

平成22年度環境測定分析  
統一精度管理調査結果  
(本編)

平成23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22年度は、基本精度管理調査として、重金属類（鉛等）を分析対象とした土壌試料について実施した。高等精度管理調査としては、揮発性有機化合物（ベンゼン等）を分析対象とした模擬大気試料、農薬等（ジクロロボス等）を分析対象とした模擬水質試料及びPCBを分析対象とした底質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23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	8
(4) 測定回数	10
(5) 分析結果等の回答方法	10
4. 参加機関数と回答機関数	10
5. 外れ値等に関する調査	11
(1) アンケート調査	11
(2) 現地調査	12
6. その他	13
第2章 調査結果の概要	14
1. 統計結果	14
(1) はじめに	14
(2) 外れ値等の棄却	16
(3) 統計量	26
(4) ヒストグラム	37
(5) 分析方法別の回答数と解析結果	49
2. 分析項目毎の結果	57
2.1 土壌試料	57
(1) 鉛	57
(2) 銅	66

( 3 ) ふっ素	7 4
( 4 ) カルシウム	8 0
2 . 2 大気試料	9 1
( 1 ) ベンゼン	9 1
( 2 ) 1,2-ジクロロエタン	9 6
( 3 ) トリメチルベンゼン類	1 0 1
( 4 ) 四塩化炭素	1 0 6
( 5 ) その他の項目 ( 参照項目 )	1 1 2
2 . 3 水質試料	1 2 2
( 1 ) ジクロロボス	1 2 2
( 2 ) フェノブカルブ	1 3 1
( 3 ) ペルフルオロオクタンスルホン酸 ( PFOS )	1 4 0
( 4 ) ペルフルオロオクタン酸 ( PFOA )	1 4 5
2 . 4 底質試料	1 5 0
( 1 ) P C B	1 5 0
3 . 参考	1 6 0
( 1 ) 調査結果から自己技術レベルの把握手法例	1 6 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22年 5月                     |
| ・実施方法の検討                   | 平成22年 6月                     |
| ・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領）の作成    | 平成22年 6～8月                   |
| ・参加機関の募集                   | 平成22年 7～8月                   |
| ・試料及び関係文書・用紙（実施要領）の送付      | 平成22年 9月                     |
| ・参加機関による分析実施               | 平成22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） |                              |
| 土壌試料及び水質試料                 | 平成22年10月22日<br>(平成22年10月15日) |
| 大気試料及び底質試料                 | 平成22年11月17日<br>(平成22年11月10日) |
| ・分析結果の整理・集計・解析             | 平成22年11月<br>～平成23年3月         |
| ・中間報告書のとりまとめ               | 平成23年 1月                     |
| ・外れ値等に関する調査                | 平成23年 1～3月                   |

- ・ 調査結果の考察
- ・ 最終的な報告書のとりまとめ

平成 23 年 1 ~ 3 月

平成 23 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. 土壌試料（重金属類分析用）

試料中の鉛、銅、ふっ素及びカルシウムの 4 項目を測定対象とする。

#### 2) 高等精度管理調査

##### a. 模擬大気試料（揮発性有機化合物分析用）

試料中のベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリメチルベンゼン類（1,2,4-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン）（注 1）、四塩化炭素の 4 項目を測定対象（詳細項目）とする。なお、以下に示す有害大気汚染物質（優先取組物質、その他）及びその他の物質（PRTR法の第一種指定化学物質）の項目については、参照項目として測定対象とする（参照項目については、分析条件等の調査はせず、分析結果の報告のみとする）。

なお、模擬大気試料中の揮発性有機化合物は昨年度調査した項目であり、その調査の結果を踏まえ（追跡調査として）、昨年度精度の良くなかった項目（1,2-ジクロロエタン、トリメチルベンゼン類及び四塩化炭素）及びベンゼンを詳細項目としている。ベンゼンについては、これまでの調査での共通の項目としている。

##### ・ 有害大気汚染物質（優先取組物質）

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,3-ブタジエン

##### ・ 有害大気汚染物質（優先取組物質以外）

エチルベンゼン、塩化メチル、キシレン類（m,p-キシレン、o-キシレン）（注 2）、クロロエタン、クロロベンゼン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、p-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロ

エタン、1,2,4-トリクロロベンゼン、トルエン、二臭化エチレン、n-ヘキサン

・有害大気汚染物質以外（PRTR法の第一種指定化学物質）

1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン（HCFC142b）、クロロジフルオロメタン（HCFC22）、ジクロロジフルオロメタン（CFC12）、ジクロロテトラフルオロエタン（CFC114）、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン（HCFC123）、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン（HCFC141b）、1,3-ジクロロプロペン（cis-1,3-ジクロロプロペン、trans-1,3-ジクロロプロペン）（注3）、HCFC225（1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン（HCFC225ca）、1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン（HCFC225cb））、トリクロロトリフルオロエタン（CFC113）、トリクロロフルオロメタン（CFC11）、ブromoメタン（臭化メチル）

b. 模擬水質試料（農薬等分析用）

試料中の農薬（ジクロルボス及びフェノブカルブの2項目）並びにその他の物質（ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA）の2項目）の4項目を測定対象とする。

c. 底質試料（PCB分析用）

試料中のPCBを測定対象とする。

ただし、ガスクロマトグラフ質量分析法を適用する場合には、必ず一塩素化ビフェニル～十塩素化ビフェニルの各塩素化ビフェニル濃度を分析し、それらの和（PCB濃度）を求める。

（注1）トリメチルベンゼン類は、1,2,4-トリメチルベンゼンと1,3,5-トリメチルベンゼンの濃度の和とする。

（注2）キシレン類は、m,p-キシレンとo-キシレンの濃度の和とする。

（注3）1,3-ジクロロプロペンは、cis-1,3-ジクロロプロペンとtrans-1,3-ジクロロプロペンの濃度の和とする。

（2）対象試料

参加機関に配布する試料は、重金属類分析用の共通試料1（土壌試料）、揮発性有機化合物分析用の共通試料2（模擬大気試料）、農薬（ジクロルボス等）等分析用の共通試料3（模擬水質試料）及びPCB分析用の共通試料4（底質試料）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し、試料の調製方法等については以下に示す。

1) 共通試料1（土壌試料）

汚染土壌の処理施設において土壌（汚染土壌）を採取し、50 において乾燥後、夾雑物を除去する。その後、100メッシュのふるいを通した部分を集め、さらに混合・均質化して、250mLのポリエチレン製の瓶に約80g入れる。

参加機関へは瓶を各1個送付する。

2) 共通試料2（模擬大気試料）

#### ・ 試料ガスの調製

質量比混合法により調製した中間原料ガス（1,3-ブタジエン、ジクロロジフルオロメタン（CFC12）等を含む。窒素バランスのガス）と質量比混合法により調製した液体混合原料（ベンゼン、トリメチルベンゼン等を含む。）を用い、質量比混合法によりそれぞれの成分を目標濃度（設定濃度）の1000倍（例えば、ベンゼンでは0.35ppm）含む中間原料ガス（容器10L）を調製する。この中間原料をさらに質量比混合法により10倍希釈する工程を3回行い、目標濃度の試料ガスを調製する（容器47L、充填圧力10MPa）。なお、人工空気にする酸素は、最終の希釈工程のみに加え、途中の希釈工程には使用していない。また、それぞれのガスの調製時には、純水を容器容量10Lあたり50 $\mu$ L添加する。

大気試料において添加した項目は、表1-3-1における添加量（濃度）が「0（ゼロ）」でない項目（下記のとおり）である。

詳細項目としてはベンゼン:0.35ppb、1,2-ジクロロエタン:0.055ppb、トリメチルベンゼン類(1,2,4-トリメチルベンゼン:0.25ppb、1,3,5-トリメチルベンゼン:0.05ppb):0.3ppb、四塩化炭素:0.085ppb(注)である。

参照項目としては、トリクロロエチレン:0.15ppb(注)、テトラクロロエチレン:0.04ppb、ジクロロメタン:0.4ppb、アクリロニトリル:0.05ppb、塩化ビニルモノマー:0.03ppb、クロロホルム:0.04ppb、1,3-ブタジエン:0.05ppb、エチルベンゼン:0.3ppb、塩化メチル:0.65ppb、キシレン類（m,p-キシレン:0.15ppb、o-キシレン:0.03ppb）:0.18ppb、クロロエタン:0.03ppb、クロロベンゼン:0ppb、1,1-ジクロロエタン:0ppb、1,2-ジクロロエチレン:0ppb、1,1-ジクロロエチレン:0ppb、1,2-ジクロロプロパン:0.03ppb、p-ジクロロベンゼン:0.2ppb、o-ジクロロベンゼン:0ppb、スチレン:0.075ppb、1,1,2,2-テトラクロロエタン:0ppb、1,1,1-トリクロロエタン:0ppb、1,1,2-トリクロロエタン:0ppb、1,2,4-トリクロロベンゼン:0ppb、トルエン:1.4ppb、二臭化エチレン:0ppb、n-ヘキサン:0ppb、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン（HCFC142b）:0.03ppb、クロロジフルオロメタン（HCFC22）:0.3ppb、ジクロロジフルオロメタン（CFC12）:0.35ppb、ジクロロテトラフルオロエタン（CFC114）:0.03ppb、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン（HCFC123）:0ppb、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン（HCFC141b）:0.06ppb、1,3-ジクロロプロペン（cis-1,3-ジクロロプロペン及びtrans-1,3-ジクロロプロペンの混合物）:0.03ppb、HCFC225（1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン（HCFC225ca）:0ppb、1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン（HCFC225cb）:0ppb）:0ppb、トリクロロトリフルオロエタン（CFC113）:0.07ppb、トリクロロフルオロメタン（CFC11）:0.25ppb、プロモメタン（臭化メチル）:0.04ppbである。

なお、表1-3-1において濃度が「0」の項目は添加していないが、不純物等として試料ガス中に微量含まれることも考えられ、また試料ガス調製時の汚染も考えられる。

(注)四塩化炭素については、試料ガス調製時の問題が考えられ（原因は明確でないが）、分析結果との違いがみられている（調製濃度0.544 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、分析結果(表2-1-7)0.321 $\mu$ g/m<sup>3</sup>）。トリクロロエチレンについては、人工空気とするための酸素容器弁からの汚染が考えられる（容器弁は、脱脂洗浄としてトリクロロエチレンを使用していることが多く、混入した可能性がある）（調製濃度0.82 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、分析結果(表2-1-7)1.22 $\mu$ g/m<sup>3</sup>）。

#### ・ 試料採取容器（キャニスター）への充填

参加機関より送付された試料採取容器（1個）の密栓をはずした後、専用の充填マニホールドに取り付け、配管系を試料ガスで置換した後真空状態にし、試料採取容器のバルブ



を開け容器内の真空度を圧力計で確認した。その後、容器をマニホールドから取り外し、容器のバルブにキャニスター用インジェクションキットを取り付け、マイクロシリンジで容器に純水を100 $\mu$ L注入した。

再び容器を充填マニホールドに取り付け、配管を試料ガスで置換・接続部等の漏れの有無を確認した後、試料採取容器に試料ガスを約150kPaに充填した。

なお、試料採取容器への充填における汚染等はないため、前記のように試料ガス調製時の汚染があったとしても、各参加機関の試料採取容器へ同じ濃度の試料ガスが充填されたと考えられる。

・試料ガス中の揮発性有機化合物濃度（調製濃度）

各項目とも、全国における環境大気の平均的な濃度レベル程度を添加している。ただし、微量の検出となっている項目等については、試料ガス中での安定性等を考慮して、添加していない。

なお、模擬大気試料中の揮発性有機化合物は昨年度調査した項目であり、全体的には昨年度より若干低濃度としている。また、添加物質も若干変え、例えば、トリメチルベンゼン類では昨年度はひとつの物質（1,2,4-トリメチルベンゼン）であったが、ふたつの物質（1,2,4-トリメチルベンゼン及び1,3,5-トリメチルベンゼン）を添加している。

### 3) 共通試料 3（模擬水質試料）

共通試料 3 には、農薬（ジクロロポス及びフェノブカルブ）分析用の共通試料3-1、その他の物質（PFOS及びPFOA）分析用の共通試料3-2のふたつの試料がある。

・共通試料3-1（農薬分析用）

ジクロロポス（残留農薬試験用）及びフェノブカルブ（残留農薬試験用）の所定量をアセトンに溶かす。その後、混合・均一化し、5mLアンプルに約5mLを入れる。

参加機関へはアンプル各2個送付する。

なお、分析試料中のジクロロポス及びフェノブカルブ濃度は、指針値及び検出下限値等を考慮して、指針値以下として、試薬を添加している（分析試料中の濃度は表 1 - 3 - 1 参照）。

・共通試料3-2（その他の物質分析用）

L-PFOS（Sodium perfluoro-1-octanesulfonate、50 $\mu$ g/L、99% linear）及びPFOA（Perfluoro-n-octanic acid、50 $\mu$ g/L、99% linear）の所定量をメタノールに溶かす。その後、混合・均一化し、5mLアンプルに約5mLを入れる。

参加機関へはアンプル1個送付する。

なお、分析試料中のPFOS及びPFOA濃度は、分析方法の検出下限値を考慮して、十分に分析可能な濃度（検出下限値の100倍程度）として、試薬を添加している（分析試料中の濃度は表 1 - 3 - 1 参照）。

### 4) 共通試料 4（底質試料）

海域において底質を採取し、50 において乾燥後、夾雑物を除去する。その後、100メッシュのふるいを通じた部分を集め、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 濃度等	備考	
共通 試料1	土壌試料	鉛 銅 ふっ素 カルシウム	-	(含まれている 濃度)		
共通 試料2	模擬大気 試料  *	ベンゼン	0.35 ppb	1.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	(詳細項目)	
		1,2-ジクロロエタン	0.055	0.226		
		トリメチルベンゼン類 **	0.30	1.50		
		四塩化炭素 ***	(0.085)	(0.544)		
		トリクロロエレン ***	(0.15) ppb	(0.82) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	(参照項目)	
		テトラクロロエレン	0.04	0.276	有害大気汚 染物質：優 先取組物質	
		ジクロロメタン	0.4	1.41		
		アクリロニトリル	0.05	0.110		
		塩化ビニルモノマー	0.03	0.078		
		クロロホルム	0.04	0.199		
		1,3-ブタジエン	0.05	0.113		
		エチルベンゼン	0.3 ppb	1.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		(参照項目)
		塩化メチル	0.65	1.37		有害大気汚 染物質：優 先取組物質 以外
		キシレン類 **	0.18	0.795		
		クロロエタン	0.03	0.080		
		クロロベンゼン	0			
		1,1-ジクロロエタン	0			
		1,2-ジクロロエレン	0			
		1,1-ジクロロエレン	0			
		1,2-ジクロロプロパン	0.03	0.141		
		p-ジクロロベンゼン	0.2	1.22		
		o-ジクロロベンゼン	0			
		スレン	0.075	0.325		
		1,1,2,2-テトラクロロエタン	0			
		1,1,1-トリクロロエタン	0			
		1,1,2-トリクロロエタン	0			
		1,2,4-トリクロロベンゼン	0			
		トルエン	1.4	5.36		
		二臭化エレン	0			
		n-ヘキサン	0			

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 濃度等	備考
	模擬大気 試料	HCFC142b HCFC22 CFC12 CFC114 HCFC123 HCFC141b 1,3-ジクロロベンゼン ** HCFC225ca HCFC225cb CFC113 CFC11 ブromメタン(臭化メチル)	0.03 ppb 0.3 0.35 0.03 0 0.06 0.03 0 0 0.07 0.25 0.04	0.125 μg/m <sup>3</sup> 1.08 1.76 0.213  0.292 0.139   0.546 1.43 0.158	(参照項目) 有害大気汚 染物質以外
		(窒素) (酸素)	(79%) (21%)		
共通 試料3 ****	模擬水質 試料3-1	シクロヘキサン フェノール (アセトン)	3.5 μg/mL 4.2 μg/mL	3.50 μg/L 4.20 μg/L	
	模擬水質 試料3-2	PFOS ***** PFOA ***** (メタノール)	5.74 μg/L (6.0 μg/L) 8.98 μg/L (9.0 μg/L)	5.74 ng/L (6.0 ng/L) 8.98 ng/L (9.0 ng/L)	(ナトリウム塩)  (酸)
共通 試料4	底質試料	PCB	-	(含まれている 濃度)	

(注1) \*: 模擬大気試料において添加量(濃度)が「0(ゼロ)」の項目は、添加していない。

(注2) \*\*: トリメチルベンゼン類としては、1,2,4-トリメチルベンゼン0.25ppb及び1,3,5-トリメチルベンゼン0.05ppbを添加している。

キシレン類は、m,p-キシレン0.15ppb及びo-キシレン0.03ppbを添加している。

1,3-ジクロロベンゼンとしては、cis-1,3-ジクロロベンゼン及びtrans-1,3-ジクロロベンゼンの混合物0.03ppbを添加している。

(注3) \*\*\* : トリクロロエチレンについては、人工空気とするための酸素容器弁からの汚染が考えられる(容器弁は、脱脂洗浄としてトリクロロエチレンを使用していることが多く、混入した可能性がある)。また、四塩化炭素については、試料ガス調製時の問題が考えられ(原因は明確でないが)、分析結果との違いがみられている。

(注4) \*\*\*\* : 共通試料3については、3-1農業分析用と3-2その他の物質分析用があり、分析試料は参加機関においてそれぞれ1000倍となるように水で希釈して混合・調製する。

(注5) \*\*\*\*\* : PFOS、PFOAともアニオンとしての濃度を示す。( )内は、試料調製に用いた化合物として濃度(PFOSについてはナトリウム塩、PFOAは酸)を示す。

## 5) 共通試料の均質性

各試料中からランダムに5個の試料瓶（共通試料2は4個）を抽出して、それぞれ分析対象項目を分析することにより、試料間のばらつきに関する確認を行う。

分析対象項目の試料間のばらつきに関して試料間精度（CV）で示すと、共通試料1（土壌試料）が0.9～3.3%、共通試料2（模擬大気試料）が1.1～3.6%、共通試料3（模擬水質試料）が2.1～6.6%、共通試料4（底質試料）が5.3%であった。これらの結果から、すべての試料とも試料間のばらつきはないと考えられた。

### （3）分析方法

共通試料1については、「土壌汚染対策法施行規則第5条第4項第2号の環境大臣が定める土壌含有調査に係る測定方法」（平成15年環境省告示第19号）に定める方法により分析する。ただし、銅及びカルシウムについても、「土壌汚染対策法施行規則第5条第4項第2号の環境大臣が定める土壌含有調査に係る測定方法」と同様に検液（1mol/L塩酸による溶出液）を作成し、JIS K 0102（工場排水試験方法）に定める方法により分析する（銅及びカルシウムは「土壌汚染対策法施行規則第5条第4項第2号の環境大臣が定める土壌含有調査に係る測定方法」に規定されていない）。

共通試料2については、「ベンゼン等による大気の汚染に係る環境基準について」（平成9年環境庁告示第4号）に定める方法又は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」（平成20年環境省水・大気環境局大気環境課）に定める「容器(キャスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法」により分析する。

共通試料3については、農薬（ジクロロボス及びフェノプロカルブ）は「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」（平成5年4月、環水規第121号、環境庁水質保全局水質規制課）、その他の物質（ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA））は「要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成20年3月、環境省水・大気環境局水環境課）に定める方法により分析する。

共通試料4については、「底質調査方法」（昭和63年9月又は平成13年3月）又は「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）に定める方法により分析する。

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 (土壌試料) に関する分析方法の概要

分析方法	鉛	銅	ふっ素	カルシウム
キレート滴定法				1
吸光光度法		1		
フレイム原子吸光法		1		1
電気加熱原子吸光法		1		
ICP発光分光分析法		1		1
ICP質量分析法		1		
イオンクロマトグラフ法				1

(注) : 土壌汚染対策法に規定する方法(土壌含有量)  
及び 1: JIS K 0102 に規定する方法

表 1 - 3 - 3 共通試料 2 (大気試料) に関する分析方法の概要

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

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

表 1 - 3 - 4 共通試料 3 (水質試料) に関する分析方法の概要

分析方法	農薬		その他
	ジクロロホス	フェノール	PFOS、PFOA
溶媒抽出法又は固相抽出法 ガスクロマトグラフ質量分析法 ガスクロマトグラフ法(FTD) ガスクロマトグラフ法(FPD) ガスクロマトグラフ法(ECD)			
固相抽出法 液体クロマトグラフ質量分析法(LC/MS) 液体クロマトグラフ質量分析法(LC/MS/MS)			1 1

(注) : 要監視項目の測定方法に規定する方法  
1: 要調査項目等調査マニュアルに規定する方法

表 1 - 3 - 5 共通試料 4 (底質試料) に関する分析方法の概要

分析方法	PCB
アルカリ分解、ヘキサン抽出 パックドカラム - ガスクロマトグラフ法(ECD) キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ法(ECD) キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法 キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法	  1 2 2

(注) : 底質調査方法(昭和63年、平成13年)に規定する方法  
1: 底質調査方法(平成13年)に規定する方法  
2: 底質調査方法(平成13年)、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

#### (4) 測定回数(注)

共通試料1の土壌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2～4の大気試料中の揮発性有機化合物の分析、水質試料中の農薬等の分析及び底質試料中のPCB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465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457、回収率は98.3%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	52	52	100.0
	市	42	42	100.0
民間機関		371	363	97.8
合計		465	457	98.3

表 1 - 4 - 2 ( 1 ) 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料 1 土壌試料 ( 重金属類 )		共通試料 2 大気試料 ( 揮発性有機化合物 )	
		参加機関数	回答機関数	参加機関数	回答機関数
公的機関	都道府県	4 1	4 1 ( 0 )	3 2	3 1 ( 1 )
	市	3 7	3 7 ( 0 )	1 5	1 4 ( 0 )
民間機関		3 5 2	3 4 3 ( 9 )	3 6	3 1 ( 0 )
合計		4 3 0	4 2 1 ( 9 )	8 3	7 6 ( 1 )

( 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。

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 ( 農薬等 )		共通試料 4 底質試料 ( P C B )	
		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	3 5	3 4 ( 1 )	1 2	1 2 ( 0 )
	市	3 0	2 7 ( 1 )	1 1	9 ( 0 )
民間機関		1 5 4	1 3 6 ( 2 )	1 5 4	1 3 3 ( 4 )
合計		2 1 9	1 9 7 ( 4 )	1 7 7	1 5 4 ( 4 )

( 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。

## 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、Grubbsの方法による外れ値 ( 棄却限界の下限を下回る値、上限を超える値 )、不検出 ( N D ) 等とした。また、3 回の室内併行測定を行っている土壌試料 ( 重金属類 ) については、室内変動 ( 変動係数 ) が大きく、Grubbsの方法による外れ

値を棄却した後の室間変動を超えるものも調査対象とした。

なお、模擬大気試料（揮発性有機化合物）については、分析対象項目のうち詳細項目（4項目）を対象とし、参照項目を調査対象外としている。また、底質試料（PCB）については、1塩素化物～10塩素化物の同族体を対象外としている。

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	回収数（回収率％）
土壌試料	鉛	17	14
	銅	14	12
	ふっ素	18	14
	カルシウム	25	18
	計	74	58 ( 78.4)
模擬大気試料	ベンゼン	1	0
	1,2-ジクロロエタン	2	1
	トリメチルベンゼン類	0	-
	四塩化炭素	2	1
	計	5	2 ( 40.0)
模擬水質試料	ジクロルボス	4 ( 6) *	2
	フェノブカルブ	7	4
	PFOS	1	1
	PFOA	1	1
	計	13 (15) *	8 ( 61.5)
底質試料	PCB	3 ( 5) *	3 (100.0)

（注）\*：（ ）内は極端に小さい値（「0」に近い値）に関するアンケート数を含む。

## （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のとおりであり、現地調査への希望はなかった。



表 1 - 5 - 2 現地調査の実施状況

試料	項目	実施数
土壌試料	鉛	0
	銅	0
	ふっ素	0
	カルシウム	0
模擬大気試料	ベンゼン	0
	1,2-ジクロロエタン	0
	トリメチルベンゼン類	0
	四塩化炭素	0
模擬水質試料	ジクロロボス	0
	フェノブカルブ	0
	PFOS	0
	PFOA	0
底質試料	PCB	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)

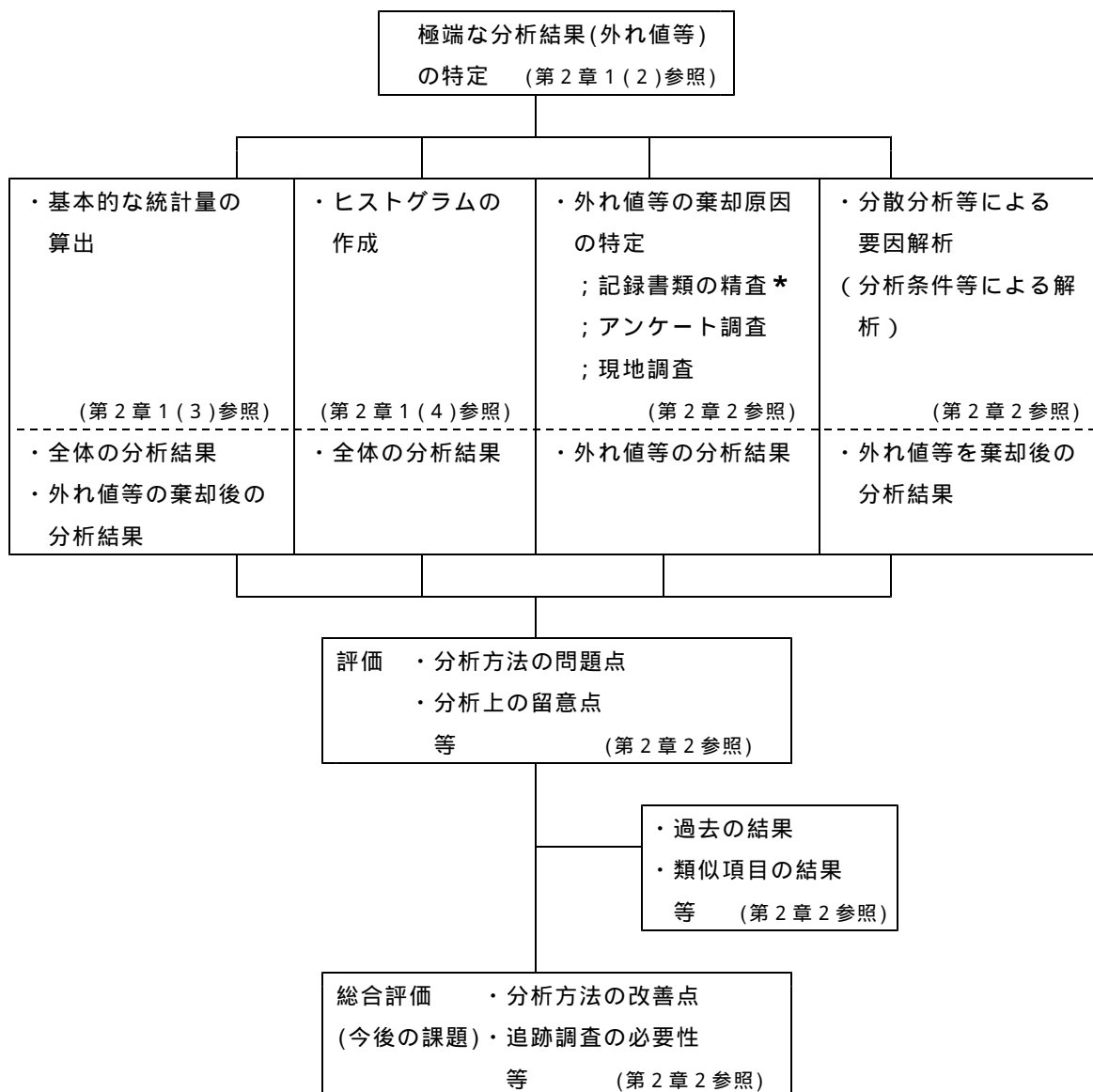
報告書	分析項目	回答数		
		検量線等の添付		検量線等の 添付がない
		HPより送付	用紙による	
[1]土壌試料	鉛	326	47	36
[2]土壌試料	銅	319	42	38
[3]土壌試料	ふっ素	215	26	36
[4]土壌試料	カルシウム	271	34	34
[5]模擬大気試料	揮発性有機化合物	68	8	0
[6][7]模擬水質試料	農薬(ジクロルボス、 フェノブカルブ)	154	27	6
[8]模擬水質試料	その他(PFOS、PFOA)	34	3	1
[9][10]底質試料	PCB	131	15	12

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]土壌試料	鉛	0
[2]土壌試料	銅	0
[3]土壌試料	ふっ素	0
[4]土壌試料	カルシウム	0
[5]模擬大気試料	揮発性有機化合物	0
[6][7]模擬水質試料	農薬(ジクロルボス、 フェノブカルブ)	0
[8]模擬水質試料	その他(PFOS、PFOA)	0
[9][10]底質試料	PCB	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、土壌試料(重金属類)の分析については、室内の併行測定回数を3回としており、2回以下の結果は外れ値等として取り扱う(以下、「 $n \geq 3$ 」と示す)。また、3回の室内変動(変動係数)が大きく、上記(イ)及び(ロ)を棄却した後の室間変動(変動係数)を超えるものを外れ値等として棄却する(「統計的外れ値(室内変動)」)(注3)。

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統計的な検定による棄却の限界値を試料別に表にまとめる(棄却限界値としては、Grubbsの検定では分析結果の下限値及び上限値を示し、室内変動ではその上限値を示す)。土壌試料(重金属類)については表2-1-2、模擬大気試料(揮発性有機化合物)については表2-1-3、模擬水質試料(農薬等)については表2-1-4、底質試料(PCB)については表2-1-5に示す。

なお、模擬大気試料(揮発性有機化合物)については、試料ガス調製時に添加した項目(表1-3-1において添加量が「0(ゼロ)」でない項目)を対象としており、それらの結果を表2-1-3に示す。ただし、添加していない項目については、その回答数と「ND」の回答数を示す。

また、底質試料(PCB)については、分析方法により分析対象項目が異なるため、方法別と全体を示している。

(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。

(注3)室内変動に関する外れ値の検定については、JIS Z 8402では室内の精度(分散)をCochran検定する方法となっているが、これまでの検討では本調査への適用には問題があり、室間変動を利用する方法となった。なお、これまでの検討の経緯やその結果等については、平成21年度報告書(本編)第2章3に示している。

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

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 %
		n 3	N D 等	Grubbs	室内変動	計	
鉛	409	0	0	11	6	17	4.2( 4.2)
銅	399	0	0	10	4	14	3.5( 3.5)
ふっ素	277	0	13	3	2	18	7.0( 1.8)
カルシウム	339	0	0	20	5	25	7.4( 7.4)

( 注 ) 棄却率 = ( 棄却数 ÷ 回答数 ) × 1 0 0。

( ) 内は統計的外れ値 ( Grubbs検定及び室内変動による外れ値 ) の棄却率を示す。

表 2 - 1 - 2 ( 2 ) 棄却限界値 ( 土壌試料 )

分析項目	Grubbsの検定		室内変動	( 参考 )
	下限値 (mg/kg)	上限値 (mg/kg)	上限値 (%)	外れ値等棄却 後の平均値 (mg/kg)
鉛	162	289	7.4	226
銅	75.1	142	8.2	109
ふっ素	11.2	75.6	20.1	43.3
カルシウム	19500	29200	5.3	24400

表2 - 1 - 3 ( 1 ) 外れ値等により棄却した回答数 ( 模擬大気試料 )

分析項目	回答数 *		棄却数 **			棄却率 ** %
	全体	N D 等	N D 等	Grubbs	計	
( 詳細項目 )						
ヘンゼン	74	1	1	0	1	1.4( 1.4)
1,2-ジクロロエタン	76	1	1	1	2	2.6( 1.3)
トリメチルヘンゼン類	43	0	0	0	0	0.0( 0.0)
四塩化炭素	51	1	1	1	2	4.0( 2.0)
( 参照項目 : 有害大気汚染物質 : 優先取組物質 )						
トリクロロエレン	68	1	1	0	1	1.5( 0.0)
テトラクロロエレン	65	1	1	1	2	3.1( 1.5)
ジクロロメタン	64	0	0	3	3	4.7( 4.7)
アクリロニトリル	62	0	0	2	2	3.2( 3.2)
塩化ビニルモノマー	61	0	0	1	1	1.6( 1.6)
クロホルム	62	0	0	2	2	3.2( 3.2)
1,3-ブタジエン	64	0	0	3	3	4.7( 4.7)
( 参照項目 : 有害大気汚染物質 : 優先取組物質以外 )						
エチルヘンゼン	35	0	0	0	0	0.0( 0.0)
塩化メチル	33	0	0	2	2	6.1( 6.1)
キシレン類	33	0	0	2	2	6.1( 6.1)
クロロエタン	29	1	1	0	1	3.4( 0.0)
クロロヘンゼン *	29	26				
1,1-ジクロロエタン *	29	27				
1,2-ジクロロエレン *	19	18				
1,1-ジクロロエレン *	30	27				
1,2-ジクロロプロパン	30	2	2	1	3	10.0( 3.3)
p-ジクロロヘンゼン	30	1	1	1	2	6.7( 3.3)
o-ジクロロヘンゼン *	27	23				
スチレン	31	0	0	1	1	3.2( 3.2)
1,1,2,2-テトラクロロエタン *	26	23				
1,1,1-トリクロロエタン *	32	29				
1,1,2-トリクロロエタン *	29	17				
1,2,4-トリクロロヘンゼン *	21	14				
トルエン	38	0	0	2	2	5.3( 5.3)
二臭化エレン *	13	12				
n-ヘキサン *	3	1				

表 2 - 1 - 3 ( 1 ) 外れ値等により棄却した回答数 ( 模擬大気試料 )

分析項目	回答数 *		棄却数 **			棄却率 ** %
	全体	N D 等	N D 等	Grubbs	計	
( 参照項目 : 有害大気汚染物質以外 )						
HCFC142b	11	0	0	1	1	9.1( 9.1)
HCFC22	13	0	0	1	1	7.7( 7.7)
CFC12	32	0	0	1	1	3.1( 3.1)
CFC114	27	0	0	0	0	0.0( 0.0)
HCFC123 *	11	11				
HCFC141b	13	0	0	0	0	0.0( 0.0)
1,3-ジクロロペン	22	2	2	1	3	13.6( 4.5)
HCFC225ca *	11	11				
HCFC225cb *	10	10				
CFC113	31	0	0	1	1	3.2( 3.2)
CFC11	31	0	0	2	2	6.5( 6.5)
ブロメタン(臭化メチル)	31	1	1	2	3	9.7( 6.5)

( 注1 ) 棄却率 = ( 棄却数 ÷ 回答数 ) × 100。

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

( 注2 ) \*: 試料ガス調製時に添加していない項目であり、全回答数とNDの回答数を示す。

( 注3 ) \*\*: 試料ガス調製時に添加していない項目 (\*の項目) については、棄却検定を行っていないため、棄却数及び棄却率を示していない。

表 2 - 1 - 3 ( 2 ) 棄却限界値 ( 模擬大気試料 )

分析項目	Grubbsの検定		( 参考 )
	下限値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	上限値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	外れ値等棄却 後の平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
( 詳細項目 )			
ペンゼン	0.616	1.62	1.12
1,2-ジクロロエタン	0.0909	0.393	0.242
トリメチルベンゼン類	0.163	2.85	1.50
四塩化炭素	0.0710	0.570	0.321
( 参照項目 : 有害大気汚染物質 : 優先取組物質 )			
トリクロロエレン	0.576	1.86	1.22
テトラクロロエレン	0.0878	0.531	0.309
ジクロロメタン	0.733	2.10	1.42
アクリロニトリル	0.0210	0.224	0.122
塩化ビニルモノマー	0.0342	0.135	0.0847
クロホルム	0.0926	0.345	0.219
1,3-ブタジエン	0.0508	0.172	0.111

表 2 - 1 - 3 ( 2 ) 棄却限界値 ( 模擬大気試料 )

分析項目	Grubbsの検定		( 参考 )
	下限値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	上限値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	外れ値棄却 後の平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
( 参照項目 : 有害大気汚染物質 : 優先取組物質以外 )			
エチルベンゼン	0.708	2.02	1.37
塩化メチル	0.874	1.91	1.39
キシレン類	0.186	1.34	0.762
クロロエタン	0.0299	0.147	0.0885
クロロベンゼン	( 添加していない )		
1,1-ジクロロエタン	( 添加していない )		
1,2-ジクロロエチレン	( 添加していない )		
1,1-ジクロロエチレン	( 添加していない )		
1,2-ジクロロプロパン	0.0779	0.220	0.149
p-ジクロロベンゼン	0.614	1.62	1.12
o-ジクロロベンゼン	( 添加していない )		
スレン	0.113	0.489	0.301
1,1,2,2-テトラクロロエタン	( 添加していない )		
1,1,1-トリクロロエタン	( 添加していない )		
1,1,2-トリクロロエタン	( 添加していない )		
1,2,4-トリクロロベンゼン	( 添加していない )		
トルエン	3.72	7.56	5.64
二臭化エチレン	( 添加していない )		
n-ヘキサン	( 添加していない )		
( 参照項目 : 有害大気汚染物質以外 )			
HCFC142b	0.0378	0.248	0.143
HCFC22	0.867	1.38	1.12
CFC12	1.18	2.49	1.83
CFC114	0.111	0.329	0.220
HCFC123	( 添加していない )		
HCFC141b	0.157	0.452	0.305
1,3-ジクロロプロパン	0.0686	0.249	0.159
HCFC225ca	( 添加していない )		
HCFC225cb	( 添加していない )		
CFC113	0.318	0.806	0.562
CFC11	0.893	2.05	1.47
ブロメタン(臭化メチル)	0.0837	0.271	0.177



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	
ジクロルボス	182	0	4	4	2.2( 2.2)
フェノブカルブ	184	0	7	7	3.8( 3.8)
P F O S	37	0	1	1	2.7( 2.7)
P F O A	37	0	1	1	2.7( 2.7)

( 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	上限値	外れ値等棄却後の平均値
ジクロルボス	0	7.07	3.45
フェノブカルブ	1.79	6.49	4.14
P F O S	1.72	10.3	6.02
P F O A	6.15	12.3	9.25

( 注 ) 単位については、ジクロルボス及びフェノブカルブが「 $\mu\text{g/L}$ 」、  
P F O S 及び P F O A が「 $\text{ng/L}$ 」である。

