により棄却されたのは33機関あり、棄却率としては15%とかなり高い値となった。しかも、Grubbs検定で回答が棄却された33機関中32機関が高値側に外れていた(上限値 31.1 mg/kg)。この33機関の回答を棄却した後の185機関の回答の平均値は16.5 mg/kg、中央値15.9 mg/kg(範囲2.43~29.8 mg/kg)と、ほぼ正規分布に近い分布で、室間測定精度を変動係数(CV)で表すと24.9%と、従来の金属類の成績と比較すると大きかった。なお、上記33機関を含んだ平均値±標準偏差は142±885 mg/kgと、きわめて大きく外れた値が報告されていたことになる(最大報告値8503 mg/kg)。

用いられた分析方法は、ICP発光分光分析法が173機関(棄却前218機関中79%)と最も多く、以下ICP質量分析法が37機関(17%)、メチレンブルー吸光光度法が6機関(3%)と、アゾメチンH、クルクミン吸光光度法各1を含めても、吸光光度法はごく少数派であり、ほう素の分析がICP発光分光分析法を中心とする機器分析手法へかなり移行した感がある。なお、Grubbs検定で棄却された機関で使用していた分析方法は、ICP発光分光分析法が26機関(棄却率15%)で最も多く、ICP質量分析法が3機関(8%)であった。メチレンブルー吸光光度法は6機関中4機関が大きな値で棄却された。前処理法の点から整理すると、棄却されたうち9機関が融解を用い、酸分解が24機関であった。ただし、融解を前処理とした機関が215機関中55機関(25%)、酸分解法が156機関(72%)であるから、棄却率からするとどちらも15%程度と、前処理法による差はみられなかった。なお、酸分解法で、压力容器法(71機関中7機関棄却:9.9%)は湿式分解法(17/87=20%)に比べると棄却率は1/2程度であった。

汚泥試料のほう素は基本精度管理調査として行われたので、各機関ともn=3の併行分析の結果を報告した。一元配置分散分析の結果、室内併行測定精度はCVであらわすと8.8%と、同じ試料のクロムに比べても(CV=6.4%)ややばらつきが大きい結果であった。

2) 個別機関の外れ値評価

Grubbs検定で棄却された33機関へのアンケート結果の概要を表2-2-2-2-1に示した。

棄却された機関へのアンケート結果、各機関で外れ値の原因としてあげられたのは汚染がもっとも多かった。ほう素は実験用ガラス(ほう珪酸ガラス)器具の主成分であるため、分析過程で試料や試料溶液がガラスと接触すると汚染の原因になることはいうまでもない。このことを認識していない機関が多かった。棄却された33機関中、ガラス製品を使用したかどうか回答した機関は23で、そのうち12が使用した、と回答している。特に、ガラスを侵すふっ化水素酸をガラス器具で取り扱う、という致命的なミスを行っている機関があった。ただし、大きな値となった原因として汚染を挙げる機関でも、具体的に汚染原因が特定できているわけではなく、理由がわからないからとりあえず汚染としている機関もるように見受けられる。安易な理由の推定は望ましくない。

一方、もっとも棄却の多かったICP発光分光分析法の棄却原因として推定されたのは分光干渉である。

表2 - 2 - 2 - 2 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (大きい値)	メソソール-吸光光度法 (融解)	回答なし	原因不明である
B	Grubbs (大きい値)	ICP (圧力容器)	使用器具の汚染	回答のと通りの可能性。ただし使用波長に分光干渉あり。
C	Grubbs (大きい値)	ICP (湿式分解)	汚染	回答のと通りの可能性。ただし使用波長に分光干渉あり。
D	Grubbs (大きい値)	ICP (湿式分解)	不明	使用波長に分光干渉あり。ただし、あまりに報告値が大きい (8390 mg/kg) ので汚染や計算間違いの可能性もある。
E	Grubbs (大きい値)	メソソール-吸光光度法 (融解)	不明	原因不明である。
F	Grubbs (大きい値)	ICPMS (圧力容器)	使用器具の汚染	回答のと通りの可能性あり。m/z=11の分光干渉の可能性もあり。
G	Grubbs (大きい値)	ICP (融解)	回答なし	原因不明である。使用波長は適切。
H	Grubbs (大きい値)	ICP (湿式分解)	不明	使用波長に分光干渉あり。
I	Grubbs (大きい値)	ICP (湿式分解)	回答なし	使用波長に分光干渉あり。
J	Grubbs (大きい値)	ICP (湿式分解)	ふっ化水素酸分注にガラスピペット使用。	ガラスからの汚染の可能性あり。さらに使用波長に分光干渉あり。
K	Grubbs (大きい値)	ICP (湿式分解)	回答なし	使用波長に分光干渉あり。ただしあまりに報告値が大きい (8503 mg/kg) ので汚染や計算間違いの可能性もある。
L	Grubbs (小さい値)	ICP (融解)	計算間違い	回答のとおり。
M	Grubbs (大きい値)	ICP (湿式分解)	回答なし	使用波長に分光干渉あり。
N	Grubbs (大きい値)	ICP (湿式分解)	回答なし	使用波長に分光干渉あり。

表 2 - 2 - 2 - 2 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
O	Grubbs (大きい値)	ICP (湿式分解)	試料を取り違え、異なる試料を分析した。	回答のとおりの可能性。ただし、使用波長に分光干渉あり。
P	Grubbs (大きい値)	ICP (融解)	回答なし	原因不明である。使用波長は適切。
Q	Grubbs (大きい値)	ICP (圧力容器)	分解容器の汚染	回答のとおりの可能性。使用波長 (208.959 nm) は適切。
R	Grubbs (大きい値)	ICP (圧力容器)	分解容器の汚染、未分解物の影響	汚染については回答のとおりの可能性。使用波長 (208.959 nm) は適切。
S	Grubbs (大きい値)	ICP (融解)	回答なし	原因不明である。使用波長は適切。
T	Grubbs (大きい値)	ICP (湿式分解)	使用波長 (249.77 nm) に分光干渉	回答のとおり。
U	Grubbs (大きい値)	ICP (湿式分解)	ふっ化水素酸をガラス器具で扱った	回答のとおりの可能性。ただし、使用波長に分光干渉あり。
V	Grubbs (大きい値)	ICP (湿式分解)	不明	使用波長に分光干渉あり。
W	Grubbs (大きい値)	ICPMS (圧力容器)	容器の汚染	回答のとおりの可能性。ただし、検量線用標準液が10ppmと高濃度。メモリー効果の可能性もある。
X	Grubbs (大きい値)	ICPMS (融解)	融解を前処理としたため、(酸)不溶物中のほう素を検出したから	原因は不明であるが、 $m/z=11$ に炭素からの分光干渉の可能性及び試料を希釈しすぎている可能性あり。
Y	Grubbs (大きい値)	メソングル-吸光光度法 (湿式分解)	回答なし	原因は不明である。
Z	Grubbs (大きい値)	ICP (融解)	分解過程での汚染	回答のとおりの可能性。
AA	Grubbs (大きい値)	ICP (湿式分解)	ガラス製品からの汚染	回答のとおりの可能性。ただし、使用波長に分光干渉あり。
AB	Grubbs (大きい値)	メソングル-吸光光度法 (融解)	ガラス製品からの汚染	回答のとおりの可能性。

表 2 - 2 - 2 - 2 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
AC	Grubbs (大きい値)	ICP (圧力容器)	ふっ化水素酸揮発不十分により、メスフラスコからのほう素溶出	回答のとおりの可能性。ただし、使用波長に分光干渉あり。
AD	Grubbs (大きい値)	ICPMS (湿式分解)	ガラス製品からの汚染	回答のとおりの可能性。ただし、使用波長に分光干渉あり。
AE	Grubbs (大きい値)	ICPMS (湿式分解)	汚染	回答のとおりの可能性。ただし、使用波長に分光干渉あり。
AF	Grubbs (大きい値)	ICPMS (湿式分解)	標準液からのクロソコ ンタミネーション	回答のとおり。
AG	Grubbs (大きい値)	ICPMS (圧力容器)	酸分解不足による共存物の影響	原因不明である。使用波長 (208.96 nm) は適正。

3) ICP発光分光分析法における外れ値の評価

もっとも多くの機関が採用し、もっとも多くの外れ値を出したICP発光分光分析法について、試料の前処理と測定波長に着目した解析を行った。結果を表 2 - 2 - 2 - 2 - 2 に示す。

今回主に用いられた測定波長は平成13年底質調査方法で挙げてある249.678 nm、249.773 nm、208.959 nmの3波長であった。しかし表をみると、249.773 nm、249.678 nmの棄却率(それぞれ26、13%)は208.959 nm(5%)に比べて高い。特に前処理として酸分解を採用した場合にその傾向が顕著である(たとえば酸分解-249.773 nmの場合、棄却率38%)。この原因として、共存する鉄からの分光干渉が考えられる。鉄はほう素の両波長近傍に発光線をもち、また汚泥試料や土壌、底質試料には鉄が高濃度に含まれるため、分光器の分解能によってはほう素の定量において重大な分光干渉を与える。酸分解を前処理とすると、試料溶液中に鉄が溶解しているため、妨害が顕著になる。

一方、融解法では炭酸ナトリウムと融解後に残渣からほう素を温水抽出するので、試料中の鉄が試料溶液中に移行せず、鉄の妨害が少なくなることが、前処理法によって棄却率が異なる理由である。この結果から、ICP発光分光分析法で汚泥などの試料中ほう素を分析する際、酸分解を前処理とする場合には208.959 nmの波長を選択することが強く推奨される。底質調査方法に規定された融解法を前処理とする場合にはどの波長を用いてもよい。いずれにせよ測定試料中の測定波長近傍のスペクトルを事前に確認しておくことが強く推奨される(いかなる試料のいかなる測定元素であっても)。

表 2 - 2 - 2 - 2 - 2 ICP発光分光分析法における測定波長と前処理法ごとの棄却数*

測定波長 249.678 nm			
	融解	酸分解	計
外れ値	1	4	5(5/39=13%)
外れ値でない	7	27	34
測定波長 249.773 nm			
	融解	酸分解	計
外れ値	2	13	15(15/58=26%)
外れ値でない	22	21	43
測定波長 208.959 nm			
	融解	酸分解	計
外れ値	0	3	3(3/62=4.8%)
外れ値でない	9	50	59

* 小さい値で棄却された1例を含まない

(b) 要因別の解析

1) 昨年度の試料数、経験年数

昨年度の分析試料数が100～500の機関（41機関）が試料数50以下の機関（89機関）に比べて有意に低いほう素濃度を報告した。室間測定精度には差がなかった。一方、経験年数の長い担当者の報告値の室間測定精度が悪かった。これらの原因は不明である。

2) 室内測定精度

室内測定精度が5%以上という機関は全体の27%（50/185）あり、金属類の測定精度としてはやや悪かった。室内精度が5%未満と5%以上の機関のほう素濃度平均値及び室間測定精度の間に有意な差がみられた。特に10%以上の機関は偏り・精度ともに大幅に悪くなった。

3) 分析方法

機関数からみて統計的に比較できるのはICP発光分光分析法とICP質量分析法である。ICP質量分析法による平均値（14.2 mg/kg）がICP発光分光分析法（17.0 mg/kg）に比べて有意に低かった。

各分析方法で、前処理方法毎の平均値と室間測定精度をみても、前処理法によらずICP質量分析法の値は低かった。したがって、ICP質量分析法自体に何らかの原因があると考えられる。一つには物理的干渉の補正が十分でない可能性である。汚泥試料は共存物が多いので、マトリックス効果をはじめとする物理的な干渉の補正は重要である。ただし、今回は後述のようにほとんどの機関が内標準法を採用して物理干渉の補正を試みている（平成13年底質調査方法ではBe又はRh）。選定された内標準元素がほう素の定量に適切なものであったか検証が必要であろう。例えば汚泥試料がBeを含んでいれば、ほう素濃度は誤って低めに定量される。また、第二の可能性として、試料中ほう素の同位体組成と標準液のそれが同等であったかどうかである。ほう素は質量数が小さく、物理化学的過程で同位体分別が起こるので、環境中ほう素の同位体比がばらついている可能性がある。これを防ぐためには、質量数10と11のカウントの合計を定量に用いる方法がある。

逆に鉄の分光干渉などの影響でICP発光分光分析法の平均濃度が実際より高い可能性もないのではないので検討した。249.678 nm、249.773 nm、208.959 nm毎に、棄却された値を除いてほう素定量値の平均値を計算すると、それぞれ16.3、18.0、16.4 mg/kgとなり、たしかに249.773 nmの測定値がやや高いことがわかる（統計的に有意ではない）。しかし、鉄の影響のない208.959 nmの平均値もICP質量分析法の平均値（14.2 mg/kg）より高いので、ICP発光分光分析法側の問題で差が出たとは考えにくい。

なお、前処理のみに着目すると、融解法と酸分解法でほう素測定値・室間測定精度には差がみられなかった。クロムと異なり、ほう素は本汚泥試料においては酸不溶性画分に含まれていることはなかったようである。

4) 試料量

底質調査方法では、融解及び湿式分解の場合には試料量は1g程度、圧力容器による酸分解の場合は0.1～1gと記されている。2g以上の試料を用いたごく少数の機関（n=5）で1～2gの機関に比べて有意に低いほう素濃度平均値がえられた。試料量が多すぎたために分解が完全でなかった、共存物濃度が高く妨害があった、等の可能性が考えられるが、2g以上の機関数が少数であるため明らかなことはいえない。

5) バックグラウンド補正、超音波ネブライザー

ICP発光分光分析法はもっとも多く用いられた測定法である。バックグラウンド補正実施の有無で有意な平均値の差、精度の差はみられなかったが、共存物の多い汚泥などの試料では一般的にはバックグラウンド補正をすることが望ましい。超音波ネブライザーを使用した機関は144機関中2機関と少なかった。測定結果に影響はなかった。

6) 空試験・標準液の最高濃度の指示値との比

空試験値が試料の指示値の10%以上という機関が全体の47%を占めた。金属類の分析において、この空試験値はやや高いといえる。この原因の一つは汚染であろう。前述のように、ほう素は実験用ガラス器具類の主要成分であるから、分析過程でガラス器具でなく、プラスチック製品を使用すべきである。また、試料の汚染以外に、ICP発光分光分析法やICP質量分析法では、標準液や試料溶液中ほう素が装置に残存し、バックグラウンドを上げている可能性がある（メモリー効果）。空試験値が10%未満の機関の方が室間測定精度が良好な傾向があったが、あまりはっきりとしなかった。

一般的には検量線の濃度範囲の中央付近で測定することが望ましいとされるが、最高濃度の25～75%で測定した機関は約半数にとどまり、最高濃度の25%以下で測定した機関が残りの半数をしめた。今回の結果では、50～75%で測定した機関の測定値が他と比べて有意に低かったが、その原因は明らかではない。一般的にいえば、メモリー効果の点からも、標準液濃度はなるべく低めが望ましい。

7) 定量方法

ICP発光分光分析法では絶対検量線法、標準添加法、内標準法とも測定値・室間測定精度に差はなかった。ICP質量分析法ではほとんどの機関が内標準法を用いていたが、絶対検量線法で定量した3機関に比べて有意に小さい平均値と室間測定精度になった。一般的にいえば、汚泥試料のような共存物の多い試料のICP質量分析では物理干渉を補正するために、ま

た感度のドリフト補正のためにも内標準法が望ましく、ほとんどの機関が内標準法を選択したのは適切である。しかし内標準法を採用した機関の方がほう素測定値が小さくなるというのが、前述の「適切な内標元素の選定」に失敗した結果なのかどうか今回の結果からでは明らかではない。

(c) 過去の結果との比較

過去の調査では、廃棄物・土壌・底質などに含まれるほう素に関し、今回と類似の調査は行われていない。

(d) 総括評価・今後の課題

今回の調査がはじめての固体試料中ほう素の分析であった。参加機関がやや少ないことや、棄却率がやや高く、室内併行測定精度、室間測定精度ともやや大きかった原因の一つが、こうした分析に不慣れであったことがあるのかもしれない。そうではあっても、全体の平均値の数百倍の値の報告が少なからずあった点がやや危惧される。