表2 - 1 - 5 ( 1 ) 外れ値等により棄却した回答数 ( 底質試料 )

分析方法	分析項目 (PCB)	回答数	棄却数 *			棄却率 ** %
			N D 等	Grubbs	計	
1 : パックド カラム - ガス クロマトグラ フ法 (ECD)	1塩素化物	8	8	0	8	100.0( 0.0)
	2塩素化物	13	4	0	4	30.8( 0.0)
	3塩素化物	14	2	0	2	14.3( 0.0)
	4塩素化物	14	2	0	2	14.3( 0.0)
	5塩素化物	14	2	0	2	14.3( 0.0)
	6塩素化物	14	2	0	2	14.3( 0.0)
	7塩素化物	14	2	0	2	14.3( 0.0)
	8塩素化物	13	3	0	3	23.1( 0.0)
	9塩素化物	8	8	0	8	100.0( 0.0)
	10塩素化物	8	8	0	8	100.0( 0.0)
	PCB	93	0	1	1	1.1( 1.1)
2 : キャピラ リーカラム - ガスクロマト グラフ法 (EC D)	1塩素化物	10	10	0	10	100.0( 0.0)
	2塩素化物	13	2	2	4	30.8(15.4)
	3塩素化物	13	1	1	2	15.4( 7.7)
	4塩素化物	13	1	1	2	15.4( 7.7)
	5塩素化物	13	1	2	3	23.1(15.4)
	6塩素化物	13	1	1	2	15.4( 7.7)
	7塩素化物	13	1	0	1	7.7( 0.0)
	8塩素化物	13	2	0	2	15.4( 0.0)
	9塩素化物	12	8	0	8	66.7( 0.0)
	10塩素化物	9	9	0	9	100.0( 0.0)
	PCB	48	1	1	2	4.2( 2.1)
3 : キャピラ リーカラム - ガスクロマト グラフ四重極 型質量分析法	1塩素化物	2	1	-	-	-
	2塩素化物	2	1	-	-	-
	3塩素化物	2	0	-	-	-
	4塩素化物	2	0	-	-	-
	5塩素化物	2	0	-	-	-
	6塩素化物	2	0	-	-	-
	7塩素化物	2	0	-	-	-
	8塩素化物	2	0	-	-	-
	9塩素化物	2	2	-	-	-
	10塩素化物	2	2	-	-	-
	PCB	2	0	-	-	-

表 2 - 1 - 5 ( 1 ) 外れ値等により棄却した回答数 ( 底質試料 )

分析方法	分析項目 (PCB)	回答数	棄却数 *			棄却率 ** %
			N D 等	Grubbs	計	
4 : キャピラリー カラム - ガスクロマト グラフ高分解 能型質量分析 法	1塩素化物	15	0	0	0	0.0( 0.0)
	2塩素化物	15	0	2	2	13.1(13.1)
	3塩素化物	15	0	0	0	0.0( 0.0)
	4塩素化物	15	0	1	1	6.7( 6.7)
	5塩素化物	15	0	0	0	0.0( 0.0)
	6塩素化物	15	0	1	1	6.7( 6.7)
	7塩素化物	15	0	0	0	0.0( 0.0)
	8塩素化物	15	0	0	0	0.0( 0.0)
	9塩素化物	15	0	0	0	0.0( 0.0)
	10塩素化物	15	1	0	1	6.7( 0.0)
	PCB	15	0	1	1	6.6( 6.7)
全体(上記 1 ~ 4)	1塩素化物	35	19	0	19	54.3( 0.0)
	2塩素化物	43	7	5	12	36.4(15.2)
	3塩素化物	44	3	3	6	13.6( 6.8)
	4塩素化物	44	3	1	4	9.1( 2.3)
	5塩素化物	44	3	1	4	9.1( 2.3)
	6塩素化物	44	3	1	4	9.1( 2.3)
	7塩素化物	44	3	0	3	6.8( 0.0)
	8塩素化物	43	5	1	6	14.0( 2.3)
	9塩素化物	37	18	0	18	48.6( 0.0)
	10塩素化物	34	20	0	20	58.8( 0.0)
	PCB	158	1	2	3	1.9( 1.3)

( 注1 ) \* : 分析方法ごと及び全体の結果について棄却検定を行い、それらの結果を示している。ただし、分析方法 3 については回答数が少ないため、検定していない。

( 注2 ) \*\* : 棄却率 = ( 棄却数 ÷ 回答数 ) × 100。

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

表 2 - 1 - 5 ( 2 ) 棄却限界値 ( 底質試料 )

分析方法	分析項目 (PCB)	Grubbsの検定		(参考)
		下限値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	上限値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	外れ値等棄却 後の平均値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1 : パックド カラム - ガス クロマトグラ フ法 (ECD)	1塩素化物	-	-	-
	2塩素化物	0	13.5	4.25
	3塩素化物	0	62.7	17.9
	4塩素化物	0	71.5	29.5
	5塩素化物	0	69.6	29.0
	6塩素化物	0	34.8	13.8
	7塩素化物	0	19.0	7.38
	8塩素化物	0	2.42	0.761
	9塩素化物	-	-	-
	10塩素化物	-	-	-
	PCB	0	346	140
2 : キャピラ リーカラム - ガスクロマト グラフ法 (EC D)	1塩素化物	-	-	-
	2塩素化物	0	7.00	3.32
	3塩素化物	0	32.9	14.7
	4塩素化物	1.34	44.9	23.1
	5塩素化物	23.6	57.2	40.4
	6塩素化物	0	54.9	25.0
	7塩素化物	0	28.7	13.3
	8塩素化物	0	7.02	2.84
	9塩素化物	0.0443	0.397	0.221
	10塩素化物	-	-	-
	PCB	16.6	251	134
3 : キャピラ リーカラム - ガスクロマト グラフ四重極 型質量分析法	1塩素化物	回答数が少ないため、すべての項目 とも棄却検定していない		
	2塩素化物			
	3塩素化物			
	4塩素化物			
	5塩素化物			
	6塩素化物			
	7塩素化物			
	8塩素化物			
	9塩素化物			
	10塩素化物			
	PCB			

表 2 - 1 - 5 ( 2 ) 棄却限界値 ( 底質試料 )

分析方法	分析項目 (PCB)	Grubbsの検定		(参考)
		下限値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	上限値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	外れ値等棄却 後の平均値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
4 : キャピラ リーカラム - ガスクロマト グラフ高分解 能型質量分析 法	1塩素化物	0.198	2.04	1.12
	2塩素化物	2.43	4.89	3.66
	3塩素化物	6.63	23.8	15.2
	4塩素化物	19.6	53.8	36.7
	5塩素化物	24.8	63.5	44.1
	6塩素化物	22.4	49.8	36.1
	7塩素化物	7.85	17.1	12.5
	8塩素化物	1.29	4.43	2.86
	9塩素化物	0.173	0.519	0.346
	10塩素化物	0.198	0.521	0.359
	PCB	112	206	159
全体(上記 1 ~ 4)	1塩素化物	0	2.13	1.06
	2塩素化物	0	7.03	3.17
	3塩素化物	0	35.1	14.2
	4塩素化物	0	72.8	30.4
	5塩素化物	0	80.2	37.9
	6塩素化物	0	65.7	25.8
	7塩素化物	0	26.8	11.2
	8塩素化物	0	5.82	2.11
	9塩素化物	0.0698	0.570	0.320
	10塩素化物	0.198	0.521	0.359
	PCB	0	324	140

### (3) 統計量

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

土壌試料(重金属類)については、表2-1-6に示す。

模擬大気試料(揮発性有機化合物)については、表2-1-7に示す。ただし、試料ガス調製時に添加していない項目(表1-3-1において添加量が「0(ゼロ)」の項目)については、前記(2)での棄却(統計的外れ値の特定)を行っていない結果である。

模擬水質試料(農薬等)については、表2-1-8に示す。

底質試料(PCB)については、分析方法により分析対象項目が異なるため、分析方法別に表2-1-9に示す。

各分析項目とも、統計量としては平均値、室間精度(標準偏差及び変動係数)(注1)、最小値、最大値及び中央値を示す。模擬大気試料及び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、土壌試料については、3回の室内併行測定を行っており、室内精度(注2)も併記する。統計量としては、室内精度(標準偏差及び変動係数)(注2)、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、土壌試料については、「n=3」のものも除いている。

(注1)「室間精度」は、試験所間のばらつきの程度であり、標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。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2)「室内精度」は、試験所内のばらつきの程度であり、室間精度と同様に標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。室内精度としては、分散分析を行ってS.D.、CV%を算出している。

表 2 - 1 - 6 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（土壌試料）

（室間精度等）

分析項目	棄却	回答数	平均値 (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 %			
鉛	前	409	221	35.3	16.0	0.24	298	228
	後	392	226	16.7	7.4	165	267	228
銅	前	399	107	16.9	15.8	0.112	192	109
	後	385	109	8.90	8.2	78.5	140	109
ふっ素	前	264	44.1	10.9	24.8	12.1	131	44.4
	後	259	43.3	8.61	19.9	12.1	70.2	44.2
カルシウム	前	339	24100	3910	16.3	25.5	64800	24300
	後	314	24400	1240	5.1	19800	28800	24400

（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
鉛	後	3	392	5.45	2.4	0	6.9	1.0
銅	後	3	385	2.97	2.7	0	7.3	1.3
ふっ素	後	3	259	2.60	6.0	0	16.2	2.5
カルシウム	後	3	314	543	2.3	0	5.1	0.8

（注1）「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「n 3」のもの及び分析結果が「ND等」であるものは含まない。

（注2）\*:分散分析の結果を示している。

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

分析項目	棄却	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度		最小値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	最大値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	中央値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	調製濃度 (設定値) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
				S.D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %				
( 詳細項目 )									
ベンゼン	前	73	1.12	0.154	13.8	0.632	1.50	1.14	1.14
	後	73	1.12	0.154	13.8	0.632	1.50	1.14	
1,2-ジクロロエタン	前	75	0.244	0.0509	20.8	0.142	0.435	0.235	0.226
	後	74	0.242	0.0460	19.0	0.142	0.385	0.235	
トリメチルベンゼン類	前	43	1.50	0.437	29.1	0.435	2.61	1.48	1.50
	後	43	1.50	0.437	29.1	0.435	2.61	1.48	
四塩化炭素	前	50	0.329	0.0975	29.7	0.142	0.723	0.318	( - )
	後	49	0.321	0.0800	25.0	0.142	0.561	0.318	
( 参照項目 : 有害大気汚染物質 : 優先取組物質 )									
トリクロロエレン	前	67	1.22	0.198	16.3	0.730	1.80	1.20	( - )
	後	67	1.22	0.198	16.3	0.730	1.80	1.20	
テトラクロロエレン	前	64	0.313	0.0762	24.3	0.136	0.579	0.295	0.276
	後	63	0.309	0.0689	22.3	0.136	0.520	0.294	
ジクロロメタン	前	64	1.49	0.397	26.7	0.805	3.77	1.46	1.41
	後	61	1.42	0.214	15.1	0.805	2.10	1.42	
アクリロニトリル	前	62	0.128	0.0429	33.6	0.0380	0.309	0.119	0.110
	後	60	0.122	0.0317	25.9	0.0380	0.207	0.117	
塩化ビニルモノマー	前	61	0.0867	0.0218	25.1	0.0523	0.203	0.0834	0.078
	後	60	0.0847	0.0158	18.7	0.0523	0.125	0.0833	
クロロホルム	前	62	0.248	0.249	101	0.0720	2.15	0.210	0.199
	後	60	0.219	0.0395	18.0	0.139	0.329	0.210	
1,3-ブタジエン	前	64	0.117	0.0342	29.2	0.0530	0.314	0.113	0.113
	後	61	0.111	0.0189	17.0	0.0530	0.162	0.111	
( 参照項目 : 有害大気汚染物質 : 優先取組物質以外 )									
エチルベンゼン	前	35	1.37	0.221	16.2	0.820	2.00	1.32	1.33
	後	35	1.37	0.221	16.2	0.820	2.00	1.32	
塩化メチル	前	33	1.45	0.270	18.7	0.898	2.31	1.45	1.37
	後	31	1.39	0.178	12.8	0.898	1.69	1.43	
キシレン類	前	33	0.855	0.418	48.8	0.400	2.33	0.792	0.795
	後	31	0.762	0.197	25.9	0.400	1.23	0.774	
クロロエタン	前	28	0.0885	0.0204	23.0	0.0494	0.134	0.0836	0.080
	後	28	0.0885	0.0204	23.0	0.0494	0.134	0.0836	
クロロベンゼン	前	3	0.115	0.0130	113	0.00100	0.0260	0.00740	0
	後								



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

分析項目	棄却	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度		最小値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	最大値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	中央値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	調製濃度 (設定値) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
				S.D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %				
(参照項目：有害大気汚染物質：優先取組物質以外)									
1,1-ジクロロエタン	前	2	0.0655	-	-	-	-	-	0
1,2-ジクロロエタン	前	1	0.00568	-	-	-	-	-	0
1,1-ジクロロエタン	前	3	0.0454	0.0574	127	0.00415	0.111	0.0210	0
1,2-ジクロロプロパン	前	28	0.154	0.0353	23.0	0.0925	0.284	0.145	0.141
	後	27	0.149	0.0249	16.7	0.0925	0.219	0.144	
p-ジクロロベンゼン	前	29	1.23	0.621	50.6	0.804	4.33	1.11	1.22
	後	28	1.12	0.175	15.7	0.804	1.47	1.11	
o-ジクロロベンゼン	前	4	0.0317	0.0155	48.9	0.0188	0.537	0.0272	0
	後	30	0.301	0.0646	21.5	0.160	0.420	0.300	
1,1,2,2-テトラクロロエタン	前	3	0.0794	0.123	156	0.00709	0.222	0.00925	0
1,1,1-トリクロロエタン	前	3	0.0726	0.104	142.6	0.00780	0.192	0.0180	0
1,1,2-トリクロロエタン	前	12	0.0398	0.0812	204	0.00515	0.295	0.0141	0
1,2,4-トリクロロベンゼン	前	7	0.188	0.291	155	0.0185	0.831	0.0920	0
トルエン	前	38	5.80	0.919	15.8	3.93	8.84	5.64	5.36
	後	36	5.64	0.641	11.4	3.93	7.39	5.63	
二臭化エタン	前	1	0.0894	-	-	-	-	-	0
n-ヘキサン	前	2	0.151	-	-	-	-	-	0

表 2 - 1 - 7 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（模擬大気試料）

分析項目	棄却	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度		最小値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	最大値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	中央値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	調製濃度 (設定値) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
				S.D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %				
(参照項目：有害大気汚染物質以外)									
HCFC142b	前	11	0.267	0.415	155	0.0650	1.51	0.137	0.125
	後	10	0.143	0.0458	32.1	0.0650	0.238	0.136	
HCFC22	前	13	1.19	0.269	22.5	0.890	2.02	1.16	1.08
	後	12	1.12	0.106	9.5	0.890	1.31	1.14	
HCFC12	前	32	1.80	0.295	16.4	0.725	2.38	1.83	1.76
	後	31	1.83	0.225	12.3	1.21	2.38	1.83	
CFC114	前	27	0.220	0.0382	17.3	0.176	0.314	0.217	0.213
	後	27	0.220	0.0382	17.3	0.176	0.314	0.217	
HCFC123	前	0	-	-	-	-	-	-	0
HCFC141b	前	13	0.305	0.0598	19.6	0.185	0.431	0.296	0.292
	後	13	0.305	0.0598	19.6	0.185	0.431	0.296	
1,3-ジクロロプロパン	前	20	0.167	0.0482	28.8	0.106	0.317	0.157	0.139
	後	19	0.159	0.0337	21.2	0.106	0.239	0.153	
HCFC225c a	前	0	-	-	-	-	-	-	0
HCFC225c b	前	0	-	-	-	-	-	-	0
CFC113	前	31	0.551	0.103	18.7	0.220	0.800	0.550	0.546
	後	30	0.562	0.0839	14.9	0.379	0.800	0.553	
CFC11	前	31	1.40	0.349	25.0	0.141	2.04	1.44	1.43
	後	29	1.47	0.201	13.6	0.962	2.04	1.48	
ジメチル (臭化メチル)	前	30	0.226	0.235	104	0.128	1.45	0.173	0.158
	後	28	0.177	0.0326	18.4	0.128	0.270	0.171	

(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) 調製濃度(設定値)が「0(ゼロ)」となっている項目については、試料ガス調製時に添加していない項目を示す。

(注3) 四塩化炭素については、試料ガス調製時の問題か(原因は明確でないが)、分析結果との違いがみられているため、調製濃度(設定値)は「-」としている。また、トリクロロエチレンについては、試料ガス調製時の汚染が考えられ、調製濃度(設定値)は「-」としている。

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	室間精度		最小値	最大値	中央値	調製濃度 (設定値)
				S.D.	CV %				
ジクロロ 入	前	182	21.7	243	1120	0.00279	3290	3.49	3.50
	後	178	3.45	1.02	29.5	0.00279	6.57	3.46	
フェノ ブ	前	184	28.9	337	1170	0.00324	4570	4.12	4.20
	後	177	4.14	0.660	16.0	2.24	5.98	4.12	
PFOS	前	37	6.16	1.66	26.9	3.44	11.3	5.95	5.74
	後	36	6.02	1.44	23.9	3.44	10.2	5.94	
PFOA	前	37	9.37	1.25	13.3	7.13	13.6	9.15	8.98
	後	36	9.25	1.04	11.2	7.13	11.9	9.10	

( 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 ) 平均値、S.D.、最小値、最大値、中央値及び調製濃度の単位については、ジクロロ入及びフェノカルブ「 $\mu\text{g/L}$ 」、PFOS及びPFOA「 $\text{ng/L}$ 」である。

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

パッキドカラム - ガスクロマトグラフ法 ( ECD )

分析項目 ( PCB )	棄 却	回 答 数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	室間精度		最小値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	最大値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	中央値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
				S. D. ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	CV %			
1塩素化物	前	0	-	-	-	-	-	-
	後	0	-	-	-	-	-	-
2塩素化物	前	9	4.25	4.18	98.4	0.00994	13.3	3.12
	後	9	4.25	4.18	98.4	0.00994	13.3	3.12
3塩素化物	前	12	17.9	18.6	104	0.0250	62.0	8.79
	後	12	17.9	18.6	104	0.0250	62.0	8.79
4塩素化物	前	12	29.5	17.4	59.0	0.0262	58.5	32.5
	後	12	29.5	17.4	59.0	0.0262	58.5	32.5
5塩素化物	前	12	29.0	16.9	58.2	0.0305	46.8	31.5
	後	12	29.0	16.9	58.2	0.0305	46.8	31.5
6塩素化物	前	12	13.8	8.72	63.2	0.0117	26.4	15.3
	後	12	13.8	8.72	63.2	0.0117	26.4	15.3
7塩素化物	前	12	7.38	4.83	65.5	0.0102	13.1	8.22
	後	12	7.38	4.83	65.5	0.0102	13.1	8.22
8塩素化物	前	10	0.761	0.723	95.1	0.000915	2.12	0.670
	後	10	0.761	0.723	95.1	0.000915	2.12	0.670
9塩素化物	前	0	-	-	-	-	-	-
	後	0	-	-	-	-	-	-
10塩素化物	前	0	-	-	-	-	-	-
	後	0	-	-	-	-	-	-
PCB	前	93	143	67.8	47.3	0.197	428	141
	後	92	140	61.2	43.7	0.197	320	141

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

表 2 - 1 - 9 ( 2 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( 底質試料 )  
 キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ法 ( ECD )

分析項目 ( PCB )	棄 却	回 答 数	平均値 ( μ g / kg )	室間精度		最小値 ( μ g / kg )	最大値 ( μ g / kg )	中央値 ( μ g / kg )
				S. D. ( μ g / kg )	CV %			
1塩素化物	前	0	-	-	-	-	-	-
	後	0	-	-	-	-	-	-
2塩素化物	前	11	47.7	144	302	0.442	483	3.75
	後	9	3.32	1.66	50.0	0.442	5.61	3.70
3塩素化物	前	12	24.6	34.9	142	2.22	133	15.3
	後	11	14.7	7.73	52.5	2.22	27.2	15.3
4塩素化物	前	12	51.3	97.9	191	7.26	361	21.2
	後	11	23.1	9.25	40.0	7.26	41.8	20.9
5塩素化物	前	12	62.1	86.8	140	6.13	335	42.5
	後	10	40.4	7.33	18.1	29.1	51.8	42.5
6塩素化物	前	12	34.9	36.1	104	5.35	143	22.1
	後	11	25.0	12.7	50.7	5.35	53.4	21.0
7塩素化物	前	12	13.3	6.39	48.0	4.24	24.9	12.8
	後	12	13.3	6.39	48.0	4.24	24.9	12.8
8塩素化物	前	11	2.84	1.77	62.6	0.805	6.55	2.86
	後	11	2.84	1.77	62.6	0.805	6.55	2.86
9塩素化物	前	4	0.221	0.119	54.0	0.117	0.377	0.195
	後	4	0.221	0.119	54.0	0.117	0.377	0.195
10塩素化物	前	0	-	-	-	-	-	-
	後	0	-	-	-	-	-	-
PCB	前	47	162	200	123	26.2	1480	131
	後	46	134	37.8	28.3	26.2	209	131

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

表 2 - 1 - 9 ( 3 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( 底質試料 )

キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法

分析項目 (PCB)	棄却	回 答 数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	室間精度		最小値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	最大値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	中央値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
				S.D. ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	CV %			
1塩素化物	前	1	0.233	-	-	-	-	-
2塩素化物	前	1	2.80	-	-	-	-	-
3塩素化物	前	2	19.2	-	-	-	-	-
4塩素化物	前	2	15.3	-	-	-	-	-
5塩素化物	前	2	48.6	-	-	-	-	-
6塩素化物	前	2	37.7	-	-	-	-	-
7塩素化物	前	2	12.7	-	-	-	-	-
8塩素化物	前	2	1.54	-	-	-	-	-
9塩素化物	前	0	-	-	-	-	-	-
10塩素化物	前	0	-	-	-	-	-	-
PCB	前	2	136	-	-	-	-	-

( 注 ) 回答数が少ないため、棄却検定を行っていない。

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

キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法

分析項目 (PCB)	棄却	回 答 数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	室間精度		最小値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	最大値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	中央値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
				S.D. ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	CV %			
1塩素化物	前	15	1.12	0.360	32.3	0.290	1.50	1.23
	後	15	1.12	0.360	32.3	0.290	1.50	1.23
2塩素化物	前	15	4.35	3.39	77.8	1.40	16.3	3.70
	後	13	3.66	0.499	13.6	2.56	4.44	3.69
3塩素化物	前	15	15.2	3.37	22.2	7.20	21.5	14.9
	後	15	15.2	3.37	22.2	7.20	21.5	14.9
4塩素化物	前	15	38.6	9.71	25.2	22.7	64.4	37.3
	後	14	36.7	6.82	18.6	22.7	48.3	37.3
5塩素化物	前	15	44.1	7.60	17.2	27.0	53.1	44.2
	後	15	44.1	7.60	17.2	27.0	53.1	44.2
6塩素化物	前	15	34.4	8.35	24.3	11.0	45.1	37.4
	後	14	36.1	5.46	15.1	24.3	45.1	37.4
7塩素化物	前	15	12.5	1.82	14.6	8.60	14.6	12.8
	後	15	12.5	1.82	14.6	8.60	14.6	12.8
8塩素化物	前	15	2.86	0.616	21.6	1.79	3.75	3.00
	後	15	2.86	0.616	21.6	1.79	3.75	3.00
9塩素化物	前	15	0.346	0.0678	19.6	0.233	0.462	0.359
	後	15	0.346	0.0678	19.6	0.233	0.462	0.359
10塩素化物	前	14	0.359	0.0645	17.9	0.209	0.425	0.382
	後	14	0.359	0.0645	17.9	0.209	0.425	0.382
PCB	前	15	154	26.6	17.3	83.0	188	158
	後	14	159	18.7	11.8	115	188	158

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

分析項目 (PCB)	棄却	回 答 数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	室間精度		最小値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	最大値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	中央値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
				S.D. ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	CV %			
1塩素化物	前	16	1.06	0.412	38.9	0.233	1.50	1.21
	後	16	1.06	0.412	38.9	0.233	1.50	1.21
2塩素化物	前	36	17.5	79.9	455	0.00994	483	3.69
	後	31	3.17	1.32	41.7	0.00994	5.61	3.55
3塩素化物	前	41	18.9	21.2	112	0.0250	133	15.3
	後	38	14.2	6.93	48.9	0.0250	27.2	15.0
4塩素化物	前	41	38.5	53.4	139	0.0262	361	32.6
	後	40	30.4	13.9	45.8	0.0262	64.4	32.5
5塩素化物	前	41	45.2	48.4	107	0.0305	335	42.1
	後	40	37.9	13.9	36.7	0.0305	61.0	42.0
6塩素化物	前	41	28.7	22.4	78.2	0.0117	143	26.4
	後	40	25.8	13.1	50.9	0.0117	53.4	25.4
7塩素化物	前	41	11.2	5.10	45.4	0.0102	24.9	11.6
	後	41	11.2	5.10	45.4	0.0102	24.9	11.6
8塩素化物	前	38	2.23	1.42	63.5	0.000915	6.55	2.21
	後	37	2.11	1.23	58.4	0.000915	5.14	2.21
9塩素化物	前	19	0.320	0.0932	29.2	0.117	0.462	0.337
	後	19	0.320	0.0932	29.2	0.117	0.462	0.337
10塩素化物	前	14	0.359	0.0645	17.9	0.209	0.425	0.382
	後	14	0.359	0.0645	17.9	0.209	0.425	0.382
PCB	前	157	150	121	80.7	0.197	1480	140
	後	155	140	52.4	37.5	0.197	320	139

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



#### (4) ヒストグラム

分析項目別に分析結果に関するヒストグラムを作成し、土壌試料(重金属類)については図2-1-2に示す。

模擬大気試料(揮発性有機化合物)については、図2-1-3に示す。この図では、試料ガス調製時に添加した項目(表1-3-1において添加量が「0(ゼロ)」でない項目)について示す。添加量が「0」の項目については、表2-1-3に示したように大部分が「ND」の結果であり、検出されている結果は少ない(検出された結果の概要は表2-1-7を参照)。

模擬水質試料(農薬等)については、図2-1-4に示す。

底質試料(PCB)については、分析方法により分析対象項目が異なるため、前記の統計量と同様に分析方法別に図2-1-5に示す。ただし、キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法については、回答数0~2はと少ないため、ヒストグラムの作成を省略している(結果の概要は表2-1-9を参照)。

各ヒストグラムは、各分析項目間の比較を容易にするため、横軸には分析結果の外れ値等棄却後の平均値を「1.0」とした場合の相対値を示す。ただし、PCBについては、分析方法別に作成しているが、いずれの方法でのヒストグラムとも、横軸は全体の分析結果の外れ値等棄却後の平均値を「1.0」とした場合の相対値を示す(分析方法に関わらず、横軸を同一としている)。

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

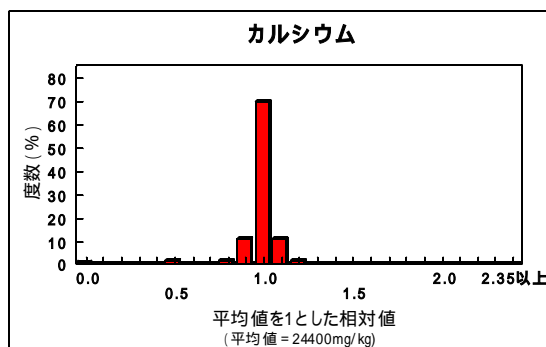
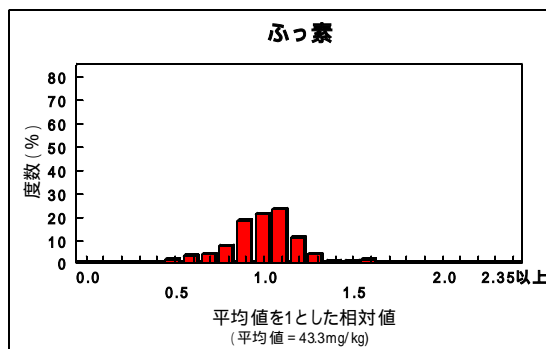
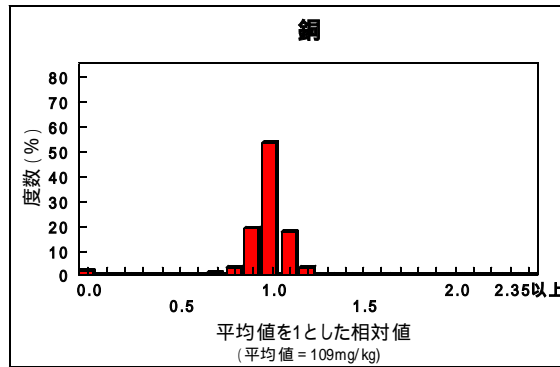
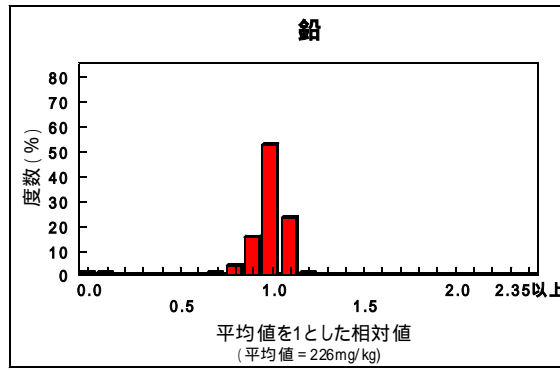


図 2 - 1 - 2 土壌試料 (重金属類) に関するヒストグラム

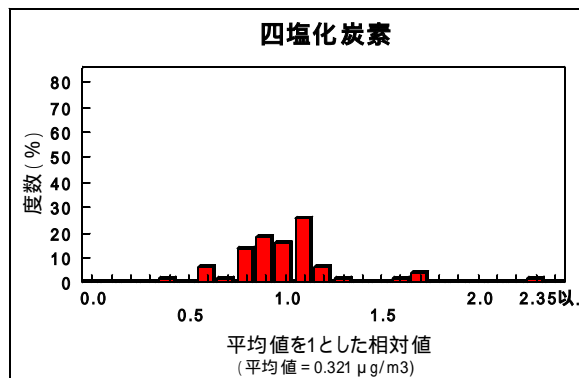
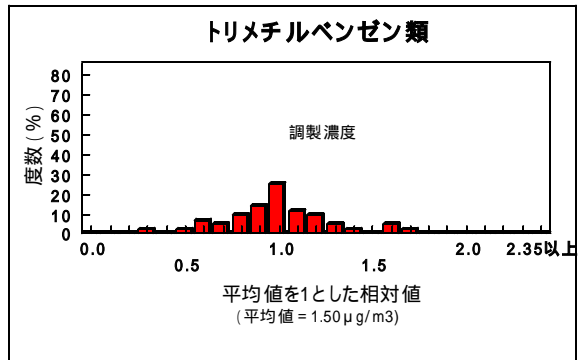
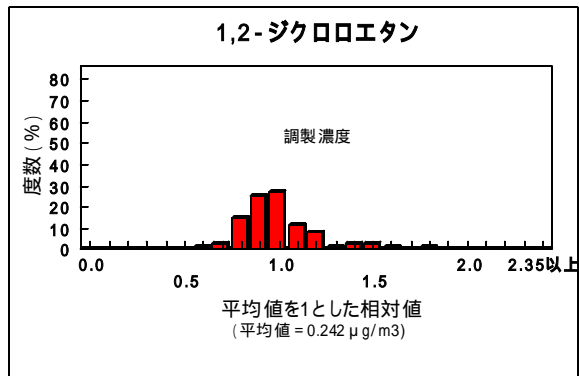
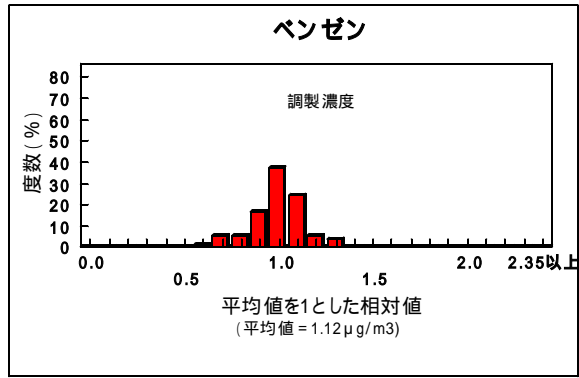


図 2 - 1 - 3 ( 1 ) 模擬大気試料 ( 揮発性有機化合物 )  
詳細項目に関するヒストグラム

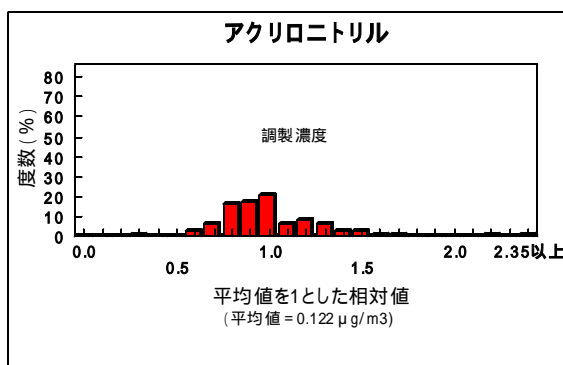
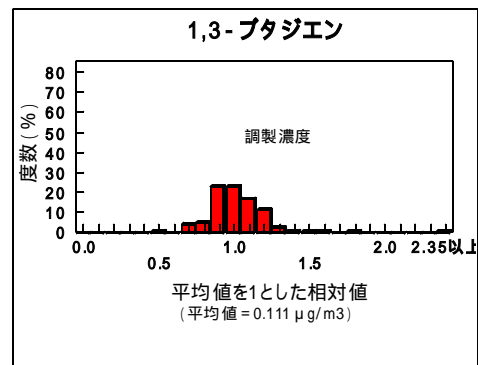
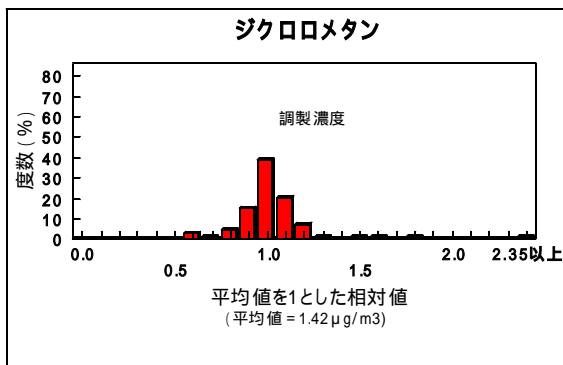
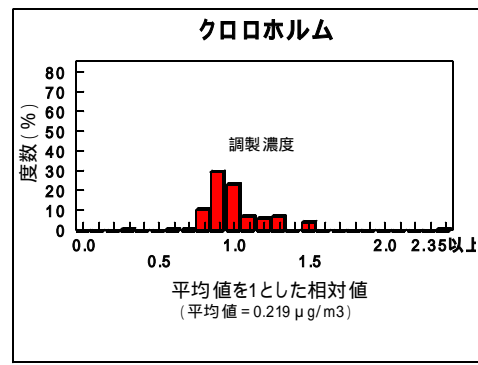
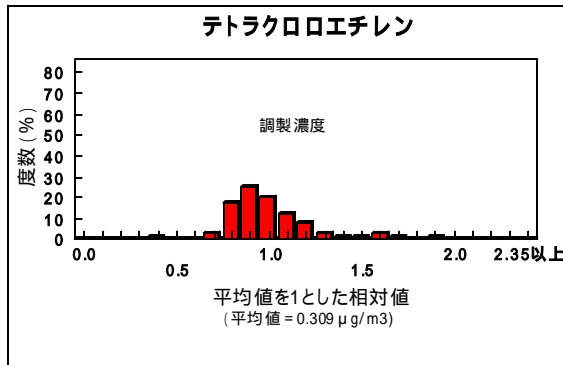
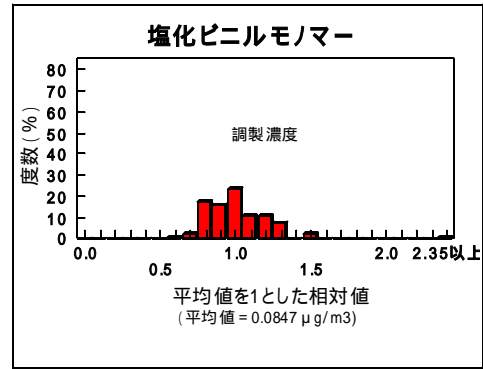
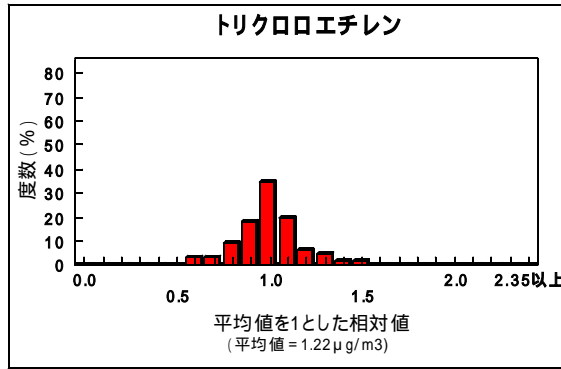


図 2 - 1 - 3 ( 2 ) 模擬大気試料 ( 揮発性有機化合物 )  
参照項目 ( 有害大気汚染物質 : 優先取組物質 ) に関するヒストグラム

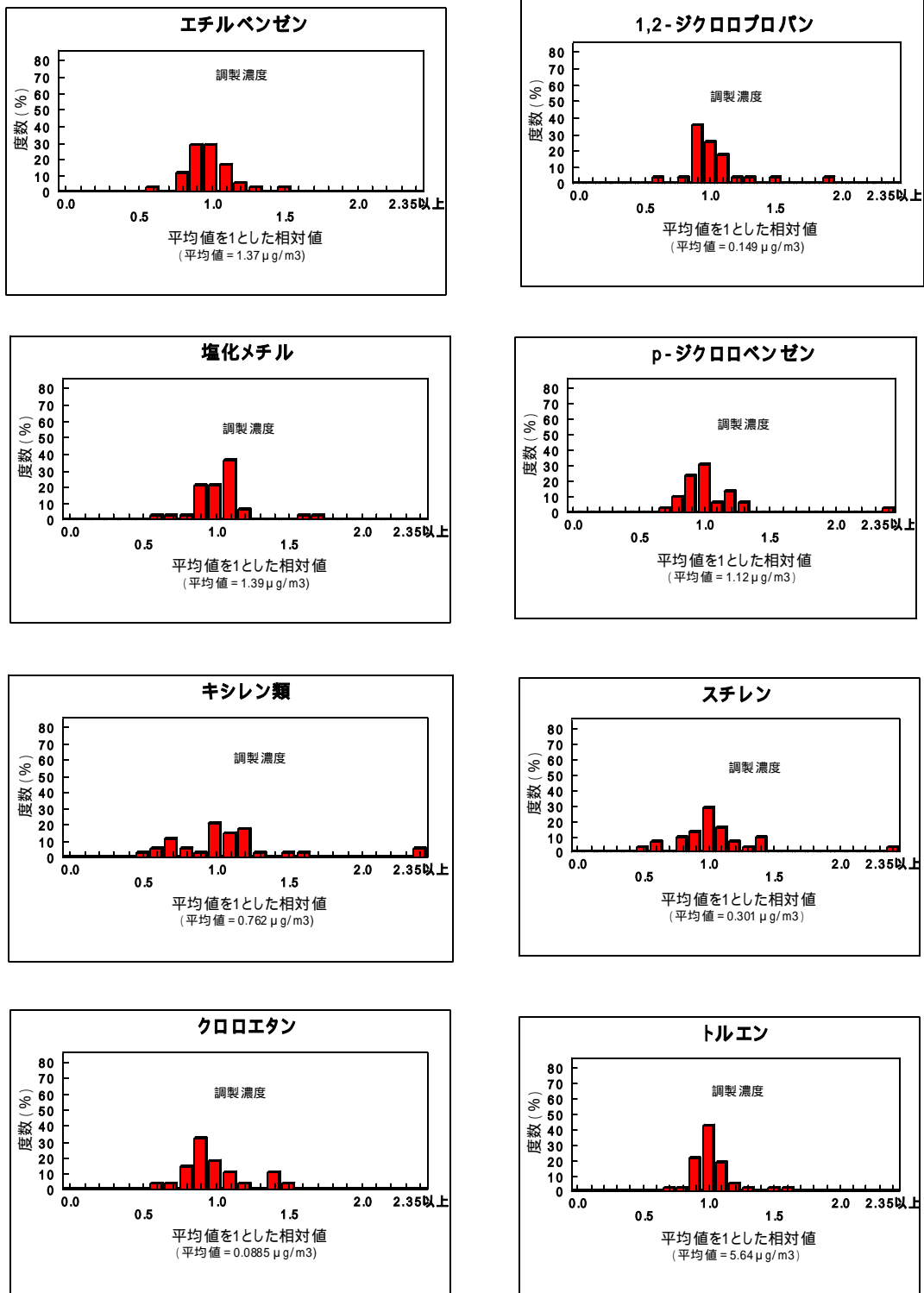


図 2 - 1 - 3 ( 3 ) 模擬大気試料 (揮発性有機化合物)  
 参照項目 (有害大気汚染物質: 優先取組物質以外) に関するヒストグラム

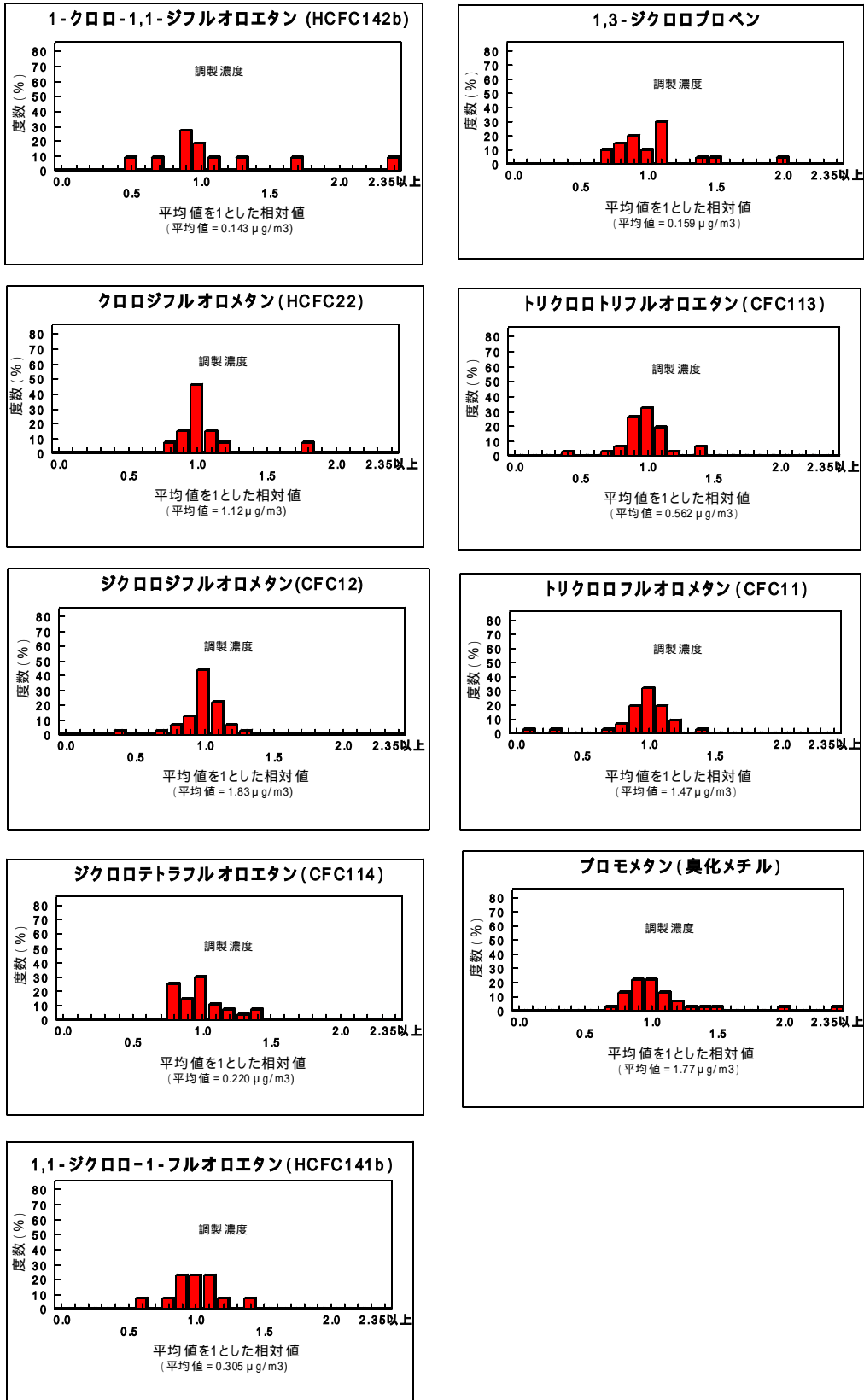


図 2 - 1 - 3 ( 4 ) 模擬大気試料 ( 揮発性有機化合物 )  
参照項目 ( 有害大気汚染物質以外 ) に関するヒストグラム

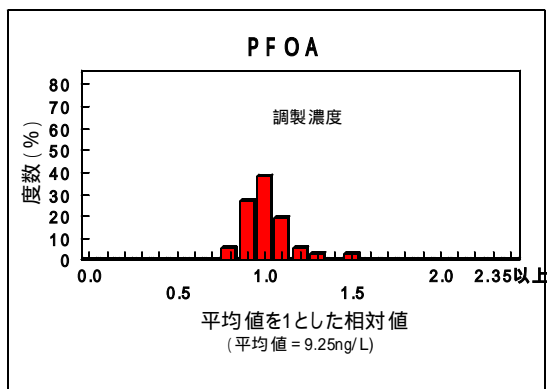
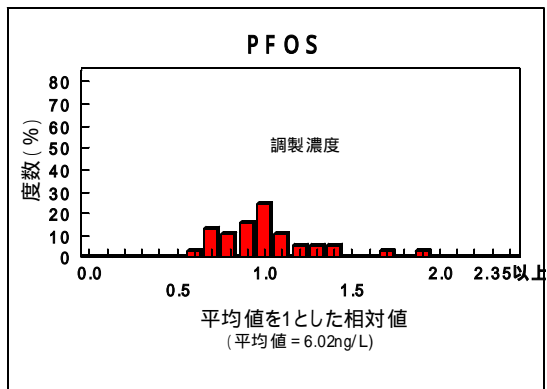
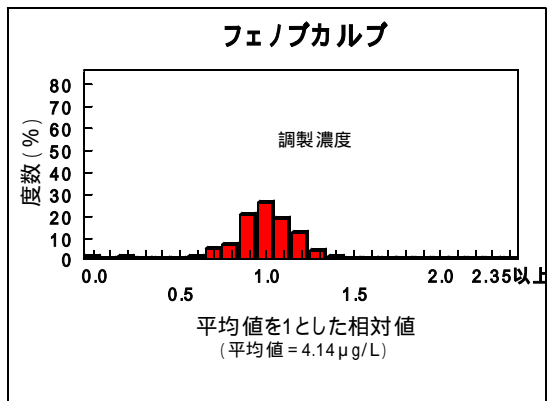
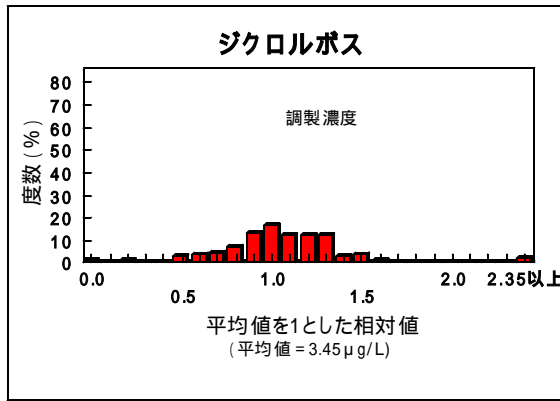
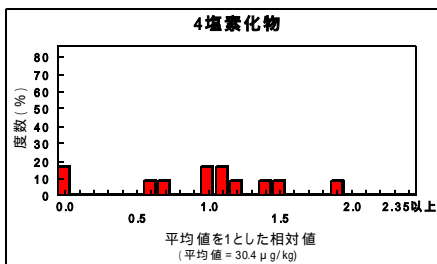
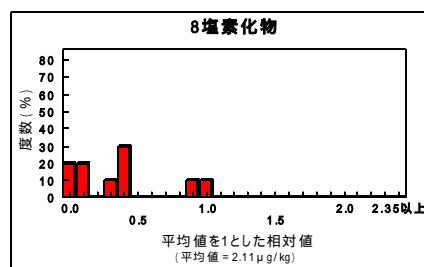
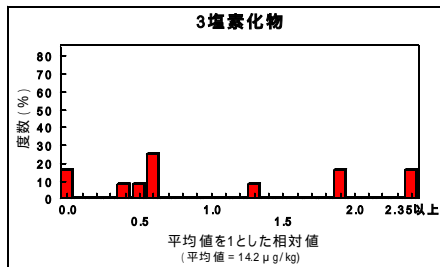
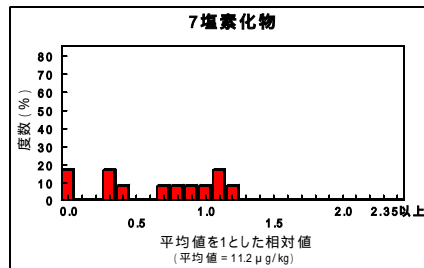
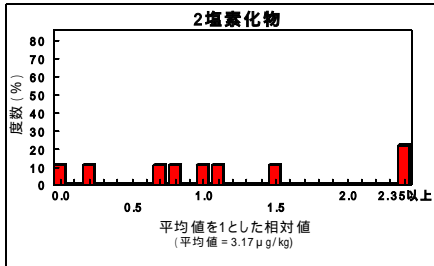
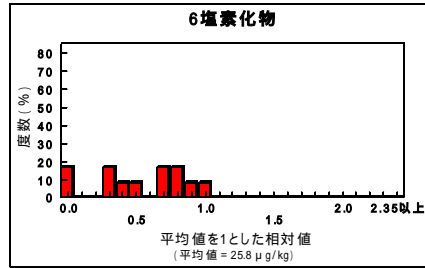
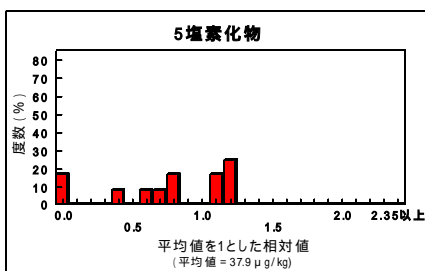


図 2 - 1 - 4 模擬水質試料 (農薬等) に関するヒストグラム

1塩素化物  
回答なし



9塩素化物  
回答なし



10塩素化物  
回答なし

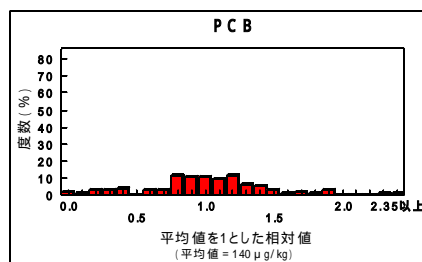
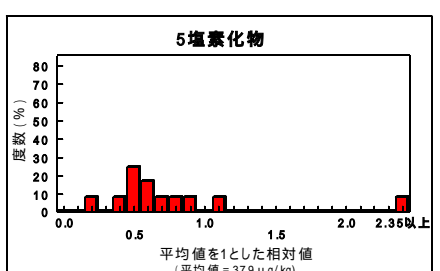
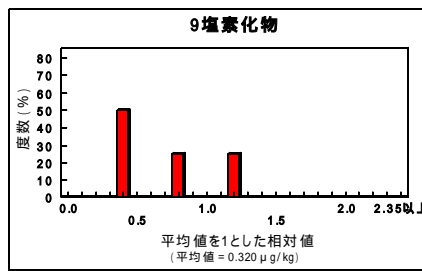
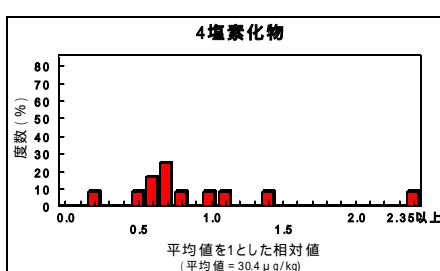
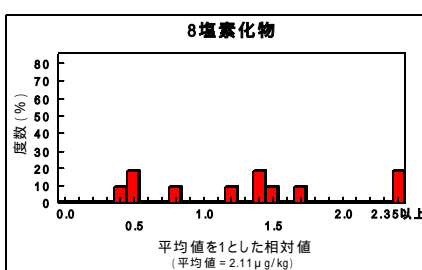
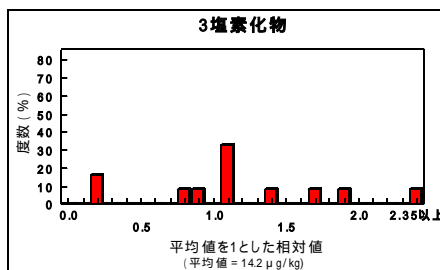
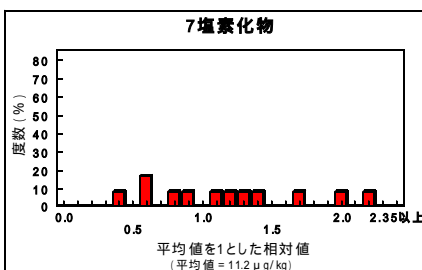
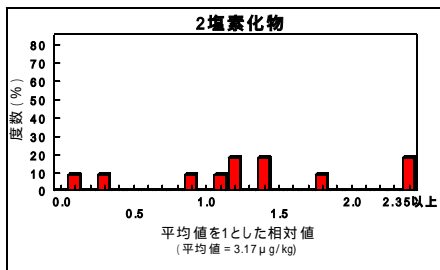
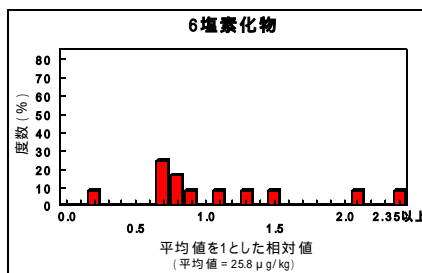


図 2 - 1 - 5 ( 1 ) 底質試料 ( PCB ) に関するヒストグラム  
パッキングカラム - ガスクロマトグラフ法 ( ECD )



1塩素化物  
回答なし



10塩素化物  
回答なし

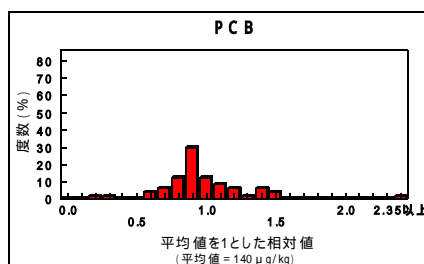


図 2 - 1 - 5 ( 2 ) 底質試料 ( PCB ) に関するヒストグラム  
キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ法 ( ECD )

キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法の回答数0～2はと少ないため、ヒストグラムの作成を省略する。

1塩素化物	回答数1
2塩素化物	1
3塩素化物	2
4塩素化物	2
5塩素化物	2
6塩素化物	2
7塩素化物	2
8塩素化物	2
9塩素化物	0
10塩素化物	0
PCB	2

結果の概要については、表 2 - 1 - 9 ( 3 ) を参照する。

図 2 - 1 - 5 ( 3 ) 底質試料 ( P C B ) に関するヒストグラム  
キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法

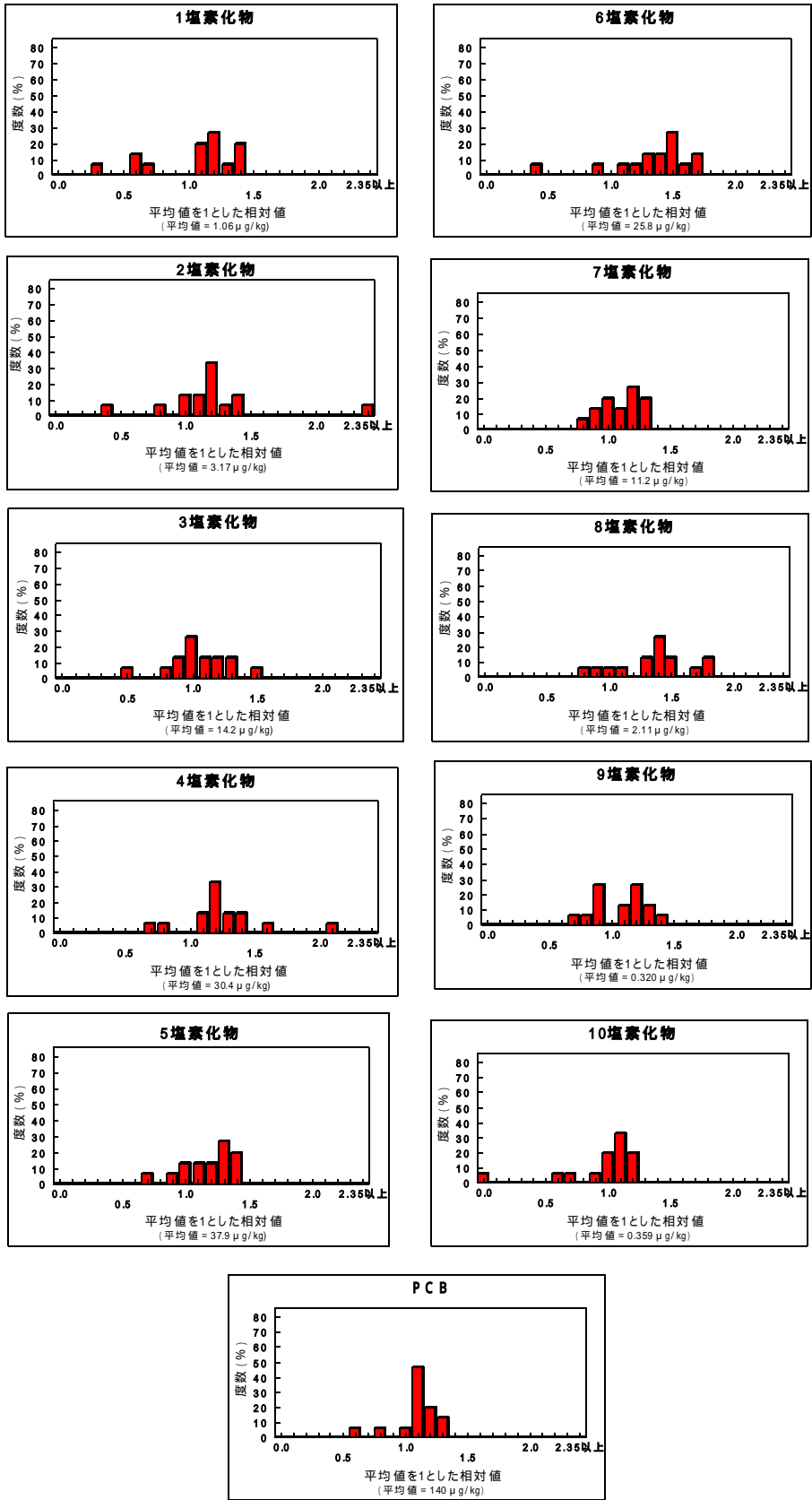


図 2 - 1 - 5 ( 4 ) 底質試料 ( PCB ) に関するヒストグラム  
 キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法

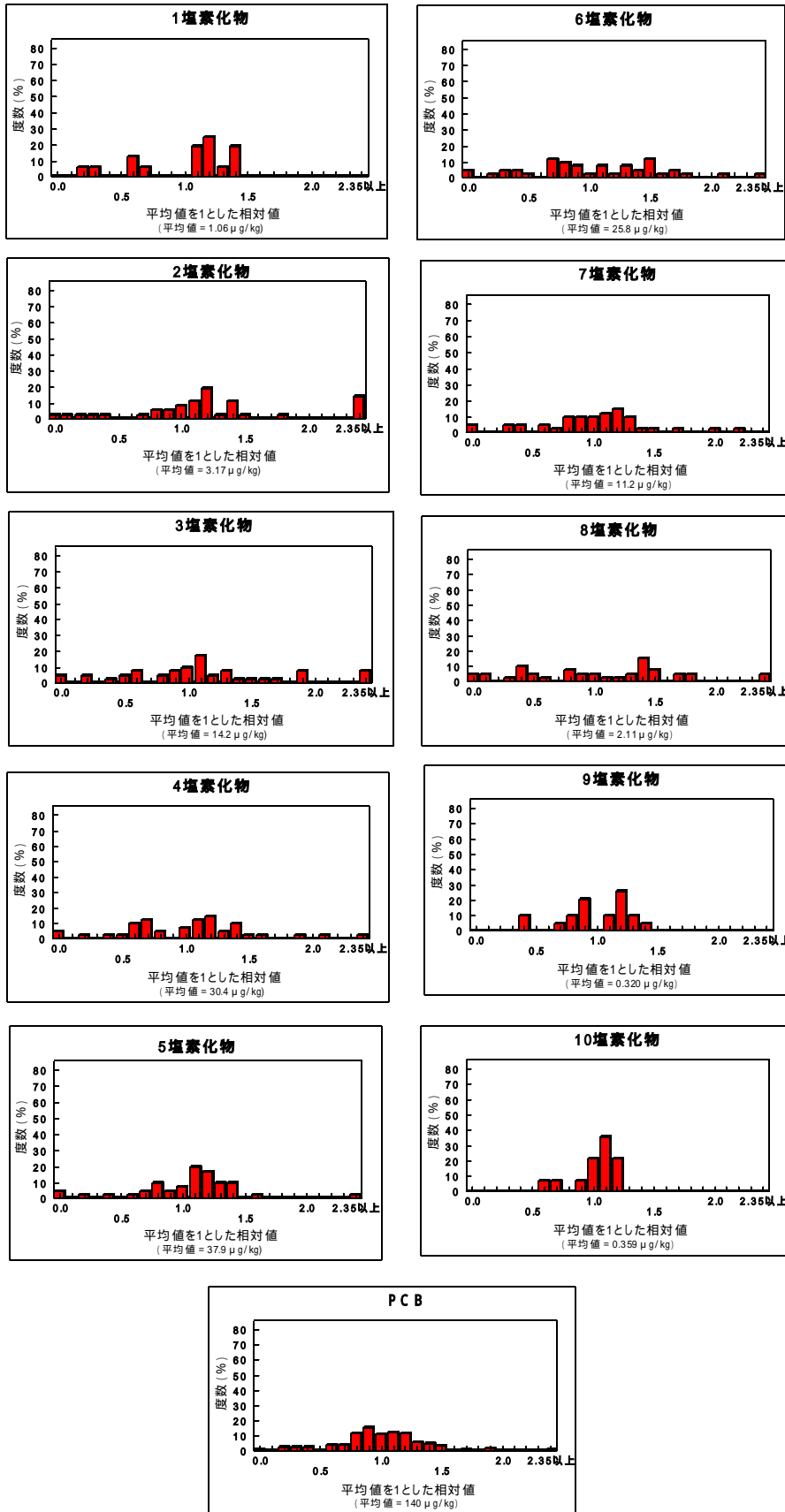


図2 - 1 - 5 ( 5 ) 底質試料 ( PCB ) に関するヒストグラム  
全体 ( 図2 - 1 - 5 ( 1 ) ~ ( 4 ) )

( 5 ) 分析方法別の回答数と解析結果

試料・分析項目ごとに、分析方法別の回答数及び分析方法に関する解析結果を示す。試料別に ( a ) ~ ( d ) に分け、( a ) 土壌試料 ( 重金属類 ) は表 2 - 1 - 1 0 ~ 表 2 - 1 - 1 3、( b ) 模擬大気試料 ( 揮発性有機化合物 ) は表 2 - 1 - 1 4 ~ 表 2 - 1 - 1 7、( c ) 模擬水質試料 ( 農薬等 ) は表 2 - 1 - 1 8 ~ 表 2 - 1 - 2 1、( d ) 底質試料 ( PCB ) は表 2 - 1 - 2 2 に示す。

分析方法別の回答数については、全体の回答数及び棄却された回答数を示す。

分析方法に関する解析結果については、外れ値等を棄却後の分析結果を対象とし、回答数、平均値及び室間精度を示す。また、JIS Z 8402 ( ISO 5725 ) に準じて、分析方法間の偏り ( 平均値の差の検定 ) 及び精度の違いの検定を両側危険率 5 % で行い、解析結果の表下に検定の結果を ( 注 ) として示している。

( a ) 土壌試料

表 2 - 1 - 1 0 ( 1 ) 分析方法別回答数 ( 土壌試料 : 鉛 )

分析方法	回答数	棄却された回答数					計	
		n	3	N D 等	Grubbs			室内精度 大きな値
					小さな値	大きな値		
1. フルム原子吸光法	144	0	0	0	3	1	0	4
2. 電気加熱原子吸光法	14	0	0	0	2	0	0	2
3. ICP 発光分光分析法	192	0	0	0	5	0	4	9
4. ICP 質量分析法	59	0	0	0	0	0	2	2
5. その他	0	-	-	-	-	-	-	-
合計	409	0	0	0	10	1	6	17

表 2 - 1 - 1 0 ( 2 ) 分析方法に関する解析 ( 土壌試料 : 鉛 )

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ( mg/kg )	室間精度	
			S. D. ( mg/kg )	CV %
1. フルム原子吸光法	140	232	15.3	6.6
2. 電気加熱原子吸光法	12	222	25.2	11.4
3. ICP 発光分光分析法	183	220	16.6	7.6
4. ICP 質量分析法	57	231	9.18	4.0
5. その他	0	-	-	-

注) 偏り ( 平均値の差 ) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる ( 両側危険率 5 % )。

平均値 : 1 と 2、1 と 3、2 と 4、3 と 4

精度 : 1 と 2、1 と 4、2 と 3、2 と 4、3 と 4

表 2 - 1 - 1 1 ( 1 ) 分析方法別回答数 ( 土壌試料 : 銅 )

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n 3	N D 等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. フルム原子吸光法	141	0	0	5	0	0	5
2. 電気加熱原子吸光法	7	0	0	0	0	0	0
3. ICP発光分光分析法	202	0	0	3	2	3	8
4. ICP質量分析法	49	0	0	0	0	1	1
5. シェルビナー法 酸吸光光度法	0	-	-	-	-	-	-
6. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	399	0	0	8	2	4	14

表 2 - 1 - 1 1 ( 2 ) 分析方法に関する解析 ( 土壌試料 : 銅 )

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. フルム原子吸光法	136	110	8.66	7.9
2. 電気加熱原子吸光法	7	101	11.9	11.8
3. ICP発光分光分析法	194	109	8.46	7.8
4. ICP質量分析法	48	106	10.0	9.4
5. シェルビナー法 酸吸光光度法	0	-	-	-
6. その他	0	-	-	-

注) 精度の違いは認められないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(両側危険率5%)。

平均値: 1と2、1と4、2と3

表 2 - 1 - 1 2 ( 1 ) 分析方法別回答数 ( 土壌試料 : ふっ素 )

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n 3	N D 等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. シアン-アザリン 錯体吸光光度法	234	0	8	0	2	2	12
2. イオンマトグラフ法	17	0	5	0	1	0	6
3. その他 オートアナライザー及びCFC法	21	0	0	0	0	0	0
4. イオン電極法	3	0	0	0	0	0	0
5. アルファ吸光光度計	2	0	0	0	0	0	0
合計	277	0	13	0	3	2	18

注) 「オートアナライザー及びCFC法」とわかるものを「3」に分類しているが、「1」にもオートアナライザー及びCFC法を含む可能性がある。

表2 - 1 - 12 (2) 分析方法に関する解析 (土壌試料: ぶん素)  
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. ヲタン-アリザ <sup>®</sup> リンコフ <sup>®</sup> レキソ <sup>®</sup> 吸光光度法	222	43.3	8.19	18.9
2. イソマトク <sup>®</sup> ヲ法	11	37.8	10.0	26.5
3. その他 オトアライザ <sup>®</sup> -及びCFC法	21	48.2	6.15	12.8
4. イソ電極法	3	25.5	17.6	68.8
5. アルソソ <sup>®</sup> 吸光光度計	2	49.3	-	-

注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる  
(両側危険率5%)。

平均値: 1と2、1と3、1と4、2と3、3と4

精度: 1と4、3と4

表2 - 1 - 13 (1) 分析方法別回答数 (土壌試料: カルシウム)

分析方法	回答数	棄却された回答数				室内精度 大きな値	計
		n	3	ND等	Grubbs		
					小さな値	大きな値	
1. トレト <sup>®</sup> 滴定法	6	0	0	0	0	0	0
2. フルム <sup>®</sup> 原子吸光法	128	0	0	10	1	2	13
3. ICP発光分光分析法	177	0	0	5	4	2	11
4. イソマトク <sup>®</sup> ヲ法	24	0	0	0	0	1	1
5. その他 ICP質量分析法	3	0	0	0	0	0	0
6. しゅう酸アソモニウ <sup>®</sup> ヲ法 (滴定法)	1	0	0	0	0	0	0
合計	339	0	0	15	5	5	25

表2 - 1 - 13 (2) 分析方法に関する解析 (土壌試料: カルシウム)  
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. トレト <sup>®</sup> 滴定法	6	23800	2230	9.3
2. フルム <sup>®</sup> 原子吸光法	115	24400	1540	6.3
3. ICP発光分光分析法	166	24400	1000	4.1
4. イソマトク <sup>®</sup> ヲ法	23	24600	927	3.8
5. その他 ICP質量分析法	3	24300	624	2.6
6. しゅう酸アソモニウ <sup>®</sup> ヲ法	1	23200	-	-

注) 偏り (平均値の差) は水準間にみられないが、精度の違い  
は以下の水準間に認められる (両側危険率5%)。

精度: 1と3、1と4、2と3、2と4

## (b) 大気試料

表 2 - 1 - 1 4 ( 1 ) 分析方法別回答数 ( 模擬大気試料 : ベンゼン )

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. G C / M S	74	1	0	0	1
2. その他	0	-	-	-	0
合計	74	1	0	0	1

表 2 - 1 - 1 4 ( 2 ) 分析方法に関する解析 ( 模擬大気試料 : ベンゼン )

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度	
			S.D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %
1. G C / M S	73	1.12	0.154	13.8
2. その他	0	-	-	-

表 2 - 1 - 1 5 ( 1 ) 分析方法別回答数 ( 模擬大気試料 : 1,2-ジクロロエタン )

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. G C / M S	76	1	0	1	2
2. その他	0	-	-	-	0
合計	76	1	0	1	2

表 2 - 1 - 1 5 ( 2 ) 分析方法に関する解析 ( 模擬大気試料 : 1,2-ジクロロエタン )

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度	
			S.D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %
1. G C / M S	74	0.242	0.0460	19.0
2. その他	0	-	-	-

表 2 - 1 - 1 6 ( 1 ) 分析方法別回答数 ( 模擬大気試料 : トリメチルベンゼン類 )

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. G C / M S	44	1	0	0	1
2. その他	0	-	-	-	0
合計	44	1	0	0	1



表 2 - 1 - 1 6 ( 2 ) 分析方法に関する解析 ( 模擬大気試料 : トリメチルベンゼン類 )  
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度	
			S.D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %
1. GC / MS	43	1.50	0.437	29.1
2. その他	0	-	-	-

表 2 - 1 - 1 7 ( 1 ) 分析方法別回答数 ( 模擬大気試料 : 四塩化炭素 )

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. GC / MS	51	1	0	1	2
2. その他	0	-	-	-	0
合計	51	1	0	1	2

表 2 - 1 - 1 7 ( 2 ) 分析方法に関する解析 ( 模擬大気試料 : 四塩化炭素 )  
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度	
			S.D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %
1. GC / MS	49	0.321	0.0800	25.0
2. その他	0	-	-	-

( c ) 水質試料

表 2 - 1 - 1 8 ( 1 ) 抽出方法別、分析方法別回答数 ( 模擬水質試料 : ジクロロボス )

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. 溶媒抽出-GC/MS	23	0	0	1	1
2. GC/FTD	0	-	-	-	-
3. GC/FPD	0	-	-	-	-
4. GC/ECD	0	-	-	-	-
5. 固相抽出-GC/MS	156	0	0	3	3
6. GC/FTD	0	-	-	-	-
7. GC/FPD	0	-	-	-	-
8. GC/ECD	0	-	-	-	-
9. その他 固相抽出-GC/MS/MS	3	0	0	0	0
合計	182	0	0	4	4

表 2 - 1 - 1 8 ( 2 ) 分析方法に関する解析 ( 模擬水質試料 : ジクロロボス )  
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ( μ g/L )	室間精度	
			S.D. ( μ g/L )	CV %
1. 溶媒抽出 -GC/MS	22	3.38	1.17	34.5
2. GC/FTD	0	-	-	-
3. GC/FPD	0	-	-	-
4. GC/ECD	0	-	-	-
5. 固相抽出 -GC/MS	153	3.46	0.998	28.8
6. GC/FTD	0	-	-	-
7. GC/FPD	0	-	-	-
8. GC/ECD	0	-	-	-
9. その他 固相抽出 -GC/MS/MS	3	3.15	1.06	33.6

注) 偏り ( 平均値の差 ) 及び精度の違いは水準間にみられない  
( 両側危険率 5 % ) 。

表 2 - 1 - 1 9 ( 1 ) 抽出方法別、分析方法別回答数  
( 模擬水質試料 : フェノカルブ )

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. 溶媒抽出 -GC/MS	21	0	1	2	3
2. GC/FTD	1	0	0	0	0
3. 固相抽出 -GC/MS	159	0	4	0	4
4. GC/FTD	0	-	-	-	-
5. その他 固相抽出 -GC/MS/MS	3	0	0	0	0
合計	184	0	5	2	7

表 2 - 1 - 1 9 ( 2 ) 分析方法に関する解析 ( 模擬水質試料 : フェノカルブ )  
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ( μ g/L )	室間精度	
			S.D. ( μ g/L )	CV %
1. 溶媒抽出 -GC/MS	18	4.18	0.722	17.3
2. GC/FTD	1	4.84	-	-
3. 固相抽出 -GC/MS	155	4.13	0.650	15.7
4. GC/FTD	0	-	-	-
5. その他 固相抽出 -GC/MS/MS	3	4.00	1.03	25.7

注) 偏り ( 平均値の差 ) 及び精度の違いは水準間にみられない  
( 両側危険率 5 % ) 。

表 2 - 1 - 2 0 ( 1 ) 分析方法別回答数 ( 模擬水質試料 : PFOS )

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		N D 等	Grubbs		
			小さい値	大きな値	
1. LC/MS	7	0	0	1	1
2. LC/MS/MS	29	0	0	0	0
3. その他 LC/TOFMS	1	0	0	0	0
合計	37	0	0	1	1

注) すべての回答とも、固相抽出法である。

表 2 - 1 - 2 0 ( 2 ) 分析方法に関する解析 ( 模擬水質試料 : PFOS )

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			S.D. (ng/L)	CV %
1. LC/MS	6	6.25	0.702	11.2
2. LC/MS/MS	29	5.91	1.53	25.9
3. その他 LC/TOFMS	1	7.90	-	-

注) 偏り ( 平均値の差 ) 及び精度の違いは水準間にみられない  
( 両側危険率 5 % )。

表 2 - 1 - 2 1 ( 1 ) 分析方法別回答数 ( 模擬水質試料 : PFOA )

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		N D 等	Grubbs		
			小さい値	大きな値	
1. LC/MS	6	0	0	1	1
2. LC/MS/MS	30	0	0	0	0
3. その他 LC/TOFMS	1	0	0	0	0
合計	37	0	0	1	1

注) すべて回答とも、固相抽出法である。

表 2 - 1 - 2 1 ( 2 ) 分析方法に関する解析 ( 模擬水質試料 : PFOA )

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			S.D. (ng/L)	CV %
1. LC/MS	5	9.58	1.04	10.9
2. LC/MS/MS	30	9.20	1.06	11.5
3. その他 LC/TOFMS	1	9.15	-	-

注) 偏り ( 平均値の差 ) 及び精度の違いは水準間にみられない  
( 両側危険率 5 % )。

( d ) 底質試料

表 2 - 1 - 2 2 ( 1 ) 分析方法 ( 測定操作 ) 別回答数 ( 底質試料 : P C B )