こうした結果は、分析過程での汚染と測定条件設定など、複数の問題点が絡み合っていることに由来すると考えられる。汚染に関しては、ほう素の分析において、ガラス製器具の使用を一切排除し、テフロンやプラスチック製品などを使用することが必須である。特にガラスを侵すことがよく知られているふっ化水素酸を扱う際にガラス製品を用いる、というようなことは、ほう素分析の場合だけでなく、絶対に避けるべきである。また、ICP発光分光分析法やICP質量分析法ではメモリー効果によるクロスコンタミネーションの問題にも注意を払う必要がある。試料間にサンプル流路の洗浄を丹念に行い、かならずほう素のシグナルがバックグラウンドまでに落ちたことを確認してから次の試料を導入することを心がけるべきである。

さらに、測定段階の問題点として、ICP発光分光分析法の場合、ほう素測定波長の選択がきわめて重要であることが今回の調査からはっきりした。具体的には、鉄からの分光干渉のない208.959 nmを使用することがもっとも望ましい（酸分解を前処理とする場合）。汚泥中ほう素の場合だけでなく、より一般的にICP発光分光分析法で金属類を定量する際に、予め試料と標準液のスペクトルを良く比較検討し、妨害となるようなピークの有無の確認が必須である。ICP質量分析法ではICP発光分光分析法に比べて低値が得られた。これについては、内部標準元素の選定や安定同位体存在度のばらつきの問題を含め、今後の検討が必要であると考えられる。さらに、今回の調査で明らかになったことに、ほう素の分析においてICP発光分光分析法、ICP質量分析法の使用がほとんどで、吸光度法がきわめて少なかったことがある。こうした点からも、上記の問題点の解決がますます必要である。

なお、汚泥等の廃棄物中ほう素の分析においては、クロムとは異なり、試料の前処理法はあまり大きな影響を及ぼさないことも今回の調査結果からえられた有用な知見であろう。

2.3 水質試料（有機スズ化合物及び有機塩素化合物）

（1）トリブチルスズ化合物

（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 55 機関のうち、NDにより棄却された機関が 1 機関あり、2 機関が Grubbs の方法による外れ値（大きな値）で棄却された。Grubbs の方法による外れ値（小さな値）で棄却された機関はなかった。ヒストグラム（図 2 - 1 - 4（1））をみると、相対値 0.7 から 1.2 の間に分布し、平均値付近も大きなピークを示してはいない。また、相対値 1.5 以上にもかなりの数の分布がみられた。Grubbs の検定による棄却限界値は下限値が 0.00111 $\mu\text{g/L}$ 、上限値は 0.00883 $\mu\text{g/L}$ となった。これより、棄却された機関（3 機関）を除いた 52 機関の報告値を用いて解析した平均値は 0.00497 $\mu\text{g/L}$ 、室間精度は CV (%) で 24.7% となった。外れ値棄却後の平均値は、調製濃度（設定値：0.0046 $\mu\text{g/L}$ ）の 105% であった。

なお、今回の結果では、ND 及び Grubbs の方法で棄却された 3 機関の値を除き、報告値の平均値に対する比は最も小さい値で 61.4%、最も大きい値で 173% 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機関が 1 機関、Grubbs の検定により 2 機関が外れ値と判定された。この機関 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、およびこれらの 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棄却原因の一覧

機関	分析結果	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	ND	回答なし。	報告書から計算したところ約 0.92 $\mu\text{g/L}$ となった。クロマトグラム等の添付資料がないため詳細は不明であるが、試料の分取量が少なすぎたためか、測定質量数の設定ミスのために正しく分析が行えなかったと推定した。
B	Grubbs(大きい値)	試料の最終定容量を間違えて計算した。	添付資料等から計算したところ約 0.0085 $\mu\text{g/L}$ となった。クロマトグラム等に問題はなく、棄却原因は不明である。
C	Grubbs(大きい値)	標準液が劣化したものを使用したと考えられる。	添付資料等から計算したところ約 0.019 $\mu\text{g/L}$ となった。クロマトグラムは S/N 比が良好でなく、測定上の問題である可能性もあるが、明確ではない。

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

ケート調査において当該機関が推定した棄却要因を比較した。アンケート調査では機関Aからは回答はなかった。

機関Aについては添付資料がなくクロマトグラムの状態など分析の詳細は不明であるが、報告書には試料溶液の指示値が報告されており、これを元にトリブチルスズオキシド(TBTO)濃度を計算したところ、約0.92 µg/Lと設定値の約200倍の値となった。しかし、機関Aは不検出(検出下限0.05 µg/L)と報告していることから、TBTOの誘導体がクロマトグラム上で明瞭なピークとして確認できなかった可能性がある。また、試料液の量は20mLであり分取量が少なすぎたためか、測定質量数が207と正しくないため(エチル誘導体化の場合には通常263に設定)に正しく分析が行えなかったものと推定した。

機関BについてTBTO濃度を計算したところ、約0.0085 µg/Lと設定値と報告値の中間の値となった。クロマトグラムや検量線に問題はなく、棄却原因は不明である。アンケート調査では「試料の最終定容量を間違えて計算した」との回答であった。

機関CについてTBTO濃度を計算したところ、約0.019 µg/Lと報告値より高い値となった。添付されたクロマトグラムはS/N比が良好でなく、測定上の問題があった可能性があるが、棄却原因は明確にならなかった。アンケート調査では「標準液が劣化したものを使用したと考えられる」との回答であった。

トリブチルスズ化合物の調査は昨年度も実施しており、外れ値となった機関数は昨年度は7機関であった。昨年度の外れ値は計算ミスによるとみられるものが多く、計算結果等を複数の人間で確認することを対策方法としてコメントした。追跡調査である本年度は外れ値となった機関は3機関と少なくなっており、内部管理体制の改善など室内精度管理のための取組がなされた結果とみることもできる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬水質試料を用いたトリブチルスズ化合物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。500以上の水準に該当する機関はなかった。50未満、50以上100未満、100以上500未満の水準について比較すると平均値には統計的有意差はなかったが、100以上500未満の水準は50未満の水準に較べて精度が劣っていた。なお、平均値は水準ごとに差がみられるが特定の傾向を示してはいなかったが、精度は試料数が多くなるに従って悪くなっている傾向がみられた。一般には試料数が多いほど、測定操作に習熟していると考えられるため、この傾向は分析者の習熟度とは異なる何らかの誤差による可能性がある。

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。5年以上10年未満の水準で平均値が幾らか高めとなっているが、平均値、精度共に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。平均値は統計的有意差はなかったが、精度では11日以上の水準が6～10日に較べて劣っていた。なお、全体の傾向をみると、1日、2～5日の水準の平均値が全体の平均値に近い値となっているのに対して、6～10日の水準では10%程低値に、11日以上の水準では15%程高値を示しており、測定に日数をかけることによる誤差が生じているようにもみえる。昨年度と同様に、1日で分析を終了した機関は少なく、誘導體化などの操作に時間がかかっていることを示していると思われた。

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。平均値、精度共に有意差はみられなかった。ただし、室内測定精度が5以上10未満、10以上の2つの水準では平均値が2未満及び2以上5未満の水準の値よりも幾らか低めであった。

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。平均値、精度共に有意差はみられなかった。

6)分析方法に関する解析

測定用試料液の作成と測定方法について、溶媒抽出-プロピル化-GC/MS、エチル化-溶媒抽出-GC/MS、その他の3水準に区分して比較した。今回は追跡調査のため、分析方法を溶媒抽出-プロピル化-GC/MS又はエチル化-溶媒抽出-GC/MS法に限定したため、その他の方法を用いた機関はなかった。52機関のうち、42%が溶媒抽出-プロピル化-GC/MS法を、58%がエチル化-溶媒抽出-GC/MS法を使用していた。この2方法は平均値には有意差はなかったが、精度では溶媒抽出-プロピル化-GC/MS法が劣っていた。

7)試料量に関する解析

1回の測定に使用した1000倍希釈試料液の液量を、1000mL未満、1000mL、1000mL超の3つの水準に区分して比較した。1000mL未満が2機関、1000mL超が1機関あったが、94%の機関が1000mLを使用していた。平均値、精度とも有意差はみられなかった。

8)抽出溶媒の種類に関する解析

抽出溶媒は51機関がヘキサンを使用していた。その他の抽出溶媒としては、ジクロロメタンが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、実施しないの4区分で解析を行った。42機関がクリーンアップを実施しておらず、実施した10機関ではすべてフロリジルカラムであった。フロリジルカラムを使用した水準では、クリーンアップなしの水準に較べて精度が有意に劣っていた。また、平均値が幾らか高めとなっていた。19年度の調査ではクリーンアップの有無について有意な差はみられなかったことと比較すると、今回の試料では設定濃度が低いためにクリーンアップ操作中のコンタミ

ネーションやロスの影響が明確に現れていることが考えられる。また、今回の試料では夾雑物質としてフミン酸（B液）を加えているが、クリーンアップを省略したことによる夾雑物質の影響は小さかったようである。

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、窒素吹き付けによるもの、これら3種の内の1と2を併用、1と3を併用、2と3を併用の6区分に分けて解析した。参加機関の約90%にあたる47機関がロータリーエバポレータと窒素吹き付けを併用していた。

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に濃縮された測定用1000倍希釈試料液の量を1000mL未満、1000mL、1000mL超5000mL未満、5000mL、10000mLの5つの水準に区分してその影響を検討した。1000mL未満の水準に入る機関はなかった。平均値、精度ともに統計的な有意差はみられなかったが、10000mLの水準では平均値が高く、精度が劣るようにもみえる。

12)GC/MS装置の型式に関する解析

二重収束型を使用した2機関、イオントラップ型を使用した5機関を除いて、45機関は四重極型GC/MSを使用していた。

13)GC/MSイオン検出法に関する解析

3機関がMC検出を行っていたが、その他の49機関はSIM検出であった。MC検出では精度が幾らか劣っているようにもみえるが、統計的な有意差はなかった。

14)注入量に関する解析

GCへの注入量を1 μ L、1 μ L超2 μ L、2 μ Lを超えるの3水準に区分して解析した。30機関が1 μ L、20機関が2 μ Lの注入量で測定を行っており、2機関が3 μ Lの注入量であった。平均値、精度共に統計的な有意差はなかった。

15)分析方法別の定量方法に関する解析

回答のあった52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。50機関が内標準法を用いており、2機関のみ絶対検量線法であった。絶対検量線法の平均値が内標準法に較べて高かったが、サンプル数が少ないため統計的な検証はできなかった。

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が、市販品を使用した機関の平均値が幾らか高めとなった。

17)測定質量数に関する解析

GC/MS法による定量で使用した測定質量数を比較した。21機関が質量数263、20

機関が277、5機関が291、4機関が261による測定を行っていた。その他に179と289が報告されていた。質量数263(TBTのエチル誘導体)を使用した機関の精度が277(同プロピル誘導体)を使用した機関よりも有意に良好となった。

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。47機関中45機関が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。9機関を除いて1.0までの4つの水準に属していた。0.25未満の水準が1.0以上1.25未満の水準に較べて精度が有意に劣っていた。低濃度領域での測定には十分な注意が必要であることを示しているとも考えられる。

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。52機関の中で49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、精度ともに統計的有意差はなかったが、使用しない場合に平均値がやや高いようにもみえる。

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。52機関の中で48機関がサンプルスパイク内標準物質を使用していた。サンプルスパイク内標準物質を使用しない場合には、明らかに平均値が高くなっていることが分かった。

22)サンプルスパイク内標準物質の回収率に関する解析

1000倍希釈の試料液からヘキサンへ抽出し、測定を行うまでの回収率を補正する目的で添加されるサンプルスパイク内標準物質について、その回収率を70%未満、70~80%、80~90%、90~100%、100~110%、110~120%、120%以上の7つの区分で比較した。報告のあった46機関の内、100%を越えたのは7機関であった。74%の機関は70%~100%の3水準に含まれた。70%未満の水準の平均値が大きめに、70~80%の水準の平均値が小さめになった。また、80~90%の水準の精度が60~70%の水準及び90~100%の水準の精度よりも有意に劣っていた。しかし、いずれも特定の傾向を示しているとは見えなかった。

23)分析用試料の調製方法に関する解析(使用した容器)

模擬水質試料を作成する際に使用した容器を、全量フラスコとその他の2水準に区分して解析した。全量フラスコ以外で希釈を行った機関は8機関あり、その内訳はメスシリンダーが3機関、分液ロートが5機関であった。平均値に有意差はなかったが、分液漏斗での精度が全量フラスコを使用した場合よりも有意に良好だった。また、統計的に有意ではなかったが、メスシリンダーを使用した場合にも精度は良好だった。この傾向は昨年度の調査でも同様であり、全量フラスコで希釈操作を行う際に、攪拌の効率が悪い等の可能性が考えられる。また、メスシリンダーと分液漏斗はいずれも定容測器ではないことから、

正確な希釈が行われたのかという疑問が残る。

24)分析用試料の調製方法に関する解析（使用した水）

測定に使用した水の種類を、蒸留水、イオン交換水、超純水、その他の4水準に区分して比較した。その他の水準にはヘキサン洗浄水と市販のミネラルウォーターの報告が1機関ずつあった。これらの内、蒸留水の精度が有意に良好であった。19年度の調査では超純水の精度が有意に良好であり、今回の結果とは異なっている。この要因とは異なる何らかの因子の影響を受けている可能性がある。

25)分析用試料の調製方法に関する解析（分析操作までの時間）

試料の調製から分析操作までに要した時間について、10分以下、10～60分、60～360分、360分超の4水準に区分して比較を行った。報告された51機関の内、47機関は60分以内に測定を行っていた。10分以下と10～60分の水準では統計的な有意差はみられなかった。一方、2機関のみの報告のため統計的な処理は行っていないが、60～360分の水準で平均値が著しく低い値となっていた。長時間かけると平均値が低下する傾向は19年度調査でもみられており、容器壁面への吸着など、何らかの誤差要因が含まれている可能性がある。

26)その他

留意点等に関するコメントではコンタミネーション対策について記述している機関が多かった。ガラス器具類の洗浄に塩酸・メタノールを使用した空試験値が検出されたという報告もあった。また、誘導体化操作などが含まれるため、回収率の低下防止に注意を払っている機関が多かった。誘導体化反応の際に日数が経過するとピーク面積に変化があるとの報告があった。また、ヘキサン濃縮の際にロータリーエバポレータの加熱方法や加熱温度に注意を払うこと、窒素吹きつけによる飛散に留意することなどが報告されていた。誘導体化試薬の寿命についての疑問も寄せられていた。また、ガラス器具への吸着に注意することや、試料の調製から測定までを速やかに行ったことなども報告されていた。一方、GC/MS測定に関しては、質量数263では妨害があり、261の方がピーク形状が良好だったために261を使用したとする機関が複数あった。さらに、機器の感度変動で回収率が上昇したという報告もあった。また、誘導体化など複雑な手順が含まれるため、回収率がばらつきやすいとの指摘もみられた。

(c)過去の結果との比較

今年度の模擬水質試料である有機スズ化合物は、19年度調査の追跡調査として位置づけられており、設定濃度が1桁低濃度となっている。トリブチルスズ化合物の結果は19年度の結果よりも幾らか精度が劣るものの、十分な精度を示しているといえる。特に、複雑な誘導体化反応を含む測定であることを考慮すると、今回の結果は良好であるといえよう。

表 2 - 2 - 3 - 1 - 2 模擬水質試料での有機スズ化合物の調査結果

年度	調査対象物質	機関数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	CV(%)	設定濃度比 (%)	目標検出下限 ($\mu\text{g/L}$)(注)
19	トリブチルスズ化合物	49	0.0696	21.8	100.9	0.001 0.0003
19	トリフェニルスズ化合物	50	0.0949	21.5	99.9	0.001 0.0002
20	トリブチルスズ化合物	52	0.00497	24.7	108.0	0.001 0.0003
20	トリフェニルスズ化合物	52	0.00666	17.3	104.1	0.001 0.0002

(注)目標検出下限の上段は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」、(平成10年10月環境庁水質保全局水質管理課)によるもの、下段は「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)」、(平成14年3月環境省環境管理局水環境部企画課)によるもの

(d) 総括評価・今後の課題

今年度の有機スズ化合物についての調査は、19年度に行ったトリブチルスズ及びトリフェニルスズの追跡調査である。それ以前には、昭和63年、平成元年に模擬排水試料としてトリブチルスズを測定対象とした調査を行っている。今回はトリブチルスズとトリフェニルスズを測定対象として模擬水質試料を調査したが、同様の模擬水質試料として調査を行ったp,p'-DDD及びp,p'-DDEと共に参加機関数は50機関程度と、今回の調査の中でも最も少ない。これは19年度の調査結果でも述べたように、個別要因の調査項目である昨年度の試料数で50以下と答えた機関が80%程度あることから解るように、検査機関にとって有機スズ化合物が中心的な測定対象ではなく、そのため参加機関が少なかった可能性がある。また、トリブチルスズ及びトリフェニルスズ化合物の測定ではプロピル化又はエチル化という誘導体化反応の操作が含まれており、模擬水質試料でありながら操作手順が複雑なことも参加機関数が少なかったことの理由と考えられる。