分析方法 ( 測定操作 )	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1.ハットカラム-GC/ECD	93	0	0	1	1
2.キャピラリーカラム-GC/ECD	48	1	0-	1	2
3.キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)	2	0	0	0	0
4.キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)	15	0	0	0	0
5.その他	0	-	-	-	-
合計	158	1	0	2	3

表 2 - 1 - 2 2 ( 2 ) 分析方法 ( 測定操作 ) に関する解析 ( 底質試料 : P C B )  
外れ値棄却後の解析

分析方法 ( 測定操作 )	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	室間精度	
			S.D. ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	CV %
1.ハットカラム-GC/ECD	92	140	61.2	43.7
2.キャピラリーカラム-GC/ECD	46	134	37.8	28.3
3.キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)	2	136	-	-
4.キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)	15	154	26.6	17.3
5,その他	0	-	-	-
全体	155	140	52.4	37.5

注) 偏り ( 平均値の差 ) はみられないが、精度の違いは下記の水準間に認められる

( 両側危険率 5 % )。

精度 : 1と2、1と4

## 2. 分析項目毎の結果

### 2.1 土壌試料

#### (1) 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409機関で、最も多くの機関から回答が寄せられた。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10機関、大きな値として棄却されたのが1機関）で、検出限界以下との報告はなかった（棄却率は2.7%）。また、今回は、併行して行った3回の測定の室内変動（変動係数）が、Grubbsの方法による外れ値を棄却した後の全体の室内変動（7.4%）を超える場合も棄却対象としており、それによる棄却が6機関（棄却率は1.5%）あったが、室内変動は最大でも8.7%と、全体的には良好な結果であった。棄却数の合計は17機関（棄却率4.2%）で、棄却後の平均値は226mg/kg、室内精度は7.4%で、Grubbs検定の下限值は162mg/kg、上限値は289mg/kgであった。

溶出液の作成は、ほぼ推奨方法どおり行われており、振とう方法等による差はみられなかった。ろ過もほぼ指定どおりの孔径0.45 μmのメンブランフィルターで行われており、一部その他のろ紙も使われていたが、外れ値になるような明確な差はなかった。

分析方法別では、フレーム原子吸光法を用いたのが144機関で、棄却されたのは4機関（小さな値3機関、大きな値1機関）、電気加熱原子吸光法は14機関で棄却されたのが2機関（いずれも小さな値）。ICP発光分光分析法は192機関と最も多く使用され、棄却されたのも9機関（小さな値5機関、大きな室内精度4機関）と最も多く、ICP質量分析法は59機関で棄却されたのが2機関（いずれも大きな室内精度）であった。ただし、小さな値として棄却された10機関中9機関は計算違いが原因であり、Grubbsの方法により棄却されたものでは、分析方法そのものが原因と思われるものはなかった。大きな室内精度で棄却されたのはいずれも2つのICP法で、2つの原子吸光法では棄却されなかった。棄却後の平均値はフレーム原子吸光法及びICP質量分析法に比べ、電気加熱原子吸光法及びICP発光分光分析法がやや小さい値になったが、ICP発光分光分析法で溶媒抽出を行った場合は、フレーム原子吸光法等と同じ値になった。室内精度は、電気加熱原子吸光法だけが10%を超え、他の方法に比べて大きかった。

###### 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、計算違い（9機関、いずれも小さな値）で、測定・検量線作成時の希釈倍率の間違いや、溶出液の濃度をそのまま報告した例があり、鉛と銅、両方とも小さな値になった場合（5機関）はすべて計算違いであった。その他、Grubbs検定で棄却された原因は不明だが（小さな値、大きな値、各1機関）、小さな値では、溶出液の作成ミスが疑われた。大きな室内精度で棄却された6機関では、前処理（硫酸の使用）が疑われる1機関を除き原因不明であったが、4機関は銅も同様に大きな室内精度として棄却されており、この場合、3個の結果のうち1個が他2個と大きく異なる例が多かった。

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 (大きい 値)	ル-μ原子 吸光法	<p>一連の操作上において不適当な扱いはなく、汚染の可能性も低いと判断され、+の外れ値となった要因は発見できず、少なくとも受領した試料中の鉛濃度は、報告した結果を不適切とする妥当な要因はないと考える(詳細は下記のとおり)。</p> <p>溶出操作について、溶出液の調製方法は公定法とおり実施しており、試料の採取量、酸濃度、使用したフィルターの種類なども報告書に記載したとおりであり、溶出操作について、操作の間違いはなかった。報告した3データは比較的に一致していたことを考えると、分取時の混合不足はなかった。外れ値の要因としては、溶出の容器の汚染について操作前に一昼夜1M硝酸溶液中に浸漬したこと、保存中の汚染についてはビニール袋に密封の上クリーンベンチ内で保管していたため、要因としては考えられない。また、報告値は比較的に一致していたことを考え、酸抽出～保管中の汚染の可能性は低いと判断される。</p> <p>測定操作については、得られた抽出液について方法を変え、3回実施している。まず酸抽出液について未処理のままフレームAAS法にて味見分析を実施している(263、266、259mg/kg)。次にICP-AESにて測定を行った結果としては本調査の平均値よりやや低い程度の結果となり、発光スペクトルの観測結果より他の元素の発光輝線の影響が除去できないと判断し、不採用とした(196、201、203mg/kg)。抽出液には多くの妨害物質が共存すると判断し、溶媒抽出操作を行うフレームAASとした。その結果、直接噴霧AAS法よりもやや高い結果が得られ、妨害物質の影響を除去したと判断された本結果を報告した(308、295、290mg/kg)。なお、AAS法については検量線の傾きが弊社の定める規定値の範囲内であること、2回の操作とも、標準系列は100mg/Lの標準液(JCSS認証済)より作成していることから考えても、測定操作上のミスは考えにくくと判断される。</p>	<p>アンケートの結果もよく検証されており、報告されたデータ類をみても操作は適切に行われており、原因は不明。ただ、いかに適切に保管されていたとはいえ、溶出液の作成後、鉛の定量まで20日間かかっているのは好ましくないので注意してほしい。また、試料に余裕があれば、同じ容器等を用いて再分析を試みられるのも良いと思う。</p>
B	Grubbs (小さい 値)	ル-μ原子 吸光法	<p>検量線のX軸(標準液濃度)設定の間違い。</p>	<p>チャート類からは明確にはなかったが、同時に行った銅でも同様の結果であり、アンケートのとおりと思われる。</p>
C	Grubbs (小さい 値)	ル-μ原子 吸光法	<p>(回答なし)</p>	<p>報告されたチャート類をみると、溶出液の濃度がそのまま報告されており、土壌試料中の濃度への換算がされていないためと思われる。</p>

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
D	Grubbs (小さい 値)	ル-ム原子 吸光法	計算結果の桁数の間違い。1000倍す るのを忘れていた。	報告されたチャート類をみて も、アンケートのとおり、試料 1gあたりの含有量が報告されて いたためと思われる。
E	Grubbs (小さい 値)	電気加熱 原子吸光 法	通常は一般廃棄物の溶出試験しか実 施してなく、同様の操作と勘違いし た事の換算忘れのミス。	アンケートのとおり、溶出液の 濃度がそのまま報告されてお り、土壌試料中の濃度への換算 がされていないためと思われ る。また、ろ過も廃棄物で用い られるGFPで行われており、土 壌では推奨方法とおりのメンブ ランフィルターを用いてほし い。
F	Grubbs (小さい 値)	電気加熱 原子吸光 法	今回、前処理を行った者と測定を行 った者が異なり、SOPの前処理時の 希釈率を測定者が考慮せずに結果を 出した。	他の成分は良い結果が得られて おり、アンケートのとおり計算 ミスと思われる
G	Grubbs (小さい 値)	ICP発光 分光分析 法	溶媒抽出に用いた前処理溶液の分取 量と最終定容量の値を逆にして計算 してした(250分の1の値を報告して しまった)。	同時に行われた銅の結果も同様 であることから、アンケートの とおりと思われる。
H	Grubbs (小さい 値)	ICP発光 分光分析 法	保存していた残りサンプルで再分析 を行った結果、同様の測定方法でPb 240mg/kgを得た。ICP測定の結果、 前回測定値と今回の10倍希釈測定値 が同様であったため、測定者の希釈 操作計算抜けがわかった。	他の成分は良い結果が得られて おり、アンケートのとおり計算 ミスと思われる
I	Grubbs (小さい 値)	ICP発光 分光分析 法	検量線より測定値が大きく外れてい た。	アンケートの結果も原因かもし れないが、チャート類が確認で きず原因は不明。溶媒・ろ紙の 種類が不明であり、銅の値も下 限值に近いことから、溶出・ろ 過操作が上手く行われていない ことも考えられる。
J	Grubbs (小さい 値)	ICP発光 分光分析 法	検量線作成時に20倍希釈すべき作業 が抜けており、それに気付かず測定 を行ったため、本来より1/20の測定 結果となった。	アンケートのとおりと思われ 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
K	Grubbs (小さい値)	ICP発光 分光分析法	希釈倍率を誤記載した(1倍でなく、正しくは10倍)。	報告されたチャート類をみると、適切に測定されており、アンケートのとおりと思われる。
L	室内変動(大きい値)	ICP発光 分光分析法	計算分析方法において問題はみられなかった。CV%は10%以内であり、ICP繰り返し試験結果からみても、通常の分析で起こりうる変動の範囲内と考えられる。	測定操作は適切に行われており、原因は不明だが、試料ごとに同時に測定された鉛/銅の比がほぼ同じであることから、溶出操作や標準添加による定量時の影響の可能性がある。また、検液の作成後、検定までの時間が10日以上かかっているのは好ましくないとと思われる
M	室内変動(大きい値)	ICP発光 分光分析法	(回答なし)	硫酸を用いた前処理を行っており(今回、硫酸を用いたのはこの機関のみ)、生じた沈殿物への吸着損失等の可能性がある。
N	室内変動(大きい値)	ICP発光 分光分析法	原因不明	原因は不明だが、3回目の測定値が前2回と大きく異なっており、この回のみ標準添加による検量線の傾きが前2回と大きく異なっていたため、測定時の変動の影響も考えられる。
O	室内変動(大きい値)	ICP発光 分光分析法	(回答なし)	マルチタイプの装置を用いており、銅も同時に測定されていると思うが、結果に相関がなく、原因は不明。
P	室内変動(大きい値)	ICP質量 分析法	原因不明	測定操作は適切に行われており、原因は不明だが、試料ごとに同時に測定された鉛/銅の比がほぼ同じであることから、溶出操作や内標準の変動による影響の可能性がある。
Q	室内変動(大きい値)	ICP質量 分析法	装置の立ち上げ後、すぐに測定したため、真空度(ICP-MS)が十分でなくPbの感度が低いものとなった。	アンケートのとおりとも思われるが、同時に測定された銅は比較的精度よく行われており、原因は不明。



## (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、室間精度がよくなる(小さくなる)ことが期待され、各資格が有の場合、室間精度がやや小さくなく傾向はあるものの、明確な違いはみられなかった。

### 2) 室内測定精度

室内測定精度は約8割が2%未満で、5%以上は、大きな室間精度として棄却された6機関を含めても9機関と全体の2%程度であり、室内精度5%未満と以上間で、平均値及び室間精度に違いがみられた(室内精度7.4%以上が棄却され、5%以上の数が少なくなるため、棄却された6機関も含めても、同様の結果であった)。重金属類の測定では、他の成分も含めて、例年5%が何らかの境界になる傾向があり、併行測定の室内精度5%が精度管理の一つの目安になると思われる。

### 3) 担当者の経験度

溶出、分析とも経験年数は2年以上5年未満が最も多く、10年以上が最も少なかったが、差はみられなかった。昨年度の分析試料数では、溶出では50未満、分析では100以上500未満が最も多かったが、こちらも差はなかった。一般に経験年数が長く、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、経験による差はみられなかった。

### 4) 溶出操作

溶出に用いた容器は、ポリエチレン製が3/4でポリプロピレンを合わせ、約8割がプラスチック製であった。ガラス製も2割使われており、プラスチック製に比べやや平均値が小さく、室間精度が大きくなったが、明確な差はみられなかった。試料量は6~9g程度が半数以上で、9割以上が18g以下であったが、試料量による差はみられなかった。推奨方法の容器と溶媒の比1.5倍以上、試料と溶媒の重量体積比3%は、ほとんどの機関で守られておりこれらによる違いはみられなかった。

溶出時の容器の置き方及び振とう方法については、昨年度行ったばいじん試料では、pH 6程度に調整した純水で行ったこともあり、縦置き/縦振りの場合に、平均値が他の組み合わせより明らかに大きくなるということがみられたが、今回は1mol/Lの塩酸での溶出であったためか、置き方及び振とう方法による違いはみられなかった。

### 5) ろ過

推奨方法では、溶出液は孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過することになっており、7割は同じメーカーの同じ型式のろ紙が用いられていたが、一部、GFPやセルロース等、指定されたものと異なるろ紙が使われた例があった。例が極めて少ないため、違いは明らかにならず、直接外れ値の原因になるようなことはなかったが、こうした基本的なことは守るよう心がけてほしい。ろ過の方法は、大部分が吸引ろ過で、一部加圧ろ過であったが、差はみられず、遠心分離は約4割がろ過と併用していたが、ろ過のみの場合と比べ違いはなかった。振とう後、ろ過開始までの放置時間は、ほとんどが1時間未満であった(推奨方法は10~30分)。例が少ないためはっきりしたことはいえないが、1時間以上放置した場合、

1時間未満の場合に比べ、平均値がやや大きくなっていく傾向もみられるため、注意が必要である。

#### 6)分析に要した日数

溶出液の作成後、分析に要した日数は、1日及び2～5日が多く、これらの間では違いがみられなかったが、6日以上の場合、5日以下に比べ、明確ではないものの、平均値が若干大きくなるような傾向もみられる。今回は1mol/L塩酸での溶出であるため、長期に保管した場合、微粒子の溶解や容器からの汚染といったことも考えられるので、いたずらに時間をかけることなく、できるだけ速やかに処理することが良いと思われる。

#### 7)分析方法

用いられた分析方法（棄却前）は、フレイム原子吸光法144機関（35%）、電気加熱原子吸光法14機関（3%）、ICP発光分光分析法192機関（47%）、ICP質量分析法59機関（14%）で、各分析方法の比率は昨年度のばいじん試料の場合と大きくは変わっていない。棄却率は電気加熱原子吸光法が約14%と最も高く、棄却数はICP発光分光分析法が9機関と多かったものの、Grubbs検定により小さな値として棄却されたのは1機関を除き計算違いであり、分析方法に起因すると特定されたものはなかった。大きな室内精度で棄却されたのは2つのICP法のみで、前述した一つの目安である、室内精度5%を基準にしても、それを超えたのは電気加熱原子吸光法1機関、ICP発光分光分析法5機関、ICP質量分析法3機関と、やはりICP法が大部分であり、測定方法や定量方法の違いによる原因があるかもしれない。

棄却後の平均値はフレイム原子吸光法（232mg/kg）及びICP質量分析法（231mg/kg）が、電気加熱原子吸光法（222mg/kg）及びICP発光分光分析法（220mg/kg）と比べ大きい値になり、室間精度は電気加熱原子吸光法が11.4%と最も大きく、ICP質量分析法は4.0%と最も小さかった。昨年度及び20年度のばいじん試料では、電気加熱原子吸光法は他の方法より大きな値になる傾向があったが、今回は比較的小さな値になっている。回答数が少ないので明確ではないが、電気加熱原子吸光法では、絶対検量線法に比べ標準添加法の値が大きくなる傾向があり、例年、標準添加法を用いた機関が一定数あったが、今回は絶対検量線法（9機関）の1/3（3機関）と少なかったことも原因と思われる。ICP発光分光分析法は溶媒抽出の有無で結果が異なり、溶媒抽出有の場合230mg/kgで、抽出無の場合（218mg/kg）より大きな値になり、フレイム原子吸光法等の結果とほぼ同じになった。ICP質量分析法の室間精度は、分析に係わる操作が、ほぼ溶媒抽出無の内標準法で一致していることも要因と思われる。

#### 8)溶出液の前処理・分離操作

分析前の試料の前処理では硝酸酸性で煮沸が91機関、硝酸による分解が98機関と多く用いられ、溶出に塩酸を用いていることもあり、前処理なしも115機関と多かったが、他の方法も含め、違いはみられなかった。

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57機関、除鉄操作が1機関で、分離操作を行わなかったのが334機関であった。溶媒抽出を行った場合、行わない場合と比べ、平均値はやや大きく、室間精度はやや小さくなり、マトリックスからの分離効果がみられた。分析方法別では、ICP発光分光分析法で、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が、フレ

ーム原子吸光法では室間精度は若干小さくなったものの、平均値は同じで、効果は明らかにならなかった。溶媒は主に酢酸ブチル（46機関）で、他にMIBK（8機関）、DIBK（2機関）、クロロホルム（1機関）が使われていたが、キレートは報告されたものはすべてDDTCであり、溶媒による差は認められなかった。

#### 9) 定量方法

フレイム原子吸光法では標準添加法が5機関で、大部分（134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9機関、標準添加法3機関であった。ICP発光分光分析法では、絶対検量線法86機関、標準添加法16機関、内標準法79機関、ICP質量分析法では、ほとんどが内標準法であった。フレイム原子吸光法では、標準添加法の室間精度が絶対検量線法より大きくなったが、平均値には差がなく、絶対検量線法では、溶媒抽出の有無による差は全くなかった（標準添加法はすべて抽出なし）。電気加熱原子吸光法では、標準添加法の平均値が245mg/kgと絶対検量線法（214mg/kg）より大きくなったが、室間変動では差がなかった。

ICP発光分光分析法では、標準添加法（9機関とも溶媒抽出無し）の平均値が231mg/kg（室間精度4.5%）と絶対検量線法（平均値217mg/kg、室間精度8.4%）及び内標準法（平均値221mg/kg、室間精度6.3%）より明らかに大きく、室間精度も小さかった。溶媒抽出を行った場合、絶対検量線法（11機関、平均値232mg/kg、室間精度4.1%）及び内標準法（8機関、平均値228mg/kg、室間精度3.5%）とも、行わない場合の、絶対検量線法（75機関、平均値215mg/kg、室間精度8.5%）及び内標準法（70機関、平均値220mg/kg、室間精度6.5%）と比べ、平均値は大きく室間精度は小さくなり、溶媒抽出を行わない場合、マトリックスからの影響を受けていることがわかる。内標準物質はイットリウム（53機関、平均値219mg/kg、室間精度6.6%）が最も多く、他にイッテルビウム（12機関、平均値222mg/kg、室間精度6.0%）、インジウム（8機関、平均値230mg/kg、室間精度4.4%）が用いられていたが、インジウムは標準添加法や溶媒抽出を行った場合とほぼ同じだったものの、イットリウムやイッテルビウムは小さい値になった。イットリウムでは溶媒抽出を行った機関が4機関あり、数が少ないため明確ではないかもしれないが、この場合の平均値は233mg/kg（室間精度2.9%）と行わない場合（49機関、平均値218mg/kg、室間精度6.6%）と比べると違いがある。今回参加機関から、イットリウムが試料中にある程度含まれている旨のコメントが報告されており、内標準物質の添加量や用いた波長にもよるかも知れないが、何らかの影響を受けた可能性は考えられる。

ICP質量分析法で用いられた内標準は、タリウムが37機関（平均値231mg/kg、室間精度3.7%）と大部分で、他にはビスマス（7機関、平均値238mg/kg、室間精度2.5%）、インジウム（4機関、平均値227mg/kg、室間精度6.3%）などが使われていた。イットリウムは2機関（いずれも236mg/kg）しか報告がなく、一般にICP質量分析法は感度が高いため、希釈倍率が大きくなることもあり、試料からの影響はわからなかった。

#### 10) バックグラウンド補正

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発光分光分析法でも大部分の機関が、何らかの補正を行っていた。フレイム原子吸光法では補正を行わない場合明らかに大きな値になったが、ICP発光分光分析法では補正の有無による差はみられなかった。大部分の機関で何らかの補正が行われているため、違いがわか

りにくくなっているが、マトリックスの量が少なくても何らかの影響を受ける可能性は常にあるため、日常的にバックグラウンド補正を考慮することを心がけてほしい。電気加熱原子吸光法では、数が少ないため明確ではないものの、ゼーマン補正が重水素補正よりやや大きな値になっているが、これは標準添加法の大きな値の影響が大きく、絶対検量線法のみでは差はなかった。

(c) 過去の結果との比較

鉛を対象とした調査は、平成14年度土壌（底質調査方法）、平成15年度土壌（土壌汚染対策法）、平成16年度廃棄物（底質調査方法）、平成17年度模擬水質、平成20年度ばいじん溶出液、平成21年度ばいじん（溶出試験）があり、今回と同様の調査は平成15年度に高等精度管理調査として行われている。平成15年度調査と比較すると、室間精度が15年度は17.1%だったものが、今回は7.4%と半分以下になっており、Grubbs検定での棄却率も15年度の4.3%から2.7%と小さくなった。今回の含有量が平均226mg/kgで15年度の28.8mg/kgより一桁多く、どの分析方法でも特別な操作無しに一定レベルの分析ができたことも大きいと思うが、全体的に精度が向上していると思われる。分析方法は、含有量が多くなったこともあると思うが、電気加熱原子吸光法が14%から3%へと大きく減少し、フレーム原子吸光法も2割減、その分ICP発光分光分析法が増え、ICP質量分析法も微増であった。昨年度及び20年度のばいじん試料と比べると、溶出試験から行った昨年度（室間精度14.3%）より室間精度は半減しており、溶出液試料を配布して行った20年度（室間精度10.0%）と比べても精度が良くなっている。昨年度はpH6程度に調整した純水を用いたのに対し、今回は1mol/L塩酸溶出だったこと及び、マトリックス濃度がばいじんの場合に比べかなり低いということはあるが、溶出操作及び分析ともばらつきが少なく、精度よく行われたと思う。また、昨年度は溶出操作によるばらつきが大きく、マトリックス濃度が高いにもかかわらず、溶媒抽出によりマトリックスから分離する効果ははっきりとはしなかったが、今回は溶出操作によるばらつきが少なく、20年度調査と同様に溶媒抽出による効果が認められた。

表2-2-1-1-2 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（鉛）

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考 (濃度の単位、方法)
				S.D.	CV %	
14年度	土壌	405	116	16.6	14.4	mg/kg、底質調査方法
15年度	土壌	396	28.8	4.94	17.1	mg/kg、土壌汚染対策法
16年度	廃棄物 (焼却残渣)	429	164	32.6	19.9	mg/kg、底質調査方法
17年度	模擬水質	395	0.00981	0.00127	13.0	mg/L (調製濃度0.0096mg/L)
20年度	廃棄物(ばいじん)溶出液	406	12.3	1.24	10.0	mg/L
21年度	廃棄物 (ばいじん)	374	10.4	1.49	14.3	mg/L、溶出試験
22年度	土壌	392	226	16.7	7.4	mg/kg、土壌汚染対策法

(d) 総括評価・今後の課題

土壌試料中の鉛としては久しぶりの調査であったが、前回より含有量が多かったこと及び、過去2年間、よりマトリックスの濃度が高く分析が難しい、ばいじん試料の分析を行ったこともあり、全体として非常に良い結果であった。

溶出操作においては、1mol/L塩酸溶出であったこともあり、若干の方法の違いは結果には現れず、振とう方法による差もなかったが、今後より精度を高めるには、基本的な約束事（試料/溶媒比や振とう後の放置時間、使用するろ紙等）はしっかりと守ることが必要である。

分析操作では、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従来と同じであり、寄せられた報告も同様のものが多かった。マトリックスの量が昨年度より少ないこともあり、溶媒抽出を行う機関は昨年度から半減していたが、今回の結果からは、マトリックスからの分離効果は明らかであり、試料及び分析方法に応じ、マトリックスの影響を取り除くために必要な操作をよく検討し、適切に用いることが必要であると考えられる。内標準物質の選択については、今回ICP発光分光分析でよく用いられるイットリウムについて、土壌試料中に一定量含まれていることが予想されるため（実際に定量して確認した機関もあった）、他の物質への変更や、他の定量方法を選択したとのコメントもあった。こうした試料の特性を良く把握して、柔軟に対応するということは、分析の信頼性を向上させる上で非常に重要であるので、今後の参考にしていただきたい。

今回はGrubbs検定による棄却の多くが計算違いであった。非常に単純な間違いであるがゆえに、完全になくすことは難しいかもしれないが、いくら正確な測定が行われても、計算ミスがあっては、正確な分析値にはならないので、注意していただきたい。

## ( 2 ) 銅

### ( 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399機関と鉛に次いで多くの回答が寄せられた。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10機関（小さな値として棄却されたのが8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2.5%）。また、今回は、併行して行った3回の測定の室内変動（変動係数）が、Grubbsの方法による外れ値を棄却した後の全体の室間変動（8.2%）を超える場合も棄却対象としており、それによる棄却が4機関（棄却率は1.0%）あったが、室内変動は最大の20.6%を除き10%未満で、全体的には良好な結果であった。棄却数の合計は14機関（棄却率3.5%）で、棄却後の平均値は109mg/kg、室間精度は8.2%で、Grubbs検定の下限值は75.1mg/kg、上限値は142mg/kgであった。

溶出液の作成は、ほぼ推奨方法どおり行われており、振とう方法等による差はみられなかった。ろ過もほぼ指定どおりの孔径0.45 μmのメンブランフィルターで行われており、一部その他のろ紙も使われていたが、外れ値になるような明確な差はなかった。

分析方法別では、フレーム原子吸光法を用いたのが141機関で、棄却されたのは5機関（いずれも小さな値）、電気加熱原子吸光法は7機関で棄却された機関なし。ICP発光分光分析法は202機関と最も多く使用され、棄却されたのも8機関（小さな値3機関、大きな値2機関、大きな室間精度3機関）と最も多く、ICP質量分析法は49機関で棄却されたのが1機関（大きな室間精度）であった。ただし、小さな値として棄却された8機関中7機関は計算違いが原因であり、分析方法そのものに起因するものではなかった。大きな室間精度で棄却されたのはいずれも2つのICP法で、2つの原子吸光法では棄却されなかった。棄却後の平均値は、電気加熱原子吸光法が他の方法に比べやや小さい値になり、室間精度も、11.8%と他の方法に比べて大きかった。

#### 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、計算違い（7機関、いずれも小さな値）で、溶出液の濃度をそのまま報告した例が4機関と多く、鉛と銅、両方とも小さな値になった場合（5機関）はすべて計算違いであった。その他、Grubbs検定で棄却された原因は、溶出時の酸濃度違い（小さな値）、試料と検量線作成溶液での酸濃度の不一致（大きな値）及び不明（大きな値）が各1機関ずつであった。大きな室間精度で棄却された原因は明確にならなかったが、4機関すべて鉛も同様に大きな室間精度として棄却されており、3個の結果のうち1個が他と大きく異なるパターンであった。

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)	ル-ム原子吸光法	検量線のX軸(標準液濃度)設定の間違い。	チャート類からは明確にならなかったが、同時に行った鉛でも同様の結果であり、アンケートのとおりと思われる。
B	Grubbs (小さい値)	ル-ム原子吸光法	溶出液の濃度をそのまま報告した。重量計算のミスである。	報告されたチャート類をみると、溶出液の濃度がそのまま報告されており、アンケートのとおり、土壌試料中の濃度への換算がされていないためと思われる。
C	Grubbs (小さい値)	ル-ム原子吸光法	通常は一般廃棄物の溶出試験しか実施してなく、同様の操作と勘違いした事の換算忘れのミス。	アンケートのとおり、溶出液の濃度がそのまま報告されており、土壌試料中の濃度への換算がされていないためと思われる。また、ろ過も廃棄物で用いられるGFPで行われており、土壌では推奨方法とおりのメンブランフィルターを用いてほしい。
D	Grubbs (小さい値)	ル-ム原子吸光法	1mol/L塩酸を使用しなければならぬのに1mol/Lでなかった。35%塩酸を1mol/Lに計算するのが違っていた。	鉛の報告値も比較的低い値であったことから、アンケートの回答とおりでであると思われる。
E	Grubbs (小さい値)	ル-ム原子吸光法	計算結果の桁数の間違い。1000倍するのを忘れていた。	報告されたチャート類をみても、アンケートのとおり、試料1gあたりの含有量が報告されていたためと思われる。
F	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	マトリックス影響の除去操作を行わなくても、十分な精度があるものと誤った判断をした。	アンケートの結果も原因と思われるが、今回、この機関と同様の溶媒抽出を行わない内標準法でも良好な結果が得られており詳細は不明。
G	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	塩酸の共存により内部標準のインジウムの強度に影響が出て、結果、銅の返り値が大きくなった。	内標準元素の強度が、試料と検量線作成用の溶液でかなり異なっており、アンケートのとおりと思われる。酸濃度を一致させるのは最低限やっておかなければならないことなので注意してほしい。

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
H	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	土壌試料中の銅濃度を報告すべきところを、検液中の銅濃度のままで報告してしまった。	アンケートのとおり、溶出液の濃度がそのまま報告されており、土壌試料中の濃度への換算がされていないためと思われる。
I	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	(回答なし)	報告されたチャート類をみると、溶出液の濃度がそのまま報告されており、土壌試料中の濃度への換算がされていないためと思われる。
J	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	溶媒抽出に用いた前処理溶液の分取量と最終定容量の値を逆にして計算した。(250分の1の値を報告してしまった)。	同時に行われた鉛の結果も同様であることから、アンケートのとおりと思われる。
K	室内変動(大きい値)	ICP発光分光分析法	計算分析方法において問題はみられなかった。CVは10%以内であり、ICP繰り返し試験結果からみても、通常の分析で起こりうる変動の範囲内と考えられる	測定操作は適切に行われており、原因は不明だが、試料ごとに同時に測定された鉛/銅の比がほぼ同じであることから、溶出操作や標準添加による定量時の影響の可能性はある。
L	室内変動(大きい値)	ICP発光分光分析法	原因不明	1回目が他2回に比べ1.5倍の値になっているが、同時に測定されている鉛ではそのような傾向はなく、原因は不明。
M	室内変動(大きい値)	ICP発光分光分析法	(回答なし)	マルチタイプの装置を用いており、鉛も同時に測定されていると思うが、結果に相関がなく、原因は不明。
N	室内変動(大きい値)	ICP質量分析法	原因不明	測定操作は適切に行われており、原因は不明だが、試料ごとに同時に測定された鉛/銅の比がほぼ同じであることから、溶出操作や内標準の変動による影響の可能性はある。

(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）ことが期待される。平均値では各資格の有無で有の場合に微妙に大きくなる傾向があるが、差があるとはいえない。室間精度は、各資格の有無で、有の場合が2～3%程度小さく、いずれかの資格有といずれの資格も無では、4%程度の差になった。

## 2)室内測定精度

全体の3/4が室内測定精度2%未満で、5%以上は、大きな室間精度として棄却された4機関を含めても8機関と全体の2%程度であった。重金属類の測定では、他の成分も含めて、例年室内精度5%が一つの境界になる傾向があるが、今回は全体的に精度がよかったこともあり、室内精度の差による違いはみられなかった。

## 3)担当者の経験度

溶出、分析とも経験年数は2年以上5年未満が最も多く、10年以上が最も少なく、5年以上が未満に比べ、室間精度が若干良いものの、明確な差はなかった。昨年度の分析試料数では、溶出、分析とも50未満が最も多く、50以上100未満が最も少なく、溶出で100以上が50未満に比べ精度がやや良くなる傾向があった。一般に経験年数が長く、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、今回の結果では、経験による差は大きくなかった。

## 4)溶出操作

溶出に用いた容器は、ポリエチレン製が3/4でポリプロピレンを合わせ、約8割がプラスチック製であった。ガラス製も2割使われていたが、容器による差はみられなかった。試料量は6～9g程度が半数以上で、9割以上が18g以下であったが、試料量による差は明確ではなかった。推奨方法の容器と溶媒の比1.5倍以上、試料と溶媒の重量体積比3%は、ほとんどの機関で守られていた。

溶出時の容器の置き方及び振とう方法については、昨年度行ったばいじん試料では、pH 6程度に調整した純水で行ったこともあり、縦振りと横振りで、平均値及び室間精度が明らかに異なるということがみられた。今回は1mol/Lの塩酸での溶出であったためか、平均値では置き方及び振とう方法による違いはみられなかったが、室間精度は縦置き/縦振りで若干大きくなった。

## 5)ろ過

推奨方法では、溶出液は孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過することになっており、7割は同じメーカーの同じ型式のろ紙が用いられていたが、一部、GFPやセルロース等、指定されたものと異なるろ紙が使われた例があった。例が極めて少ないため、違いは明らかにならず、直接外れ値の原因になるようなことはなかったが、こうした基本的なことは守るよう心がけてほしい。ろ過の方法は、大部分が吸引ろ過で、一部加圧ろ過であったが、差はみられず、遠心分離は4割近くがろ過と併用していたが、ろ過のみの場合と比べ違いはなかった。振とう後、ろ過開始までの放置時間は、ほとんどが1時間未満であったが（推奨方法は10～30分）、1時間以上放置した場合、1時間未満の場合に比べ、平均値がやや大きくなる傾向がみられるため注意が必要であり、振とう後は、できるだけ速やかにろ過することが望ましい。

## 6)分析に要した日数

溶出液の作成後、分析に要した日数は、1日及び2～5日が多く、約8割は5日以内に分析を終えていた。今回、日数による違いはみられなかったが、鉛では6日以上の場合に、明確ではないものの、平均値が若干大きくなるような傾向もみられている。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、特に今回は1mol/L塩酸での溶出であるため、長期に保管した場合、微粒子の溶解や容器からの汚染といったことも考えられるので、いたずらに時間をかけることなく、できるだけ速やかに処理することが良いと思われる。

## 7)分析方法

用いられた分析方法（棄却前）は、フレイム原子吸光法141機関（35%）、電気加熱原子吸光法7機関（2%）、ICP発光分光分析法202機関（51%）、ICP質量分析法49機関（12%）であった。昨年度のばいじん試料と比べると、溶出液中の銅濃度が非常に高く（平均値の場合3.3mg/L程度で、昨年度の60倍程度）、マトリックスの濃度が低いため、参加機関数が増えているにもかかわらず、電気加熱原子吸光法が激減し、ICP質量分析法も微減。その分、フレイム原子吸光法とICP発光分光分析法が増加し、比率ではICP発光分光分析法が半数を超えた。Grubbs検定の棄却率はフレイム原子吸光法が約3.5%と最も高く、ICP発光分光分析法が約2.5%、電気加熱原子吸光法及びICP質量分析法は棄却されなかったが、小さな値として棄却された大部分は計算違い（8機関中7機関）であり、分析方法が原因ではない。大きな室間精度で棄却されたのは、ICP発光分光分析法3機関、ICP質量分析法1機関で、これを含めるとICP発光分光分析法の棄却率が約4.0%で最も大きくなった。この4機関はすべて鉛も同様に大きな室間精度として棄却されており、溶出液作成時のばらつきや、定量方法に原因があるかもしれない。また、前述した一つの目安である、室内精度5%を基準にすると、それを超えたのは電気加熱原子吸光法1機関、ICP発光分光分析法5機関、ICP質量分析法3機関と、やはりICP法が大部分であった。

棄却後の平均値はフレイム原子吸光法（110mg/kg）及びICP発光分光分析法（109mg/kg）が大きく、ICP質量分析法（106mg/kg）、電気加熱原子吸光法（101mg/kg）の順になり、室間精度は電気加熱原子吸光法が11.8%と最も大きく、ICP質量分析法も9.4%と鉛の2倍以上になり、フレイム原子吸光法及びICP発光分光分析法（8%程度）よりやや大きくなった。ICP質量分析法の室間精度は、分析に係わる操作が、ほぼ溶媒抽出無しの内標準法で一致していることもあり、他の方法より小さくなることが多く、今回の鉛でも室間精度が最も小さかったが、銅では、測定に用いる質量数（63ないし65）、コリジョンリアクションセルの使用の有無、内標準の種類（9種類が使われ、最も多いインジウムでも12機関）により微妙に結果が異なり、室間精度が悪くなったものと思われる。

## 8)溶出液の前処理

分析前の試料の前処理では硝酸酸性で煮沸が91機関、硝酸による分解が94機関と多く用いられ、溶出に塩酸を用いていることもあり、前処理なしも113機関と多かった。前処理無しと、硝酸を用いた前処理間で平均値に若干の違いがあったが、その差は小さかった。

銅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43機関、除鉄操作が1機関で、分離操作を行わなかったのが341機関であった。昨年度より銅の濃度が非常に高く、マ

トリックス濃度がかなり少ないこともあり、溶媒抽出等を行った機関数は、昨年度のばいじん試料の半数以下であり、溶媒抽出の有無による差はみられなかった。分析方法別では、フレイム原子吸光法の約2割、ICP発光分光分析法の1割弱が行っていたが、溶媒抽出の有無による差はみられなかった。溶媒は主に酢酸ブチル（35機関）、MIBK（6機関）で、他にDIBK、クロロホルム（各1機関）が使われていたが、キレートは報告されたものはすべてDTCであり、溶媒による差は認められなかった。

#### 9) 定量方法

フレイム原子吸光法では標準添加法が3機関で、大部分（131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5機関、標準添加法2機関であった。ICP発光分光分析法では、絶対検量線法93機関、標準添加法13機関、内標準法86機関、ICP質量分析法では、絶対検量線法5機関以外は内標準法（44機関）であった。ICP発光分光分析法以外では方法が偏っていたこともあり定量方法による差はみられなかった。

ICP発光分光分析法では、標準添加法（13機関とも溶媒抽出無し）の平均値が113mg/kg（室間精度5.9%）と絶対検量線法（平均値108mg/kg、室間精度8.2%）及び内標準法（平均値108mg/kg、室間精度7.4%）より大きく、室間精度もやや小さかった。溶媒抽出を行った場合、絶対検量線法（10機関、平均値110mg/kg、室間精度6.8%）及び内標準法（7機関、平均値110mg/kg、室間精度5.2%）とも、行わない場合の、絶対検量線法（83機関、平均値108mg/kg、室間精度8.4%）及び内標準法（78機関、平均値108mg/kg、室間精度7.6%）と比べ、違いは明確にはならなかった。内標準物質はイットリウム（63機関、平均値108mg/kg、室間精度7.8%）が最も多く、他にインジウム（12機関、平均値109mg/kg、室間精度7.4%）、イッテルビウム（7機関、平均値111mg/kg、室間精度2.6%）が用いられていた。イットリウムでは溶媒抽出を行った機関が5機関あったが、この場合の平均値は109mg/kg（室間精度6.0%）と行わない場合（57機関、平均値108mg/kg、室間精度7.9%）と比べ違いはなかった。今回参加機関から、イットリウムが試料中にある程度含まれている旨のコメントが報告されており、内標準物質の添加量や用いた波長により、何らかの影響を受けた可能性は考えられたものの、結果からは明らかにならなかった。波長は今回主に用いられた324.8nm（112機関、平均値109mg/kg、室間精度7.2%）と327.4nm（61機関、平均値108mg/kg、室間精度8.1%）間に差はなく、他に224.7nm（13機関、平均値109mg/kg、室間精度11.4%）なども用いられていた。