参加機関数が少ないため、統計上有意な差を示す要因は少なく、有意差を示したのは昨年度の試料数、分析に要した日数、分析方法、クリーンアップの方法、測定質量数、試料と標準液の最高濃度の指示値の比、サンプルスパイク内標準物質の使用、サンプルスパイク内標準物質の回収率、分析用試料の調製方法(容器)、分析用試料の調製方法(水)であった。19年度の調査では、経験年数、室内測定精度、室内測定回数、分析方法、サンプルスパイク内標準物質の使用及びサンプルスパイク内標準物質の回収率、分析用試料の調製方法(容器)、分析用試料の調製方法(水)が有意な差を示す要因であった。19年度と20年度の結果を比較すると、同様の傾向を示した要因は少なく、試料と標準液の最高濃度の指示値の比と分析用試料の調製方法(容器)であった。

個別要因で正確性(偏り)と精度(ばらつき)に寄与すると考えられるものとしては、サンプルスパイク内標準物質の使用が挙げられる。実験操作中でのコンタミネーションやロスによる誤差要因を抑えることの重要性を示していると説明できる。有機スズ化合物の測定では誘導体化の操作があるため、操作が煩雑でコンタミネーションやロスが影響することが予想される。サンプルスパイク内標準物質の使用は、誘導体化反応の反応率や抽出・濃縮操作での回収率を正確に補正することが可能となるため、正確な測定につながるものと

考えられる。一方、クリーンアップ操作は19年度のような設定濃度が高い場合には操作の有無で大きな差を示さなかったが、今年度の試料のように濃度が低い場合には、操作手順が増えるためにコンタミネーションやロスなどの誤差因子が多くなることが考えられる。夾雑物が多く含まれている実試料の場合にはクリーンアップ操作は不可欠といえるが、操作手順に習熟して誤差を少なくすること、サンプルスパイク内標準物質の使用で操作による誤差を補正することが大切と考えられる。試料の調製に使用した容器については、全量フラスコでの希釈の際の攪拌の効率によるものとも考えられるが、その他の水準のサンプル数を増やして信頼性の高い比較を行う必要がある。分析操作までの時間が長時間になると平均値が減少傾向を示しているようにもみえ、この点も検討する必要があると思われる。いずれにせよ、これらの化合物はガラス壁への吸着性が高いこと、pH中性領域で水への溶解度が極小となること、水中では加水分解を受けて2量体を生成することなど複雑な反応が影響している可能性があるため注意を要すると考えられる。

19年度での調査結果と異なる傾向を示す要因がみられるが、これは調査に参加した機関数が少なく、統計的な比較が充分に行えないことを表している可能性がある。特に、Grubbsの検定による外れ値には入らないが、明らかに誤差が大きいと考えられる値がヒストグラムからも確認できる。これらの大きな誤差を含む値がどの水準に含まれるかによって、平均値や精度に大きな影響をもたらしている可能性がある。これらの誤差の大きい値が特定の要因に基づいて発生している場合はよいが、実験上のミスのような特定の要因に依存しないものである場合には誤差要因の解析は非常に困難なものとなる。今後の検討課題といえよう。

(2) トリフェニルスズ化合物

(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57機関のうち、NDにより棄却された機関が1機関あり、4機関がGrubbsの方法による外れ値(大きな値)で棄却された。ヒストグラム(図2-1-4(1))をみると、調製濃度付近にピークが現れているが、その分布は幾らか幅の広いものとなっている。また、相対値0.5以下及び1.5以上にも値が報告されていた。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が0.00304 µg/L、上限値は0.0103 µg/Lとなった。これより、棄却された機関(5機関)を除いた52機関の報告値を用いて解析した平均値は0.00666 µg/L、室間精度はCV(%)で17.3%となった。なお、今回の結果では、Grubbsの方法で棄却された4機関の値を除き、報告値の平均値に対する比は最も小さい値で52.1%、最も大きい値で152%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機関が1機関、Grubbsの検定により4機関が外れ値と判定された。この機関A~Eのデータについて、添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果、およびこれらの5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2-2-3-2-1に示す。

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おいて当該機関が推定した棄却要因を比較した。アンケート調査では機関AとCからは回答はなかった。

機関Aについては添付資料がなくクロマトグラムの状態など分析の詳細は不明であるが、報告書には試料溶液の指示値が報告されており、これを元にトリフェニルスズ(TPT)濃度を計算したところ、約1.0 µg/Lと設定値の約160倍の値となった。しかし、機関Aは不検出(検出下限0.05 µg/L)と報告していることから、TPTの誘導体がクロマトグラム上で明瞭なピークとして確認できなかった可能性がある。試料液の量は20mLであり分取量が少なすぎために正しく分析が行えなかったものと推定した。

機関BについてTPT濃度を計算したところ、約0.0051 µg/Lと設定値に近い値となった。クロマトグラムを確認したが、若干ベースラインの上昇がみられるもののピーク判定や積分に問題があるほどではなく、試料濃度を求める際の計算ミスである可能性が高い。アンケート調査では「標準溶液のTPTのピーク強度が1/2に低下したため測定値が2倍に高値化した」と回答している。TPTのピーク強度低下については、溶媒の種類や溶液の保管状況、あるいは機器の感度について確認すべきである。

機関CについてTPT濃度を計算したところ約0.027 µg/Lと報告値よりも大きい値となった。クロマトグラム等添付資料がなく、棄却原因は不明である。クロマトグラム等添付資料は棄却原因や分析結果に影響を与える要因の解析を行う際に重要であり、必ず提出して頂きたい。

機関DについてTPT濃度を計算したところ、約0.021 µg/Lと報告値に近い値となった。クロマトグラムや検量線に問題はなく、棄却原因は不明である。アンケート調査では「試料の最終定容量を間違えて計算した」との回答であった。

機関EについてTPT濃度を計算したところ約0.32 µg/Lと報告値の4倍程度の値となった。クロマトグラムではTPT以外のピークがみられるものの、ピーク判定や積分には問題はない。ただ、試料濃度が40ppbであるのに対してブランクの濃度が10ppbと高く、汚染あるいは検量線に問題がある(原点を通らないなど)可能性がある。アンケート調査では「標準液が劣化したものを使用したと考えられる」と回答している。標準溶液については、劣化(ピーク強度の減少)がおきていないかを確認し、不具合が認められたら再調製すべきである。

トリフェニルスズ化合物の調査は昨年度も実施しており、外れ値となった機関数は昨年度は8機関であった。昨年度の外れ値は計算ミスによるとみられるものが多く、計算結果等を複数の人間で確認することを対策方法としてコメントした。追跡調査である本年度は外れ値となった機関は5機関と少なくなっており、内部管理体制の改善など室内精度管理のための取組がなされた結果とみることもできる。

表 2 - 2 - 3 - 2 - 1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	分析結果	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	ND	回答なし。	報告書から計算したところ約1.0 µg/Lとなった。クロマトグラム等の添付資料がないため詳細は不明であるが、試料の分取量が少なすぎたために正しく分析が行えなかったと推定した。
B	Grubbs(大きい値)	検量線に用いたTBTCIとTPTCI標準混合液の内、TPTCIが1/2量に低下していたため測定値が2倍に高値化した。ストックしている希釈列作成前の標準液の再検ではPTPCI量の低下は無い。何故特にTPTCIのみ低下したか理由は不明である。	報告書から計算したところ約0.0051 µg/Lと設定値に近い値となった。クロマトグラムに問題はなく、希釈倍率等の計算ミスである可能性が高い。
C	Grubbs(大きい値)	回答なし。	報告書から計算したところ約0.027 µg/Lとなった。クロマトグラム等の添付資料がないため、棄却原因は不明である。
D	Grubbs(大きい値)	試料の最終定容量を間違えて計算した。	報告書から計算したところ約0.021 µg/Lと報告値に近い値となった。クロマトグラム等に問題はなく、棄却原因は不明である。
E	Grubbs(大きい値)	標準液が劣化したものを使用したと考えられる。	報告書から計算したところ約0.32 µg/Lとなった。ブランクが検出されており、汚染か検量線に問題がある可能性がある。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬水質試料を用いたトリフェニルスズ化合物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。全体の77%にあたる40機関が50未満の水準に属しており、500以上の機関はなかった。平均値、精度いずれも統計的な有意差はみられなかった。

2) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して検定したところ、平均値、精度とも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日以上で4水準に区分して比較した。いずれの水準においても精度に有意な差はみられなかったが、平均値では2～5日の水準に較べて、6～10日の水準では有意に低く、また11日以上水準では有意に高かった。しかし、特定の傾向を示しているとはいえない。なお、1日で分析を終了した機関は2機関と少なく、誘導体化などの操作に時間がかかっていることを示していると思われた。

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。10以上の水準は回答数が2機関のため、統計的な比較はできなかったが、平均値が大きな値となっていた。その他の3水準では平均値、精度ともに有意差はみられなかった。CV値が大きくなるにつれて、平均値が幾らか上昇するようにもみえ、コンタミネーションなどの影響を示唆している。

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。測定回数1回での精度が3回測定の水準と較べて有意に良好であったが、特定の傾向を示しているとはいえない。また、平均値はすべての水準でほぼ一定となった。

6) 分析方法に関する解析

測定対象化合物の作成と測定方法について、溶媒抽出-プロピル化-GC/MS、エチル化-溶媒抽出-GC/MS、その他の3水準に区分して比較した。52機関のうち、42%が溶媒抽出-プロピル化-GC/MS法を、58%がエチル化-溶媒抽出-GC/MS法を使用していた。この2方法では、平均値、精度共にほぼ同じ値となった。

7) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した1000倍希釈試料液の液量を、1000mL未満、1000mL、1000mL超の3つの水準に区分して比較した。1000mL未満は2機関、1000mL超は1機関のみで、94%の機

関が1000mLを使用していた。1000mL超では平均値が高めとなったが、水準内の回答数が少ないため、統計的な比較は行っていない。

8)抽出溶媒の種類に関する解析

抽出溶媒は51機関がヘキサンを使用していた。その他の抽出溶媒としては、ジクロロメタンが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、実施しないの4区分で解析を行った。42機関がクリーンアップを実施しておらず、実施した10機関ではすべてフロリジルカラムであった。フロリジルカラム使用とクリーンアップなしとの間に有意差はなかった。また、今回の試料では夾雑物質としてフミン酸(B液)を加えているが、クリーンアップを省略したことによる夾雑物質の影響は小さかったようである。

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1と2を併用、1と3を併用、2と3を併用の6区分に分けて解析した。参加機関の92%にあたる48機関がロータリーエバポレータと窒素吹きつけを併用しており、KDを単独で使用している機関はなかった。

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に濃縮された測定用1000倍希釈試料液の量を1000mL未満、1000mL、1000mL超5000mL未満、5000mL、10000mLの5つの水準に区分してその影響を検討した。1000mL未満の水準に含まれる機関はなかった。1000mLの水準における精度が1000~5000mL及び5000mLの水準に較べて有意に劣っていた。

12)GC/MS装置の型式に関する解析

二重収束型を使用した2機関、イオントラップ型を使用した5機関を除いて、45機関は四重極型GC/MSを使用していた。

13)GC/MSイオン検出法に関する解析

3機関がMC検出を行っていたが、その他の49機関はSIM検出であった。MC検出を使用した機関の精度がSIMに較べて有意に良好であった。

14)注入量に関する解析

GCへの注入量を1 μ L、1 μ L超2 μ L、2 μ Lを超えるの3水準に区分して解析した。31機関が1 μ L、19機関が1 μ L以上2 μ Lの注入量で測定を行っており、2 μ L超の注入量の機関は3 μ Lの2機関のみであった。なお、1 μ L超2 μ Lの水準はすべて2 μ Lであった。統計的には平均値、精度ともに有意差はなかった。2 μ L超の水準が2機関のため統計的な解析は行っていないが、値が小さ目となっており、19年度の結果と類似している。

15)分析方法別の定量方法に関する解析

回答のあった52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。51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。絶対検量線を用いた機関の値は著しく高い値となっていたが、統計的な比較を行っていないため、定量方法に起因するものかどうかの判断はできない。

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、精度とも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42機関について、測定質量数を比較した。51機関が質量数351による測定を行っていた。1機関は349を使用していた。

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。報告された47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。3機関を除いて1.0までの4つの水準に属していた。統計的には平均値、精度とも有意差はみられなかったが、指示値の比が1.5以上では平均値が高めの値となっている。

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。52機関中50機関がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。使用しない水準の機関数が少ないため、統計的な比較は行っていないが、平均値がかなり高い値となっていることが分かる。

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。48機関がサンプルスパイク内標準物質を使用していた。精度に大きな差はなかったが、サンプルスパイクを使用しない場合には平均値が有意に高い値となっていた。

22)サンプルスパイク内標準物質の回収率に関する解析

1000倍希釈の試料液からヘキサンへ抽出し、測定を行うまでの回収率を補正する目的で添加されるサンプルスパイク内標準物質について、その回収率を70%未満、70~80%、80~90%、90~100%、100~110%、110~120%、120%以上の7つの区分で比較した。報告のあった46機関の内、100%を越えたのは23機関あった。72%の機関は80%~110%の

2 水準に含まれた。110～120%の水準の平均値が80～90%の水準よりも有意に低いこと、90～100%の水準の精度が80～90%、100～110%、110～120%の3水準よりも有意に劣っていることが分かる。

23)分析用試料の調製方法に関する解析（使用した容器）

模擬水質試料の作成時に使用した容器を全量フラスコ、メスシリンダー、分液漏斗の3水準に区分して比較した。全量フラスコ以外を使用した機関はメスシリンダーが4機関、分液漏斗が5機関であった。平均値、精度に有意差はなかった。

24)分析用試料の調製方法に関する解析（使用した水）

測定に使用した水の種類を、蒸留水、イオン交換水、超純水、その他の4水準に区分して比較した。その他の水準にはヘキサン洗浄水とミネラルウォーターの報告が1機関ずつあった。超純水の精度が蒸留水及びイオン交換水に較べて有意に良好であった。また、イオン交換水を使用した機関の平均値が著しく高い値となった。

25)分析用試料の調製方法に関する解析（分析操作までの時間）

試料の調製から分析操作までに要した時間について、10分以下、10～60分、60～360分、360分超の4水準に区分して比較を行った。60～360分及び360分超の2水準は平均値が低い値となったが、回答数がいずれも2機関のため、統計的な比較はしていない。この傾向は19年度調査と同様であった。

26)その他

留意点等に関するコメントではコンタミネーション対策について記述している機関が多かった。ガラス器具類の洗浄に塩酸・メタノールを使用したのが空試験値が検出されたという報告もあった。また、誘導体化操作などが含まれるため、回収率の低下防止に注意を払っている機関が多かった。誘導体化反応の際に日数が経過するとピーク面積に変化があるとの報告があった。また、ヘキサン濃縮の際にロータリーエバポレータの加熱方法や加熱温度に注意を払うこと、窒素吹きつけによる飛散に留意することなどが報告されていた。誘導体化試薬の寿命についての疑問も寄せられていた。また、ガラス器具への吸着に注意することや、試料の調製から測定までを速やかに行なったことなども報告されていた。さらに、機器の感度変動で回収率が上昇したという報告もあった。また、誘導体化など複雑な手順が含まれるため、回収率がばらつきやすいとの指摘もみられた。

(c)過去の結果との比較

今年度の模擬水質試料である有機スズ化合物は、19年度調査の追跡調査として位置づけられており、設定濃度が1桁低濃度となっている。測定操作は19年度と同様であるが、設定濃度が低濃度となっていることを考えると、十分な精度を示しているといえる。特に、複雑な誘導体化反応を含む測定であることを考慮すると、今回の結果は良好であるといえよう。

表 2 - 2 - 3 - 2 - 2 模擬水質試料での有機スズ化合物の調査結果

年度	調査対象物質	機関数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	CV(%)	設定濃度比 (%)	目標検出下限 ($\mu\text{g/L}$)(注)
19	トリブチルスズ化合物	49	0.0696	21.8	100.9	0.001 0.0003
19	トリフェニルスズ化合物	50	0.0949	21.5	99.9	0.001 0.0002
20	トリブチルスズ化合物	52	0.00497	24.7	108.0	0.001 0.0003
20	トリフェニルスズ化合物	52	0.00666	17.3	104.1	0.001 0.0002