ICP質量分析法で用いられた内標準は、インジウムが12機関（平均値110mg/kg、室間精度7.4%）と最も多く、他にはガリウム（10機関、平均値106mg/kg、室間精度9.4%）、イットリウム（6機関、平均値104mg/kg、室間精度10.8%）、ロジウム（6機関、平均値111mg/kg、室間精度6.2%）、ゲルマニウム（6機関、平均値105mg/kg、室間精度6.9%）などが使われていたが、使われた内標準物質が9種類あり、回答数が分散して個々の数が少なく明確な違いは明らかにならなかった。質量数は63（35機関、平均値106mg/kg、室間精度10.1%）と65（12機関、平均値108mg/kg、6.8%）による差は微妙で、コリジョンリアクションセルは $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ の影響を考慮してか、質量数63で多く用いられたが、セルを使用した場合（28機関、平均値105mg/kg、11.0%）、使用しない場合（7機関、平均値110mg/kg、4.4%）と比べ平均値は小さく、室間精度は大きくなったが回答数が少ないこともあり評価は難しい。

#### 10) バックグラウンド補正

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発光分光分析法でも大部分の機関が、何らかの補正を行っていたが、補正の有無による差はみられなかった。大部分の機関で何らかの補正が行われているため、違いがわかりにくくなっているが、マトリックスの量が少なくても何らかの影響を受ける可能性は常にあるため、日常的にバックグラウンド補正を考慮することを心がけてほしい。

#### (c) 過去の結果との比較

銅を対象とした調査は、昨年度のばいじん（溶出試験）以前は、平成8年度ばいじん（酸溶出）までさかのぼる。平成8年度のばいじん試料では、1mol/Lの硝酸による溶出（酸抽出）が行われており、溶出液中の銅濃度は今回の試料に近い（平均値2.13mg/L）が、ばいじん試料ということで、溶出時の溶出液pHの影響や、マトリックスの濃度が高いこともあり、室間精度は56.7%と非常に大きく、同時に行われた純水での溶出試験の53.1%より大きくなっていた。分析方法では、フレイム原子吸光法が76%、次いでICP発光分光分析法13%、電気加熱原子吸光法9%で、ICP質量分析法は2%程度しか使われておらず、Grubbs検定の棄却率（検出限界以下含む）は10%と多かった。土壌試料では溶出時のpHの変動や、マトリックス濃度がばいじん試料よりかなり少なく、分析方法の変化もあり、今回の1mol/L塩酸による溶出の結果と直接的な比較は難しいが、室間精度は今回がはるかに良くなっている。昨年度はpH6程度に調整した純水を用いており、溶出量が平均0.0506mg/Lと非常に少なく、溶出時のばらつきが大きくなり、マトリックス濃度も高かったため、室間精度37.1%と大きかったが、今回は、溶出操作及び分析ともばらつきが少なく、精度よく行われたと思う。

表2 - 2 - 1 - 2 - 2 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（銅）

区分	試料	回答数	平均値 (調製濃度)	室間精度		備考 (濃度の単位、方法)
				S.D.	CV %	
8年度	廃棄物 (ばいじん)	311	2.13	1.21	56.7	mg/L、1mol/L硝酸溶出
		321	0.0821	0.0436	53.1	mg/L、溶出試験
21年度	廃棄物 (ばいじん)	313	0.0506	0.0188	37.1	mg/L、溶出試験
22年度	土壌	385	109 (3.27)	8.90	8.2	mg/kg、土壌汚染対策法に準拠、( )は検液濃度mg/L

(注)22年度は、1mol/L塩酸溶出による含有量であり、土壌中の濃度(mg/kg)である。22年度を検液中の濃度に換算すると、 $109 \times 6 \div 200 = 3.27 \text{mg/L}$ となる。

#### (d) 総括評価・今後の課題

酸を用いた溶出試験による銅の分析は久しぶりの調査であり、土壌試料中の銅について酸を用いた溶出試験は初めてであったが、昨年度、銅濃度が非常に低く、マトリックスの濃度が高いため分析が難しい、ばいじん試料の純水溶出試験を行っていたこともあり、全体として非常に良い結果であった。

溶出操作においては、1mol/L塩酸溶出であったこともあり、若干の方法の違いは結果には現れず、振とう方法による差もほとんどなかったが、今後より精度を高めるには、基本

的な約束事（試料/溶媒比や振とう後の放置時間、使用するろ紙等）はしっかりと守ることが必要である。

分析操作では、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従来と同じであり、寄せられた報告も同様のものが多かった。マトリックスの量が昨年度より少ないこともあり、溶媒抽出を行う機関は昨年度の半数以下になっており、今回の結果からは、マトリックスからの分離効果は明らかにならなかったが、試料及び分析方法に応じ、マトリックスの影響を取り除くために必要な操作をよく検討し、適切に用いることが必要であると考えられる。内標準物質の選択については、今回ICP発光分光分析でよく用いられるイットリウムについて、土壌試料中に一定量含まれていることが予想されるため（実際に定量して確認した機関もあった）、他の物質への変更や、他の定量方法を選択したとのコメントもあった。こうした試料の特性を良く把握して、柔軟に対応するという事は、分析の信頼性を向上させる上で非常に重要であるので、今後の参考にしていただきたい。

今回は溶出液中の濃度ではなく、土壌試料中の濃度での報告だったこともあり、計算違いが多かった。非常に単純な間違いであるがゆえに、完全になくすことは難しいかもしれないが、いくら正確な測定が行われても、計算ミスがあっては、正確な分析値にはならないので、注意していただきたい。

### (3) ふっ素

#### (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

土壌試料のふっ素濃度の回答数は277と、鉛や銅、カルシウムに比べると回答数が少なかった。このうち、棄却された回答は18(棄却率7.0%)で、そのうちND等が13回答、Grubbs検定で外れ値とされたものが3回答、室内変動が大きかったものが2回答と、ND等が突出して多かった。この18回答を棄却した後の259機関の回答の平均値は43.3 mg/kgであった。室間測定精度は19.9%とやや大きく、ヒストグラムにすると、鉛や銅、カルシウムとは異なり、かなり分布幅の広い分布であった。

用いられた分析法は、ランタン アリザリンコンプレキソン吸光光度法(以下吸光光度法と略す)を用いた回答が234(棄却前277回答中84%)と圧倒的に多く、もう一つの推奨方法(告示法)であったイオンクロマトグラフ法による回答は17にとどまった。推奨方法以外ではオートアナライザー及びCFC法を用いた回答が21のほか、イオン電極法、アルフッソソ吸光光度法がごく少数の機関で使用されていた。ここでオートアナライザー及びCFCとした21回答のうち、測定原理的には吸光光度法であるものもあるであろうし、逆に吸光光度法とした234回答のうち、使用したのはオートアナライザー・CFCであったものもあると考えられるが、それぞれの報告に基づき分類している。ND等とした回答は吸光光度法が8/234(3.4%)、イオンクロマトグラフ法は5/17(29%)、Grubbs検定・室内精度の大きさによって棄却された回答は、吸光光度法を用いていたものが4、イオンクロマトグラフ法は1であった。全体としてみると、棄却率は吸光光度法(総棄却率5.1%)よりもイオンクロマトグラフ法(35%)が大幅に高かった。

土壌試料のふっ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の併行測定の結果を報告した。一元配置分散分析の結果、室内併行測定精度はCVであらわずと6.0%と、おおむね良好といえる室内精度であった。

##### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

棄却された18機関へのアンケート結果の概要を表2-2-3-1に示した。

今回ND等として棄却された回答数が13あった。今回の土壌試料中ふっ素濃度は、土壌汚染対策法の含有量基準値(4000mg/kg)に比較すると2桁低い濃度ではあったが、吸光光度法やイオンクロマトグラフ法の感度を考えると、試料中ふっ素濃度は検出・定量するのに問題がなかったはずである。各機関では基準値を考慮した定量下限値・報告下限値を用意しているものと考えられ、それに達しない場合は、検出・定量できていても値を報告しない、という取り決めを持つ機関があるようである。そのような取り決めのある機関は、たとえ定量できていてもNDと回答しているため、NDとして棄却された回答数が多かったものと考えられる。実際に、少なくともND等として棄却された13回答のうち、6回答はこのようなものであった。

表2 - 2 - 1 - 3 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	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)	イオンクロマトグラフ法	ブランク差引せず。水蒸気蒸留をしなかったため共存物からの干渉があった。	ブランクを差し引いてもやや高めの値である。共存物からの影響でこうした結果になっているかは明確でないが、蒸留は必須であろう。
B	ND	吸光光度法	分取量が少なかった。	分取量は少ない。具体的に何かは不明だが他に理由があると考えられる。
C	ND	イオンクロマトグラフ法	吸光光度法だと40 mg/kg。未同定の妨害物質によるイオンクロマト特有の問題か。	原因は不明である。
D	ND	イオンクロマトグラフ法	機関で決めた定量下限 (400 mg/kg) を下回ったため。	クロマト上にピークは確認できるが、計算を行っていない。
E	ND	吸光光度法	水蒸気蒸留の際の温度が低かった。	他の条件に問題は見当たらないので、回答のとおりである可能性はある。
F	ND	吸光光度法	(回答なし)	他の条件に問題は見当たらない。原因は不明である。定量下限は400 mg/kgに設定してある。
G	ND	吸光光度法	機関で決めた定量下限 (100 mg/kg) を下回ったため。	分析上の問題ではない。
H	室内変動	吸光光度法	塩化物イオンの除去が不十分。	吸光光度法で塩化物イオンが妨害する可能性は少ない。原因は不明である。
I	Grubbs (大きい値)	吸光光度法	ブランクが通常より低かった。	ブランクが低かったら測定値は低くなるはずであり、原因は不明である。
J	ND	吸光光度法	機関で決めた定量 (報告) 下限を下回ったため。	分析上の問題ではない。
K	ND	吸光光度法	分取量が少なかったため。	分取量は少ない。具体的に何かは不明だが他に理由があると考えられる。
L	ND	イオンクロマトグラフ法	(回答なし)	検液分取量が少ないためと考えられる。
M	室内変動	吸光光度法	水蒸気蒸留の際、吸収液にアルカリを加えなかった。	室内精度が悪くなった原因は不明である。

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
N	ND	イオンクロマトグラフ法	機関で決めた定量下限（400 mg/kg）を下回ったため。	分析上の問題ではない。
O	ND	吸光光度法	機関で決めた定量下限（50 mg/kg）を下回ったため。	分析上の問題ではない。
P	Grubbs（大きい値）	吸光光度法	（回答なし）	原因は不明である。
Q	ND	吸光光度法	（回答なし）	データを基に計算すると40mg/kg前後の値が得られるが、計算していない。機関で決めた定量下限を下回ったためにNDとしたものと考えられる。
R	ND	イオンクロマトグラフ法	塩化物イオン濃度が高すぎ、ふっ素の保持時間がずれていたため。	回答のとおりと考えられる。データの計算間違いもある。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析全般

1-1) 室内測定精度

室内測定精度が5%未満の機関が多い（202/259=78%）が、5～10%、10%以上も少なくない。室内精度が低下するとともに平均値の偏りも室間精度も、統計学的に有意に悪化する方向にあった。

2) 検液（1mol/L塩酸による溶出液）の作成

2-1) 昨年度の試料数、経験年数

昨年度の試料数、経験年数等により、ふっ素濃度の偏り・精度悪化が若干みられたが、経験が多ければよくなる、というわけでもなかった。

2-2) 容器など

試料を振とうするための容器材質、試料量、容器/溶媒容量比、試料/溶媒比)など、告示法に指定がある項目については、少数の機関が告示法の指定を遵守していなかった。特に容器/溶媒容量比（告示では1.5以上）、試料(g)/溶媒(mL)比（0.03）など、溶出効率に直接関与するような項目について告示法を遵守しないことは問題である。ふっ素の結果に影響はみられなかったものの、告示法は遵守するべきである。

2-3) 溶出操作

溶出の際、容器の置き方（縦置き・横置き）・振とう方向について、ふっ素の結果に影響はみられなかった。



#### 2-4) 振とう後の操作

振とう後の静置時間、ろ過方法、ろ紙材質、ろ紙メーカーなどは、ふっ素の結果に影響はなかった。多くの機関で使用されていたメーカーのろ紙について、ろ紙の型式によりふっ素の結果が若干ばらついたが、ろ紙の型式が多種にわたり、各型式の回答数が必ずしも多くなく、観察されたばらつきが意味あるものかどうか明らかではない。

#### 3) 検定の方法

##### 3-1) 昨年度の試料数、経験年数

昨年度の試料数、経験年数等により、ふっ素濃度の偏り・精度悪化が若干みられたが、経験が多ければよくなる、というわけでもなかった。

##### 3-2) 分析に要した日数

分析に11日以上要した場合、室間精度がやや悪化した。直接の因果関係があるかどうか不明であるが、できるだけ短い期間内に分析を完了することが望ましいことは言うまでもない。

##### 3-3) 分析方法

イオンクロマトグラフ法で測定したふっ素濃度は吸光光度法、オートアナライザー・CF C法に比較して平均値は低く（有意）、室間精度（有意ではない）は劣っていた。ただし、イオンクロマトグラフ法での回答は11しかないので明確なことは言えない。一般にイオンクロマトグラフ法によるふっ素の分析は、ウォーターディップの問題や他ハロゲンからの影響など、困難な点があることは知られている。告示法にはないイオン電極法も平均値、室間精度とも劣っていたが、こちらも3回答だけなのではっきりしたことはわからない。

##### 3-4) 蒸留

土壌の1 mol/L塩酸溶出液の分析であるため、吸光光度法では特に共存物からの干渉を除去するために水蒸気蒸留による前処理は必須であり、実際にほとんどの機関が蒸留を行っていた。蒸留を行わなかったごく少数の回答は、蒸留を行ったものと統計的に有意な差はみられなかったものの、本来蒸留は行うべきである。

吸収液にアルカリを入れるかどうか、留出液を中和するかどうか、はほとんどふっ素の結果に影響を与えなかった。今回の調査結果では差が出なかったが、塩化物イオン等が多い場合には留出液が酸性となり、ふっ素の吸収が悪くなることがあるため、留出液の中和は望まれる。

なお、蒸留後の留出液については、吸光光度法では中和できていることは必須である。

##### 3-5) 空試験と試料の指示値の比

空試験の指示値が試料の指示値の10%以下であったという回答が多かったが、吸光光度法ではその比が30%以上というやや高い回答も202回答中36（17%）あった。吸光光度法で空試験値の大小によって回答されたふっ素濃度の室間精度に若干の変動があったが、系統的な関係はなかった。

##### 3-6) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

標準液の最高濃度の指示値の25～75%の範囲、すなわち検量線の濃度範囲のほぼ真ん中付近で試料の定量を行ったという回答が過半数を占めたが、検量線の低い方(<25%)で測定を行ったという回答が吸光光度法で約1/3、イオンクロマトグラフ法では7割であった。これらの機関ではふっ素濃度の室間精度・偏りともやや劣る結果であった。

(c) 過去の結果との比較

過去10年間でふっ素が対象項目となったのは、平成19年度の排ガス吸収液のみである。これは0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液にふっ素濃度が1.8 mg/Lになるようふっ化ナトリウムを添加し、排ガス吸収液を模したものである。平成19年度の調査では289の回答(外れ値等棄却前の回答)があり、吸光光度法による回答が185、イオンクロマトグラフが90、イオン電極が11、棄却後の回答の平均値は1.68 mg/Lであった。イオンクロマトグラフ法の使用が今回の調査より多いことが目につく。室間精度、室内精度はそれぞれ9.8%、3.1%と、本年度の調査結果よりも良好であった。本年度の調査では、溶出操作を行った後の1mol/L塩酸中濃度が約1.3 mg/Lであり、濃度的には平成19年度とあまり変わらない。ただし、実際にはほとんどの機関で水蒸気蒸留を行っているため、直接分析対象となるのは留出液である。これは微アルカリ性で、ふっ素濃度は元の1mol/L塩酸中濃度よりも薄く(例えば1/5～1/10程度)なっているため、平成19年度と比較するとややふっ素濃度が低いこと、水蒸気蒸留という煩雑なステップが入っていること、実試料である(多くのマトリクスを含む)こと、が室内・室間精度がやや劣った原因であると考えられる。

平成9、10年度にも模擬水質試料のふっ素が対象項目となった。平成10年度はふっ素濃度設定値が0.12 mg/Lと今年度調査の留出液中濃度よりもやや低く、このときは妨害物質(ギ酸)を含むためか、室間精度は29.4%となっている。妨害物質を含まない平成9年度については、今年度調査の留出液中濃度よりも低い、室間精度は7.7%と良好となっている。

表2-2-1-3-2 過去の結果(外れ値等棄却後の結果)との比較(ふっ素)

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		調製濃度	備考
				S.D.	CV %		
9年度	模擬水質	190	0.198	0.0153	7.7	0.20	単位mg/L
10年度	模擬水質	337	0.115	0.0339	29.4	0.12	単位mg/L ギ酸を含む
19年度	模擬排ガス 吸収液	270	1.68	0.166	9.8	1.8	単位mg/L
22年度	土壌含有量	259	43.3 (1.3)	8.61	19.9	-	単位mg/kg (検液濃度mg/L)

(注)22年度は、1mol/L塩酸溶出による含有量であり、土壌中の濃度(mg/kg)である。22年度を検液中の濃度に換算すると、 $43.3 \times 3 \div 100 = 1.3 \text{mg/L}$ となる。

(d) 総括評価・今後の課題

分析に用いた土壌試料・酸溶出方法は共通であっても、ふっ素の結果のみ鉛、銅、カルシウムと比較して室内・室間精度ともやや劣っていたことは、溶出液中のふっ素濃度の測定段階に何らかの問題があったことを示唆している(ただし、ふっ素と鉛・銅・カルシウムの特性は異なっており、溶出操作段階での問題は小さいと考えられるが、この段階も

否定できない)。

一つの原因として、ふっ素の場合は共存物からの干渉を除去するために水蒸気蒸留を前処理として行わねばならず、分析操作がやや煩雑になったことがあげられるかもしれない。

土壌のふっ素分析の告示法は、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法とイオンクロマトグラフ法であるが、今回の調査ではイオンクロマトグラフ法を選択する機関が少なく、かつ棄却率が高いことから、イオンクロマトグラフ法の適用になんらかの困難があったものと想像される。今回の調査を通じてその困難さの要因は明確になったわけではないが、1 mol/L塩酸溶出に基づく告示第19号を用いた場合、共存する多量の塩化物イオン等によるふっ素への影響(指示値や保持時間への影響など)が原因であろう。イオンクロマトグラフ法は陰イオン一斉分析法として今後重要になっていくと考えられるので、土壌ふっ素分析への適用を阻害する要因が何か、今後明らかにしていく必要がある。

なお、今回調査で使用了土壌試料のふっ素濃度は土壌汚染対策法における含有量基準値4000 mg/kgを2桁下回るものであった。それでもランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法やイオンクロマトグラフ法の検出下限からみれば十分に定量できるものであった。しかし、この試料のふっ素濃度は、機関によって独自に設定した定量下限あるいは報告下限を下回った場合も多かったようで、実際には検出・定量できているにもかかわらず、NDとして回答してきた機関がいくつかあった。本調査の趣旨をよく考慮し、有効活用してもらいたいものである。

#### (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339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(19500~29200mg/kgの範囲外)が20件、室内精度が大きいために棄却されたもの(室内変動係数5.3%以上)が5件あり、統計的外れ値の棄却率は7.4%であった。また、棄却前と後の室間精度は各々16.3%と5.1%と低い値であった。これは、カルシウム濃度が約24400mg/kgと高いためである。ヒストグラムの分布も1.0(平均値)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。なお、今年度から新たに導入された「室内精度により棄却されたもの5件」を除いた棄却率は5.9%となり、昨年度の3.0%に比べやや悪い値であった。原因の特定は困難であるが、共存物濃度の影響が大きいものと推測される。

分析方法別の内訳は、キレート滴定法が6件、フレイム原子吸光法が115件、ICP発光分光分析法が166件、イオンクロマトグラフ法が23件であったが、その他に推奨方法外の方法としてICP質量分析法が3件、しゅう酸アンモニウム法が1件あった。このうちキレート滴定法、ICP質量分析法、しゅう酸アンモニウム法で棄却されたものはなかった。イオンクロマトグラフ法の棄却率は4.2%であり、フレイム原子吸光法の10.2%、ICP発光分光分析法の6.2%に比べやや低い値を示した。この傾向は昨年度のばいじん溶出液試料とは逆となっているが、原因の特定には至っていない。分析方法の違いによる分析結果の差に関しては、偏り(平均値の差)に差はみられなかった。室間精度では、キレート滴定法とフレイム原子吸光法の変動係数が、ICP発光分光分析法及びイオンクロマトグラフ法に比べ、やや大きくなった。

###### 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1件であるが、チャート類やデータからはその原因を特定することはできなかった。低値側に外れたものは10件で、干渉抑制剤であるランタンを添加しなかったことが原因と考えられるものが3件、その可能性があるものが3件の合わせて6件、土壤中濃度に換算していないものが1件、希釈倍率の記憶間違いが1件、報告時に桁数を3桁間違えたものが1件、ホロカソードランプの不備が1件であった。また、室内精度が大きいために棄却されたものが2件あり、その原因は希釈倍率を高くしすぎたために検量線の最低濃度近傍で測定が行われバラツキが大きくなったことや、外部汚染の影響が現れやすくなったことが原因と考えられる。

一方、ICP発光分光分析法で高値側に外れたものは4件で、検量線の直線範囲を越えたところで2点検量線を引いたものが1件、希釈操作に不適切な器具を用いたものが2件、検量線の濃度レベルの中程度で測定を行わなかったものが1件あった。低値側に外れたものは5件で、空試験に汚染が考えられものが1件、土壤中濃度に換算していないものが1件、溶出に使用した塩酸濃度が低いものが1件、希釈倍率の計算ミスと考えられるものが1件、原因不明が1件であった。また、室内精度が大きいために棄却されたものが2件あり、適切な発光ピーク位置で測定されていない可能性があるものが1件、ろ過時の粒子混入又は容器の汚染と思われるものが1件あった。

イオンクロマトグラフ法では、室内精度が大きいために棄却されたものが1件あり、その原因は希釈倍率を上げすぎたため、シグナル強度が低下し、ベースラインの影響を受けたものと考えられた。

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(小さい値)	ル-ム原子吸光法	酸化ランタンの添加を行っていなかった。添加したところ中央値付近の値を得られた。	回答のように干渉抑制剤であるランタンを添加しなかったためと考えられる。
B	Grubbs(小さい値)	ル-ム原子吸光法	土壌試料の含有分析は3%溶出液を検液として測定し、溶出した試料量を基に含有換算をしなければならなかったが、換算を忘れていた。換算後の分析値(24200mg/kg)であった。	回答のように、土壌中の濃度に換算されていない。
C	Grubbs(小さい値)	ル-ム原子吸光法	酸化ランタンを添加していなかった。	回答のように干渉抑制剤であるランタンを添加しなかったためと考えられる。
D	Grubbs(小さい値)	ル-ム原子吸光法	炎光原子吸光計で測定を行った(ランプが切れていたため)。	チャート類がないため原因は分からないが、回答に書かれていることも一因と考えられる。
E	Grubbs(小さい値)	ル-ム原子吸光法	希釈倍率の間違い。	回答のように希釈倍率の間違いと考えられる。問題が起きたときに、後からトレースできるよう実験データを記録するとよい。
F	Grubbs(小さい値)	ル-ム原子吸光法	標準液が劣化しているため、検量線がねてしまった。	検量線がねる(検量線の傾きが小さくなる)と、測定値は実際よりも高くなるが、今回は低く出ているので、標準液が蒸発して濃度が濃くなっているか、別の原因があると考えられる。一般的に低値が出る原因としては干渉抑制剤のランタン濃度が低いことなども考えられる。
G	Grubbs(小さい値)	ル-ム原子吸光法	計算結果の桁数の間違い。1000倍するのを忘れていた。	回答のように計算ミスと考えられる。
H	Grubbs(小さい値)	ル-ム原子吸光法	(回答なし)	チャート類やデータからは原因は不明であるが、干渉抑制剤であるランタンを添加しなかったことが原因の一つとして考えられる。

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
I	Grubbs(小さい値)	7-μ原子吸光法	(回答なし)	チャート類やデータからは原因は不明であるが、干渉抑制剤であるランタンを添加しなかったことが原因の一つとして考えられる。
J	Grubbs(小さい値)	7-μ原子吸光法	(回答なし)	チャート類やデータからは原因は不明であるが、一般的に低値が出る原因としては干渉抑制剤であるランタンを添加しなかったことが原因の一つとして考えられる。
K	Grubbs(小さい値)	ICP発光分光分析法	溶出、希釈、検量線にCaの汚染の可能性のある水(水道水を2回蒸留した水)を使用した。	2回蒸留したものであれば通常はCa濃度は十分下がっており汚染の心配はないはずであるが、空試験値が非常に高いことから、何らかの汚染があることは確かであろう。他の水を用いて再実験し汚染源を特定するとよい。
L	Grubbs(小さい値)	ICP発光分光分析法	調製した塩酸濃度が低めに調製されていた。	回答のとおりも考えられる。その他、計算式中に「定容量」となっているところは「1mol/L塩酸の量」とすべきである。ろ過量が200mLと1mol/L塩酸添加量(200mL)と等しくなっているが、全量回収することはできないはずである。ろ過量を200mLとした段階で、何らかの希釈が行われたにも関わらず、この希釈率が計算に入っていない可能性があるのでは。ただし、Pb、Cuでは棄却されていないので、これが原因ではないと考えられるが。

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
M	Grubbs(小さい値)	ICP発光分光分析法	原因不明	原因は不明。ろ過量が300mLと1 mol/L塩酸添加量(300mL)と等しくなっているが、全量回収することはできないはずである。ろ過量を300mLとした段階で、何らかの希釈が行われたにも関わらず、この希釈率が計算に入っていない可能性があるのでは。但し、Pb、Cuでは棄却されていないので、これが原因ではないと考えられるが。
N	Grubbs(小さい値)	ICP発光分光分析法	(回答なし)	溶出液中の濃度で報告されており、土壌中の濃度に換算されていない。
O	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、中央値24,400mg/kgの約半分の濃度となっており、何らかの希釈過程が計算から抜け落ちているのではないかと考えられる。
P	Grubbs(大きい値)	ル-ム原子吸光法	(回答なし)	チャート類やデータからは原因は不明である。
Q	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	分析可能なカルシウム濃度の上限が40ppmである分析機器で、ブランク及び100ppmの標準液を用いた2点検量線を作成した。	回答のとおり、検量線の直線範囲を越えたところで、2点検量線を作成したため、高い値となってしまった。
R	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	希釈試料溶液の調製において、誤差の大きいスピッツ管の目盛りを用いてメスアップを行っていた。	回答のように希釈ミスと考えられる。
S	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	検量線の濃度レベルの中程度で測定を行わなかった(過度の希釈)。	回答のように検量線の濃度レベルの中程度で測定を行わなかったため誤差が大きく、また希釈倍率が大きいため、その誤差が拡大されたことが原因である。

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
T	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	10mL試験管(目盛付)の容量が9.5mLであった。希釈誤差が生じた(希釈回数3回)。	回答のように希釈操作において不適切な器具を用いたためと考えられる。また、希釈倍率が1000倍だと測定濃度は1ppm以下となり、カルシウムのように多量に存在する元素は汚染の可能性も高いので希釈倍率をもう少し低くした方がよい。
U	室内変動(大きい値)	ル-ム原子吸光法	検量線の原点の低いところで定量していたため、室内変動が大きくなった。	回答のように試料濃度が検量線の最低濃度(1ppm)よりも低くなっている。また、原点を通る検量線を作成しているが、濃度ゼロの標準液を作成し、吸光度を求め、原点を通過するかどうかを確認する必要がある。通過しない場合は、そのような検量線を作成するとよい。
V	室内変動(大きい値)	ル-ム原子吸光法	(回答なし)	原因は不明であるが、溶出液の希釈に使用した容器がカルシウムで汚染されていたことなどが考えられる。
W	室内変動(大きい値)	ICP発光分光分析法	土壌試料であるため、均一性の確保が検液作成のポイントとなるが、土壌秤量前の試料の混合が不十分であった可能性がある。同時処理した他の項目もCV%は小さいが同様の傾向があり、濃度が高いカルシウムは特に大きく影響したものと考えられる。	回答のように土壌の均一性の問題もあるかもしれないが、送付された段階で十分均一な状態となっていると考えられるので、他の原因があると考えられる。発光線プロファイルのピーク位置を観測していない可能性があるのでは？
X	室内変動(大きい値)	ICP発光分光分析法	検液作成中による微粒子の混入によるものと予想する。	回答のように粒子が混入したためか、あるいは、溶出液の希釈に使用した容器がカルシウムで汚染されていたことが考えられる。



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
Y	室内変動 (大きい 値)	イソクロマト グラフ法	分析カラムが検液の影響を受けないように希釈倍率を上げた(500倍)ため、低濃度での分析を行うことになり、該当ピークがベースラインの影響を受けた。	回答のように希釈倍率を上げすぎたため、十分な強度のシグナルが得られず、ベースラインの影響を受けたことが原因である。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析全般

1-1) 分析機関区分

偏り及び室間精度に関する検定は行っていないが、市に属する機関の室間精度が棄却前で33.5%と他に比べ悪い値であった。昨年度も53.3%と同様の傾向がみられる。

1-2) 室内測定精度

室内測定精度が平均値に及ぼす影響に関しては、水準間に差は認められなかった。一方、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一般的な傾向が認められた。分析機関の約80%が室内測定精度2%未満という値を出しており、室内精度に関しては、全般的にかなりよい値が得られている。

2) 検液(1mol/L塩酸による溶出液)の作成

2-1) 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。分析試料数50未満で、室間精度が若干悪かったが、その差は僅かであった。

2-2) 試料液の調製

容器の種類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。試料量が増えるにつれて平均値が徐々に低下する減少が認められた。一般的には試料量が増えても、試料量と溶媒量の比が一定であれば、平均値に及ぼす影響はないと考えられるが、なぜこの低下傾向がみられたのか原因は不明である。環境省告示第19号に定める方法(カルシウムについては規定されていないが)では6g以上用いることとなっており、1機関を除いて、これが守られていた。

溶媒(1mol/L塩酸)を自家調製した場合と市販品を用いた場合を比較すると、自家調製した場合に室間精度が若干悪くなっている。これは、自家調製した場合の塩酸濃度が、1mol/Lからずれることがあることと関係しているものと推測される。塩酸の種類によっては約12mol/Lや10mol/Lのものがああり、また、希釈率のパラッキ等が関与している可能性が考えられる。

容器と溶媒の体積比が室間精度に及ぼす影響について、体積比が1未満の場合と、他の場

合に有意な差がみられているが、「体積比が1未満」ということはあり得ない（昨年度は、溶媒と容器の順番が逆の設問であったので、勘違いしたのではないかと推察）ので、合理的な原因があるとは考えられない。

試料と溶媒の比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。しかし、カルシウムについても環境省告示第19号に定める方法と同様に分析することが推奨されているにも関わらず、これが守られていないことは問題であろう。

### 2-3) 溶出操作

溶出操作（容器の置き方／振とう方法）が平均値又は室間測定精度に及ぼす影響について、横置き／縦振りの室間精度が、他の水準に比べて良好な値を与えたが、鉛、銅、ふっ素で共通の現象とはなっていないため、特に意味があるとは考えられない。

### 2-4) 振とう後の放置時間

振とう後の放置時間が平均値に及ぼす影響については、放置時間が長くなるにつれて、平均値が若干増加する傾向がみられた。鉛、銅でも同様の傾向が、一方、ふっ素では逆の減少する傾向がみられているが、その原因は不明である。

### 2-5) ろ過等

ろ過等の方法（ろ過、遠心分離、ろ過と遠心分離の併用）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。

ろ紙に関わる項目として、ろ紙の材質、メーカー、型式の影響を調べたが、いずれも平均値又は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。

ろ過の方法（吸引ろ過、加圧ろ過、自然ろ過）が平均値又は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。

## 3) 検定の方法

### 3-1) 分析者の経験度

昨年度の分析試料数が平均値又は室間精度に及ぼす影響について、一部の水準間に差がみられたが、鉛と銅では同じ傾向はみられず一般的な現象ではないと考えられた。経験年数が平均値又は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。

### 3-2) 分析に要した日数

分析に要した日数が室間測定精度に及ぼす影響について、一部の水準間に差がみられたが、鉛と銅では同じ傾向はみられず、特に意味があるとは考えられない。

### 3-3) 分析方法

分析方法が平均値に及ぼす影響について、水準間に差は認められなかった。なお、有意の差ではないが、一昨年度にもキレート滴定法はやや低い値を示しており、今年度も若干その傾向がみられる。一方、室間測定精度に関しては、キレート滴定法とフレーム原子吸光法の変動係数が、ICP発光分光分析法及びイオンクロマトグラフ法に比べ、やや大きくなった。一般に、キレート滴定法は精度の高い方法であり、一昨年度の室間精度は2.8%と良好であったが、今年度は9.3%と悪い値であった。共存物質の影響等が原因と推測されるが、

特定はできなかった。また、イオンクロマトグラフ法も自動化が進み経時的なドリフトが小さいため、フレイム原子吸光法やICP発光分光分析法より優れた室間精度を与えた原因と考えられる。フレイム原子吸光法とICP発光分光分析法との間で室間精度に差がみられたが、原因は不明である。

#### 3-4) 前処理方法

酸処理を行った割合は、フレイム原子吸光法で42%、ICP発光分光分析法では54%、イオンクロマトグラフ法で20%であった。検液は酸処理を行う前から1mol/Lとなっているため、懸濁物はほとんどないので、有機物を大量に含むものでなければ、敢えて酸処理する必要はないと考えられる。酸処理が平均値に及ぼす影響に関して、フレイム原子吸光法において、硝酸で処理した場合の平均値がやや低くなった以外は水準間に差はみられなかった。また、酸処理が室間精度に及ぼす影響に関して、その他の酸処理を行った場合の室間精度がやや高くなったが、その他の酸処理の内容が不明なため、その原因は特定できなかった。

#### 3-5) バックグラウンド補正

フレイム原子吸光法及びICP発光分光分析法において、バックグラウンド補正が平均値又は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。今回の試料はカルシウム濃度が非常に高く、補正の効果が認められなかったということであろう。

#### 3-6) フレイムの種類 (フレイム原子吸光法)

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、アセチレン - 空気フレイムでもアセチレン - 一酸化二窒素フレイムでも、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。また、アセチレン - 空気フレイムを用いた場合の平均値は24400mg/LとICP発光分光分析法の値と同じであることも干渉が無視できることを示している。

#### 3-7) 干渉抑制剤 (フレイム原子吸光法)

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、ランタンを添加したのは88%、ストロンチウムを添加したのが10%と大部分の機関が、いずれかの干渉抑制剤を添加していた。棄却されなかったものでは、干渉抑制剤を添加してもしなくても差はみられなかった。しかし、棄却されたもののなかには、干渉抑制剤を添加しなかったために妨害成分の影響を受けたと思われるものが3~6件みられた。したがって、干渉抑制剤は添加すべきものと考えられる。

#### 3-8) 装置の型式 (イオンクロマトグラフ法)

サプレッサー型とノンサプレッサー型の違いが、平均値又は室間測定精度に及ぼす影響は認められなかった。

### 3-9) 空試験と試料の指示値の比

空試験値 / 試料の比が平均値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は大きくなるが、今回の試験では、この比が0.1未満の割合が約96%と大部分を占めたため、真値からの偏りが小さかったと考えられる。一方、室間精度に及ぼす影響については、空試験値 / 試料の比が0.1未満の水準で、室間精度がよくなることが認められている。0.3以上1未満でも室間精度がよくなっているが、回答数が少なく、特に重要な意味はないと考えられる。

### 3-10) 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、平均値又は室間精度に及ぼす影響については、幾つかの水準間に若干の差がみられたが、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。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。

### 3-11) 定量方法

今回の試験では、フレーム原子吸光法では3件を除いて絶対検量線法が用いられており、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できなかった。ICP発光分光分析法では絶対検量線法が51%、標準添加法が4%、内標準法が45%であった。絶対検量線法に比べ内標準法で、若干優れた室間精度が得られていたが、その差は僅かであり、特に重要な意味はないと考えられる。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、その効果は認められなかったと考えられる。

### 3-12) 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に差はみられなかった。一方、室間精度に差がみられたが、その差は僅かであり、特定の原因を見出すことはできなかった。

#### (c) 過去の結果との比較

一昨年度は、ばいじん溶出液試料を配布しての調査であり、昨年度はその追跡調査として、ばいじんからの溶出操作も含めた調査を行っている。今回は、土壌の含有量試験方法に則り、1mol/L塩酸による溶出操作も含めた調査となっている。昨年度はばいじん、今年度は土壌の違いはあるが、昨年度の結果と比較しながら考察するのが適当であろう。このため、昨年度の値を括弧内に示した。回答数は全体で339(334)件であった。Grubbsの方法により統計的に外れ値として棄却されたものが20(10)件、棄却率にすると5.9%となり、昨年度の3.0%に比べやや悪い値であった。また、棄却前と後の室間精度は各々16.3

(16.6)%と5.1(6.5)%とほぼ同じ値であった。なお、今年度から新たに「室内精度により棄却」を導入したため、今年度の棄却後の室間精度は昨年度に比べて若干よくなると考えられるため、両者を単純に比較することはできない。今年度の試料を昨年度と比べると(昨年度は溶出量mg/Lであり、今年度は含有量mg/kgのため検液中に換算すると732mg/L