(注)目標検出下限の上段は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」、(平成10年10月環境庁水質保全局水質管理課)によるもの、下段は「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)」、(平成14年3月環境省環境管理局水環境部企画課)によるもの。

(d) 総括評価・今後の課題

今年度の有機スズ化合物についての調査は、19年度に行ったトリブチルスズ及びトリフェニルスズの追跡調査である。それ以前には、昭和63年、平成元年に模擬排水試料としてトリブチルスズを測定対象とした調査を行っている。今回はトリブチルスズとトリフェニルスズを測定対象として模擬水質試料を調査したが、同様の模擬水質試料として調査を行ったp,p'-DDD及びp,p'-DDEと共に参加機関数は50機関程度と、今回の調査の中でも最も少ない。これは19年度の調査結果でも述べたように、個別要因の調査項目である昨年度の試料数で50以下と答えた機関が80%程度あることから解るように、検査機関にとって有機スズ化合物が中心的な測定対象ではなく、そのため参加機関が少なかった可能性がある。また、トリブチルスズ及びトリフェニルスズ化合物の測定ではプロピル化又はエチル化という誘導体化反応の操作が含まれており、模擬水質試料でありながら操作手順が複雑なことも参加機関数が少なかったことの理由と考えられる。

参加機関数が少ないため、統計上有意な差を示す要因は少なく、有意差を示したのは、分析に要した日数、室内測定回数、測定用試料液の調製方法、GC/MSイオン検出法、サンプルスパイク内標準物質の使用、サンプルスパイク内標準物質の回収率、分析用試料の調製方法に関する解析(使用した水)の7要因であった。19年度の調査で有意な差を示した要因は、室内測定回数、分析方法、測定用試料液の調製方法、サンプルスパイク内標準物質の回収率、分析用試料の調製方法に関する解析(使用した容器)、分析用試料の調製方法(分析操作までの時間)の6要因であった。これらの内で、19年度及び今年度で同様の傾向を示し、その理由も説明しうる要因は限られている。分析に要した日数及び分析用試料の調製方法(分析操作までの時間)が長くなると測定値の誤差が大きくなるように見えるが、これは有機スズ化合物はガラス壁への吸着性が高いこと、pH中性領域で水への溶解度が極小となること、水中では加水分解を受けて2量体を生成することなど、時間と共に様々な誤差要因が生じているとも考えられる。また、シリンジスパイクやサンプルスパイクなどの精度管理操作を導入することで、測定値の誤差が大きくなるように見える。

有機スズ化合物の測定では誘導体化の操作があるため、操作が煩雑でコンタミネーションやロスが影響することが予想される。内標準物質の使用により誘導体化反応の反応率や

抽出・濃縮操作での回収率を正確に補正することが可能となることなど、これらの因子を考慮することが正確な測定につながるものと考えられる。分析用試料の調製方法に関する解析（使用した水）では、超純水の使用が良好な測定結果につながるようにもみえる。参加機関からのコメントにもあるように、器具や試薬、溶媒からのコンタミネーションを防ぐためにも、未開封の高純度試薬や溶媒を使用することは有意義と考えられる。

(3) p,p'-DDE

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

水質試料（有機塩素化合物）では51の参加機関があり、すべての機関がp,p'-DDE及びp,p'-DDDの2物質を回答していた。p,p'-DDEについては、平均値は0.0763 µg/L、室間相対標準偏差（CV%）は19.3%、「ND」と回答した機関はなく、Grubbs検定の下限值及び上限値はそれぞれ0.0472及び0.104 µg/Lであった。Grubbsの方法で棄却された機関は3機関で、そのうち、2機関がGrubbs検定の上限値を超えた測定値を、1機関が下限値を下回る測定値を回答していた。棄却率は5.9%であり、棄却された3機関からの外れ値を除いた48機関の平均値は、0.0756 µg/L、室間相対標準偏差（CV%）は12.0%であった。昨年度の調査では、Grubbsの方法によって棄却された機関はなかった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

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と外れ値の回答をした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への回答を表2-2-3-3-1に示す。なお、アンケート調査では、機関Aからの回答はなかった。

棄却された原因としては、1) 絶対検量線法で定量を行ったことにより測定値のバラツキが大きくなったこと、2) マトリックス効果、3) 希釈操作あるいは計算ミスの可能性を挙げることができるが、明確な原因は見出せなかった。しかし、1) 及び2) の原因により外れ値となる可能性も高いため、分析上の改善点として操作方法を見直してみることも大切である。また、ミス回避するには、操作に関して記録を正確に行い、複数人数で定量結果をチェックする体制を整えておくことが必要である。

表2-2-3-3-1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	棄却理由	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	Grubbs（大きい値）	なし	原因不明。絶対検量線法で定量していること、室内相対標準偏差（CV%）が12.3%と大きいことなどが影響している可能性がある。
B	Grubbs（大きい値）	標準液（検量線作成）と試料測定液とではマトリクスが相違するため、マトリクスが少ない標準液においてはGC注入口インサートやカラムへの吸着が起りやすいため試料濃度を高く計算した可能性がある。	アンケートでの回答も原因として考えられるが、不明である。室内相対標準偏差（CV%）も小さく、検量線も問題ない。

表 2 - 2 - 3 - 3 - 1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機 関	棄却理由	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
C	Grubbs (小さい値)	計算を行う際に、記載してある内標準液の濃度が実際に添加した濃度と違っていた。	アンケートの回答内容の可能性が高いが、内標準のクロマトグラム等の添付がないため、確認できない。添付資料の記述内容から、共通試料3のA液及びB液をそれぞれ2000倍および200倍希釈して調査試料を調製しているが、計算式では補正を行っておらず、これも原因の可能性がある。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

Grubbsの方法により棄却された測定値を除いた値に関して、種々の要因が測定値に与える影響を解析、評価した。

1) 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、試料数50未満の区分群が、100以上500未満の区分群に対して有意に小さい結果となったが、試料数50未満の機関が31機関と大半を占めていたため、明確な傾向は見出せなかった。

2) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準の区分で比較した。平均値及び室間精度について、経験年数の水準間に有意な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、2～5日、6～10日、11日以上の4水準に区分して検定した。室間精度については、分析に要した日数の各水準間に有意な差はみられなかった。平均値については、分析日数が2～5日の機関の区分群と11日以上の機関の区分群との間に有意差が認められ、分析に要する日数が長くなるほど測定値が小さくなる傾向がみられた。

4) 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。37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、35機関のCV%が5%未満であった。室間精度については室内測定精度の各水準間に有意な差はみられなかった。平均値については室内測定精度が2%未満の機関の区分群と2%以上5%未満の機関の区分群との間に有意差が認められたが、特定の傾向はみられなかった。

5)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については、室内測定回数の水準間に有意な差はみられなかった。

6)分析方法別に関する解析

478機関すべてが「溶媒抽出-GC/MS法」により測定していた。

7)試料量に関する解析

測定に使用した試料量(mL)を1000未満、1000、1000を超えるの3水準で検定した。48機関中39機関が1000mLで測定を行っており、残りの6機関は500mLを、あとは400mL、250mL、200mLの機関がそれぞれ1機関あった。平均値及び室間精度の違いは水準間で認められなかった。

8)抽出溶媒の種類に関する解析

「溶媒抽出 GC/MS法」を用いたすべての機関(47機関)が抽出溶媒としてヘキサンを使用していた。

9)クリーンアップの方法に関する解析

回答のあった45機関中、4機関がシリカゲルカラムによるクリーンアップ操作を実施しており、残りの機関はクリーンアップを行っていなかった。クリーンアップを行った機関のクロマトグラムは妨害ピークもなく良好であったが、各水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

10)濃縮方法に関する解析

濃縮方法を検討したところ、ほとんどの機関がロータリーエバポレーター、窒素吹き付けにより濃縮を行っており、42機関が2つの濃縮方法を併用しており、ロータリーエバポレーターあるいは窒素吹き付けのみの機関はそれぞれ2及び3機関しかなかった。他の濃縮法としては多検体濃縮装置を使用した機関が1機関のみあった。ロータリーエバポレーターと窒素吹き付け併用と窒素吹き付けのみの水準間で平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

11)測定用試料液の調製方法(濃縮倍率)に関する解析

使用した試料量(mL)/測定用試料液量(mL)(=濃縮倍率)に関して、1000未満、1000、1000~5000、5000及び10000の5区分で比較した。1000倍濃縮と回答した機関が最も多く、38機関であり、1000未満も6機関あった。1000未満と1000の各水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかったが、濃縮倍率が大きくなるほど測定値が低くなる傾向がみられた。

12)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、48機関中40機関(83.3%)が四重極型を使用しており、残り3機関が二重収束型を、5機関がイオントラップ型で測定を

行っていた。装置の種類により平均値及び室間精度に有意差は認められなかった。

13) 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、48機関中、42機関（87.5%）が選択イオンモニタリング法（SIM）で、残りの6機関（12.5%）がマスクロマトグラム法（MC）で測定を行っていた。イオントラップ型のGC/MSを使用した機関はすべてマスクロマトグラム法（MC）を用いていた。2種の検出法間で平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

14) 注入量に関する解析

GC / MSへの注入量について解析したところ、48機関中、33機関（68.8%）が1 μ Lで、14機関（29.2%）が2 μ Lで測定を行っていた。パルスドスプリットによる4 μ L注入を行った機関もあった。1 μ Lと2 μ L注入群間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

15) 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、48機関中47機関が内標準法を、1機関のみが絶対検量線法を採用していた。

16) 標準原液に関する解析

標準原液の調製方法としては32機関が市販品を購入しており、16機関が自家調製を行っていた。両水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

17) 測定質量数に関する解析

測定質量数を比較したところ、44機関が測定質量数として「246」を用いており、あとの3機関は「318」を、1機関は「235」使用していた。

18) 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）を検討したところ、48機関すべてにおいて空試験/試料の比は0.1未満であった。

19) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料と標準液の最高濃度の指示値の比（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7水準の区分において検討した。試料の指示値が検量線の範囲内を大きく外れた機関はなかった。平均値については、指示比0.25以上0.50未満と0.50以上0.75未満の水準間に有意差がみられ、0.50以上0.75未満の群の方が低値を示した。室間精度は0.25未満より0.25以上0.50未満の区分が統計的に有意に小さいという結果になり、検量線の中央付近で試料を測定した場合には、バラツキが小さくなる傾向がみられた。

20) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

「15) 分析方法別の定量方法に関する解析」で示したように、47機関がシリンジスパイクを使用し、内標準法で定量を行っていた。添加物質としては、21機関（44.7%）が「フルオランテン-d10」を使用しており、次に「フェナントレン-d10」（15機関）の使用が多か

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

47機関中、28機関がサンプルスパイクを使用しており、そのうち18機関（66.7%）がp, p'-DDT-13C12を添加していた。他にp, p'-DDEの安定同位体化合物を使用している機関が7機関あった。サンプルスパイク添加と無添加の水準間で平均値は有意な差は認められなかったが、室間精度に有意差がみられ、サンプルスパイク使用した機関のバラツキが小さく、精度が良い結果となった。

22) サンプルスパイク内標準物質の回収率に関する解析

サンプルスパイクを使用した28機関中26機関がマニュアルに記載されている80から120%の回収率の範囲内にあった。残りの2機関も79%及び128%という回収率であり、大きなずれはなかった。

23) 分析用試料の調製方法に関する解析

分析用試料の調製方法に関して、使用した容器、使用した水及び分析操作までの時間について検討したところ、容器は全量フラスコ（39機関）、使用した水は超純水（30機関）、調製から分析操作までの時間は60分以内（44機関）の機関が多かった。使用した容器、水の種類及び分析操作までの時間（分）によって、平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

24) その他

留意点に関するコメントでは、複数の機関が汚染防止と試料の揮散を挙げていた。具体的には、分析器具・試薬からの汚染及び分析試料間でのクロスコンタミネーションに注意をしていた。また、ロータリーエバポレーター及び窒素吹き付けの濃縮の際に乾固をしないように配慮していた。

その他に、GCの注入口及びカラムのメンテナンスに配慮をしたり、検量線が二次曲線にならないように測定用分析試料にポリエチレングリコールを添加したなど、GC/MS測定における留意点等も報告されていた。

(c) 過去の結果との比較

水質試料中の塩素有機化合物においては、昨年度調査を踏まえた追跡調査であり、今回の調査試料は昨年度に比べて分析対象項目の濃度を低く、また共存物質としてフミン酸を添加している。

表 2 - 2 - 3 - 3 - 2 水質試料（有機塩素化合物）の比較

昨年度との違い	昨年度	今回
低濃度とする p,p -DDE	調製濃度 0.18 µg/mL	0.084 µg/mL
p,p -DDD	0.12 µg/mL	0.066 µg/mL
共存物質を添加	なし	フミン酸 0.1mg/L

昨年度の結果と比較すると、外れ値を出した機関が0から3機関と増加しており、低濃度

にしたことと共存物質を入れたことが影響を与えた可能性がある。しかし、室間相対標準偏差（CV%）は昨年度よりもさらに小さい良好な結果となり、この点に関しては低濃度にしたことと共存物質を入れたことは測定値に影響しなかったと考えられる。

表 2 - 2 - 3 - 3 - 3 水質試料（有機塩素化合物）調査結果の比較

項	昨年度(参加機関41)	今回(参加機関51)
外れ値の数	なし	3機関
平均値/調製濃度(%)	96.1% *	90.0% *
室間相対標準偏差(CV%)	17.5% *	12.0% *

*:外れ値を棄却後

(d) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、外れ値を出した機関は3機関、ヒストグラムの形状はやや低濃度側が高かったものの（図 2 - 1 - 4（2）参照）、総合的に良好な結果であったと評価できる。外れ値を除く p,p'-DDE の平均値は 0.0756 μg/L であり、調製濃度（設定値）の 90.0% であった。昨年度調査においても、平均値が設定濃度よりも低い（96.1%）結果となっており、この理由としては、p,p'-DDE が疎水性の化合物であるため、分析操作の過程でガラス器具等への吸着が起きている可能性が考えられる。このような化合物の分析では、有機溶媒による洗い込み操作等を丁寧に行うことが重要である。

室間相対標準偏差（CV%）は 12.0% と良好であったが、良い結果であった理由としては、分析操作が比較的簡単であったことが挙げられる。今回の調査では試料に共存物質としてフミン酸を添加していたが、抽出・濃縮液に着色がなかったため、クリーンアップを行った機関も少なかったことから、前処理操作でのばらつきやミスを犯す頻度が昨年度と同様に小さかったと考えられる。また、クロマトグラム上大きな妨害もなく、GC/MS 測定上でも難易度はあまり高くなかったといえよう。

p,p'-DDE の設定濃度（調製濃度）は 0.084 μg/L であり、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成 10 年 10 月環境庁水質保全局水質管理課）における目標検出限界（水質：0.025 μg/L）の約 3 倍となり、「このマニュアルを参考にする」、または「昨年度の追跡調査であることを考慮する」ことにより検量線の濃度範囲は大きく偏ることは少ないと推測された。今回の調査では、すべての機関がほぼ検量線の範囲内で定量を行っており問題はなかった。

外れ値の原因として、操作あるいは計算ミスの可能性の高い機関があり、このような単純ミスを回避するために、分析機関で構築されているチェック体制を再度確認しておくことが望まれる。また、参加機関がコメントしている分析上の留意点や誤差が大きくなる可能性のある要因に関しては、それぞれの分析機関で操作過程を見直し、改善を進めていただきたい。

今回も要因別の解析については、平均値や室間精度に対して同時に分析を行った p,p'-DD と共通した誤差要因を統計的に明確にすることはできなかった。また、それぞれの物質に関しても昨年度の調査とは異なる傾向がみられ、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。

(4) p,p'-DDD

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

水質試料（有機塩素化合物）では51の参加機関があり、すべての機関がp,p'-DDE及びp,p'-DDDの2物質を回答していた。p,p'-DDDについては、平均値は0.0629 μg/L、室間相対標準偏差（CV%）は23.8%、Grubbs検定の下限值及び上限値はそれぞれ0.0287及び0.0963 μg/Lであった。「ND」等の検出不足による回答はなく、Grubbsの方法で棄却された機関は2機関で、それぞれ1機関がGrubbs検定の上限値を超えた測定値、下限値を下回る測定値を回答していた。棄却率は3.9%であり、棄却された2機関からの外れ値を除いた49機関の平均値は、0.0625 μg/L、室間相対標準偏差（CV%）は17.3%であった。昨年度の調査では、Grubbsの方法によって棄却された機関は1機関、室間相対標準偏差は17.7%であり、今年度調査とほぼ同等であった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

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と外れ値の回答をした2機関に対して行った棄却原因に関するアンケート調査への回答を表2-2-3-4-1に示す。

棄却された原因としては、1)、検量線作成用溶液の問題 2) 希釈操作あるいは計算ミスの可能性を挙げることができるが、明確な原因は見出せなかった。しかし、1)の原因により外れ値となる可能性は高いので、検量線を作成したときには、シリンジスパイクに対する測定対象物質のレスポンスファクター（= 面積値_{測定対象物質} / 面積値_{シリンジスパイク} × 濃度_{シリンジスパイク} / 濃度_{測定対象物質}）をモニターしておくことが重要である。また、ミスを回避するには、操作に関して記録を正確に行い、複数人数で定量結果をチェックする体制を整えておくことが必要である。

表2-2-3-4-1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	棄却理由	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
C	Grubbs（小さい値）	計算を行う際に、記載してある内標準液の濃度が実際に添加した濃度と違っていた。	アンケートの回答内容の可能性が高いが、内標準のクロマトグラム等の添付がないため、確認できない。添付資料の記述内容から、共通試料3のA液及びB液をそれぞれ2000倍及び200倍希釈して調査試料を調製しているが、計算式では補正を行っておらず、これも原因の可能性はある。

表 2 - 2 - 3 - 4 - 1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機 関	棄却理由	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
D	Grubbs (大きい値)	検量線に用いたp,p'-DDEとp,p'-DDDの標準混合液のうち、p,p'-DDDが1/2量に低下していたため測定値が2倍に高値化した。ストックしている希釈列作成前の標準液の再検査ではp,p'-DDD量の低下はない。器具洗浄に用いるacetoneの汚染を疑い、2/100量のacetoneを添加するとp,p'-DDDのみ80-90%程度に低下するため、原因の一つとして推定している。	標準液の測定から、 $\text{Ratio}(DDE/DDD) = \text{Area}_{DDE} / \text{Area}_{DDD} \times \text{Conc}_{DDD} / \text{Conc}_{DDE}$ を計算すると、定量イオンとして同じイオンを用い、かつ同型のMSを使用している15の機関では、 $0.7 < \text{Ratio}(DDE/DDD) < 1.5$ の範囲(中央値: 0.97)にあるが、この機関は約4である。このことから、検量線作成用標準液のp,p'-DDDの濃度が調製濃度より低いことが原因と考えられる。しかし、濃度が減少した原因がアセトンの添加によるかどうかは不明である。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

Grubbsの方法により棄却された測定値を除いた値に関して、種々の要因が測定値に与える影響を解析、評価した。

1) 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、試料数50未満の区分群が、50以上100未満の区分群に対して有意に小さい結果となったが、試料数50未満の機関が31機関と大半を占めていたため、明確な傾向は見出せなかった。

2) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準の区分で比較した。平均値及び室間精度について、経験年数の水準間に有意な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、2~5日、6~10日、11日以上の4水準に区分して検定した。平均値及び室間精度について、分析に要した日数の各水準間に有意な差はみられなかった。

4) 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。38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、30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室内測定

精度が5%以上10%未満の機関の区分群に対して2%未満の機関の区分群及び2%以上5%未満の機関の区分群との間に有意差が認められ、室内測定精度が良好なほどばらつきが小さい傾向がみられた。

5)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。平均値については室内測定回数1回と2回の各区分間で、精度に関しては、2回の区分に対してそれぞれ他の回数の区分とで有意差がみられたが、明らかな傾向は認められなかった。

6)分析方法別に関する解析

48機関が「溶媒抽出-GC/MS法」により測定していた。「固相抽出 GC/MS法」を採用していた機関は1機関のみであった。

7)試料量に関する解析

測定に使用した試料量(mL)を1000未満、1000、1000を超えるの3水準で検定した。49機関中39機関が1000mLで測定を行っており、残りのうち7機関は500mLを、あとは400mL、250mL、200mLの機関がそれぞれ1機関あった。平均値及び室間精度の違いは水準間で認められなかった。

8)抽出溶媒の種類に関する解析

「溶媒抽出 GC/MS法」を用いたすべての機関(47機関)が抽出溶媒としてヘキサンを使用していた。

9)クリーンアップの方法に関する解析

回答のあった47機関中、4機関がシリカゲルカラムによるクリーンアップ操作を実施しており、残りの機関はクリーンアップを行っていなかった。クリーンアップを行った機関のクロマトグラムは妨害ピークもなく良好であったが、各水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

10)濃縮方法に関する解析

濃縮方法を検討したところ、ほとんどの機関がロータリーエバポレーター、窒素吹き付けにより濃縮を行っており、43機関が2つの濃縮方法を併用しており、ロータリーエバポレーターあるいは窒素吹き付けのみの機関はそれぞれ2及び3機関しかなかった。他の濃縮法としては多検体濃縮装置を使用した機関が1機関のみあった。ロータリーエバポレーターと窒素吹き付け併用と窒素吹き付けのみの水準間で平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

11)測定用試料液の調製方法(濃縮倍率)に関する解析

使用した試料量(mL)/測定用試料液量(mL)(=濃縮倍率)に関して、1000未満、1000、1000~5000、5000及び10000の5区分で比較した。1000倍濃縮と回答した機関が最も多く、38機関あり、1000未満も7機関あった。1000未満と1000の各水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかったが、濃縮倍率が大きくなるほど測定値が低くなる傾向がみら

れた。

12) 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、49機関中41機関（83.7%）が四重極型を使用しており、残り3機関が二重収束型を、5機関がイオントラップ型で測定を行っていた。装置の種類により平均値及び室間精度に有意差は認められなかった。

13) 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、49機関中、43機関（87.8%）が選択イオンモニタリング法（SIM）で、残りの6機関（12.2%）がマスクロマトグラム法（MC）で測定を行っていた。イオントラップ型のGC/MSを使用した機関はすべてマスクロマトグラム法（MC）を用いていた。2種の検出法間で平均値及び室間精度に有意な差はなかった。

14) 注入量に関する解析

GC / MSへの注入量について解析したところ、49機関中、34機関（69.4%）が1 μ Lで、14機関（28.6%）が2 μ Lで測定を行っていた。パルスドスプリットによる4 μ L注入を行った機関もあった。1 μ Lと2 μ L注入群間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

15) 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、49機関中47機関が内標準法を、2機関が絶対検量線法を採用していた。

16) 標準原液に関する解析

標準原液の調製方法としては33機関が市販品を購入しており、16機関が自家調製を行っていた。両水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

17) 測定質量数に関する解析

測定質量数を比較したところ、47機関が測定質量数として「235」を用いており、あとの2機関は「165」あるいは「246」使用していた。

18) 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）を検討したところ、48機関において空試験/試料の比は0.1未満であったが、指示値の比（空試験/試料）が0.43という高値となった機関が1機関あった。

19) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料と標準液の最高濃度の指示値の比（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7水準の区分において検討した。試料の指示値が検量線の範囲内を外れた機関はなかった。平均値及び室間精度に関して各水準間で有意な差は認められなかった。

20) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

「15)分析方法別の定量方法に関する解析」で示したように、47機関がシリンジスパイクを使用し、内標準法で定量を行っていた。添加物質としては、21機関（44.7%）が「フルオランテン-d10」を使用しており、次に「フェナントレン-d10」（15機関）の使用が多かった。

21) サンプルスパイク内標準物質の使用に関する解析

49機関中、27機関がサンプルスパイクを使用しており、そのうち18機関（66.7%）がp, p'-DDT-13C12を添加していた。他にp, p'-DDDの安定同位体化合物を使用している機関が6機関あった。サンプルスパイク添加と無添加の水準間で平均値は有意な差は認められなかった。

22) サンプルスパイク内標準物質の回収率に関する解析

サンプルスパイクを使用した27機関中25機関がマニュアルに記載されている80から120%の回収率の範囲内であった。残りの2機関も77.6%及び128%という回収率であり、大きなずれはなかった。サンプルスパイク内標準物質の回収率に関して、70～80、80～90、90～100、100～110及び110～120の5区分で比較したところ、平均値は各区分間で有意な差は認められなかったが、室間標準偏差は90～110の範囲が良好であった。

23) 分析用試料の調製方法に関する解析

分析用試料の調製方法に関して、使用した容器、使用した水及び分析操作までの時間について検討したところ、容器は全量フラスコ（40機関）、使用した水は超純水（30機関）、調製から分析操作までの時間は60分以内（45機関）の機関が多かった。使用した容器に関しては、メスシリンダーを使用した群と分液漏斗を使用した群で精度に有意差がみられ、メスシリンダー使用の方がバラツキが小さいという結果となった。分析操作までの時間（分）によっては、平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

24) その他

留意点に関するコメントでは、複数の機関が汚染防止と試料の揮散を挙げていた。具体的には、分析器具・試薬からの汚染及び分析試料間でのクロスコンタミネーションに注意をしていた。また、ロータリーエバポレーター及び窒素吹き付けの濃縮の際に乾固をしないように配慮していた。

その他に、GCの注入口及びカラムのメンテナンスに配慮をしたり、検量線が二次曲線にならないように測定用分析試料にポリエチレングリコールを添加したなど、GC/MS測定における留意点等も報告されていた。

(c) 過去の結果との比較

水質試料中の塩素有機化合物においては、昨年度調査を踏まえた追跡調査であり、今回の調査試料は昨年度に比べて分析対象項目の濃度を低く、また共存物質としてフミン酸を添加している。

表 2 - 2 - 3 - 4 - 2 水質試料（有機塩素化合物）の比較

昨年度との違い	昨年度	今回
低濃度とする p,p -DDE	調製濃度	0.18 μg/L
		0.084 μg/L
p,p -DDD		0.066 μg/L
共存物質を添加	なし	フミン酸 0.1mg/L

昨年度の結果と比較すると、外れ値を出した機関が1から2機関と増加しているものの、低濃度にしたことと共存物質を入れたことが原因である可能性は低い。室間相対標準偏差（CV%）に変化はなく、良好な結果となり、この点でも低濃度にしたことと共存物質を入れたことは測定値に影響しなかったと考えられる。

表 2 - 2 - 3 - 4 - 2 水質試料（有機塩素化合物）調査結果の比較

項	昨年度(参加機関41)	今回(参加機関51)
外れ値の数	1機関	2機関
平均値/調製濃度(%)	98.3% *	94.7% *
室間相対標準偏差(CV%)	17.7% *	17.3% *

*:外れ値を棄却後

(d) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、外れ値を出した機関は2機関、平均値に近い値を回答した機関の頻度が多く（図 2 - 1 - 4（2）参照）、総合的に良好な結果であったと評価できる。外れ値を除く p,p'-DDD の平均値は 0.0625 μg/L であり、調製濃度（設定値）の 94.7% であった。

室間相対標準偏差（CV%）は 17.3% と良好であったが、良い結果であった理由としては、分析操作が比較的簡単であったことが挙げられる。今回の調査では試料に共存物質としてフミン酸を添加していたが、抽出・濃縮液に着色がなかったため、クリーンアップを行った機関も少なかったことから、前処理操作でのばらつきやミスを犯す頻度が昨年度と同様に小さかったと考えられる。また、クロマトグラム上大きな妨害もなく、GC/MS測定上でも難易度はあまり高くなかったといえよう。

p,p'-DDD の設定濃度（調製濃度）は 0.066 μg/L であり、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成 10 年 10 月環境庁水質保全局水質管理課）における目標検出限界（水質：0.025 μg/L）の約 2.5 倍となり、「このマニュアルを参考にする」または「昨年度の追跡調査であることを考慮する」ことにより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。今回の調査では、すべての機関がほぼ検量線の範囲内で定量を行っており問題はなかった。外れ値とはならなかったが、p,p'-DDD のブランクが非常に高く、ブランクと試料の指示値の比が 0.43 という機関があり、この機関は原因を追究してブランクの低減をはかるよう対応していただきたい。

外れ値の原因として、操作あるいは計算ミスの可能性の高い機関があり、このような単純ミスを回避するために、分析機関で構築されているチェック体制を再度確認しておくことが望まれる。また、測定値に直接影響してくる検量線作成用標準液に関しては、試料の測定前に前回の結果と比較をするなどのチェックを行っておくことが重要である。他に、参加機関がコメントしている分析上の留意点や誤差が大きくなる可能性のある要因に関しても、それぞれの分析機関で操作過程を見直し、改善を進めていただきたい。

今回も要因別の解析については、平均値や室間精度に対して同時に分析を行ったp,p'-D DEと共通した誤差要因を統計的に明確にすることはできなかった。また、それぞれの物質に関しても昨年度の調査とは異なる傾向がみられ、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。

2.4 廃棄物（ばいじん）試料（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、廃棄物（ばいじん）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、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」（平成4年厚生省告示第192号）に定める方法により分析する。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、抽出操作（塩酸処理・ダイオキシン類の抽出）、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となる。ただし、抽出操作については、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」では、試料にクリーンアップスパイクを添加した後、塩酸処理を行い、ろ液及び洗浄液はジクロロメタンによる液・液抽出、残さはトルエンによるソックスレー抽出（16時間以上）を行うが、本調査における残さの抽出操作については「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に定めるソックスレー抽出の他に、高速溶媒抽出（ASE）等の抽出方法も可能としている。

分析結果の回答数は、「ソックスレー抽出（公定法による抽出）」が127、「公定法以外の抽出」が7、全体で134であった。両方法により回答した機関は1であったため、回答した機関数としては133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。分析方法別の回答数は、表2-2-4-1-1に示すとおりである。なお、DL-PCBのうち2,3,3',4,4',5-HxCBの異性体については、他の物質の影響のためか、測定していない1回答があった。

抽出操作については、表2-2-4-1-1に示すように、すべての回答とも塩酸処理を行っており、またすべての回答とも塩酸溶液及び洗浄液は液・液抽出を行っていた。残さについては、多くは「公定法による抽出」（トルエンによるソックスレー抽出（16時間以上））を行っていた。他の方法（「公定法以外の抽出」）としては、「高速溶媒抽出（ASE）」、「迅速自動抽出（ソックスサム等）」、「加熱流下抽出」の3方法となっており、すべての方法とも公定法よりも抽出時間は少なくなっていた。

クリーンアップ操作については、「公定法による抽出」での回答数では各種の方法が適用されていたが、多層シリカゲルクロマトグラフィーを行い、その後活性炭カラムによる分画が多かった。

ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作については、すべての回答とも高分解能のガスクロマトグラフ質量分析計を用いて概略同様に行っていた。

「公定法による抽出」の結果を以下に示す。

分析対象のダイオキシン類の異性体は、0.001～1ng/gレベル程度であり、ばいじんとしては概して低濃度でないためか異性体に「ND」等の検出不足による分析結果はなかった。

なお、「検出下限～定量下限」の回答については2回答あった。ただし、そのうちの1回答は2回測定のうち1回が「検出下限～定量下限」の回答であった。

Grubbsの方法による外れ値の回答数は、TEQ (PCDDs及びPCDFs) が4、TEQ (DL-PCB) が4であり、全体のTEQも4であった。

外れ値を除くと、室間精度 (CV) はTEQ (PCDDs及びPCDFs) が8.9%、TEQ (DL-PCB) が9.9%、全体のTEQが9.0%であり、PCDDs及びPCDFs、TEQ (DL-PCB) と同程度のばらつきを示していた。平均値はTEQ (PCDDs及びPCDFs) が1.09ng/g、TEQ (DL-PCB) が0.0239ng/g、全体のTEQが1.11ng/gであった。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 分析方法別の回答数

分析方法 (抽出操作)	回答数
1. 公定法による抽出 ・ 塩酸処理、塩酸溶液及び洗浄液は液・液抽出、残さはトルエンによるソックスレー抽出 (抽出時間16時間以上)	127 (127)
2. 公定法以外の抽出 ・ 塩酸処理、塩酸溶液及び洗浄液は液・液抽出、残さは高速溶媒抽出 (ASE) (抽出時間0.6～0.9時間)	7 (2)
・ 塩酸処理、塩酸溶液及び洗浄液は液・液抽出、残さは迅速自動抽出 (抽出時間1～4時間)	(4)
・ 塩酸処理、塩酸溶液及び洗浄液は液・液抽出、残さは加熱流下抽出 (抽出時間1.5時間)	(1)
計	134