となり、昨年度までの溶出量と比較可能と考えられる)、カルシウム濃度は今年度の検液中では732mg/L(昨年度6780mg/L)、鉛濃度は6.78mg/L(同10.4mg/L)、銅濃度は3.27mg/L(同0.05mg/L)であり、カルシウムは昨年度の1/10レベル、鉛は昨年度レベル、銅は100倍程度高くなっている。昨年度のばいじん試料と異なり、今年度の土壌試料には有機物も多く含有されており、有機物の一部も溶出されていると考えられる。なお、カルシウムは、鉛や銅などの重金属に比べれば、水に溶けやすい画分に大部分が存在しており、また再沈殿や再吸着といった問題も起こりにくいため、水溶出操作と塩酸溶出操作に伴うばらつきの大さは大差ないものと考えられる。これらを考慮したうえで、カルシウムでは土壌の含有量試験でも、昨年度のばいじんの溶出試験とほぼ同等の精度の高い分析結果が得られていると考えてよいであろう。

表2-2-1-4-2 過去の結果との比較(カルシウム)

区分	試料	棄却	回答数	平均値	室間精度		備考 (平均値、S.D.の単位、方法)
					S.D.	CV %	
20年度	ばいじん 溶出液	前	336	5620	658	11.7	mg/L、水による溶出液の試料 (注)
		後	322	5620	240	4.4	
21年度	ばいじん	前	334	6740	1120	16.6	mg/L、溶出試験(水による溶出) (注)
		後	324	6780	441	6.5	
22年度	土壌	前	339	24100	3910	16.3	mg/kg、土壌汚染対策法に準拠 (1mol/L塩酸溶出による含有量) (注)
		後	314	24400	1240	5.1	

(注)20、21年度は水による溶出(又はその溶出液)であり、検液中の濃度(mg/L)である。22年度は、1mol/L塩酸溶出による含有量であり、土壌中の濃度(mg/kg)である。22年度を検液中の濃度に換算すると、 $24400 \times 6 \div 200 = 732 \text{mg/L}$ となる。

#### (d) 総括評価・今後の課題

回答数339件のうち検出限界以下として棄却されたものは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は20件あり、棄却率は5.9%であった。また、今年度から導入された「室内精度による棄却」が5件あり、これを含めると棄却率は7.4%であった。棄却前と後の室間精度は各々16.3%と5.1%といずれも非常に低い値であり、ヒストグラムの分布も1.0(平均値)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25件のうち、土壌濃度に換算し忘れたものが2件、希釈倍率を間違えたと考えられるものが2件、報告値の桁数を3桁間違えたものが1件と、いわゆるイージーミスによるものが5件あり、昨年度の6件からあまり改善されておらず、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。また、希釈操作においてホールピペットを用いず試験管やスピッツ管で希釈を行っている例が2件みられたが、これなどは分析の最も基礎的なことが守られていない実態を示しており、強く注意を喚起したい。

分析方法に特徴的なミスの原因としては、原子吸光法では干渉抑制剤であるランタンを添加しなかったために低値となったこと、ICP発光分光分析法では検量線の適切な範囲で定量が行われていないことが比較的多く目についた。

また、溶出操作に関しては、環境省告示第19号に定める方法にはカルシウムは規定され

ていないが、本調査ではこれに準じて溶出することが述べられているにも関わらず、ここで規定されている6g以上用いることが守れていないものが1件、試料と溶媒の比を0.03とすることが守られていないものが16件あり、試験方法手順に従うことが順守されていないことは大きな問題であろう。なお、これらの計17件は棄却されなかった機関でみられた事例である。棄却されなかったとしても、それは分析操作に全く問題がないということを意味しているではなく、各自でさらに分析操作をチェックする必要がある。

## 2.2 大気試料

### (1) ベンゼン

#### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

##### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

参加機関総数74機関のうち、1機関が外れ値として棄却された。棄却理由はND等による外れ値であった。ND等で棄却された1機関の値以外は、幾らか幅があるものの平均値付近にまとまっている。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が $0.616 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値は $1.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。

棄却された1機関を除いた73機関の報告値を用いて解析した平均値は $1.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCV(%)で13.8%となった。外れ値棄却後の平均値は、調製濃度(設定値： $1.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )の98.2%であった。なお、今回の結果では、ND等で棄却された機関以外の報告値の平均値に対する比は、最も小さい値で56.4%、最も大きい値で134%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等により1機関が外れ値と判定された。この機関A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及びこの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2-2-2-1-1に示す。

表2-2-2-1-1 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	ND等	(回答なし)	検出下限値が $13.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と高い。試料の濃縮を行わずに測定したため検出下限値が高くなったと推定した。

添付資料から推定した棄却原因と、調査後に外れ値を報告した機関に対して行ったアンケート調査において当該機関が推定した棄却要因を比較した。

報告書や添付書類を確認したところ、検出下限値が $13.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と高かった。試料量を1mL、濃縮管による濃縮を行わずに測定したと報告している。このことから、同機関は推奨方法である「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に従わない方法で測定を行ったために検出下限が高くなり、NDとなったものと推定された。アンケート調査では同機関からの回答はなく、同機関がどのような自己点検を行って外れ値の要因を推定したかは不明である。

#### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬大気試料を用いたベンゼンの調査で得られた結果に関する様々な操作上の要因についての解析・評価は、以下のとおりである。

##### 1) 昨年度の試料数に関する解析

各機関が昨年度に取り扱った試料数を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、精度ともに統計的有意差はなかったが、試料数500以上の水準で室間精度が7.7%と他の3水準よりも小さくなった。この傾向は21年度調査にも現れており、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ことで説明することが可能である。

## 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。室間精度に統計的な有意差はみられなかったが、平均値では2年以上5年未満の水準と10年以上の水準に有意な差がみられた。しかし、その差は極端に大きなものではなく、全4水準で一定の傾向を示しているものではなかった。

## 3) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上の4水準に区分して比較した。11日以上の水準の室間精度が幾らか大きめであるが、平均値及び室間精度とも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。5%以上10%未満の水準に区分される回答数は2機関、10%以上の水準に区分される機関はなかった。

## 5) 室内測定回数に関する解析

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5回の5水準に区分して比較した。測定回数2回と5回の水準間で平均値に有意差がみられたが、全水準間での特定の傾向を示しているとは言えなかった。室間精度は水準間で有意差はなかったが、測定回数が増えるに従い、幾らか良好になる傾向があるようにもみえる。

## 6) 分析方法に関する解析

測定方法について、GC/MSとその他に分類した。すべての機関がGC/MS法で測定を行っていた。

## 7) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した試料の量を、100mL未満、100mL以上200mL未満、200mL以上300mL未満、300mL以上400mL未満、400mL以上500mL未満、500mL以上750mL未満、750mL以上1000mL未満、1000mL以上の8つの水準に区分して比較した。100mL未満、100mL以上200mL未満と100mL以上200mL未満と1000mL以上の3水準は該当がなかった。報告のあった73機関のうち、半数の37機関は400mL以上500mL未満の水準となった。300mL以上400mL未満の水準の平均値が低い値であるが、回答数が少ないため有意差にはならなかった。200mL以上300mL未満の水準と、400mL以上500mL未満の水準の精度に有意差がみられた。400mL以上500mL未満の水準の精度は非常に良好であった。しかし、全体的には、平均値、室間精度ともに一定の傾向を示しているものではなかった。



#### 8) 試料の希釈操作（希釈倍率）に関する解析

希釈倍率を1、1超1.5以下、1.5超2以下、2超2.5以下、2.5超の5つの水準に区分して比較した。2.5倍を越える希釈を行った機関はなく、2超2.5以下の水準も1機関のみであった。報告のあった73機関のうち、46機関は希釈をせずに測定を行っていた。1超2以下の水準で平均値が有意に低くなったが、特定の傾向を示しているとは言えない。

#### 9) 濃縮部の種類に関する解析

使用した濃縮部を、吸着濃縮管、低温濃縮管、その他（両者併用）の3つの水準で比較した。65機関は低温濃縮管を使用していた。吸着濃縮管を使用した4機関と両者を併用した4機関の精度が、低温濃縮管を使用した65機関に比べて有意に悪い値であった。また、吸着濃縮管と両者併用の水準の平均値が幾らか低いようにもみえるが、有意ではなかった。

#### 10) 除湿部の種類に関する解析

除湿部の種類について、ありとなしの2水準で比較を行った。73機関中66機関が除湿部ありであった。平均値、精度ともに有意差はなかった。

#### 11) パージガスの種類に関する解析

パージガスの種類を、窒素、ヘリウム、その他の3水準に区分して比較した。15機関が窒素、57機関がヘリウムを使用しており、それ以外を使用している機関は1機関のみであった。平均値、精度ともに有意な差はみられなかった。

#### 12) GC/MS装置の型式に関する解析

報告のあった72機関すべてが四重極型GC/MSを使用していた。

#### 13) GC/MSイオン検出法に関する解析

12機関がMC検出、1機関がその他で検出を行っていたが、それ以外の57機関はSIM検出であった。平均値、精度ともに有意差はみられなかった。

#### 14) 分析方法別の定量方法に関する解析

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。73機関のうち、66機関が内標準法を用いており、6機関が絶対検量線法、1機関が標準添加法であった。絶対検量線法と内標準法を比較すると、平均値、精度ともに有意差はないが、絶対検量線法で平均値がやや低く、精度が幾らか劣っていた。これは21年度調査結果と同様の傾向である。

#### 15) 標準ガス（原ガスの調製方法）に関する解析

標準原ガスについて、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。73機関すべてが市販品を購入して使用していた。

#### 16) 標準ガス（原ガスの購入又は調製後の月数）に関する解析

標準ガスについて、原ガスの購入又は調製後の月数を3月以内、3～6、6～9、9～12、12～24、24月超の6水準に区分して比較した。回答のあった71機関のうち63機関は原ガスの購入又は調製後1年以内の標準ガスを使用していた。購入又は調製後2年を越える原ガスを使

用している機関も2機関あった。

平均値に有意差はなかったが、3月以内の水準と12から24月の水準で精度に有意差があった。なお、24月を越える機関の2と少ないが、平均値が著しく小さく、購入又は調製後の月数が大きくなるに連れて、精度が劣ってくるような傾向がみられた。

#### 17)標準ガス（標準ガス調製後の月数）に関する解析

標準ガスについて、標準ガス調製後の月数を、調製時に使用、1月以内、1月超の3水準に区分して比較した。標準ガス調製後1月以上経った標準ガスを使用している機関が3機関あり、最長で19月であった。43機関は調製後すぐに使用していた。平均値、精度ともに有意差はみられなかった。

#### 18)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。71機関が質量数78を使用しており、2機関のみ77を使用していた。

#### 19)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水準に区分して比較した。回答のあった72機関のうち64機関が0.1未満で、1.0以上の水準に該当する機関はなかった。精度に有意差はないが、0.1以上0.3未満の水準の平均値が、0.1未満の水準よりも有意に低くなった。

#### 20)試料と標準ガス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ガスの測定値の比を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つの水準で比較した。73機関すべてが1.0未満の4水準に分布していた。精度に有意差があり、0.25未満の水準が0.25以上0.5未満及び0.5以上0.75未満の水準よりも劣っていた。平均値に有意差はみられないが、0.25未満では幾らか低い値であった。試料の指示値が小さすぎることは測定結果に影響を及ぼす可能性がある。

#### 21)その他

留意点等に関するコメントは以下のとおりである。

測定室内雰囲気、装置等焼き出し、ブランク管理などの汚染防止に注意した、検量線を高濃度と低濃度の二通り作成し使い分けた、内標準物質をリテンションタイムで使い分けた、などが複数記載されていた。その他には、内標準物質のトルエンの安定性が悪いため、定量には使用しなかった、高沸点のVOCsにおける検量線の直線性不良に注意した、ピークの重なりに注意した、というコメントがあった。

#### (c)過去の結果との比較

ベンゼンはこれまでに平成9年度、14年度、15年度、17年度、18年度、21年度に模擬大気試料として調査対象項目となっている。これらの調査は9年度に活性炭吸着物を配布した以外は、参加機関から送付されたキャニスターに人工空気ベース（又は窒素ベース）の模擬大気試料を充填して配布して実施している。試料の配布形態が異なる9年度を除いた過去の

結果を、今回の結果と合わせて表 2 - 2 - 2 - 1 - 2 に示した。今回の調査は21年度からの追跡調査である。今回の結果を21年度の結果と比較すると、平均値の調製濃度に対する比は若干下回り、室間精度は同程度であった。また、過去の結果と比較すると、平均値の調製濃度に対する比は若干下回り、室間精度は14～18年度より若干良好であった。

表 2 - 2 - 2 - 1 - 2 模擬大気試料でのベンゼンの調査結果

年度	回答数 (棄却後)	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV (%)	平均値と調製 濃度の比 (%)	目標定量下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
14	99	43.0	25.0	103.4	0.3
15	108	1.02	16.7	102.0	0.3
17	93	0.809	17.2	103.7	0.3
18	95	1.13	15.3	101.8	0.3
21	74	1.85	12.7	103.4	0.3
22	73	1.12	13.8	98.2	0.3

(d) 総括評価・今後の課題

本調査では、両側危険率5%での統計処理で、各水準間で平均値又は精度に有意な差がみられたのは、「経験年数」「室内測定回数」「試料量」「試料の希釈操作(希釈倍率)」「濃縮部の種類」「標準ガス(原ガスの購入又は調製後の月数)」「空試験と試料の指示値の比」及び「試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比」の8要因であった。これらの要因の内、「試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比」については、試料の指示値が標準ガスの最高濃度よりも著しく小さい場合には、精度が劣ってくる傾向がみられた。これは、昨年度の調査でも同様の傾向がみられている。また、「標準ガス(原ガスの購入又は調製後の月数)」では、標準ガスの購入又は調製後の月数が長くなると精度が劣ってくる傾向がみられた。これら以外の要因では、要因内の水準全体で特定の傾向を示しているものではなかった。これは、母集団が小さいため、外れ値にはならないものの平均値から大きく離れた値が分布した水準が特異的に差を示しているものと考えられる。

室間精度はCV(%)が13.8%で、昨年度とほぼ同様の値を示し、非常に良好であった。このような結果となった理由としては、今回の調査が水質試料と比べて、抽出、濃縮、誘導体化などの複雑な前処理操作がないことが挙げられる。キャニスター中の試料ガスを一定量採取して、GC/MSに導入するだけの操作であることが、高精度の結果をもたらしたと考えられる。さらに、今回の測定で唯一の前処理操作と言える希釈操作を過半数の機関が行っていないことも精度を良好にする要因であろう。

## ( 2 ) 1,2-ジクロロエタン

### ( a ) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

#### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

参加機関総数76機関のうち、2機関が外れ値として棄却された。棄却理由はND等による外れ値が1機関、Grubbsの検定による大きな値が1機関であった。棄却された2機関の値以外のヒストグラムは1つのピークとなったが、平均値よりも低濃度側で度数が大きい分布となった。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が $0.0909 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値は $0.393 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。

棄却された2機関を除いた74機関の報告値を用いて解析した平均値は $0.242 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCV(%)で19.0%となった。外れ値棄却後の平均値は、調製濃度(設定値： $0.226 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )の107%であった。なお、今回の結果では、ND等で棄却された機関以外の報告値の平均値に対する比は、最も小さい値で58.7%、最も大きい値で159%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等により1機関(機関A)、Grubbsの検定で1機関(機関B)が外れ値と判定された。この2機関のデータについて、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及びこの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2-2-2-2-1に示す。

表2-2-2-2-1 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	ND	回答なし	検出下限値が $4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と高い。試料の濃縮を行わずに測定したため検出下限値が高くなったと推定した。
B	Grubbs(大きい値)	使用した標準物質が購入から一年半経過している。	報告書や添付書類から濃度を計算したところ、約 $0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と報告値に近い値となった。クロマトグラム等分析上に問題となる操作等はなく、棄却原因は不明である。

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。

機関Aについて、報告書や添付書類を確認したところ、検出下限値が $4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と高かった。同機関では試料量を1mL、濃縮管による濃縮を行わずに測定したと報告している。このことから、同機関は推奨方法である「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に従わない方法で測定を行ったために検出下限が高くなり、NDとなったものと推定された。アンケート調査では、同機関からの回答はなく、同機関がどのような自己点検を行って外れ値の要因を推定したかは不明である。

機関Bについて、報告書や添付書類から濃度を計算したところ、約 $0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と報告値に近い値になった。測定条件やクロマトグラム等をチェックしたが問題となる操作等はなく、

原因は不明であった。アンケート調査では、同機関は使用した標準物質が購入から一年半経過していることを棄却原因であると推定しており、改善の方針として標準物質を新規に購入して対応する旨を回答している。

#### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬大気試料を用いた1,2-ジクロロエタンの調査で得られた結果に関する様々な操作上の要因についての解析・評価は、以下のとおりである。

##### 1) 昨年度の試料数に関する解析

各機関が昨年度に取り扱った試料数を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、精度ともに統計的有意差はなかったが、試料数500以上の水準で平均値が幾らか小さく、室間精度が7.0%と他の3水準よりも良好であった。

##### 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。2年未満と2年以上5年未満の水準で平均値に有意差がみられた。4水準のうち2年未満の値のみ低めの値であった。精度は、2年未満と2年以上5年未満及び10年以上の水準間及び2年以上5年未満と5年以上10年未満の水準間で統計的な有意差がみられた。しかし、全4水準で一定の傾向を示しているものではなかった。

##### 3) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上の4水準に区分して比較した。平均値には有意差はなかったが、1日と11日以上の水準間で室間精度が有意差を示した。

##### 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。2%未満の水準の室間精度が有意に良好であった。報告のあった48期間のうち34機関は2%未満の水準に分布しており、10%以上の水準に区分された機関はなかった。

##### 5) 室内測定回数に関する解析

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5回の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに水準間で有意差はなかったが、測定回数が増えるに従い、室間精度が幾らか良好になる傾向があるようにもみえた。

##### 6) 分析方法に関する解析

測定方法について、GC/MSとその他に分類した。すべての機関がGC/MS法で測定を行っていた。

##### 7) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した試料の量を、100mL未満、100mL以上200mL未満、200mL以上300mL未満、300mL以上400mL未満、400mL以上500mL未満、500mL以上750mL未満、750mL以上1000mL未

満、1000mL以上の8つの水準に区分して比較した。100mL未満、100mL以上200mL未満の2水準は該当する機関がなく、300mL以上400mL未満は2機関、1000mL以上は1機関であった。報告のあった70機関のうち、過半数の36機関は400mL以上500mL未満の水準となった。平均値に有意差はなかったが、750mL以上1000mL未満と1000mL以上の2水準の平均値は他の4水準の値よりも幾らか高めであった。200mL以上300mL未満の水準と、400mL以上500mL未満と1000mL以上の水準の精度に有意差があり、1000mL以上の水準の精度は著しく劣っていた。

#### 8) 試料の希釈操作（希釈倍率）に関する解析

希釈倍率を1、1超1.5以下、1.5超2以下、2超2.5以下、2.5超の5つの水準に区分して比較した。2.5倍を越える希釈を行った機関はなく、2超2.5以下の水準も1機関のみであった。報告のあった74機関のうち、45機関は希釈をせずに測定を行っていた。希釈倍率が大きくなるに連れて、平均値は低下し、精度は良好になるようにもみえるが、有意差ではなかった。

#### 9) 濃縮部の種類に関する解析

使用した濃縮部を、吸着濃縮管、低温濃縮管、その他（両者併用）の3つの水準で比較した。65機関は低温濃縮管を使用していた。平均値、精度ともに有意差はみられなかった。

10) 除湿部の種類に関する解析： 除湿部の種類について、ありとなしの2水準で比較を行った。74機関中66機関が除湿部ありであった。除湿部なしの室間精度が良好な値であるが、統計的には平均値、精度ともに有意差はなかった。

#### 11) パージガスの種類に関する解析

パージガスの種類を、窒素、ヘリウム、その他の3水準に区分して比較した。17機関が窒素、56機関がヘリウムを使用しており、それ以外を使用している機関は1機関のみであった。平均値、精度ともに有意な差はみられなかった。

#### 12) GC/MS装置の型式に関する解析

報告のあった73機関すべてが四重極型GC/MSを使用していた。

#### 13) GC/MSイオン検出法に関する解析

12機関がMC検出、3機関がその他で検出を行っていたが、それ以外の58機関はSIM検出であった。平均値、精度ともに有意差はみられなかった。

#### 14) 分析方法別の定量方法に関する解析

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。74機関のうち、67機関が内標準法を用いており、6機関が絶対検量線法、1機関が標準添加法であった。絶対検量線法と内標準法を比較すると、平均値、精度ともに有意差はないが、絶対検量線法で平均値がやや低かった。

#### 15) 標準ガス（原ガスの調製方法）に関する解析

標準原ガスについて、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。73

機関が市販品を購入し、自作は1機関のみであった。

#### 16)標準ガス（原ガスの購入又は調製後の月数）に関する解析

標準ガスについて、原ガスの購入又は調製後の月数を3月以内、3～6、6～9、9～12、12～24、24月超の6水準に区分して比較した。回答のあった71機関のうち64機関は原ガスの購入又は調製後1年以内に使用していた。購入又は調製後2年を越える標準ガスを使用している機関も2機関あった。

月数が12以上の2水準は、全体で7回答と少なく、有意な差ではないが、平均値は若干低い値を示していた。全体的には、平均値、精度とも一定の傾向はみられなかった。

#### 17)標準ガス（標準ガス調製後の月数）に関する解析

標準ガスについて、標準ガス調製後の月数を、調製時に使用、1月以内、1月超の3水準に区分して比較した。標準ガス調製後1月以上経った標準ガスを使用している機関が3機関あり、最長で19月であった。45機関は調製後すぐに使用していた。

#### 18)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。71機関が質量数62を使用しており、1機関が54、2機関が64を使用していた。

#### 19)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水準に区分して比較した。回答のあった72機関のうち67機関が0.1未満で、1.0以上の水準に該当する機関はなかった。平均値、精度ともに有意差はないが、0.1以上0.3未満の水準で、0.1未満の水準よりも平均値が低く、精度が良好であった。

#### 20)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ガスの測定値の比を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つの水準で比較した。74機関すべてが0.75未満の3水準に分布していた。0.50以上0.75未満の水準の精度が良好であるが、平均値、精度ともに有意差はなかった。ベンゼンでの結果と同様に試料の指示値が小さすぎることは測定結果に影響を及ぼす可能性があるが、サンプル数が3機関と少ないこともあり結論はできない。

#### 21)その他

留意点等に関するコメントは以下のとおりである。

測定室内雰囲気、装置等焼き出し、ブランク管理などの汚染防止に注意した、検量線を高濃度と低濃度の二通り作成し使い分けた、内標準物質をリテンションタイムで使い分けた、などが複数記載されていた。その他には、内標準物質のトルエン<sub>d</sub>の安定性が悪いため、定量には使用しなかった、高沸点のVOCsにおける検量線の直線性不良に注意した、ピークの重なりに注意したというコメントがあった。

#### (c)過去の結果との比較

1,2-ジクロロエタンは、詳細項目としては今回が初めての調査であるが、平成21年度の模擬大気試料において、本物質は参照項目となっており、任意での測定データの提出を求めている。昨年度の結果を今回の結果と合わせて表2-2-2-2-2に示した。今回の結果を21年度の結果と比較すると、平均値の調製濃度に対する比は若干低くなり（100%に近づくが）、室間精度は同程度であった。

表2-2-2-2-2 模擬大気試料での1,2-ジクロロエタンの調査結果

年度	回答数 (棄却後)	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV (%)	平均値と調製 濃度の比 (%)	目標定量下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
21	62	0.233	20.1	113	0.16
22	74	0.242	19.0	107	0.16

(d) 総括評価・今後の課題

本調査では、両側危険率5%での統計処理で、各水準間で平均値又は精度に有意な差がみられたのは、「経験年数」「分析に要した日数」「室内測定精度」及び「試料量」の4要因であった。しかし、これらの要因での有意差は、いずれも要因内の水準全体で特定の傾向を示しているものではなかった。これは、母集団が小さいため、外れ値にはならないものの平均値から大きく離れた値が分布した水準が特異的に差を示しているものと考えられる。

室間精度はCV(%)が19.0%で、参照項目として調査を行った昨年度の結果とほぼ同様の値を示した。このような結果となった理由としては、今回の調査が水質試料と比べて、抽出、濃縮、誘導体化などの複雑な前処理操作がないことが挙げられる。キャニスター中の試料ガスを一定量採取して、GC/MSに導入するだけの操作であることから、誤差を生じる要因を少なくしていると考えられる。



### (3) トリメチルベンゼン類

#### (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43機関のうち、ND等あるいはGrubbsの検定による外れ値での棄却はなかった。報告値の分布は21年度調査結果と同様に幅が広く、室間精度はベンゼン、1,2-ジクロロエタンに比べてかなり劣っている。また、外れ値にはならなかったものの、明らかに誤差が大きいと判断できる値（相対値0.5以下、1.5以上）が存在している。このため、室間精度の値（CV(%)）は他の3物質に比べて著しく劣っていた。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が $0.163 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値は $2.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。

平均値は $1.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCV(%)で29.1%となった。平均値は、調製濃度（設定値： $1.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）とよく一致した。なお、今回の結果では、報告値の平均値に対する比は最も小さい値で29.0%、最も大きい値で174%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等あるいはGrubbsの検定によって棄却された外れ値等はなかった。

#### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬大気試料を用いたトリメチルベンゼン類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以上の水準は回答数2であった。それ以外の3水準では、平均値、室間精度ともに統計的有意差はなかった。

##### 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。2年未満の水準と2年以上5年未満及び5年以上10年未満の水準で、平均値に有意差がみられた。精度には統計的な有意差はみられなかった。平均値、精度とも各水準間の変動が大きく、特定の傾向を示しているわけではなかった。

##### 3) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上の4水準に区分して比較した。平均値、精度とも統計的有意差はみられなかった。全体に各水準間の変動が大きいが、特段の傾向はみられなかった。

##### 4) 室内測定精度に関する解析

各機関の分析値のCV(%)値を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して検定した。5%以上10%未満の水準は3機関、10%以上の水準に該当する機関はなかった。2%未満と2%以上5%未満の水準の平均値と、2%以上5%未満と5%以上10%未満の水準の室間精度に有意差がみられた。サンプル数が少ないため明確な結論は出来

ないが、CV(%)値が大きい水準では、室間精度が著しく劣り、平均値が小さくなるような傾向があるようにもみえる。

#### 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水準に区分して比較した。2回と3回の水準で平均値に有意差がみられるが、両水準の平均値は全体の平均値よりも著しく大きな値と小さな値を示しており、全水準の中では特定の傾向を示しているわけではなかった。一方、室間精度は統計的には有意差はなかったが、室内測定回数が増えるに従ってCV(%)の値が劣っている。一般的には測定回数が増えることで、CV(%)値は良好になることが期待されるが、今回の結果は逆であった。

#### 6)分析方法に関する解析

測定方法について、GC/MSとその他に分類した。すべての機関がGC/MS法で測定を行っていた。

#### 7)試料量に関する解析

1回の測定に使用した試料の量を、100mL未満、100mL以上200mL未満、200mL以上300mL未満、300mL以上400mL未満、400mL以上500mL未満、500mL以上750mL未満、750mL以上1000mL未満、1000mL以上の8つの水準に区分して比較した。100mL未満と100mL以上200mL未満、1000mL以上の水準は該当がなく、300mL以上400mL未満と750mL以上1000mL未満の水準もそれぞれ1機関のみであった。41機関のうち、過半数の25機関は400mL以上500mL未満の水準となった。200mL以上300mL未満の水準の精度が著しく良い値を示している。

#### 8)試料の希釈操作(希釈倍率)に関する解析

希釈倍率を1、1超1.5以下、1.5超2以下、2超2.5以下、2.5超の5つの水準に区分して比較した。2.5倍を越える希釈を行った機関はなく、43機関のうち、31機関は希釈をせずに測定を行っていた。各水準間で平均値、精度ともにバラツキがあるが、有意差ではなかった。

#### 9)濃縮部の種類に関する解析

使用した濃縮部を、吸着濃縮管、低温濃縮管、その他(両者併用)の3つの水準で比較した。43機関すべてが両者併用であった。

#### 10)除湿部の種類に関する解析

除湿部の種類について、ありとなしの2水準で比較を行った。31機関が除湿部ありであった。平均値、精度ともに有意差はなかった。

#### 11)パージガスの種類に関する解析

パージガスの種類を、窒素、ヘリウム、その他の3水準に区分して比較した。8機関が窒素、34機関がヘリウムを使用しており、それ以外を使用している機関は1機関のみであった。平均値、精度ともに有意な差はみられなかった。

#### 12)GC/MS装置の型式に関する解析

すべての機関が四重極型GC/MSを使用していた。

#### 13)GC/MSイオン検出法に関する解析

11機関がMC検出、31機関がSIM検出を行っており、その他の検出法は1機関のみであった。SIMとMCでは、平均値、精度とも有意差はなかった。

#### 14)分析方法別の定量方法に関する解析

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。43機関のうち、37機関が内標準法を用いており、5機関が絶対検量線法、1機関が標準添加法であった。絶対検量線法と内標準法を比較すると、平均値、精度とも有意差はないが、絶対検量線法で平均値がやや低く、精度が幾らか優れていた。

#### 15)標準ガス（原ガスの調整方法）に関する解析

標準原ガスについて、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。43機関すべてが市販品を購入して使用していた。

#### 16)標準ガス（原ガスの購入又は調整後の月数）に関する解析

標準ガスについて、原ガスの購入又は調整後の月数を3月以内、3～6、6～9、9～12、12～24、24月超の6水準に区分して比較した。回答のあった42機関のうち37機関は原ガスの購入又は調整後1年以内に使用していた。購入又は調整後2年を越える標準ガスを使用している機関も1機関あった。

全体的には、月数6～9と12～24の水準で平均値が有意に小さくなった。月数が12以上の2つの水準では、全体で回答数は5と少ないが、平均値が大きくばらつき（12～24では小さい値、24月超では大きい値）、精度も幾らか劣っていた。しかし、全体的には、平均値、精度とも一定の傾向はみられなかった。

#### 17)標準ガス（標準ガス調整後の月数）に関する解析

標準ガスについて、標準ガス調整後の月数を、調整時に使用、1月以内、1月超の3水準に区分して比較した。25機関は標準ガス調整後すぐに使用していたが、調整後1月以上経った（19月）標準ガスを使用している機関が1機関あった。

分析結果との関係については、平均値、精度とも一定の傾向はみられなかった。

#### 18)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。37機関が質量数105を、4機関が120を、2機関が120と105を併用していた。105を使用した場合に精度が幾らか良好であったが、統計的な有意差はなかった。

#### 19-1)空試験と試料の指示値の比に関する解析（1,2,4-トリメチルベンゼン）

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水準に区分して比較した。41機関は0.1未満の水準で、1機関のみ0.1以上0.3未満であった。

#### 19-2) 空試験と試料の指示値の比に関する解析 (1,3,5-トリメチルベンゼン)

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水準に区分して比較した。40機関が0.1未満の水準に区分され、0.1以上0.3未満及び0.3以上1.0未満の水準にそれぞれ1機関が分布した。

#### 20-1) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析 (1,2,4-トリメチルベンゼン)

試料の測定値と最高濃度の標準ガスの測定値の比を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つの水準で比較した。43機関中、1.0以上はなく、20機関が0.25未満であった。0.25未満の水準の平均値が著しく小さい値となった。0.25以上の23機関の値がいずれも $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度と全平均値よりも高いことを考えると、一定の傾向があると言える可能性がある。一方、室間精度は0.25未満が最も劣っており、0.25以上0.50未満も有意に劣っていた。指示値の比が小さすぎると精度が劣る傾向があるように見える。

#### 20-2) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析 (1,3,5-トリメチルベンゼン)

試料の測定値と最高濃度の標準ガスの測定値の比を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つの水準で比較した。41機関中35機関が0.25未満の水準であった。平均値、精度ともに有意差はなかった。しかし、0.25未満の水準の精度が0.25以上0.50未満の水準の精度よりも劣っているように見える。これは、1,2,4-トリメチルベンゼンの結果と同じ傾向である。

#### 21) その他

留意点等に関するコメントは以下のとおりである。

測定室内雰囲気、装置等焼き出し、ブランク管理などの汚染防止に注意した、検量線を高濃度と低濃度の二通り作成し使い分けた、内標準物質をリテンションタイムで使い分けた、などが複数記載されていた。その他には、内標準物質のトルエン<sub>d6</sub>の安定性が悪いために、定量には使用しなかった、高沸点のVOCsにおける検量線の直線性不良に注意した、ピークの重なりに注意したというコメントがあった。

#### (c) 過去の結果との比較

トリメチルベンゼン類は、平成21年度に模擬大気試料として調査対象項目となっている。今回の調査は21年度からの追跡調査であり、21年度の結果を今回の結果と合わせて表2-2-2-3-1に示した。今回の結果を21年度の結果と比較すると、平均値の調製濃度に対する比は若干上回り(100%となり)、室間精度もよくなっていた。

表2-2-2-3-1 模擬大気試料でのトリメチルベンゼン類の調査結果

年度	回答数 (棄却後)	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV (%)	平均値と調製 濃度の比 (%)	目標定量下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
21	40	1.61	34.3	97.6	-
22	43	1.50	29.1	100	-

#### (d) 総括評価・今後の課題

本調査では、両側危険率5%での統計処理で、各水準間で平均値又は精度に有意な差がみられたのは、「経験年数」「室内測定精度」「室内測定回数」「試料量」「標準ガス（原ガスの購入又は調製後の月数）」及び「試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比」の6要因であった。これらの要因の内、「試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比」については、試料の指示値が標準ガスの最高濃度よりも著しく小さい場合には、平均値の偏りがあり、精度も劣ってくる傾向がみられた。これは、今年度のベンゼン等の調査でも同様の傾向がみられている。また、「標準ガス（原ガスの購入又は調製後の月数）」では、標準ガスの購入又は調製後の月数が12月以上の2水準で平均値が著しく偏っていた。これら以外の要因では、要因内の水準全体で特定の傾向を示しているものではなかった。これは、母集団が小さいため、外れ値にはならないものの平均値から大きく離れた値が分布した水準が特異的に差を示しているものと考えられる。

室間精度はCV(%)が29.1%で、昨年度(34.3%)よりも幾らか良好となった。しかし、ベンゼン、1,2-ジクロロエタンと較べるとばらつきが大きく、今回の調査対象4物質の中では最も悪い値となった。昨年度も同様の傾向を示していたことから、分析操作上の問題というよりもこの物質自体の持つ性質によると考えられる。

#### (4) 四塩化炭素

##### (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

参加機関総数51機関のうち、1機関がND等による棄却であった。回答のあった50機関の報告値では、Grubbsの検定による外れ値で、1機関が棄却となった。報告値の分布は幅が広く、室間精度はベンゼン、1,2-ジクロロエタンに比べてかなり劣っている。また、外れ値にはならなかったものの、明らかに誤差が大きいと判断できる値（相対値0.5以下、1.5以上）が存在している。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が $0.0710 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値は $0.570 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。

平均値は $0.321 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCV(%)で25.0%となった。原因は不明であるが、調製濃度（設定値）と分析値が一致しなかったため、平均値と調製濃度の比較は行えなかった。なお、今回の結果では、報告値の平均値に対する比は最も小さい値で44.4%、最も大きい値で175%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等で1機関が、Grubbsの方法による外れ値（大きな値）で1機関の計2機関が棄却された。この機関A、Bのデータについて、添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果、およびこの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に記載された自己点検結果を表2-2-2-4-1に示す。

表2-2-2-4-1 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
A	ND等	(回答なし)	検出下限値が $4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と高い。試料の濃縮を行わずに測定したため検出下限値が高くなったと推定した。
B	Grubbs(大きい値)	検量線が不適切である。	報告書や添付書類から濃度を計算したところ、約 $0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と平均値に近い値となった。空試験と試料の指示値の比が0.36と高く、試料の指示値から空試験の値を差し引かずに計算したことが棄却原因と推定した。

添付資料から推定した棄却原因と、調査後に外れ値を報告した機関に対して行ったアンケート調査において当該機関が推定した棄却要因を比較した。

機関Aについて、報告書や添付書類を確認したところ、検出下限値が $4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と高かった。同機関では試料量を1mL、濃縮管による濃縮を行わずに測定したと報告している。このことから、同機関は推奨方法である「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に従わない方法で測定を行ったために検出下限が高くなり、NDとなったものと推定された。アンケート調査では、同機関からの回答はなく、同機関がどのような自己点検を行って外れ値の要因を推定したかは不明である。

機関Bについて、報告書や添付書類から濃度を計算したところ、約0.46  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と平均値に近い値になった。同機関の報告では、空試験の指示値の試料の指示値に対する比が0.36と高く、空試験の指示値を試料の指示値から差し引かずに計算すると約0.71  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、これは報告値に近い値であった。このことから、空試験の指示値を差し引かずに測定値を計算したことが棄却原因であると推定した。アンケート調査では、同機関は検量線が不適切であることを棄却原因と推定しており、改善の方針として物質により検量線の作成範囲を変えて対応する旨を回答している。

#### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬大気試料を用いた四塩化炭素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以上の水準は回答数2であった。それ以外の3水準では、平均値、室間精度ともに統計的有意差はなかった。しかし、水準ごとの平均値を比較すると、試料数が多い区分ほど小さな値となっているように見える。

##### 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。2年未満の水準と2以上5年未満の水準で、精度に有意差がみられた。これは、他の水準とも比較すると、2以上5年未満の水準の値が著しく劣っているため、平均値から大きく離れた値に影響されているものと考えられる。平均値に有意差はなかったが、経験年数が増えるほど、平均値が大きくなる傾向があるように見える。

##### 3) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上に区分して比較した。平均値には有意差はみられなかったが、精度は1日以内の水準が著しく劣っていた。日数が長くなると平均値が幾らか上昇し、精度が幾らか上昇するようにも見えるが、理由は不明である。

##### 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。5%以上10%未満の水準は2機関、10%以上の水準は1機関のみであった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。回答数が少ないため、統計的な解析はしていないが、5%以上10%未満と10%以上の2水準の平均値は明らかに誤差が大きい。また、2%未満と2%以上5%未満の水準の室間精度では、2%未満の方が幾らか優れていた。