Grubbsの方法による外れ値の回答数は、表 2 - 2 - 4 - 1 - 2 に示した。全体の回答数127のうち19の分析結果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が16であり、小さい値は3と少なかった。

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3回答、PCDFsが4回答、DL-PCBが17回答であり、複数の項目で棄却された結果もあった。

PCDDs、PCDFsでは、1,2,3,7,8,9,-HxCDFのひとつの異性体が外れ値となっていた1例を除き、複数の異性体が外れ値となっていたのが3回答であった。

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8回答、Mono-ortho異性体が12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17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53% (9/17) であり、約半数であった。

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 (抽出・クリーンアップ・GC/MS分析・同定・計算) としている回答が68% (13/19) と多く、11%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多くは、明確なものとしている。また、多くの回答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16%と少ない。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 2 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
4	4	4

(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	ノオルト	モノオルト	ノオルト &モノオルト	
1	0	1	1	4	5	9	10
2	0	0	0	1	1	2	2
3	0	0	0	0	1	1	1
4	0	0	0	3	2	1	1
5	0	0	0	-	0	0	0
6	2	0	0	-	2	1	1
7	1	0	0	-	0	0	0
8	-	0	0	-	1	1	0
9	-	2	0	-	-	0	0
10以上	-	1	3	-	-	2	3
計	3	4	4	8	12	17	18

(3) TEQ及び異性体

TEQ及び異性体
19

表 2 - 2 - 4 - 1 - 3 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）	2
分析法上の問題	13
不明	1
回答なし	3
計	19

表 2 - 2 - 4 - 1 - 4 Grubbsの方法による外れ値の原因の明確さと把握

原因の明確さ	回答数	原因の把握	回答数
明確な原因	10	原因を把握していた	3
推測の原因	4	アンケートで知る	12
不明	1	アンケートが来ても不明	1
回答なし	3	回答なし	3
計	19	計	19

2)個別機関の棄却原因に関する解析・評価

2) 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、19件の外れ値のうち16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。なお、回答のなかった残りの3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~cの区分については、分類の難しいものもあったが、いずれかの区分へ振り分けている。したがって、該当機関での判断と異なることも考えられる)。

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のうち、外れ値が平均値に対して大きい値となる原因は、「器具からの汚染」、「PCDD/PCDFのフラグメントイオンの影響」及び「風乾時の揮散する内標準物質と定量対象化合物との挙動の違い」であった。「器具からの汚染」は、これまでの調査でも高い頻度で回答されているものである。「PCDD/PCDFのフラグメントイオンの影響」は、GC-MS測定時にPeCDDのフラグメントイオンがモノオルトDL-PCBに重なったという内容であり、カラムクロマトによるPCDD/PCDF画分とモノオルトDL-PCB画分の適切な分画を検討することを対応策としている。また、試料の風乾時に内標準物質が定量対象化合物とよりも揮散率が高い等により損失が多くなり、相対的に定量対象化合物の濃度が大きくなると推測している回答もあった。一方、外れ値が小さい値となった回答では、試料の酸処理後の水分除去が不十分で、ソックスレー抽出効率が低下してというものであった。

b. GC/MS測定操作

GC/MS測定操作を外れ値の原因とした回答のうち、外れ値が平均値に対して大きい値となる原因は、すべての回答がピーク分離不良に関するものであった。具体的な内容は、「共存物質、あるいは不純物との分離が不十分」、「PeCDDのフラグメントがノンオルトDL-HxCB(#169)に重なる」、「1,2,3,7,8,9-HxCDFあるいはDL-HxCB(#169)が使用しているカラムでは分離できない」という回答であった。一方、外れ値が小さい値となった回答では、「本試料測定において、直近の標準液の#81, #77のRRFCsが低下していたためである。」というGC-MS調整の問題に関するものであった。

c. 同定・計算

同定・計算過程が原因としている回答には、「並行して標準試料の測定を行いピーク面積のとり方の参考としたが、この作業によって、引き間違いが生じた。」、「TEQ(毒性等量)ではなく、換算前の実測濃度値を入力してしまった。」及び「抽出液を全量使用したが、定量計算時に1/2分取として計算し、定量結果がすべて2倍になっていた。」となった。昨年度に「抽出液を分取していないにもかかわらず、1/2に分取したとして計算していた」という回答があり、分取を行った際の計算過程に特に注意が必要であることを示す結果となった。

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
1	<p>< 抽出・クリーンアップ操作 ></p> <p>PCDDs, PCDFs, DL-PCB, TEQ</p> <p>大部分の項目で小さい値</p>	<p>酸処理後の水分の除去が不十分により、ソックスレー抽出効率が低下していた。</p>	<p>再分析による推定要因の確認。</p>
2	<p>DL-PCB</p> <p>2,3,3'4,4',5-HxCB (#156)大きい値</p>	<p>PCDDs/PCDFsのピークがかぶっている。</p>	<p>活性炭シリカゲル処理の分画条件を変更する。</p>
3	<p>DL-PCB</p> <p>2,3',4,4',5-PeCB (#118),2,3,3',4,4'-PeCB(#105),2,3,4,4',5-PeCB(#114),2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167),2,3,3'4,4',5-HxCB(#156),2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)大きい値</p>	<p>使用器具履歴から、直前に高濃度PCB汚染試料を扱った器具を用いたことが判った。汚染パターンからも、器具の洗浄不足による汚染と考えられる。</p>	<p>汚染試料に使用した器具の洗浄を徹底し、DXNフリーオープン等による焼き出しも随時行う。</p>
4	<p>DL-PCB</p> <p>2,3,3'4,4',5-HxCB (#156)大きい値</p>	<p>塩酸処理前に内標準物質を添加し、その後、水分を除去するための風乾一晩行っている。当社の値は全異性体において高めの数値であることから風乾時に揮散する内標準物質と異性体との挙動に違いがあるものと推測する。</p>	<p>塩酸処理後の風乾をごく短時間に止め、残った水分は、ディーンスターク型ソックスレー抽出器を用いることで分離する。</p>
5	<p>DL-PCB</p> <p>2,3',4,4',5-PeCB (#118),2,3,3',4,4'-PeCB(#105),2,3,3'4,4',5-HxCB(#156)大きい値</p>	<p>#118、#105に関しては、前処理中の器具、雰囲気による汚染。#156に関しては、1,2,4.6.8-PeCDD、1,2,4,7,9-PeCDDのフラグメントイオンによる過大。</p>	<p>#118、#105については、空試験を複数回を行い、空試験地の把握を行う。#156については、DL-PCB用アルミナカラムクロマトグラフィーにて分画試験を行い、PeCDD同族体との分離条件を把握する。また、廃棄物試料についてのSOPがなかったので、作成する。</p>

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
6	< GC/MS測定操作 > DL-PCB 2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)大きい値	共存物質の分離が不十分なことによる過大定量である。	分離不十分なクロマトピークを定量しない。媒体ごとの前処理方法及びGC-MSの測定条件の見直し。
7	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)大きい値	GC/MS測定において、定量イオンのピークと不純物のピークとの分離が不十分のため重なって表れ、その不純物のピークも異性体のピークとみなし定量したため、実際の値より大きい値となった。分離が不十分な理由として、カラムの劣化が考えられ、カラムを新品のものと交換して測定したところ改善された。	カラムの交換やイオン源の洗浄等を定期的に行い、GC/MSを常に良い状態にするよう心がける。
8	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)大きい値	PeCDDの同族体のピーク強度が#169に対して大きかったため、#169のクロマトグラムにPeCDD(M+6の同位体)のピークが、#169と同程度の強度で出現し分離が少し悪いピークとなった。	分離を改善できる条件を検討する。
9	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)大きい値	ピーク分離が悪い。	GCMS条件の変更を検討する。
10	DL-PCB 3,4,4',5-TeCB (#81), 3,3',4,4'-TeCB (#77)小さい値	本試料測定において、直近の標準液の#81, #77のRRFcsが低下していたためである。	再分析する。
11	PCDFs 1,2,3,7,8,9-HxCDF 大きい値	PCDDs/PCDFsの測定にキャピラリーカラムBPX-DXN(関東化学(株)製)を使用しているが、1,2,3,7,8,9-HxCDFと1,2,3,4,8,9-HxCDFの分離ができない。	BPX-DXNでは単独定量できない1,2,3,7,8,9-HxCDFについてはRH-12mS(インベンラックス製)を用いて測定を行う。RH-12mSは1,2,3,7,8,9-HxCDFの単独定量が可能である。

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
12	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	ノンオルト測定時のカラム分離特性によるものである。	ノンオルト測定に使用しているカラム(DB-17)を別のカラム(HT-8)に変更し、保管してある最終溶液で#169の測定を行ったところ、良好に分離することができる。今後、SOPを改訂しノンオルト測定にHT-8を採用する予定。
13	< 同定・計算 > DL-PCB 2,3,3'4,4',5-HxCB(#156)大きい値	並行して標準試料の測定を行いピーク面積のとり方の参考としたが、この作業によって、引き間違いが生じた。	クロマトグラムの確認をより厳密に行うこととする
14	TEQ TEQ大きい値	TEQ(毒性等量)ではなく、換算前の実測濃度値を入力してしまった。	入力結果の確認も2人以上で行うようにする。
15	PCDDs, PCDFs, DL-PCB,TEQ すべての項目とも大きい値	抽出液の分取補正值の入力ミス。抽出液を全量使用したが、定量計算時に1/2分取として計算し、定量結果がすべて2倍になっていた。	定量計算用Excelファイルに、入力値のチェック機能の追加を検討する
16	< 不明 > DL-PCB 2,3',4,4',5-PeCB(#118),2,3,3',4,4'-PeCB(#105),2,3,4,4',5-PeCB(#114),2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)大きい値	不明である。なお、ダイオキシン類分析用ばいじん標準物質(日本分析化学認証)を同時に分析しており、認証値と同等の結果を得ている。	
17	< 回答なし > PCDDs, PCDFs, DL-PCB,TEQ 大部分の項目で小さい値		

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	DL-PCB 2,3,3',4,4'-PeCB (#105),2,3,3'4,4' ,5-HxCB(#156)大 きい値		
19	DL-PCB 2,3,3'4,4',5-HxCB (#156)大きい値		

3)分析条件、クロマトグラムからみた外れ値の原因

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、外れ値19件のうちアンケート結果は16であり、そのうちの12については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）と合っていると考えられた。外れ値の主な原因・理由を以下に示す。

- ・抽出・クリーンアップ操作

抽出・クリーンアップ時での汚染等により大きい値となっている。

- ・GC/MS測定操作

カラムの種類や劣化等によるピーク分離の不十分、共存物ピークとの分離の不十分の例が多く、大きい値となっている。ピーク分離の不十分としては、3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)に関するものが多くみられる。

- ・同定・計算

ピーク面積の取り方の間違い、計算間違い（試料量の間違い、抽出液の分取補正の間違い等）がみられる。

全体的には、今年度は外れ値の数はこれまでに比べて少なかった。また、アンケートによる外れ値の原因は、添付資料による検証とよく合っていたと考えられる（12/16=75%が合っていた）。

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
1	<p>< 抽出・クリーンアップ操作 ></p> <p>PCDDs, PCDFs, DL-PCB, TEQ</p> <p>大部分の項目で小さい値</p>	<p>酸処理後の水分の除去が不十分により、ソックスレー抽出効率が低下していた。</p>	<p>アンケートのとおりかも知れないが、全項目が平均値の半分なので、試料量の表記ミスも考えられる。</p>
2	<p>DL-PCB</p> <p>2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)大きい値</p>	<p>PCDDs/PCDFsのピークがかぶっている。</p>	<p>妨害ピークがかぶっている。DD/DFとmono-orthoDL-PCBフラクションは分けているので、PCDDs/PCDFsのピークがかぶることはない。</p>
3	<p>DL-PCB</p> <p>2,3',4,4',5-PeCB (#118),2,3,3',4,4'-PeCB(#105),2,3,4,4',5-PeCB(#114),2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167),2,3,3',4,4',5-HxCB(#156),2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)大きい値</p>	<p>使用器具履歴から、直前に高濃度PCB汚染試料を扱った器具を用いたことが判った。汚染パターンからも、器具の洗浄不足による汚染と考えられる。</p>	<p>アンケートのとおりと考えられる。 #156：(M+2)に妨害ピークがかぶっている。DL-PCB全体のロックマスキロマトグラムに落ち込みがみられる。</p>
4	<p>DL-PCB</p> <p>2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)大きい値</p>	<p>塩酸処理前に内標準物質を添加し、その後、水分を除去するための風乾一晩行っている。当社の値は全異性体において高めの数値であることから風乾時に揮散する内標準物質と異性体との挙動に違いがあるものと推測する。</p>	<p>不明。</p>
5	<p>DL-PCB</p> <p>2,3',4,4',5-PeCB (#118),2,3,3',4,4'-PeCB(#105),2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)大きい値</p>	<p>#118、#105に関しては、前処理中の器具、雰囲気による汚染。#156に関しては、1,2,4,6,8-PeCDD、1,2,4,7,9-PeCDDのフラグメントイオンによる過大。</p>	<p>アンケートのとおりと考えられる。 クロマトグラムより判断できず。ロックマスキロマトグラム添付なし。</p>

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
6	< GC/MS測定操作 > DL-PCB 2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)大きい値	共存物質の分離が不十分な ことによる過大定量であ る。	不明。 分離不十分なピークにはみ えない。平均したクロマト グラムのみ提出で判断でき ない。
7	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)大きい値	GC/MS測定において、定量 イオンのピークと不純物の ピークとの分離が不十分の ため重なって表れ、その不 純物のピークも異性体のピ ークとみなし定量したた め、実際の値より大きい値 となった。分離が不十分な 理由として、カラムの劣化 が考えられ、カラムを新品 のものと交換して測定した ところ改善された。	アンケートのとおりと考え られる。 ロックマス20%以上落ち込 み有り。DD/DFのピークに ブリーディングがみられ る。DD/DF(試料2)のピ ークにブリーディングがみ られる。ロックマス20%以 上落ち込み有り。
8	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)大きい値	PeCDDの同族体のピーク強 度が#169に対して大きかつ たため、#169のクロマトグ ラムにPeCDD(M+6の同位 体)のピークが、#169と同 程度の強度で出現し分離が 少し悪いピークとなった。	アンケートのとおりと考え られる。 BPX-DXNのみで測定してい る。
9	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)大きい値	ピーク分離が悪い。	アンケートのとおりと考え られる。
10	DL-PCB 3,4,4',5-TeCB(#8 1),3,3',4,4'-TeCB (#77)小さい値	本試料測定において、直近 の標準液の#81, #77のRRFc sが低下していたためであ る。	アンケートのとおりと考え られる。 クロマトグラムなし。
11	PCDFs 1,2,3,7,8,9-HxCDF 大きい値	PCDDs/PCDFsの測定にキ ャピラリーカラムBPX-DX N(関東化学(株)製)を使用 しているが、1,2,3,7,8, 9-HxCDFと1,2,3,4,8,9-H xCDFの分離ができない。	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
12	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	ノンオルト測定時のカラム分離特性によるものである。	ノンオルト測定時のカラム分離特性によるものだけでなく、13C内標のピークの取り方が過小である。
13	< 同定・計算 > DL-PCB 2,3,3'4,4',5-HxCB(#156)大きい値	並行して標準試料の測定を行いピーク面積のとり方の参考としたが、この作業によって、引き間違いが生じた。	アンケートのとおりと考えられる。 #156の(M+2)のピークのベースの取り方が過剰である。
14	TEQ TEQ大きい値	TEQ(毒性等量)ではなく、換算前の実測濃度値を入力してしまった。	アンケートのとおりと考えられる。
15	PCDDs, PCDFs, DL-PCB, TEQ すべての項目とも大きい値	抽出液の分取補正值の入力ミス。抽出液を全量使用したが、定量計算時に1/2分取として計算し、定量結果がすべて2倍になっていた。	アンケートのとおりと考えられる。
16	< 不明 > DL-PCB 2,3',4,4',5-PeCB(#118),2,3,3',4,4'-PeCB(#105),2,3,4,4',5-PeCB(#114),2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)大きい値	不明である。なお、ダイオキシン類分析用ばいじん標準物質(日本分析化学認証)を同時に分析しており、認証値と同等の結果を得ている。	アンケートのとおり、不明である。
17	< 回答なし > PCDDs, PCDFs, DL-PCB, TEQ 大部分の項目で小さい値		試料量2.5gのところ、最終計算を5gで行っていた。
18	DL-PCB 2,3,3',4,4'-PeCB(#105),2,3,3'4,4',5-HxCB(#156)大きい値		不明である。
19	DL-PCB 2,3,3'4,4',5-HxCB(#156)大きい値		妨害ピークがかぶっている。クリーンアップ必要