##### 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水準に区分して比較した。平均値は2回の水準が有意に小さい値で、他の4水準はほぼ一定の値であった。これは、外

れ値に近い小さい値が第2水準に集まっているためと考えられる。一方、精度は3回の水準が1回と5回の水準に比べて良好な値となった。この理由は不明である。

#### 6)分析方法に関する解析

測定方法について、GC/MSとその他に分類した。すべての機関がGC/MS法で測定を行っていた。

#### 7)試料量に関する解析

1回の測定に使用した試料の量を、100mL未満、100mL以上200mL未満、200mL以上300mL未満、300mL以上400mL未満、400mL以上500mL未満、500mL以上750mL未満、750mL以上1000mL未満、1000mL以上の8つの水準に区分して比較した。100mL未満と100mL以上200mL未満、1000mL以上の水準は該当がなく、300mL以上400mL未満と750mL以上1000mL未満の水準もそれぞれ2機関及び1機関であった。45機関のうち、過半数の26機関は400mL以上500mL未満の水準となった。平均値、精度ともに有意差はなかった。

#### 8)試料の希釈操作（希釈倍率）に関する解析

希釈倍率を1、1超1.5以下、1.5超2以下、2超2.5以下、2.5超の5つの水準に区分して比較した。2.5倍を越える希釈を行った機関はなく、49機関のうち、35機関は希釈をせずに測定を行っていた。各水準間で平均値、精度ともに有意差はなかったが、希釈なしの水準の精度がいくらか悪い値であった。

#### 9)濃縮部の種類に関する解析

使用した濃縮部を、吸着濃縮管、低温濃縮管、その他（両者併用）の3つの水準で比較した。3機関が吸着濃縮管、3機関が両者併用で、43機関が低温吸着管であった。吸着濃縮管の平均値が小さい値であり、両者併用の精度が良好であったが、いずれも有意差ではなかった。

#### 10)除湿部の種類に関する解析

除湿部の種類について、ありとなしの2水準で比較を行った。43機関が除湿部あり、6機関がなしであった。なしの場合に精度がいくらか良好であったが、平均値、精度ともに有意差はなかった。

#### 11)パージガスの種類に関する解析

パージガスの種類を、窒素、ヘリウム、その他の3水準に区分して比較した。8機関が窒素、40機関がヘリウムを使用しており、それ以外を使用している機関は1機関のみであった。平均値、精度ともに有意な差はみられなかった。

#### 12)GC/MS装置の型式に関する解析

すべての機関が四重極型GC/MSを使用していた。

#### 13)GC/MSイオン検出法に関する解析

11機関がMC検出、36機関がSIM検出を行っており、その他の検出法は2機関のみであった。



SIMとMCでは、平均値、精度とも有意差はなかった。SIMとMCの平均値はいずれもやや低めであり、その他の2機関の値は外れ値に近い高値である。

#### 14) 分析方法別の定量方法に関する解析

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。49機関のうち、43機関が内標準法を用いており、5機関が絶対検量線法、1機関が標準添加法であった。絶対検量線法と内標準法を比較すると、平均値、精度とも有意差はないが、絶対検量線法で平均値がやや低く、精度が幾らか優れていた。

#### 15) 標準ガス（原ガスの調整方法）に関する解析

標準原ガスについて、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。49機関すべてが市販品を購入して使用していた。

#### 16) 標準ガス（原ガスの購入又は調製後の月数）に関する解析

標準ガスについて、原ガスの購入又は調製後の月数を3月以内、3～6、6～9、9～12、12～24、24月超の6水準に区分して比較した。回答のあった47機関のうち42機関は原ガスの購入又は調製後1年以内に使用していた。購入又は調製後2年を越える標準ガスを使用している機関も1機関あった。

月数3月以内と12～24月の水準で精度が有意に劣っていたが、精度に関しては一定の傾向はみられなかった。なお、平均値に関しては水準間に有意差はなかったが、全体的には月数が大きくなるにつれて値が大きくなる傾向が若干みられた。

#### 17) 標準ガス（標準ガス調製後の月数）に関する解析

標準ガスについて、標準ガス調製後の月数を、調製時に使用、1月以内、1月超の3水準に区分して比較した。28機関は標準ガス調製後すぐに使用していたが、調製後1月以上経った（19月）標準ガスを使用している機関が1機関あった。

分析結果との関係については、平均値、精度とも一定の傾向はみられなかった。

#### 18) 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。47機関が質量数117を、2機関が119を使用していた。

#### 19) 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水準に区分して比較した。43機関は0.1未満の水準で、3機関が0.1以上0.3未満、1機関のみ0.3以上1.0未満であった。有意差はなかったが、0.1未満の水準に比べてその他の2水準は平均値が大きく外れていた。

#### 20) 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ガスの測定値の比を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つの水準で比較した。49機関中、0.75以上はなく、40機関が0.25未満であった。精度は水準間で

いくらかばらつきがあるが、平均値、精度ともに有意差はなかった。

## 21)その他

留意点等に関するコメントは以下のとおりである。

測定室内雰囲気、装置等焼き出し、ブランク管理などの汚染防止に注意した、検量線を高濃度と低濃度の二通り作成し使い分けた、内標準物質をリテンションタイムで使い分けた、などが複数記載されていた。その他には、内標準物質のトルエン<sub>d6</sub>の安定性が悪いため、定量には使用しなかった、高沸点のVOCsにおける検量線の直線性不良に注意した、ピークの重なりに注意したというコメントがあった。

### (c) 過去の結果との比較

四塩化炭素は詳細項目としては今回が初めての調査であるが、平成21年度の模擬大気試料において参照項目となっており、任意での測定データの提出を求めている。21年度の結果を今回の結果と合わせて表2-2-2-4-2に示した。今回の結果を21年度の結果と比較すると、室間精度は同程度であった。

表2-2-2-4-2 模擬大気試料での四塩化炭素の調査結果

年度	回答数 (棄却後)	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV (%)	平均値と調製 濃度の比 (%)	目標定量下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
21	36	0.697	23.8	109	0.07
22	49	0.321	25.0	- *	0.07

注)\*: 試料ガス調製時の問題が考えられ(原因は明確でないが)、調製濃度が不明であるため、平均値と調製濃度の比は「-」としている。

### (d) 総括評価・今後の課題

本調査では、両側危険率5%での統計処理で、各水準間で平均値又は精度に有意な差がみられたのは、「経験年数」「分析に要した日数」「室内測定回数」及び「標準ガス(原ガスの購入又は調製後の月数)」の4要因であった。これらの要因の内、「標準ガス(原ガスの購入又は調製後の月数)」では、購入又は調製後の月数が12~24月の水準の精度が著しく劣っていたが、月数とともに一定の傾向は示していない。平均値では有意差はなかったが、標準原ガスの購入又は調製後の月数が大きくなるにつれて平均値が大きくなる傾向が若干うかがえ、この傾向は4物質のうち四塩化炭素に限っていた。

これら以外の要因では、要因内の水準全体で特定の傾向を示しているものではなかった。これは、母集団が小さいため、外れ値にはならないものの平均値から大きく離れた値が分布した水準が特異的に差を示しているものと考えられる。

室間精度はCV(%)が25.0%で、昨年度とほぼ同様の値を示した。測定対象の4物質の中では、ベンゼン、1,2-ジクロロエタンに比べて悪く、トリメチルベンゼン類とともによくない値であった。

ヒストグラム(図2-1-3(1)参照)をみると、測定対象の4物質ではベンゼン、1,2-ジクロロエタン及びトリメチルベンゼン類の3物質は平均値との相対値1.0付近の一山となっているが、四塩化炭素では二山がありそうな分布(相対値0.9付近と1.1付近)となっており、正常な分布をとっていないことが分かる。昨年度調査結果のヒストグラムも同様

の傾向を示していることから、試料ガスの調製又は測定操作に問題がある可能性（標準原ガスの濃度の経時変化の可能性等も含めて）が考えられる。

( 5 ) その他の項目 ( 参照項目 )

( a ) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

参照項目には、( i )有害大気汚染物質 ( 優先取組物質 )、( ii )有害大気汚染物質 ( 優先取組物質以外 )、( iii )有害大気汚染物質以外 ( PRTR法の第一種指定化学物質 ) があり、( i ) ~ ( iii )に区分して、以下に示す。

( i )有害大気汚染物質 ( 優先取組物質 )

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では全体で76の参加機関があり、このうち詳細項目以外の優先取組物質であるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム及び1,2-ジクロロエタンを分析した機関は61~68であった。トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンでは、それぞれ1機関ずつND等による棄却があった。

Grubbsの検定では、テトラクロロエチレンと塩化ビニルモノマーが1機関、アクリロニトリルとクロロホルムが2機関、ジクロロメタンと1,3-ブタジエンが3機関棄却された。トリクロロエチレンでは、Grubbsの検定による棄却はなかった。Grubbsの検定による棄却はトリクロロエチレン以外の6物質全体で12機関あったが、そのうち小さい値で棄却されたのはクロロホルムでの1機関のみであり、11機関は大きな値での棄却であった。

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム及び1,2-ジクロロエタンにおいては、ND及びGrubbs検定による棄却後の平均値は、設定濃度の98.2~112.0%の範囲内にあり ( トリクロロエチレンを除く。試料ガス調製時の汚染があったため )、室間精度はCV (%) 値で15.1~25.9%であった。また、ヒストグラムをみても分布は、平均値付近にまとまっていた。なお、アクリロニトリルにおいては、棄却後平均値は設定濃度の110.9%であったが、室間精度は25.9%と大きく、ヒストグラムをみると中央よりも低濃度に偏りのある分布となっていた。

2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された結果を出した原因・理由について、添付されたクロマトグラム、検量線等の資料から推測した結果を表2-2-2-5-1示す。

機関Gでは、ジクロロメタンとクロロホルムがいずれもGrubbsの方法による検定で棄却上限値を超えて棄却された。ジクロロメタンについては原因を特定できなかったが、クロロホルムは添付された検量線から計算間違いであると推定した。この機関はほとんどの化合物で2~3点の濃度で検量線を作成しており、検量線の作成方法にも問題があると考えられた。機関Kでは、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンがいずれもND等として棄却された。この機関では、試料量を1mL、濃縮管による濃縮を行わずに測定したと報告している。このことから、この機関は推奨方法である「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に従わない方法で測定を行ったために検出下限が高くなり、NDとなったものと推定された。この機関は、ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素でもND等によって外れ値となっていた。その他の機関では、参照項目であるためにクロマトグラム等の送付がなく詳細な検討ができなかったため、棄却原因を特定できなかった。外れ値の傾向として、分析値が高値である場合が多く、汚染や妨害等の問題が考えられた。

表2 - 2 - 2 - 5 - 1 主な外れ値の推測理由（優先取組物質）

機関	棄却された物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか
A	クロロホルム	Grubbs(小さい値)	他の化合物も含めて全体的に低値となっている。試料濃縮時のロスが考えられるが、原因は不明である。
B	アクリロニトリル	Grubbs(大きい値)	アクリロニトリルのみ高い値となっている。汚染や測定上の妨害が考えられるが、原因は不明である。
C	塩化ビニルモノマー	Grubbs(大きい値)	塩化ビニルモノマーのみ高い値となっている。汚染や測定上の妨害が考えられるが、原因は不明である。
D	アクリロニトリル	Grubbs(大きい値)	アクリロニトリルのみ高い値となっている。汚染や測定上の妨害が考えられるが、原因は不明である。
E	ジクロロメタン 1,3-ブタジエン	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっている。汚染や検量線の問題が考えられるが、原因は不明である。
F	ジクロロメタン	Grubbs(大きい値)	一部の化合物で高値となっている。汚染や検量線の問題が考えられるが、原因は不明である。
G	ジクロロメタン クロロホルム	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっている。汚染や検量線の問題が考えられるが、原因は不明である。クロロホルムに関しては設定値の10倍の高値となっており、添付資料を確認したところ計算間違いであると推定した。
H	テトラクロロエチレン	Grubbs(大きい値)	一部の化合物で高値となっている。汚染や検量線の不具合が考えられるが、原因は不明である。
I	1,3-ブタジエン	Grubbs(大きい値)	一部の化合物で高値となっている。クロマトグラムや検量線に大きな問題は無く、原因は不明である。
J	1,3-ブタジエン	Grubbs(大きい値)	1,3-ブタジエンのみ高値となっている。クロマトグラムや検量線に大きな問題は無く、原因は不明である。
K	トリクロロエチレン テトラクロロエチレン	ND等	検出下限値が4.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (トリクロロエチレン)、1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (テトラクロロエチレン)と高い。試料の濃縮を行わずに測定したため検出下限値が高くなったと推定した。詳細項目も同様の理由で棄却されている。

(ii)有害大気汚染物質（優先取組物質以外）

#### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では76の参加機関があり、このうち優先取組物質以外の有害大気汚染物質であるエチルベンゼン、塩化メチル、キシレン類（m-キシレン及びp-キシレン）、クロロエタン、クロロベンゼン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、p-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン、トルエン、二臭化エチレン及びn-ヘキサンを分析した機関は3～38であった。最も多く回答のあった物質はトルエン（38機関）であり、一方、最も回答が少なかったのはn-ヘキサン（3機関）であった。これらの成分の中で、今回の模擬大気試料に0.03～1.4ppbの濃度で添加されていたのは、8成分（エチルベンゼン、塩化メチル、キシレン類、クロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、p-ジクロロベンゼン、スチレン及びトルエン）であり、残りの11成分（クロロベンゼン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、o-ジクロロベンゼン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン、二臭化エチレン及びn-ヘキサン）は模擬大気試料に添加をしていなかった。これら添加していない物質について、NDではなく、検出下限値以上の値を報告した機関がそれぞれ数機関あり、特に、1,1,2-トリクロロエタン（29機関中12機関）及び1,2,4-トリクロロベンゼン（21機関中7機関）で回答が多かった。また、回答数は少ないものの、n-ヘキサン（3機関中2機関）では全体に占める比率が高かった。

最も棄却率の高かった物質は1,2-ジクロロプロパンであり、3回答がGrubbsの方法によって統計的外れ値と判断された。一方、最も棄却率の低かった物質はエチルベンゼン（棄却率0%）であった。

エチルベンゼン、塩化メチル、キシレン類、1,2-ジクロロエタン及びトルエンでは、ND及びGrubbs検定による棄却後の平均値は、設定濃度の95～106%の範囲内であった。クロロエタンでは設定値の111%、p-ジクロロベンゼンとスチレンが92%程度と設定濃度からいくらか外れていたが、それほど大きな差とは言えない。棄却後の室間精度については、キシレン類、クロロエタンとスチレンが20%以上の値を示したが、21年度調査よりも精度は向上した。

#### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された結果を出した原因・理由について、添付されたクロマトグラム、検量線等の資料から推測した結果を表2-2-2-5-2に示す。

機関Bでは、1,2-ジクロロプロパンがGrubbsの方法による検定で棄却上限値を超えて棄却され、またp-ジクロロベンゼンがND等として棄却された。添付資料からこれらの濃度を計算したところ、1,2-ジクロロプロパンは約0.20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、p-ジクロロベンゼンは約0.31  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。この機関は両化合物とも検量線の原点付近の領域で定量しており、検量線の濃度設定が不適切であったために分析値がGrubbsの棄却上限値を上回って棄却されたか、NDとなったと推定した。この機関は四塩化炭素でもGrubbsの棄却上限値を上回って棄却されており、外れ値に関するアンケートでは、検量線が不適切であることを棄却原因と推定している。機関Dでは、p-ジクロロベンゼンがGrubbsの棄却上限値を上回って棄却された。同機関の分析値は他の化合物も含めて高値であり汚染や検量線の問題が考えられたが、棄

却原因は明確にはできなかつた。同機関は1,2-ジクロロエタンでもGrubbsの棄却上限値を上回って棄却されており、外れ値に関するアンケートでは、使用した標準物質が購入から一年半経過していることを棄却原因であると推定している。機関Iでは、1,2-ジクロロプロパンがND等として棄却された。添付資料ではこの化合物の定量値が記載されており(即ち検出されており)、定量値を試料中の濃度に換算する過程での間違いか報告書への転記の際の間違いであると推定した。その他の機関では、参照項目であるためにクロマトグラム等の送付がなく詳細な検討ができなかつたため、棄却原因を特定できなかつた。外れ値の傾向として、全般的に分析値が高値であったり、特定の化合物の分析値のみ高値である場合が多く、汚染や検量線に問題があることも考えられた。

表2 - 2 - 2 - 5 - 2 主な外れ値の推測理由(有害大気汚染物質:優先取組物質以外)

機関	棄却された物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか
A	クロロエタン 1,2-ジクロロプロパン	ND等	他の化合物も含めて全体的に低値となっている。試料濃縮時のロスによってNDとなったと考えられるが、原因は不明である
B	1,2-ジクロロプロパン  p-ジクロロベンゼン	Grubbs(大きい値)  ND等	添付資料から濃度を計算したところ、1,2-ジクロロプロパンは約0.20 µg/m <sup>3</sup> 、p-ジクロロベンゼンは約0.31 µg/m <sup>3</sup> となった。いずれも検量線の原点付近の領域で定量されており、検量線の濃度設定が不適切であったため、Grubbsの方法で棄却されたか、NDとなったと推定した。四塩化炭素でもGrubbsの棄却上限値より大きい値で棄却されている。
C	トルエン	Grubbs(大きい値)	トルエンのみ高値となっている。汚染や測定上の妨害が考えられるが、原因は不明である。
D	p-ジクロロベンゼン	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっている。汚染や検量線の問題が考えられるが、原因は不明である。
E	キシレン類 トルエン	Grubbs(大きい値)	一部の化合物で高値となっている。汚染や検量線の不具合が考えられるが、原因は不明である。
F	塩化メチル	Grubbs(大きい値)	塩化メチルのみ高値となっている。汚染や測定上の妨害が考えられるが、原因は不明である。
G	塩化メチル	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっている。汚染や検量線の問題が考えられるが、原因は不明である。
H	キシレン類 スチレン	Grubbs(大きい値)	一部の化合物で高値となっている。汚染や検量線の不具合が考えられるが、原因は不明である。
I	1,2-ジクロロプロパン	ND等	添付資料では定量値が記載されており、試料中濃度の計算間違いか転記間違いと推定した。

(iii)有害大気汚染物質以外（PRTR法の第一種指定化学物質）

#### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では76の参加機関があり、そのうちPRTR法の第一種指定化学物質である1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン（HCFC142b）、クロロジフルオロメタン（HCFC22）、ジクロロジフルオロメタン（CFC12）、ジクロロテトラフルオロエタン（CFC114）、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン（HCFC123）、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン（HCFC141b）、1,3-ジクロロプロペン（cis-1,3-ジクロロプロペン、trans-1,3-ジクロロプロペン）、1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン（HCFC225ca）、1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン（HCFC225cb）、トリクロロトリフルオロエタン（CFC113）、トリクロロフルオロメタン（CFC11）及びプロモメタン（臭化メチル）を分析した機関は10～32であった。回答数が多かったのはCFC12（32機関）、CFC113、CFC11、プロモメタン（31機関）であり、一方、回答が少なかったのはHCFC225cb（10機関）、HCFC142b、HCFC123、HCFC225ca（各11機関）であった。

これらの成分の中で、今回の模擬大気試料に0.03～0.35ppbの濃度で添加されていたのは、9成分（HCFC142b、HCFC22、CFC12、CFC114、HCFC141b、1,3-ジクロロプロペン、CFC113、CFC11及びプロモメタン）である。その他の3成分（HCFC123、HCFC225ca及びHCFC225cb）は模擬大気試料に添加をしていなかった。これら添加していない3物質について、NDではなく、検出下限値以上の値を報告した機関は、今年度は1機関もなかった。

試料ガスに添加していた9成分に関して、最も棄却数の多かった物質は1,3-ジクロロプロペンとプロモメタンで、ND等とGrubbsの方法によって、計3機関が棄却された。棄却率は、1,3-ジクロロプロペンが最も高く13.6%、プロモメタンが9.7%、HCFC142bが9.1%であった。一方、CFC114とHCFC141bでは、棄却された機関は1つもなかった。

添加していた9成分においては、ND及びGrubbs検定による棄却後の平均値は、設定濃度の103～114%の範囲内であった。室間精度はHCFC142bが32.1%、1,3-ジクロロプロペンで21.2%と大きかったが、その他の7項目では9.5～19.6%の範囲であった。

#### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された結果を出した原因・理由について、添付されたクロマトグラム、検量線等の資料から推測した結果を表2-2-2-5-3に示す。

機関Gでは、CFC11がGrubbsの方法による検定によって棄却下限値より小さい値、プロモメタンが棄却上限値より大きい値としてそれぞれ棄却された。添付資料を確認したところ、両者の定量結果が逆になっており、報告書に転記する際に取り違えたものと推定した。これらの他、機関EではHCFC142bがGrubbsの棄却上限値より大きい値として棄却されている。この機関では、この化合物のみ設定値の約12倍の高値となっており、計算間違い又は設定間違いである可能性がある。また、機関FではプロモメタンがGrubbsの棄却上限値より大きい値として棄却されている。この機関はこの化合物を検量線の原点付近の領域で定量しており、検量線の濃度設定が不適切であったため棄却された可能性がある。その他の機関では、参照項目であるためにクロマトグラム等の送付がなく詳細な検討ができなかったため、棄却原因を特定できなかった。



表2 - 2 - 2 - 5 - 3 主な外れ値の推測理由

(有害大気汚染物質以外PRTR法の第一種指定化学物質)

機関	棄却された物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか
A	1,3-ジクロロプロペン プロモメタン	ND等	他の化合物も含めて全体的に低値となっている。試料濃縮時のロスによってNDとなったと考えられるが、原因は不明である
B	1,3-ジクロロプロペン	ND等	他の化合物では概ね設定値に近い値を報告しており、1,3-ジクロロプロペンがNDとなった原因は不明である。
C	CFC12 CFC113 CFC11	Grubbs (小さい値)	これらの化合物のみ低値となっており、試料濃縮時のロスか検量線の問題と考えられるが、原因は不明である。
D	HCFC22 1,3-ジクロロプロペン	Grubbs (大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっている。汚染や検量線の問題が考えられるが、原因は不明である。
E	HCFC142b	Grubbs (大きい値)	この化合物のみ設定値の約12倍の高値であり、計算間違いか設定間違いである可能性がある。
F	プロモメタン	Grubbs (大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっている。検量線の下限に近い領域で定量されており、検量線の濃度設定が不適切であったために、棄却原因である可能性がある。
G	CFC11  プロモメタン	Grubbs (小さい値)  Grubbs (大きい値)	添付資料を確認したところ、CFC11とプロモメタンの定量結果が逆になっており、報告書に転記する際に取り違えたものものと推定した。

(b) 参照項目全体にみられる傾向

参照項目全体での棄却内容について、比較を行った。

複数の棄却を受けた機関のうち、棄却されたすべての値がND等又はGrubbs検定による小さな値であった1機関では、棄却されなかった化合物についても報告値が平均値よりも小さな値であった。このことから、試料ガスの希釈又は標準ガスの希釈に問題がある可能性が考えられた。

同様に、棄却された3化合物の値がいずれもGrubbsの検定で小さい値となっている機関では、有害大気汚染物質(優先取組物質以外)及び有害大気汚染物質以外(PRTR法の第一種指定化学物質)の対象物質ではこの3化合物のみを測定していることから、測定対象すべてで低値となっていた。標準ガスの調整時にシステムチックに誤差が生じている可能性も考えられる。

一方、幾つかの報告値がGrubbs検定で大きい値として棄却されている機関(3機関が該当)では、棄却されていない化合物の値も大きめの値であることから、試料と標準ガスの希釈に問題がある可能性が考えられた。

(c) 過去の結果との比較

今年度の調査結果と平成21年度の調査結果とを比較し、表2-2-2-5-4～表2-2-2-5-6に示す。比較した項目は、参加機関に占める棄却された機関の比率、室間精度、設定値と棄却後平均値との比、および添加されていない化合物を測定した機関で濃度を報告した機関数（誤報告数）である。

表2-2-2-5-4～表2-2-2-5-6より、平成21年度と22年度の調査結果を比較すると、以下の点が明らかである。

- 平成21年度の調査に比べて22年度調査の結果の方が棄却率が減少している。これは、22年度調査が追跡調査であり、参加機関が測定に習熟してきているためと考えられる。一方、設定値との比及び室間精度は、2回の調査で大きく違わないが、室間精度の極端に悪い物質（CV30%を超える物質）は、21年度3物質（トリメチルベンゼン類、キシレン類及びトルエン）あったが、すべてCV30%以内となっている（ただし、トリメチルベンゼン類は詳細項目である）。
- 有害大気汚染物質（優先取組物質以外）及び有害大気汚染物質以外（PRTR法の第一種指定化学物質）では、測定対象としているが、実際には添加されていない化合物が含まれている。これらの化合物について、測定を試みたことを報告した機関数のうち、存在しているとして値を報告した機関の割合を誤報告数として比較した。参加機関数にばらつきがあり、母集団が小さい化合物では正確な比較とならないものの、有害大気汚染物質（優先取組物質以外）では1,1,2-トリクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン及びn-ヘキサンの3物質では誤報告の比率が上昇していた。一方、有害大気汚染物質以外（PRTR法の第一種指定化学物質）の3物質は誤報告がなくなっており、昨年度よりも良好となっていることが分かる。

表2-2-2-5-4 平成21年度と22年度の報告結果の比較  
有害大気汚染物質（優先取組物質）

項目	平成21年度調査			平成22年度調査		
	棄却率 ****	CV(%)	設定値と の比 ***	棄却率 ****	CV(%)	設定値と の比 ***
トリクロロエチレン	4.3 (4.3)	18.1	(-)	1.5 (0.0)	16.3	(-)
テトラクロロエチレン	7.2 (7.2)	17.9	105	3.1 (1.5)	22.3	112
ジクロロメタン	1.5 (1.5)	13.0	104	4.7 (4.7)	15.1	101
アクリロニトリル	6.3 (3.1)	27.1	116	3.2 (3.2)	25.9	111
塩化ビニルモノマー	4.5 (3.0)	15.8	102	1.6 (1.6)	18.7	109
クロロホルム	6.3 (6.3)	14.5	106	3.2 (3.2)	18.0	110
1,3-ブタジエン *	2.5 (2.5)	14.0	97.2	4.7 (4.7)	17.0	98.2
1,2-ジクロロエタン **	3.1 (3.1)	20.1	113	2.6 (1.3)	19.0	107

\* 平成21年度は詳細項目として実施

\*\* 平成22年度は詳細項目として実施

\*\*\* トリクロロエチレンは、試料ガス調製時の汚染のため、調製濃度（設定値）は不明である。

\*\*\*\*棄却率の（ ）内は統計的な外れ値を示す。

表 2 - 2 - 2 - 5 - 5 平成21年度と22年度の報告結果の比較  
有害大気汚染物質（優先取組物質以外）

項目	平成21年度調査				平成22年度調査			
	棄却率 ***	CV (%)	設定値と の比 **	誤報告 数	棄却率 ***	CV (%)	設定値と の比 **	誤報告 数
エチルベンゼン	7.7 (7.7)	24.9	109	-	0.0 (0.0)	16.2	103	-
塩化メチル	8.8 (8.8)	11.4	102	-	6.1 (6.1)	12.8	102	-
キシレン類	0 (0)	42.1	103	-	6.1 (6.1)	25.9	95.8	-
クロロエタン	9.7 (9.7)	17.4	103	-	3.4 (0.0)	23.0	111	-
クロロベンゼン	-	-	-	5/29	-	-	-	3/29
四塩化炭素 *	2.7 (2.7)	23.8	109	-	4.0 (2.0)	25.0	(-)	-
1,1-ジクロロエタン	-	-	-	1/30	-	-	-	3/29
1,2-ジクロロエチレン	-	-	-	1/19	-	-	-	1/19
1,1-ジクロロエチレン	-	-	-	2/29	-	-	-	3/30
1,2-ジクロロプロパン	-	-	-	3/29	10.0 (3.3)	16.7	106	-
p-ジクロロベンゼン	9.7 (3.2)	21.5	99.2	-	6.7 (3.3)	15.7	91.8	-
o-ジクロロベンゼン	-	-	-	5/27	-	-	-	4/27
スチレン	0 (0)	44.0	110	-	3.2 (3.2)	21.5	92.6	-
1,1,2,2-テトラクロロエタン	-	-	-	4/25	-	-	-	3/26
1,1,1-トリクロロエタン	-	-	-	3/31	-	-	-	3/32
1,1,2-トリクロロエタン	-	-	-	2/29	-	-	-	12/29
1,2,4-トリクロロベンゼン	-	-	-	2/23	-	-	-	7/21
トルエン	11.9 (11.9)	11.4	(-)	-	5.3 (5.3)	11.4	105	-
二臭化エチレン	-	-	-	1/13	-	-	-	1/13
n-ヘキサン	-	-	-	0/4	-	-	-	2/3

\* 平成22年度は詳細項目として実施

\*\* 21年度のトルエン、22年度の四塩化炭素については、試料ガス調製時の汚染等のため、調製濃度（設定値）は不明である。

\*\*\*棄却率の（ ）内は統計的な外れ値を示す。

表 2 - 2 - 2 - 5 - 5 平成21年度と22年度の報告結果の比較

有害大気汚染物質以外（PRTR法の第一種指定化学物質）

項目	平成21年度調査				平成22年度調査			
	棄却率 **	CV (%)	設定値と の比	誤報 数	棄却率 **	CV (%)	設定値と の比	誤報 数
HCFC142b	-	-	-	1/12	9.1 (9.1)	32.1	114	-
HCFC22	5.9 (5.9)	8.4	106	-	7.7 (7.7)	9.5	104	-
CFC12 *	3.9 (3.9)	13.8	100	-	3.1 (3.1)	12.3	104	-
CFC114	12.1 (12.1)	13.8	99.4	-	0.0 (0.0)	17.3	103	-
HCFC123	-	-	-	2/11	-	-	-	0/11
HCFC141b	15.4 (15.4)	7.6	103	-	0.0 (0.0)	19.6	105	-
1,3-ジクロロペンテン	-	-	-	4/25	13.6 (4.5)	21.2	114	-
HCFC225ca	-	-	-	2/11	-	-	-	0/11
HCFC225cb	-	-	-	1/11	-	-	-	0/10
CFC113	5.7 (5.7)	17.2	105	-	3.2 (3.2)	14.9	103	-
CFC11	8.3 (8.3)	16.1	106	-	6.5 (6.5)	13.6	103	-
プロモメタン (臭化メチル)	6.3 (6.3)	16.7	108	-	9.7 (6.5)	18.4	112	-

\* 平成21年度は詳細項目として実施

\*\* 棄却率の（ ）内は統計的な外れ値を示す。

## (d) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、優先取組物質である7成分の測定値を報告した機関は61～68機関あった。この機関数は、詳細項目4物質のうち、ベンゼンと1,2-ジクロロエタン（いずれも優先取組物質）よりは幾らか少ないものの、トリメチルベンゼン類及び四塩化炭素（いずれも優先取組物質でない）よりは多かった。この傾向は昨年度の調査結果と同様で、優先取組物質については定期的に分析機関で測定を実施していることがうかがえる。優先取組物質以外の有害大気汚染物質19成分の測定値を報告した機関は測定対象項目により回答数にかなりの開きがあるものの比較的多く、n-ヘキサンと二臭化エチレンを除いた17成分では20～40程度の機関が測定を実施していた。有害大気汚染物質以外（PRTR法の第一種指定化学物質）ではさらに報告数は減少し、10～32機関であった。この傾向は、昨年度の調査とほとんど同様である。

今回の試料では、参照項目の38成分中24成分を添加していたが、ND及びGrubbsの検定での棄却後の平均値は設定値とほぼ一致していた。有害大気汚染物質26成分中、実際に添加されている15成分に関して、棄却後の室間精度を比較すると、ばらつきが非常に大きかったスチレン（昨年度44.0%）とキシレン類（同42.1%）はよく改善されていることが分かる。それ以外では、昨年度と今年度で特に大きな差はみられなかった。

外れ値の原因として、計算間違いや検量線の濃度設定が不適切であると推測される機関があったが、参照項目においては、クロマトグラムや検量線の提出は任意であるために原因を深く追求することはできなかった。分析機関においては、検量線範囲の確認、分析装置の動作確認、カラム分離状態のチェック、キャニスターのブランク管理、濃縮部の管理

などを日頃から実行していくことが望まれる。また、単純な記載ミスや計算間違いをチェックする精度管理体制も強化する必要がある。

昨年度及び今年度の調査において、詳細項目以外の項目に関しても参照項目として測定値を報告していただいた。外れ値を出しやすい項目、ばらつきの大きい項目などの傾向をみることができ、これらの結果を参考に今後の分析業務に活かしてもらいたい。一方、クロマトグラム等の添付が任意であったため、詳細を吟味するに至らなかったことは調査における今後の課題である。

## 2.3 水質試料

### (1) ジクロロボス

#### (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（農薬等）では219の参加機関があり、187機関がジクロロボスあるいはフェノブカルブの回答をしていた。ジクロロボスについては、182機関からの回答があり、平均値は21.7 µg/L、室間精度（CV%）は1120%、「ND」と回答した機関はなく、Grubbs検定の下限値及び上限値はそれぞれ0.0及び7.07 µg/Lであった。Grubbsの方法で棄却された機関は4機関で、すべての機関がGrubbs検定の上限値を超えた測定値を回答していた。棄却率は2.2%であり、棄却された4機関からの外れ値を除いた178機関の平均値は、3.45 µg/L、室間精度（CV%）は29.5%であった。平均値の設定値からのずれはほとんどなかったが（98.6%）、同時に測定を行ったフェノブカルブよりもばらつきが大きい結果となった。

##### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

外れ値の回答をした4機関及び平均値の0.113以下の値を報告した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の回答と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を表2-2-3-1-1に示す。

棄却された原因としては、単位間違いや計算ミスが多く、6機関中3機関がこのような単純なミスにより、外れ値等となっている。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。他には不適切な検量線作成が原因との回答があった。ジクロロボスの分析では検量線作成用標準液は標準原液の希釈のみで調製することがJIS等の公定法にも記載されており、公定法に則した標準作業手順書（SOP）のとおりに分析を実施する体制を整えて欲しい。原因不明の機関に関しては、標準液の作成ミス、標準液が分解をしていた可能性等を挙げるができる。ジクロロボスは比較的分解をしやすい農薬であるため、標準液の管理は分析上非常に重要であり、標準液の保存・管理についてもSOPに記載するなどして、運用していくことが望まれる。

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	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)	GC/MS測定で得られた定量値(μg/L)に定容量(5mL)は乗じたが、試料量(1000mL)で除さなかったため、1000倍高い値となった。	提出資料から濃度を計算すると、GC/MSによる定量値の算出までは問題ない。報告値はジクロロボス及びフェノブカルブともに棄却後平均値の約1000倍である。アンケートのとおりと考えられる。
B	Grubbs (大きい値)	(回答なし)	報告値は棄却後平均値の約2倍の値である。検量線及びクロマトグラムには特に問題は見受けられない。定量イオンと確認イオンの強度比も問題ない。計算間違いもしておらず、原因は不明である。
C	Grubbs (大きい値)	(回答なし)	報告値は棄却後平均値の約7倍の値である。検量線、クロマトグラム及び計算過程には特に問題は見受けられない。原因は不明である。
D	Grubbs (大きい値)	標準液を段階的に希釈して、内標準物質を入れ、GC/MSへ導入するのがSOPとおりだが、試料と同様に固相抽出を行ってしまったため、回収率の影響が出てしまい、検量線の傾きが小さくなってしまった。	棄却後平均値の約2.5倍の値である。計算間違いはない。添付されたクロマトグラムが小さく、検証できない。検量線は、3点検量であり、y切片が原点から大きく外れている。アンケートのとおりと考えられるが、添付資料から断定はできない。
E	平均値の0.113倍以下の値(小さい値)	(回答なし)	報告値はジクロロボス及びフェノブカルブともに棄却後平均値の約1/1000であり、計算間違いあるいは入力ミスの可能性が高い。クロマトグラムに問題はない。
F	平均値の0.113倍以下の値(小さい値)	(回答なし)	報告値はジクロロボス及びフェノブカルブともに棄却後平均値の約1/1000であり、計算間違いあるいは入力ミスの可能性が高い。検量線に問題はない。

(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。平均値及び室間精度について、試料数の各水準間に有意な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水準の区分で比較した。平均値については、経験年数の水準間に有意な差はみられなかった。室間精度に関しては、経験年数が2年以上5年未満の水準と5年以上10年未満の水準との間に有意差がみられ、2年以上5年未満の水準の方がばらつきの小さい結果となったが、明確な傾向はみられなかった。

## 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。室間精度では、分析日数が2～5日の水準と11日以上の水準及び6～10日の水準と11日以上の水準との各間に有意差が認められ、分析に要する日数が長くなると室間精度が悪くなる傾向がみられた。ジクロロボスは分解しやすく、分析途中の試料の保管状況によって測定値が影響を受ける可能性があり、このような結果になったものと推測される。ジクロロボスの分析においては、抽出からGC/MS測定までの操作を迅速に行うことが精度の良い分析につながるものと考えられる。

## 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。151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、114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%未満と5%以上10%未満の各水準間で有意な差が認められ、室内測定精度が悪いほど平均値が低くなる傾向がみられた。一般的に、前処理による回収率が低いとばらつきが大きくなる傾向があり、この傾向は平均値の低い群(回収率の低い群)で室内測定精度が大きくなった結果であると推測される。

## 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) 分析方法に関する解析(測定機器)

175機関が測定機器としてGC/MSを使用しており、残りの3機関はGC/MS/MSを用いて測定を行っていた。ガスクロマトグラフ法により分析を行った機関はなかった。

## 7) 分析方法に関する解析(抽出方法)

87.6%に当たる156機関が固相抽出法を用いており、残りの22機関は溶媒抽出法を使用していた。平均値及び室間精度について、抽出法の違いにより有意差はみられなかった。



#### 8) 試料量に関する解析

測定に使用した試料量 (ml) を100未満、100以上200未満、200以上500未満、500以上1000未満、1000以上2000未満、2000以上の6水準で検定した。200以上500未満で測定を行った機関が最も多く、178機関中117機関(65.7%)であった。平均値の違いは各水準間でみられなかったが、室間精度については、100未満と500以上1000未満の水準間で有意差がみられ、100未満の試料量の方がばらつきの小さな結果となったが、今回、200以上500未満以外の各水準においては機関数が少なく、明確な傾向は認められなかった。

#### 9) 溶媒抽出 (溶媒の種類) に関する解析

溶媒抽出法を用いた22機関のうち、21機関が抽出溶媒としてジクロロメタンを使用しており、残りの1機関はヘキサン/酢酸エチル(= 9 / 1)を用いていた。

#### 10) 固相抽出 (固相の型式) に関する解析

固相抽出法を使用した156機関中、152機関がカートリッジ型の固相により抽出を実施しており、残りの4機関はディスク型を使用していた。カートリッジ型とディスク型の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。