(b) 要因別の解析・評価の概要

1) 毒性当量 (TEQ) に関する解析

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、下記のウ)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。

ア) 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1.13ng-TEQ/g (PCDDs及びPCDFs)、0.0241ng-TEQ/g (DL-PCB)、民間機関が1.09ng-TEQ/g (PCDDs及びPCDFs)、0.0238pg-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5.8% (PCDDs及びPCDFs)、13.6% (DL-PCB)、民間機関が9.2% (PCDDs及びPCDFs)、9.2% (DL-PCB) であり、両者の差は大きくなかった。

イ) 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、室間精度とも一定の傾向はみられなかった。しかし、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。特に、環境省受注資格については、顕著な傾向であった。

ウ) 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。

1) 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。1~4回の回答であったが、多くは1、2回であった。なお、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。3回以上は6回答と少なく、分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった (回答数が少なくてはっきりとわからなかった)。

ウ) 分析方法

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

抽出操作については、すべての回答とも塩酸処理を行っており、またすべての回答とも塩酸溶液及び洗浄液は液・液抽出を行っていた。残さについては、大部分の127回答は「公定法による抽出」（トルエンによるソックスレー抽出（16時間以上））を行っていた。他の方法（「公定法以外の抽出」）としては、「高速溶媒抽出（ASE）」2回答、「迅速自動抽出（ソックスサム等）」4回答、「加熱流下抽出」1回答の3方法となっており、すべての方法とも公定法よりも抽出時間は少なくなっており、全体で7回答であった（前記の表2-2-4-1-1参照）。

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、多くの回答は多層シリカゲルクロマトグラフィー、または硫酸処理 - 多層シリカゲルクロマトグラフィーの組み合わせであった。分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

次のクリーンアップ操作では、クリーンアップと共に分画を行って「PCDDs及びPCDFs用」と「DL-PCB用」の試料液を調製していた。その方法としては、活性炭カラムクロマトグラフィーによる分画を行って調製する回答が63%と多かった（特に、リバースカラムによる方法が多く、全体の50%であった）。他にはアルミナカラムによる方法等、全体的には多くの方法となっていた。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。

硫黄（硫化物）に対する処理として多層シリカゲルクロマトグラフィー、または多層シリカゲルクロマトグラフィーに銅による処理、硝酸銀シリカゲルによる処理を組み合わせていた（前記の多層シリカゲルクロマトグラフィーでは硝酸銀シリカゲルを使用しており、硫黄に対する処理となっている）。硫黄に対する処理を行っていない回答は4と少なく、大部分は処理を行っていた。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。この「硫黄に対する処理」に関する解析結果を表1-4-1-8（4）に示す。

・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。

か)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）が88回答、抽出後に添加（抽出液に添加）が37回答であり、抽出前に添加が多かった。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、また100%以上も少なかった。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。

キ) 試料量

試料のはかり取り量については、1～25 gの範囲が多く、特に1～5 g程度が多かった。

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。

ク) 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（101回答）であり、次にカラム数2（18回答）、カラム数4（7回答）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（121回答）であり、次にカラム数3（5回答）、カラム数4（1回答）であった。DL-PCBの場合には、回答の多くはカラム数1（113回答）であり、残りはカラム数2（10回答）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。

ケ) ガスクロマトグラフ質量分析計への注入量

注入量については、大部分の回答が1～2 μLであり（121回答）であり、多くは1 μL（89回答）であった。2 μLを超える回答は（5回答）と少なく、1 μL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。

コ) 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、1回答を除きが10000～12000以上であり、10000未満が1回答であった。分析結果の関係については、一定の傾向はみられなかった。

イオン化電圧については、40 V未満の回答が多く（99回答）、40～70 Vが27回答であり、70 V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。

2)異性体濃度に関する解析

分析条件（GCカラム等）から、「単独で定量できているか、または重なっている異性体があるか」、「それはカラムの種類と関係するか」、これらを要因として、異性体濃度を対象として解析を行ったものである。ただし、ここでの解析は「公定法による抽出」での結果を示している。

今年度の調査で2,3,7,8-PCDDs（7異性体）、2,3,7,8-PeCDFs（10異性体）及びDL-PCB（12異性体）の合計29異性体のうち、「重なっている異性体あり」と回答された異性体は、下記のとおり14異性体であった。

分析項目		回答数	
		単独で定量	重なっている異性体あり
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	123	1
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	123	1
	1,2,3,7,8-PeCDF	40	86
	2,3,4,7,8-PeCDF	122	2
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	41	85
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	124	1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	122	2
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	114	10
DL-PCB ノンオルト	3,3',4,4',5,5'-HxCB	123	1
DL-PCB モノオルト	2',3,4,4',5-PeCB	123	1
	2,3',4,4',5-PeCB	119	5
	2,3,3',4,4'-PeCB	120	4
	2,3,4,4',5-PeCB	122	2
	2,3,3'4,4',5-HxCB	123	1

ア) 1,2,3,7,8-PeCDF

1,2,3,7,8-PeCDFについては、全126回答のうち、「単独で定量」が40回答で少なく、「重なっている異性体あり」は86回答で、単独で定量している回答数の2倍程度となった。「重なっている異性体あり」と「単独で定量」で室間精度に違いは認められないが、平均値は「重なっている異性体あり」（0.646ng/g）が「単独で定量」（0.520ng/g）に比べ大きい値となる。重なっている異性体は、いずれの回答も1,2,3,4,8-PeCDFであった。

主な使用GCカラムは、「単独で定量」では、BPX-DXN（18回答）、BPX-DXN(16回答)及びRH12(MS)（4回答）であり、「重なっている異性体あり」では、SP-2331（77回答）が多く、その他ではCP-Si188（8回答）、RTX-2330（1回答）であった。分析結果との関係については、「重なっている異性体あり」のSP-2331及びCP-Si188における平均値は、それぞれ0.644ng/g及び0.658ng/gであり、「単独で定量」のBPX-DXN（0.496ng/g）及びBPX-DXN(0.538ng/g)と比較して大きい値となっている。

イ) 1,2,3,4,7,8-HxCDF

1,2,3,4,7,8-HxCDFについては、全123回答のうち、「単独で定量」が40回答で少なく、「重なっている異性体あり」は83回答で、単独で定量している回答数の2倍程度となった。「重なっている異性体あり」と「単独で定量」で室間精度に違いは認められないが、平均

値は「重なっている異性体あり」(0.429ng/g)が「単独で定量」(0.364 ng/g)に比べ大きい値となる。重なっている異性体は、いずれの回答も1,2,3,4,7,9-HxCDFであった。

主な使用GCカラムは、「単独で定量」では、BPX-DXN (19回答)、BPX-DXN(16回答)及びRH12(MS) (2回答)であり、「重なっている異性体あり」では、SP-2331 (74回答)が多く、その他ではCP-Sil88 (8回答)、DB17 (1回答)であった。分析結果との関係については、「重なっている異性体あり」のSP-2331及びCP-Sil88における平均値は、それぞれ0.428ng/g及び0.445ng/gであり、「単独で定量」のBPX-DXN (0.362ng/g)及びBPX-DXN(0.369ng/g)と比較して大きい値となっている。

ウ) 2,3,4,6,7,8-HxCDF

2,3,4,6,7,8-HxCDFについては、大部分の回答が「単独で定量」(114回答)であった。「重なっている異性体あり」は10回答で少ない。重なっている異性体は、1,2,3,6,8,9-HxCDF(8例)・1,2,3,4,6,9-HxCDF(2例)であった。分析結果との関係については、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられなかった。

主な使用GCカラムは、「単独で定量」では、SP-2331 (88回答) が最も多く、その他ではCP-Sil88 (9回答)であり、「重なっている異性体あり」では、BPX-DXN (6回答)、RH12(MS) (2回答)及びBPX-DXN (2回答)であった。分析結果との関係については、「重なっている異性体あり」のBPX-DXN における平均値は0.459ng/gであり、「単独で定量」のSP-2331 (0.406ng/g)と比較して大きい値となっている。

I) 2,3',4,4',5-PeCB

2,3',4,4',5-PeCBについては、大部分の回答が「単独で定量」(119回答)であった。「重なっている異性体あり」は5回答で少ない。重なっている異性体は、4回答が2,3,3',4,5,-PeCB (#106)で、不明が1回答あった。

分析結果との関係については、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられなかった。

オ) 2,3,3',4,4'-PeCB

2,3,3',4,4'-PeCBについては、大部分の回答が「単独で定量」(120回答)であった。「重なっている異性体あり」は4回答で少ない。重なっている異性体は、すべての回答が3,3',4,5,5'-PeCB (#127)であった。

分析結果との関係については、平均値、室間精度とも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(20年度)で11年目となる。これまでの試料、参加機関数等を表2-2-4-1-7に示す。

廃棄物(ばいじん)試料については、これまでに調査を実施しており(10年度、13年度、14年度及び20年度)、固形試料としてはばいじん試料の他、底質試料、土壌試料について実施している。

ばいじんの結果としては、TEQに関する室間精度では20年度9.0%、14年度20.2~32.3%、13年度9.0%、10年度22.7%であり、10年度、14年度の精度は良くなかった。このような傾向は、異性体の結果についても同様である。

20年度のばいじん試料の平均値は1.11ng-TEQ/g、14年度は0.0129~0.0288ng-TEQ/g、13年度は74.5ng-TEQ/g、10年度は25.9ng-TEQ/gであり、10年度及び13年度は基準値(3ng/g)を超え、20年度がそのレベル、14年度がそれを下回る。10年度と20年度との比較では濃度が低くなっている20年度の精度の方が良くなっており、分析技術の向上がみられる。

以下に、10~20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、19、20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、19年度の底質試料及び20年度のばいじん試料では室間精度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13、14、20年度のばいじん試料での個々の項目別の比較では、20年度の室間精度は10~20%が多く、過去では1,2,3,7,8,9-HxCDFは30%を超え、他の項目も20%を超えることが多い。全体的には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、19、20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13、14、20年度のばいじん試料での項目別の比較では、異性体とほぼ同様である。

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、19、20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。ばいじん試料に関するTEQ(PCDDs及びPCDFs)については、10年度は外れ値を除くと、平均値25.9ng/g、室間精度(CV)22.7%である。13年度は平均値74.1ng/g、室間精度9.0%、10年度よりも良い精度となっている。14年度は平均値0.0144～0.0278ng/g、室間精度20.2～32.4%、20年度は平均値1.09ng/g、室間精度8.9%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、13年度は平均値0.467ng/g、室間精度12.9%、14年度は平均値0.000284～0.000758ng/g、室間精度18.0～19.6%、20年度は平均値0.0239ng/g、室間精度9.9%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	ナフ溶液調製試料	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(ナフ溶液)
	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
19	底質試料(海域)	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	148	153	公定法による抽出が145回答、その他4
20	ばいじん試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	133	140	公定法による抽出が127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	
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.3 ~ 81.5	
	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) (公定法に よる抽出)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	146	0.0254 (0.018)	246
			後	138	0.0177 (0.017)	20.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	52.5 ~ 107
	後	-	-	10.1 ~ 16.7		
19	底質試料 (海域) (公定法に よる抽出)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	145	0.00493 (0.0045)	31.0
			後	135	0.00459 (0.0045)	18.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	10.2 ~ 416
	後	-	-	9.6 ~ 16.4		
20	ばいじん 試料 (公定法に よる抽出)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	127	0.0548 (0.056)	24.1
			後	123	0.0544 (0.056)	18.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.2 ~ 31.3
	後	-	-	8.9 ~ 29.0		

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	-	-	156.8 ~ 203.9
			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
19	底質試料 (海域)	前	10.2 ~ 20.8
		後	9.6 ~ 13.0
20	ばいじん 試料	前	13.9 ~ 31.3
		後	9.0 ~ 29.0

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
19	底質試料 (海域)	前	9.8 ~ 41.3
		後	6.9 ~ 12.9
20	ばいじん 試料	前	13.1 ~ 44.1
		後	7.1 ~ 17.1

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
			後	121	0.00839 (0.0084)	14.6
		DL-PCB	前	123	0.000636(0.00047)	264
			後	116	0.000474(0.00047)	18.8
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	123	0.0102 (0.0089)	107
			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)	119
			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		
19	底質試料 (海域) (公定法に よる抽出)	PCDDs & PCDFs	前	145	0.0388 (0.038)	21.7
			後	143	0.0380 (0.038)	8.4
		DL-PCB	前	145	0.0144 (0.014)	8.4
			後	145	0.0144 (0.014)	8.4
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	145	0.0532 (0.053)	15.6		
	後	143	0.0524 (0.052)	7.1		
20	ばいじん 試料 (公定法に よる抽出)	PCDDs & PCDFs	前	127	1.66 (1.1)	385
			後	123	1.09 (1.1)	8.9
		DL-PCB	前	127	0.0324 (0.024)	295
			後	123	0.0239 (0.024)	9.9
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	127	1.69 (1.1)	387		
	後	123	1.11 (1.1)	9.0		

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、廃棄物(ばいじん)試料を調製し、参加機関に配布した。

分析方法としては、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」(平成4年厚生省告示第192号)に定める方法により分析する。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、抽出操作(塩酸処理・ダイオキシン類の抽出)、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となる。ただし、抽出操作については、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」では、試料にクリーンアップスパイクを添加した後、塩酸処理を行い、ろ液及び洗浄液はジクロロメタンによる液・液抽出、残さはトルエンによるソックスレー抽出(16時間以上)を行うが、本調査における残さの抽出操作については「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に定めるソックスレー抽出の他に、高速溶媒抽出(ASE)等の抽出方法も可能としている。

分析結果の回答数は、「ソックスレー抽出(公定法による抽出)」が127、「公定法以外の抽出」が7、全体で134であった。両方法により回答した機関は1であったため、回答した機関数としては133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。

分析対象のダイオキシン類の異性体は、0.001~1ng/gレベル程度であり、ばいじんとしては概して低濃度でないためか異性体に「ND」等の検出不足による分析結果はなかった。

Grubbsの方法による外れ値の回答数は、TEQ(PCDDs及びPCDFs)が4、TEQ(DL-PCB)が4であり、全体のTEQも4であった。

外れ値を除くと、室間精度(CV)はTEQ(PCDDs及びPCDFs)が8.9%、TEQ(DL-PCB)が9.9%、全体のTEQが9.0%であり、PCDDs及びPCDFs、TEQ(DL-PCB)とも同程度のばらつきを示していた。平均値はTEQ(PCDDs及びPCDFs)が1.09ng/g、TEQ(DL-PCB)が0.0239ng/g、全体のTEQが1.11ng/gであった。

ばいじん試料のTEQに関する室間精度では今年度が9.0%、14年度が20.2~32.3%、13年度が9.0%、10年度が22.7%であり、10年度、14年度よりも精度は良くなかった。このような傾向は、異性体の結果についても同様である。

今年度の平均値は1.11ng-TEQ/g、14年度は平均値0.0129~0.0288ng-TEQ/g、13年度は平均値74.5ng-TEQ/g、10年度は平均値25.9ng-TEQ/gであり、10年度及び13年度は基準値(3ng/g)を超え、今年度がそのレベル、14年度がそれを下回る。10年度と今年度との比較では濃度が低くなっている今年度の精度の方が良くなっており、分析技術の向上がみられる。

Grubbsの方法による(異性体を含めた)外れ値は、全体の回答数127のうち19の分析結果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16であり、小さい値3と少なかった。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3回答、PCDFsが4回答、DL-PCBが17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、複数の異性体が外れ値となった回答であった。PCDFsでも1,2,3,7,8,9-HxCDFのひとつの異性体が外れ値となっていた1例を除き、複数の異性体が外れ値となっていた。

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8回答、Mono-ortho異

性体が12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17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53%（9/17）であり、約半数であった。

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（抽出・クリーンアップ・GC/MS分析・同定・計算）としている回答が68%（13/19）と多く、11%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多くは、明確なものとしている。また、多くの回答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16%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

抽出・クリーンアップ時での汚染等により大きい値となり、外れ値となっている例がみられる。操作中での器具や雰囲気からの汚染がないように（低減するように）注意が必要である。

・GC/MS測定操作

カラムの種類や劣化等によるピーク分離の不十分、共存物ピークとの分離の不十分の例が多くみられ、ピークの確認と分析条件の見直しが重要である。

なお、ピーク分離の不十分としては、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)に関するものが多くみられた。

・同定・計算

ピーク面積の取り方の間違い、計算間違い（試料量の間違い、抽出液の分取補正の間違い等）である。これらの多くは、再計算等を行うと外れ値でなくなる例であり、測定終了後の同定解析作業における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。

・重なって定量している異性体

使用GCカラムによりピークの重なりが生じる代表的な例（4以上の回答のあった例）は以下のとおりで、重なった異性体により大きな値となった分析結果もあり、通常、結果には重なりがあったことを併記する。したがって、使用カラムによるピークの重なりの結果への影響について留意することは、重要である。この対処としては、分析条件の変更、カラムの変更等が考えられる。

対象項目	重なる異性体	使用GCカラムによる分析結果の違い
1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,4,8-PeCDF	今回の調査結果では、単独定量できるカラムと比較して大きい値となる
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,9-HxCDF	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,6,8,9-HxCDF 1,2,3,4,6,9-HxCDF	今回の調査結果では、単独定量できるカラムと比較して（一部のカラムにおいて）大きい値となる
2,3',4,4',5-PeCB (#118)	2,3,3',4,5,-PeCB (#106)	今回の調査結果では、結果に違いはみられなかった
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	3,3',4,5,5'-PeCB (#127)	

以上の主な留意点等は、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ことも多いと考えられる。

なお、「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（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となっていた。特に、環境省受注資格については、顕著な傾向であった。

3 . 参考

(1) 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。

$|Z| \leq 2$: 満足できる

$2 < |Z| < 3$: 疑わしい

$|Z| \geq 3$: 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。

(2) 室内測定精度に関する外れ値の検定 (Cochran検定の適用について)

(a) 概要

基本精度管理調査の分析対象項目については、原則として室内の併行測定回数を 3 回としており、分析結果は 3 個となっている。平成 17～19 年度では、これらの基本精度管理調査の分析対象項目に関して、室内測定精度に関する外れ値検定 (Cochran 検定) を行い、それらの結果等は「参考」として掲載している。

この方法は JIS Z 8402 (及び ISO 5725) (以下、JIS とする) において、室内精度を Cochran 検定した後に、室間精度を Grubbs 検定するように推奨されていることから用いられているものである。しかし、本調査においてその方法の妥当性については、十分な検討がされていない。そこで、この検定方法の妥当性について検討を行った。

これまで実施したほとんどの分析対象項目で同様な状況 (検定結果等) であり、以下では「平成 19 年度の模擬排ガス吸収液試料中のふつ素化合物の分析結果」及び「平成 18 年度の土壌試料中の水銀の分析結果」を例として検討結果を示すこととする。

(b) Cochran 検定の意味

Cochran 検定は室内変動の検定方法として、JIS に推奨されている方法である。この方法は、多くの分析機関における室内分散の分布の中で、ある機関の室内分散が大きい側の端の方にあり、十分に特異的であるとみなせるかどうかを判断していることになる (図 2 - 3 - 1)。

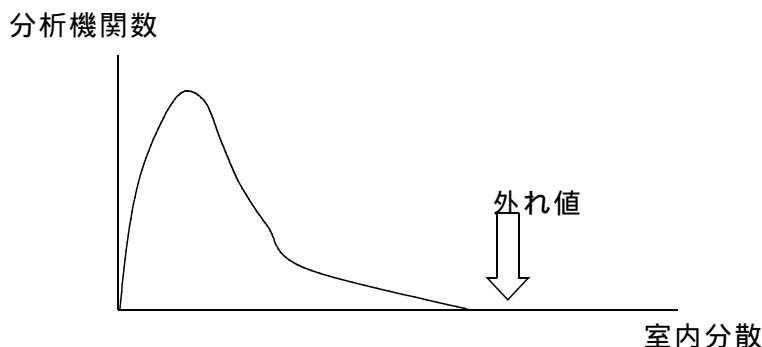


図 2 - 3 - 1 Cochran 検定の概念

(c) Cochran 検定の適用例

1) 適用結果の例

平成 19 年度の模擬排ガス吸収液試料中のふつ素化合物 (H19、排ガス吸収液試料、F)、平成 18 年度の土壌試料中の水銀 (H18、土壌試料、Hg) の分析結果を例として、Cochran 検定を適用した結果を示す。この方法は、JIS に準じて、室内精度を Cochran 検定した後に、室間精度を Grubbs 検定し、いずれも 5 % 棄却限界値を超えるものを「統計的外れ値」とする。ただし、併行測定回数が 2 回以下の分析結果 (「 n = 3 」) 及び分析結果が数値で示されていないもの (「 N D 等」) を外れ値等として事前に除いておく。

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 Cochran 検定及び Grubbs 検定による棄却の限界値 (棄却限界値としては、Cochran 検定では 3 個の分析結果の標準偏差、Grubbs 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、外れ値等の棄却後の統計量 (平均値、室間精度等) を表 2 - 3 - 2 に示す。

なお、Cochran検定を行わず、同様に室間精度をGrubbs検定のみ行い、その結果については表2-3-1及び表2-3-2に併記する。

表2-3-1(1) H19、排ガス吸収液試料、F・・・外れ値等により棄却した回答数

方法	回答数	棄却数					棄却率 %	
		n	3	ND等	Cochran	Grubbs		計
Cochran+Grubbs	289	1	0	0	26	12	39	13.5(13.1)
Grubbs	289	1	0	0	-	18	19	6.6(6.2)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

()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。

棄却限界値は下表に示す。

方法	Cochranの検定 (3個の結果の S.D.の限界値) (mg/L)	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 (mg/L)
		下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	
Cochran+Grubbs	0.0723	1.12	2.25	1.69
Grubbs	-	1.07	2.30	1.68

表2-3-1(2) H18、土壌試料、Hg・・・外れ値等により棄却した回答数

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 %	
		n	3	ND等	Cochran	Grubbs		計
Cochran+Grubbs	367	1	7	7	17	5	30	8.2(7.6)
Grubbs	367	1	7	7	-	12	20	5.4(3.3)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

()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。

棄却限界値は下表に示す。

分析項目	Cochranの検定 (3個の結果の S.D.の限界値) (mg/kg)	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 (mg/kg)
		下限値 (mg/kg)	上限値 (mg/kg)	
Cochran+Grubbs	0.00648	0.0161	0.0997	0.0579
Grubbs	-	0.0141	0.103	0.0583

表 2 - 3 - 2 (1) H19、排ガス吸収液試料、F・・・外れ値棄却前の平均値及び精度等
(室間精度等)

方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 *		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)
			S.D. (mg/L)	CV %			
Cochran+Grubbs	250	1.69	0.153	9.1	1.13	2.21	1.70
Grubbs	270	1.68	0.166	9.8	1.10	2.28	1.70

(室内精度)

方法	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. (mg/L)	CV %	最小値	最大値	中央値
Cochran+Grubbs	3	250	0.0347	2.1	0	4.4	0.9
Grubbs	3	270	0.0529	3.1	0	13.8	1.0

(注 1) *: 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 2) **: 分散分析の結果を示している。

表 2 - 3 - 2 (2) H18、土壌試料、Hg・・・外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(室間精度等)

分析項目	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
			S.D. * (mg/kg)	CV %			
Cochran+Grubbs	337	0.0579	0.0111	19.2	0.0225	0.0990	0.0571
Grubbs	347	0.0583	0.0118	20.2	0.0225	0.102	0.0574

(室内精度)

分析項目	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. (mg/kg)	CV %	最小値	最大値	中央値
Cochran+Grubbs	3	337	0.00307	5.3	0.0	18.3	2.4
Grubbs	3	347	0.00356	6.1	0.0	26.9	2.5

(注 1) *: 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 2) **: 分散分析の結果を示している。

2) 結果の概要

・ Cochran 検定の結果としては、外れ値と判定される分析結果 (Grubbs 検定に比べて) が多数にのぼっている。

・ Cochran 検定の実施は、室間精度や全体の平均値にほとんど影響していない (Cochran 検定の実施に有無に関わらず、室間精度や平均値は概略同じ値となっている) 。

なお、以上の結果は、これまでの他の試料や項目でも概略同様である。

(d) Cochran 検定の前提条件とその適合状況

Cochran 検定が適用されるためには、いくつかの仮定が成り立つことが前提となっている。本調査においては、次のような点が問題点として挙げられる。

1)すべての分析結果の分布は、正規分布に従うことが前提である。しかし実際には、分析結果例(図2-3-2)のように、正規分布よりも両裾が若干重くなった分布となっている。

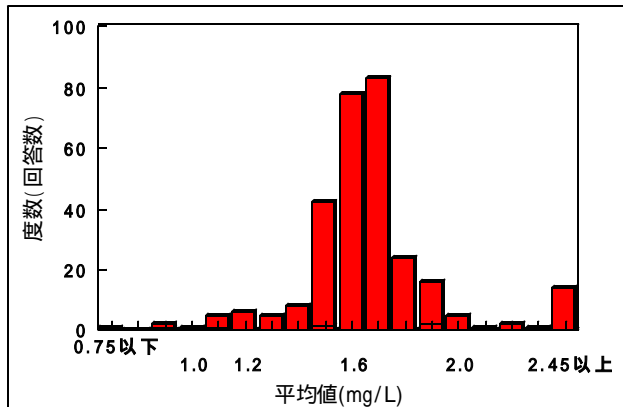
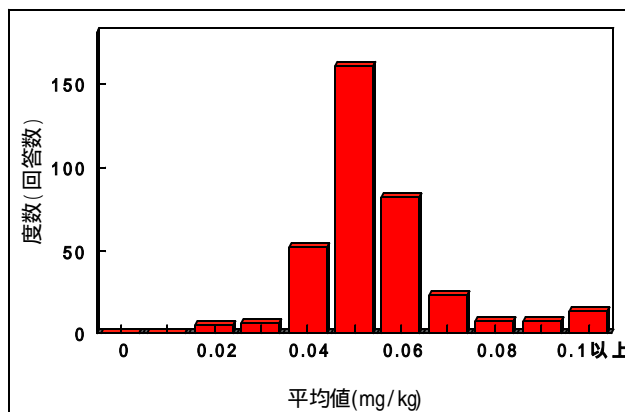


図2-3-2
室内の平均値(3回の室内測定の平均値)の分布

(1) H19、排ガス吸収液試料、F



(2) H18、土壌試料、Hg

2)Cochran検定では室内分散が分析機関によらず一定とみなせることを仮定している。しかし、実際にはそのようになっておらず、図2-3-3のように室内測定精度は室内平均に依存する傾向がみられる(平均値が大きくなると室内標準偏差も大きな値となる傾向がみられる)。

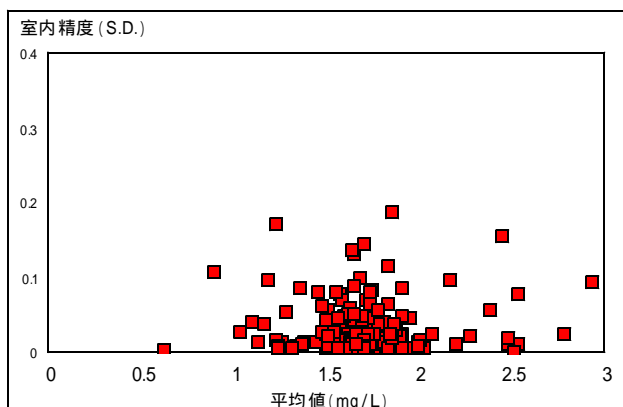
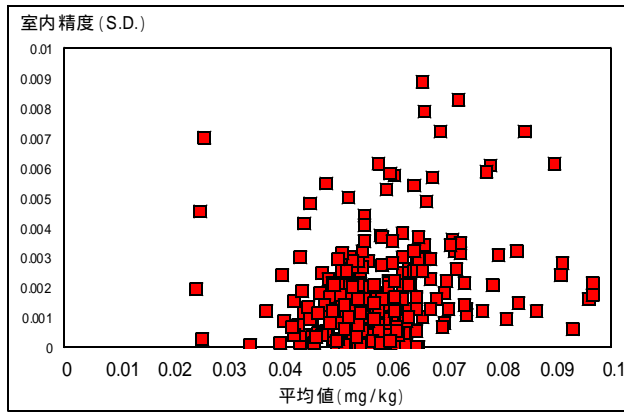


図2-3-3
室内の平均値と室内標準偏差の関係

(1) H19、排ガス吸収液試料、F



(2) H18、土壌試料、Hg

3)室内分散の分布は、カイ2乗分布に従うことが前提である。しかし、実際には図2 - 3 - 4に示すように、室内分散がゼロである結果が多く、また大きい側の分布の裾も重くなっている。

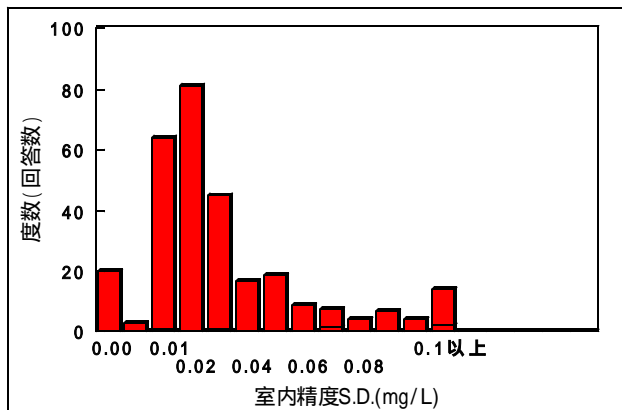
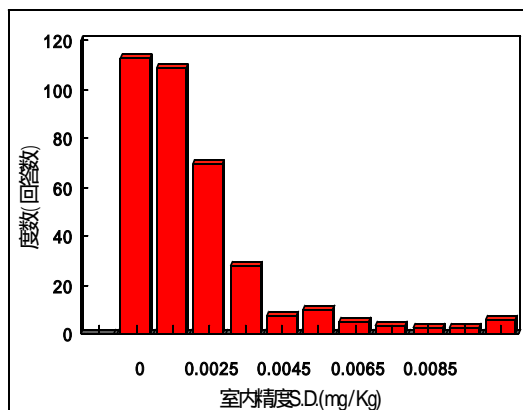


図 2 - 3 - 4
室内標準偏差の分布

(1) H19、排ガス吸収液試料、F



(2) H18、土壌試料、Hg

4)Cochran検定は基本的に1つの外れ値を検出するための方法である。それを便宜的に繰り返して適用することによって、必要以上に棄却される可能性が否定できない。

図2 - 3 - 4の例では、最後に棄却された結果の室内標準偏差はFでは統計的には0.0723mg/Lを超える値、Hgでは0.00648mg/kgを超える値であり、分布の裾の部分ではあるが、視覚的に異常といえる範囲とはいいい難い。これは繰り返し検定を行うことによって、徐々に室内分散ゼロの結果(又はゼロに近い結果)の影響が相対的に強まり、必要以上の棄却が行われた結果と推論できる。

(e) まとめ

上記(d)に挙げたような前提条件が成り立つと仮定でき、集団の中から1つの外れ値を検出しようとする場合には、Cochran検定を適用することは適正といえる。逆に、1つの分析機関以外で適切な管理が行われているという仮説が成り立たなければ、Cochran検定を適用することには大きな疑問が生じる。分布の裾が重いという事実は、複数の(かなり多くの)機関において適切な管理が行われていない可能性を示しており、そのような状況下ではCochran検定の適用には問題があると考えられる。

また、一般的に室内測定回数 $n = 3$ のときの分散には信頼性がないといわれており、その意味でも現状の外れ値の検定方法には問題点があるといえる($n = 4$ 以上での調査の実施については、外れ値の検定方法の検討の他に、配布する試料量や分析に係る負担(例えば分析に費やす時間)等の検討も必要と考えられる)。

以上のことから、管理が不適切な複数の機関を判別する新たな検定方法の検討が必要と考えられる。

なお、今年度調査における対応については、次のようにすることとする。

基本精度管理である廃棄物(ばいじん)溶出液試料中の重金属類(カドミウム、鉛、砒素及びカルシウム)、廃棄物(下水汚泥)試料中の重金属類(クロム及びほう素)については、室内の併行測定回数を3回としており、分析結果は3個となっている。しかし、上記のようにCochran検定の適用には問題点等もあり(それらの内容を踏まえて)、対応としてはCochran検定を適用しないこととする。

したがって、室内併行測定精度に関する結果の概要については、前記の表2 - 1 - 6及び表2 - 1 - 7に示しているので、参照されたい。