#### 11) 固相抽出 (充填剤の種類) に関する解析

固相抽出法を使用した156機関中、139機関 (89.1%) がポリスチレン系の固相を使用しており、残りの機関のうち11機関はODS系の固相を使用していた。他には、スチレンジビニルベンゼン-メタクリレート系の固相を用いているところが3機関あった。ポリスチレン系、ODS系及びその他の3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。

#### 12) 固相抽出 (抽出溶媒) に関する解析

156機関中、124機関 (79.5%) が溶出溶媒としてアセトンを使用しており、残りの機関のうち25機関はジクロロメタンを、3機関は酢酸エチルを使用していた。他には、アセトンとジクロロメタン、アセトニトリル等を用いている機関があった。各水準間で平均値及び室間精度について検定を行ったところ、アセトンとジクロロメタンの水準間で室間精度について有意な差が認められ、ジクロロメタンを使用する群のばらつきが小さい結果となった。ジクロロメタンの分析では、GC/MS測定用試料液に水分が混入すると、分解しやすいだけでなく、クロマトグラム上でピーク割れなど形状悪化の原因となり、分析値に影響を与える。ジクロロメタンで溶出を行った機関の約60%が溶出液の脱水操作を行っており、一方でアセトン溶出の機関は固相の乾燥の度合いによってGC/MS測定用試料液の水分量にばらつきが生じ、全体的な室間誤差に影響を与えたものと考えられる。なお、アセトン溶出の機関の約14%が脱水操作を行っているが、アセトンの場合は無水硫酸ナトリウムでの脱水効果は望めないで注意を要する。

#### 13) 濃縮方法に関する解析

濃縮方法を検討したところ、固相抽出法を用いた156機関中、124機関が窒素吹き付けにより濃縮をしており、5機関はロータリーエバポレーター単独あるいは窒素吹き付けとの併用により濃縮操作を行い、残りの22機関は濃縮操作を行っていなかった。溶媒抽出法を実

施した22機関では、ロータリーエバポレーター単独あるいは窒素吹き付けとの併用で濃縮を行った機関が21機関あり、KDで濃縮操作を行ったのは1機関のみであった。ロータリーエバポレーター、窒素吹き付け、ロータリーエバポレーターと窒素吹き付けの併用の水準間で検定を行ったところ、平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

#### 14) 試料液の濃縮倍率 (GC分析用の試料液1mL中に含まれる分析試料mL) に関する解析

試料液の濃縮倍率 (GC分析用の試料液1mL中に含まれる分析試料mL) に関して、10未満、10以上100未満、100以上1000未満、1000以上の4区分で比較した。100以上1000未満と回答した機関が135機関、10以上100未満が37機関であった。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。

#### 15) 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、178機関中161機関 (90.4%) が四重極型を使用しており、残り4機関が二重収束型を、11機関がイオントラップ型で測定を行っていた。また、GC/MS/MSを使用している機関も2機関あった。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。

#### 16) 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、回答のあった177機関中、149機関 (84.2%) が選択イオンモニタリング法 (SIM)、23機関 (9.6%) がマスクロマトグラム法 (MCC) で測定を行っていた。他にはMS/MSを使用した機関はMRM法 (SRM法) により検出を行っていた。3種類の検出法により、平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

#### 17) 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、178機関中、110機関 (61.8%) が1 $\mu$ l、55機関 (30.9%) が2 $\mu$ l注入で測定を行っていた。大量注入法により25 $\mu$ l注入を行った機関もあった。注入量の違いにより、平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

#### 18) 測定イオンに関する解析

測定イオンを比較したところ、153機関が定量用イオンとして「109」を、20機関は「185」を使用していた。他のイオンを使用している機関も5機関あった。質量電荷数比「109」と「185」において、平均値に有意な差が認められ、「109」を選択した方が設定値と同じ平均値を出しており、「185」を選択した方は低い値を示していた。また、室間精度に関しては、有意な差はみられなかったが、「185」の方がばらつきの大きな傾向が認められた。イオン強度は「109」の方が高く、一般的に妨害ピーク等がなければ、イオン強度の高いイオンを定量イオンとして選択するのが適切と考えられ、この結果もそれを裏付けている。

#### 19) 標準原液に関する解析

標準原液の調製方法としては156機関が市販品を購入しており、22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。

## 20) 標準原液購入メーカーに関する解析

標準原液を購入した156機関について、各メーカー間での違いを検討したところ、表2-2-3-1-2のとおり、A社とE社で平均値に有意な差が認められ、A社の標準原液を使用した機関が高い値を示していた。なお、室間精度に関しては両メーカー間で有意な差はみられなかった。

図2-2-3-1-1に各メーカーでの報告値のばらつきを示したが、グラフからもA社の標準原液を使用した機関が、平均値が高いことが分かる。各平均値の差は0.84 μg/Lであり、調製濃度の24%に相当していた。

表2-2-3-1-2 標準原液の購入メーカーに関する解析（外れ値等棄却後の解析）

標準原液 メーカー	回答 数	平均値 (μg/L)	室間精度	
			S.D.(μg/L)	CV %
1. A	101	3.76	0.977	26.0
2. B	0	-	-	-
3. C	1	0.6805	-	-
4. D	0	-	-	-
5. E	53	2.92	0.897	30.8
6. F	1	4.376	-	-
全体	156	3.46	1.05	30.4

注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は水準間に認められる（両側危険率5%）。

平均値：1と5

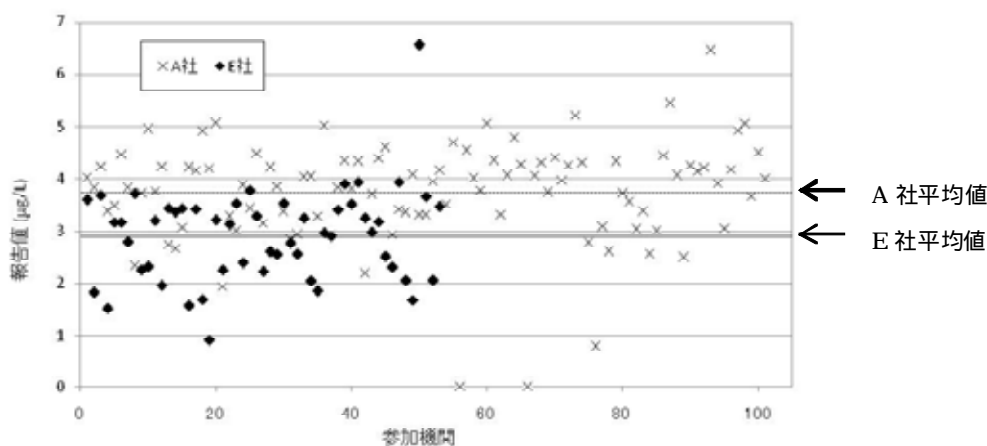


図2-2-3-1-1 標準原液購入メーカーとジクロールボス報告値の関係

## 21) 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、回答のあった175機関中104機関が内標準法を、70機関が絶対検量線法を採用していた。両水準間で平均値に有意な差は認められなかったが、室間精度では有意差がみられ、絶対検量線法の方がばらつきの大きな結果となった。

## 22) 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、回答のあった167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。特に妨害となる夾雑物は存在していなかった。

#### 23) 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未満と0.50以上0.75未満及び0.75以上1.0未満の水準間、0.25以上0.50未満と0.75以上1.0未満の水準間に有意な差がみられ、指示比が増加するにつれて平均値も大きくなり、検量線の中央付近で試料を測定した場合に設定値に近い値を出していた。一方、室間精度は0.75以上1.0未満が0.25未満、0.25以上0.50未満及び0.50以上0.75未満の区分よりも統計的に有意に小さいという結果であった。

#### 24) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

回答のあった177機関中、104機関がシリンジスパイクを使用していた。添加物質としては、30機関（28.8%）が「フェナントレン-d<sub>10</sub>」を使用しており、次に「アントラセン-d<sub>10</sub>」（27機関：26.0%）の使用が多かった。両水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められず、「21) 分析方法別の定量方法に関する解析」におけるシリンジスパイクの添加＝内標準法、シリンジスパイク無添加＝絶対検量法とはなっておらず、シリンジスパイクを使用せずサロゲートを添加して内標準法を使用している数機関の報告値が影響を与えたのであろう。

#### 25) サロゲート（サンプルスパイク）の使用に関する解析

回答のあった164機関中、5機関がサロゲートを使用しており、3機関がジクロロボス-d<sub>6</sub>を添加していた。他にヘキサクロロベンゼン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>、アセナフテン-d<sub>10</sub>を使用している機関があった。サンプルスパイク添加と無添加の水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

#### 26) 分析用試料の調製方法に関する解析：使用した水

分析用試料の調製に際し、使用した水について、蒸留水、イオン交換水、超純水及びその他（RO水など）の4水準において比較したところ、イオン交換水と蒸留水及び超純水との間で、平均値に有意な差が認められ、イオン交換水を使用した水準が高い値を示した。室間精度に関しては各水準間で有意差はみられなかった。イオン交換水では、イオン状態でない微量有機物質は除去できないため、直接クロマトグラム上で対象物質のピークの妨害とならなくともマトリックス効果等の影響を与えた可能性がある。

#### 27) 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

分析用試料を調製してから分析を開始するまでの時間について、10分以下、10～60分、60～360分及び360分を超えるの4水準で比較を行った。平均値に関しては各水準間で有意な差はみられなかったが、室間精度において60～360分と10分以下及び10～60分の間で有意差が認められ、60～360分の水準ではばらつきが大きい結果となった。

## 28)その他

留意点に関するコメントでは、一般的な分析上の注意点である汚染防止と測定対象物質の揮散を挙げていた。具体的には、分析器具からの汚染に注意をし、分析直前に器具をアセトン洗浄したとのコメントがあった。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揮散させないように配慮していた。特にジクロロボスは蒸気圧が高い物質であるため、濃縮操作を省略したといった留意点を挙げる機関もあった。

農薬一般に共通する留意点以外に、ジクロロボスの分析では前処理操作において、固相の脱水に関しての配慮を記載した機関が数多くあった。また、ジクロロボスは分解しやすい物質であるため、分析用試料の作製後、直ちに抽出操作を行ったとの留意点を挙げる機関も多かった。

標準液の調製に注意した機関もあり、一方で、市販の標準液について濃度チェックをし、その結果についてのコメントを記載した機関もあった。

GC/MS測定では、検量線範囲の考慮を挙げた機関が多く、また、推奨方法には記載されていなかった内標準法を使用することにより、感度変動を補正する配慮をしたとの記載があった。また、ピーク形状が悪く改善をしなければいけないと今後の対応についてのコメントも記されていた。

今回、添付資料のクロマトグラムを精査すると、外れ値を出していない機関においても、ピーク形状が悪く、過度のテーリングやピーク割れを起こしているクロマトグラムが高頻度でみられた。精度管理試料のみならず、標準液の測定においても問題があり、機器やカラムのメンテナンス、標準液の保管等に配慮する必要がある。

### (c) 過去の結果との比較

水質試料中の農薬に関してはこれまで、平成10年度にフェニトロチオン、イソプロチオラン及びイプロベンホス、平成11年度にピリブチカルブ、ジチオピル及びアセフェート、平成19と20年度に $p,p'$ -DDE及び $p,p'$ -DDDについての調査が行われている。表2-2-3-1-3に過去の調査結果を示す。

10年以上前の調査結果と比較すると、精度管理のシステムが各分析機関に浸透したことにより、設定値との一致度合い、変動係数ともに良好な値となっている。しかし、平成19及び20年度に実施した有機塩素系農薬である $p,p'$ -DDE及び $p,p'$ -DDDの結果と比べると、設定値との一致度合いには問題はないが変動係数が大きくなっている。 $p,p'$ -DDE及び $p,p'$ -DDDの分析方法とは大きく異なっているわけではないが、ジクロロボスの分解しやすく、揮散しやすい性質がばらつきに影響を与えたものと考えられる。また、標準原液の購入メーカーの違いがばらつきに影響した可能性も否定できない。

表2 - 2 - 3 - 1 - 3 水質試料（農薬）調査結果の比較

年度	調査物質	回答数	設定濃度	平均値	変動係数 (%)	備考
10	フェニトロチオン	285	0.0040mg/L	0.00331mg/L	35.6	
	イソプロチオラン	281	0.040 mg/L	0.0362 mg/L	33.9	
	イプロベンホス	226	0.011 mg/L	0.00942mg/L	32.5	
11	ピリブチカルブ	152	0.025 mg/L	0.0223 mg/L	29.5	
	ジチオピル	205	0.0085mg/L	0.00825mg/L	26.5	
	アセフェート	55	0.070 mg/L	0.0528 mg/L	45.3	
14	エンドスルファン	24	0.034 μg/L	0.0384 μg/L	33.2	
19	<i>p,p'</i> -DDE	41	0.18 μg/L	0.173 μg/L	17.5	
	<i>p,p'</i> -DDD	40	0.12 μg/L	0.118 μg/L	17.5	
20	<i>p,p'</i> -DDE	48	0.084 μg/L	0.0756 μg/L	12.0	(H19追跡調査) フミン酸0.1mg/L
	<i>p,p'</i> -DDD	49	0.066 μg/L	0.0625 μg/L	17.3	
22	ジクロロボス	178	3.5 μg/L	3.45 μg/L	29.5	
	フェノブカルブ	177	4.2 μg/L	4.14 μg/L	16.0	

(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4機関、ヒストグラムの形状はやや幅が広いものの（図2 - 1 - 4参照）、総合的には良好な結果であったと評価できる。外れ値を除くジクロロボスの平均値は3.45 μg/Lであり、設定濃度の98.6%であった。

室間相対標準偏差（CV%）は29.5%とややばらつきが大きい結果となったが、この理由としては、分析操作自体は比較的簡単であったものの、ジクロロボスが分解しやすく、揮発しやすい農薬であること、クロマトグラムの形状が良好でない機関が数多くあったこと等が影響を与えた可能性が高い。また、今回の調査において標準原液の購入メーカーにより、平均値に違いがみられたことがばらつきの一因となった可能性も否定はできない。

ジクロロボスの設定濃度は3.5 μg/Lであり、人の健康の保護に係る要監視項目における指針値（8 μg/L）の約1/2に相当し、推奨方法を参考にすれば検量線の範囲を大きく逸脱することはないであろう。ジクロロボスは環境省のモニタリング調査において10年以上指針値を超過した地点の報告がなく、日頃のモニタリングにおいては指針値の1/10よりも低い値を定量下限値としている機関もあったかもしれないが、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、検量線範囲に関して問題はなかった。

外れ値の原因として、計算ミスや入力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。特に、固相抽出における脱水操作、保証期間内での標準原液の使用などを含む標準液の管理、機器測定までの溶液の管理、GC/MS測定における注入口及びキャピラリーカラムの保守などが注意点と言えよう。

## (2) フェノブカルブ

### (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（農薬等）では219の参加機関があり、187機関がジクロロボスあるいはフェノブカルブの回答をしていた。フェノブカルブについては、184機関からの回答があり、平均値は28.9 µg/L、室間精度（CV%）は1170%、「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1.79及び6.49 µg/Lであった。Grubbsの方法で棄却された機関は7機関で、5機関がGrubbs検定の下限值未満の測定値を、2機関がGrubbs検定の上限値を超えた測定値を報告していた。棄却率は3.8%であり、棄却された7回答を除いた177機関の平均値は、4.14 µg/L、室間精度（CV%）は16.0%であった。平均値と設定濃度のずれは小さく（98.6%）、同時に測定を行ったジクロロボスと比べてばらつきは小さく良好な結果であった。

#### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

外れ値の回答をした7機関に対して行った棄却原因に関するアンケート調査の回答と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を表2-2-3-2-1に示す。

棄却された原因としては、単位間違いや計算ミスが多く、7機関中4機関がこれらの原因により、外れ値等となっている。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。他には、GC/MS測定の際、絶対検量線法で定量するにも関わらず、標準液と精度管理試料で注入量が異なっていたという回答があった。また、標準品を入手後、一年以上経過しているものを使用したとの回答があったが、両回答とも外れ値の原因となった可能性はあるものの、添付資料から明確にすることはできなかった。

アンケートの回答からSOPを作成していない機関が数か所あり、不適切な操作や処理はSOPを作成し、SOPのとおり分析を行うことによって回避することができるため、今後の対応が望まれる。

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	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)	GC/MS測定で得られた定量値(μg/L)に定容量(5mL)は乗じたが、試料量(1000mL)で除さなかったため、1000倍高い値となった。	アンケートの回答のとおり。報告値はジクロロボス及びフェノブカルブともに棄却後平均値の約1000倍である。ただし、定量方法にも問題がある。
G	Grubbs (大きい値)	標準品を入手後、一年以上経過しているものを使用した。	アンケートの回答の可能性はあるが、添付資料からは明確にできない。フェノブカルブの報告値は棄却後平均値の約1.6倍であるが、ジクロロボスは約1.3倍であり、棄却されていない。計算過程に間違いは見受けられない。
E	Grubbs (小さい値)	(回答なし)	報告値はジクロロボス及びフェノブカルブともに棄却後平均値の約1/1000であり、計算間違いあるいは入力ミスの可能性が高い。クロマトグラムに問題はない。
F	Grubbs (小さい値)	(回答なし)	報告値はジクロロボス及びフェノブカルブともに棄却後平均値の約1/1000であり、計算間違いあるいは入力ミスの可能性が高い。検量線に問題はない。
H	Grubbs (小さい値)	計算式中の濃縮倍率を間違えていた(100倍とすべきところを500倍としていた)。	アンケートの回答のとおり。提出資料から濃度を計算すると3.85 μg/Lとなる。ただし、クロマトグラムや検量線もあまり良好とはいえない。
I	Grubbs (小さい値)	標準液のGC/MS注入量と測定試料の注入量が異なっていた。	絶対検量線法で定量しているため、アンケートの回答の可能性はあるが、添付資料からは断定できない。ジクロロボス、フェノブカルブともに報告値は棄却後平均値の約1/3である。クロマトグラムは若干テーリングをしているが、大きな問題はない。検量線は、3点検量線であり、y切片の値が原点から大きく外れている。
J	Grubbs (小さい値)	(回答なし)	内標準法で定量している。ジクロロボス、フェノブカルブともに報告値は小さい値であり、棄却後平均値の約1/5及び1/6であった。原因は不明である。



## (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。室間精度について試料数の各水準間に有意な差はみられなかったが、平均値に関しては50以上100未満と500以上の水準間で有意差があり、500以上の結果が高い値を出していた。

### 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。平均値に関しては、経験年数が2年未満の水準と2年以上5年未満の水準との間に有意差が認められ、2年以上5年未満の水準が低い値を示したが、明確な傾向はみられなかった。室間精度については、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。153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、119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%未満及び2%以上5%未満と10%以上の水準間で有意な差が認められ、室内測定精度が悪くなると平均値が低くなる傾向がみられた。

### 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) 分析方法に関する解析(測定機器)

173機関が測定機器としてGC/MSを使用しており、残り3機関はGC/MS/MSを、1機関はGC/FDを使用していた。

### 7) 分析方法に関する解析(抽出方法)

89.3%に当たる158機関が固相抽出法を用いており、残りの19機関は溶媒抽出法を使用していた。平均値及び室間精度について、抽出法の違いにより有意差はみられなかった。

### 8) 試料量に関する解析

測定に使用した試料量(ml)を100未満、100以上200未満、200以上500未満、500以上

1000未満、1000以上2000未満、2000以上の6水準で検定した。200以上500未満で測定を行った機関が最も多く、回答のあった176機関中118機関(67.0%)であった。平均値の違いは各水準間でみられなかったが、室間精度については、100以上200未満と200以上500未満の水準間で有意差がみられ、100以上200未満の試料量の方がばらつきの大きな結果となった。

#### 9) 溶媒抽出(溶媒の種類)に関する解析

溶媒抽出法を用いた19機関のうち、18機関が抽出溶媒としてジクロロメタンを使用しており、残りの1機関はヘキサン/酢酸エチル(= 9 / 1)を用いていた。

#### 10) 固相抽出(固相の型式)に関する解析

固相抽出法を使用した158機関中、154機関がカートリッジ型の固相により抽出を実施しており、残りの4機関はディスク型を使用していた。カートリッジ型とディスク型の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。

#### 11) 固相抽出(充填剤の種類)に関する解析

固相抽出法を使用した156機関中、142機関(89.9%)がポリスチレン系の固相を使用しており、残りの機関のうち11機関はODS系の固相を使用していた。他には、スチレンジビニルベンゼン-メタクリレート系の固相を用いているところが5機関あった。ポリスチレン系、ODS系及びその他の3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。

#### 12) 固相抽出(抽出溶媒)に関する解析

158機関中、124機関(78.5%)が抽出溶媒としてアセトンを使用しており、残りの機関のうち27機関はジクロロメタンを、3機関は酢酸エチルを使用していた。他には、アセトンとジクロロメタン、アセトニトリル等を用いている機関があった。平均値及び室間精度について各水準間で検定を行ったところ、有意な差はみられなかった。

#### 13) 濃縮方法に関する解析

濃縮方法を検討したところ、固相抽出法を用いた158機関中、127機関が窒素吹き付けのみで濃縮をしており、6機関はロータリーエバポレーター単独あるいは窒素吹き付けとの併用により濃縮操作を行い、残りの25機関は濃縮操作を行っていなかった。溶媒抽出法を実施した19機関では、すべての機関においてロータリーエバポレーター単独あるいは窒素吹き付けとの併用で濃縮を行っていた。ロータリーエバポレーター、窒素吹き付け、ロータリーエバポレーターと窒素吹き付けの併用の水準間で検定を行ったところ、平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

#### 14) 試料液の濃縮倍率(GC分析用の試料液1mL中に含まれる分析試料mL)に関する解析

試料液の濃縮倍率(GC分析用の試料液1mL中に含まれる分析試料mL)に関して、10未満、10以上100未満、100以上1000未満、1000以上の4区分で比較した。100以上1000未満と回答した機関が134機関、10以上100未満が37機関であった。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。

#### 15) 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、回答のあった174機関中156機関（89.7%）が四重極型を使用しており、残り4機関が二重収束型を、12機関がイオントラップ型で測定を行っていた。また、GC/MS/MSを使用している機関も2機関あった。装置の種類により室間精度に有意差は認められなかった。平均値については、二重収束型を使用した機関と四重極型及びイオントラップ型を使用した機関で有意差がみられたが、二重収束型を用いた機関数が4機関と少なく、明確な傾向はつかめなかった。

#### 16) 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、回答のあった174機関中、147機関（84.4%）が選択イオンモニタリング法（SIM）、25機関（14.4%）がマスクロマトグラム法（MC）で測定を行っていた。他にはMS/MSを使用した機関はMRM法により検出を行っていた。3種類の検出法により、平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

#### 17) 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、177機関中、110機関（62.1%）が1 $\mu$ l、54機関（30.5%）が2 $\mu$ l注入で測定を行っていた。大量注入法により25 $\mu$ l注入を行った機関もあった。注入量の違いにより、平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

#### 18) 測定イオンに関する解析

測定イオンを比較したところ、154機関が定量用イオンとして「121」を、18機関は「150」を使用していた。他のイオンを使用している機関も4機関あった。質量電荷数比「121」と「150」において、平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

#### 19) 標準原液に関する解析

標準原液の調製方法としては156機関が市販品を購入しており、21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。

#### 20) 標準原液の販売メーカーに関する解析

標準原液を購入した156機関について、各メーカー間での違いを検討したところ、表2-2-3-2-2のとおり、A社とE社で平均値に有意な差が認められ、A社の標準原液を使用した機関の方が高い値を示していた。なお、室間精度に関しては両メーカー間で有意な差はみられなかった。

図2-2-3-2-1に各メーカーでの報告値のばらつきを示した。各平均値の差は0.24 $\mu$ g/L（調製濃度の5.6%）であり、ジクロロボスほど両メーカー間での差は大きくなかった。

表 2 - 2 - 3 - 2 - 2 標準原液の購入メーカーに関する解析（外れ値等棄却後の解析）

標準原液 メーカー	回答 数	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	室間精度	
			S.D. ( $\mu\text{g/L}$ )	CV %
1. A	98	4.21	0.649	15.4
2. B	0	-	-	-
3. C	1	4.03	-	-
4. D	0	-	-	-
5. E	56	3.98	0.651	16.4
6. F	1	2.41	-	-
全体	156	4.11	0.667	16.2

注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は水準間に認められる（両側危険率5%）。

平均値：1と5

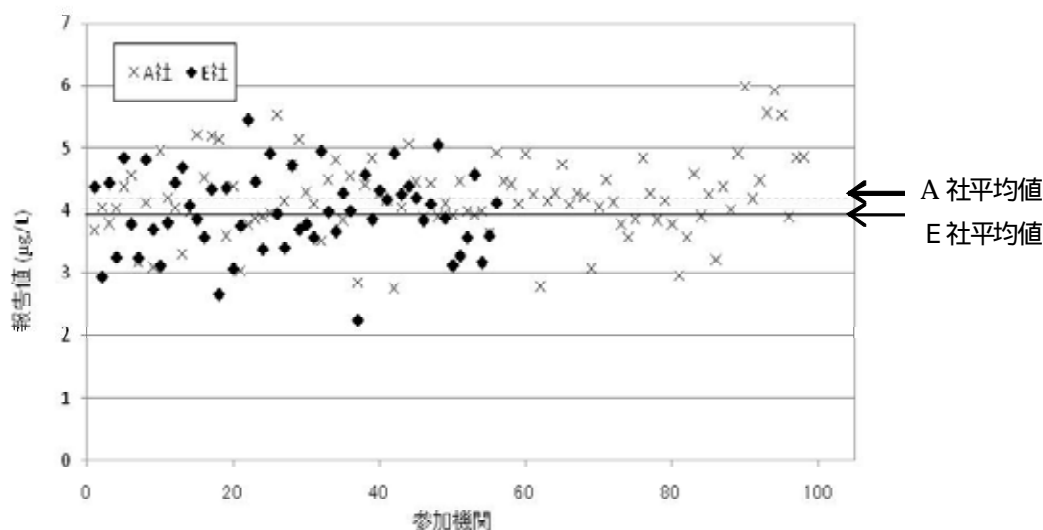


図 2 - 2 - 3 - 2 - 1 標準原液購入メーカーとフェノブカルブ報告値の関係

#### 21) 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、回答のあった173機関中102機関が内標準法を、71機関が絶対検量線法を採用していた。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。

#### 22) 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、回答のあった168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。

#### 23) 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0.75以上1.0未満

の水準間で有意な差がみられた。室間精度は0.50以上0.75未満が0.25以上0.50未満及び0.75以上1.0未満の区分よりも統計的に有意に大きい結果となった。

#### 24) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

回答のあった176機関中、103機関がシリンジスパイクを使用していた。添加物質としては、31機関(28.8%)が「フェナントレン-d<sub>10</sub>」を使用しており、次にアントラセン-d<sub>12</sub>(28機関)の使用が多かった。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。

#### 25) サロゲート(サンプルスパイク)の使用に関する解析

回答のあった164機関中、4機関がサロゲートを添加しており、物質としてはジクロロボス-d<sub>6</sub>、ナフタレン-d<sub>6</sub>、アセナフテン-d<sub>10</sub>、イソプロカルブを使用していた。サンプルスパイク添加と無添加の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。

#### 26) 分析用試料の調製方法に関する解析：使用した水

分析用試料の調製に際し、使用した水について、蒸留水、イオン交換水、超純水及びその他(R0水など)の4水準において比較したところ、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。

#### 27) 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

分析用試料を調製してから分析を開始するまでの時間について、10分以下、10~60分、60~360分及び360分を超えるの水準で比較を行った。平均値及び室間精度において各水準間で有意な差はみられなかった。

#### 28) その他

留意点に関するコメントでは、一般的な分析上の注意点である汚染防止と測定対象物質の揮散を挙げていた。具体的には、分析器具からの汚染に注意し、分析直前に器具をアセトン洗浄したとコメントした機関があった。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揮散させないように配慮していた。

これ以外に、前処理操作においては、特に固相の脱水に関しての配慮を記載した機関が多くあった。また、標準液の調製に注意した機関があり、市販の標準原液について濃度チェックをした機関もあった。

GC/MS測定では、検量線範囲に考慮した機関が多かった。また、推奨方法には記載されていなかった内標準法を使用することにより、感度変動を補正する配慮をしたとの記載があった。

フェノカルブのGC/MS測定においては、ピークが2本出現し、どちらを選択すればよいのか不明であったというコメントがあった。多くの分析機関は保持時間の長いピーク2の方が、強度が高く、ピーク2を定量用ピークとして選択していた。今回の調査においては、9機関が保持時間の短いピーク1を使用して定量していた。ピーク1のピーク2に対する強度比は注入口が汚れてくると高くなる傾向があり、ピーク1はフェノカルブの分解物由来である可能性が高いため、保持時間の長いピーク2を定量に使用することが望ましい。

(c) 過去の結果との比較

水質試料中の農薬に関してはこれまで、平成10年度にフェニトロチオン、イソプロチオラン及びイプロベンホス、平成11年度にピリブチカルブ、ジチオピル及びアセフェート、平成19と20年度に*p,p'*-DDE及び*p,p'*-DDDについての調査が行われている。表2-2-3-1-3に過去の調査結果を示す。

10年以上の前の調査結果と比較すると、精度管理のシステムが各分析機関に浸透したことにより、設定値との一致度合い、変動係数ともに良好な値となっている。また、平成19及び20年度に実施した有機塩素系農薬である*p,p'*-DDE及び*p,p'*-DDDの結果と比べても、設定値との一致度合いと変動係数に大きな差はみられない。

表2-2-3-2-3 水質試料(農薬)調査結果の比較

年度	調査物質	回答数	設定濃度	平均値	変動係数 (%)	備考
10	フェニトロチオン	285	0.0040mg/L	0.00331mg/L	35.6	
	イソプロチオラン	281	0.040 mg/L	0.0362 mg/L	33.9	
	イプロベンホス	226	0.011 mg/L	0.00942mg/L	32.5	
11	ピリブチカルブ	152	0.025 mg/L	0.0223 mg/L	29.5	
	ジチオピル	205	0.0085mg/L	0.00825mg/L	26.5	
	アセフェート	55	0.070 mg/L	0.0528 mg/L	45.3	
14	エンドスルファン	24	0.034 µg/L	0.0384 µg/L	33.2	
19	<i>p,p</i> -DDE	41	0.18 µg/L	0.173 µg/L	17.5	
	<i>p,p</i> -DDD	40	0.12 µg/L	0.118 µg/L	17.5	
20	<i>p,p</i> -DDE	48	0.084 µg/L	0.0756 µg/L	12.0	(H19追跡調査)
	<i>p,p</i> -DDD	49	0.066 µg/L	0.0625 µg/L	17.3	フミン酸0.1mg/L
22	ジクロロポス	178	3.5 µg/L	3.45 µg/L	29.5	
	フェノブカルブ	177	4.2 µg/L	4.14 µg/L	16.0	

(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7機関、ヒストグラムの形状は鉛等の重金属類と比較すると幅広いものの(図2-1-4参照)、総合的には良好な結果であったと評価できる。外れ値を除くフェノブカルブの平均値は4.14 µg/Lであり、設定濃度の98.6%であった。

室間相対標準偏差(CV%)は16.0%とばらつきは小さく良好な結果であった。この理由としては、分析操作自体は比較的簡単であったこと、クロマトグラム上大きな妨害もなく、GC/MS測定上も難易度はあまり高くなかったと言えよう。

フェノブカルブの設定濃度は4.2 µg/Lであり、人の健康の保護に係る要監視項目における指針値(30 µg/L)の約1/7に相当し、推奨方法を参考にすれば検量線の範囲を大きく逸脱することはなかったであろう。フェノブカルブも環境省のモニタリング調査において10年以上指針値を超過した地点の報告がなく、日頃のモニタリングにおいては指針値の1/10よりも低い値を定量下限値としている機関もあったかもしれないが、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、検量線範囲に関して問題はなかつ

た。

外れ値の原因として、計算ミスや入力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。他には、不適切な分析方法を回避するため、標準作業手順書(SOP)の作成及びその順守が重要であろう。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。

### (3) ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)

#### (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

模擬水質試料のPFOS及びPFOAについては、38機関から回答があった。回答のあった機関では、両物質をともに測定していた。

PFOSは、1機関の回答が棄却された。棄却されたのは、Grubbsの方法により上限値(10.3ng/L)を超えて統計的外れ値と判断された11.3ng/Lと算出した回答であった。下限値は1.72ng/Lであり、Grubbsの方法により下限値未満やND等による棄却はなかった。棄却率は、2.7%であった。

##### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された結果を出した機関についてその要因を解析したが、提出された資料からは明確な影響要因を抽出することは難しかった。

アンケートにおける原因としては、標準原液調製時の誤差又は装置の検出下限値の大きさによる影響と推測し、今後の具体的な対応としては、標準原液の再調製及び検出下限の低減を示しており、これらは確認すべきと考えられる。この機関でのPFOSの検出下限は5ng/Lであり、参加機関中で最大となっている。他の機関での検出下限値は、平均値0.52ng/L(中央値0.16ng/L)程度であり、LC/MSとLC/MS/MSでの差はほとんどない。

なお、棄却された回答は分析方法がLC/MSであり、実環境試料においてはLC/MS/MSと比べて測定精度に劣る可能性があるが、今回の調査では妨害する共存物質は含まれておらず、分析方法は棄却値を出した直接的な原因になったとは考えられない。

表2-2-3-3-1 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)	LC/MS	標準原液調製時の誤差によるもの又は装置の検出下限値の大きさによる影響と推測される。	原因は不明である。 なお、今後の具体的な対応としては、標準原液の再調製、PFOS検出下限の低減としている。

#### (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

都道府県の区分で、Grubbsの方法により上限値を超え統計的外れ値と判断された1機関の回答が棄却された。棄却データを除いた各区分での平均値は設定値に対して都道府県の区分では99.3%、市の区分では106.6%、公的全体で100.9%、民間全体で107.5%、全体で104.9%と、99.3~107.5%の幅の中にあつた。室間精度(CV(%))は、全体で23.9%、市の区分で35.6%、公的全体で20.4%と室間でのばらつきが大きい区分がみられた。

##### 2) 分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

ISO9001~9003、ISO14001、ISO17025、MAPL、環境省受注資格有無の区分での平均値は設



定値に対して97.4～112.0%にあり、CV%は9.2～26.9%の幅にあった。

### 3) 昨年度の試料数に関する解析

昨年度取り扱った試料数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較した。平均値及び室間精度について、各水準間に有意な差は認められなかった。

### 4) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準の区分で比較した。平均値及び室間精度について、各水準間に有意な差は認められなかった。

### 5) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を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、各水準間に有意な差は認められなかった。

### 6) 室内測定精度に関する解析

各機関が測定した分析値の室内測定精度(CV%)を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して比較を行った。平均値については、水準間に有意な違いは認められなかった。室間精度については、2%未満の水準と2%以上5%未満の水準の間、2%未満の水準と10%以上の水準の間、2%以上5%未満の水準と10%以上の水準の間に違いが認められ、室内測定精度(CV%)が大きくなると、室間精度が悪くなる傾向がみられた。

### 7) 室内測定回数に関する解析

各機関が行った測定回数を1、2、3、4及び5回の5水準に区分して検定した。平均値及び室間精度については、室内測定回数の水準間に有意な差は認められなかった。

### 8) 分析方法別に関する解析

LC/MSにより分析して回答した機関は7機関(18.9%)、LC/MS/MSにより分析して回答した機関は29機関(78.4%)、LC/TOFMSにより分析して回答した機関は1機関(2.7%)であった。平均値及び室間精度とも、LC/MSとLC/MS/MS間に有意な違いは認められなかった。

### 9) 試料量に関する解析

測定に使用した試料量(ml)を100未満、100以上200未満、200以上500未満、500以上1000未満、1000以上2000未満、2000以上の6水準で検定した。多くの機関が1000mL以上2000mL未満の間で試料を使用していた(36機関中19機関)。200mL以上500mL未満の水準と500mL以上1000mL未満の水準の間に、平均値及び室間精度の違いが認められるが、全体的には明確な傾向はみられなかった。

### 10) 試料からの抽出方法に関する解析

すべての機関が固相抽出を行い、他の抽出方法はなかった。

#### 11)固相抽出（試料のpH調節）に関する解析

pHを3～4に調節した機関（16）、調節しなかった機関（16）が多く、pH3～4の範囲外に調節した機関（pH6.8及び7の2機関）は少なかった。平均値及び室間精度について、各水準間に有意な差は認められなかった。

#### 12)固相抽出（固相の型式）に関する解析

すべての機関が、カートリッジによる固相抽出を行っていた。

ポリスチレン系（20機関）とその他の型式（OASIS HLB等、11機関）（注）を使用した機関が多く、ODS系（5機関）であった。平均値では、ODS系とその他の水準間で違いが認められた。室間精度では、ポリスチレン系とその他の水準間に違いがみられた。

（注）その他の型式は、OASIS HLB（4回答）、弱陰イオン交換・ポリマー系樹脂（3回答）、OASIS WAX（2回答）、ジビニルベンゼン・ポリメタリレート樹脂（2回答）となっている。

#### 13)固相抽出（抽出溶媒）に関する解析

メタノールは27機関と多く、アンモニア含有メタノールは8機関であった。平均値は水準間に違いは認められなかったが、室間精度はメタノールとアンモニア含有メタノールの水準間に違いがみられ、アンモニア含有メタノールの方が精度が良かった。

#### 14)クリーンアップの方法に関する解析

ほとんどの機関（35機関）で、クリーンアップは実施されていなかった。

#### 15)濃縮方法に関する解析

ほとんどの機関（33機関）で、窒素の吹き付けで濃縮していた。

#### 16)試料液（LC分析用の試料液1mL中に含まれる試料mL）に関する解析

試料液1mL中に含まれる試料が1000mL以上の機関が22、100mL以上1000mL未満の機関が12であった。平均値及び室間精度とも、水準間に違いは認められなかった。

#### 17)LC/MS（LC/MS/MS）イオン化の方法に関する解析

すべての機関が、ESI（ネガティブ）で測定していた。

#### 18)LC/MS（LC/MS/MS）イオン検出法に関する解析

36機関中28機関がMRM、7機関がSIM、1機関がSCANであった。平均値及び室間精度とも、水準間に違いは認められなかった。

#### 19)LC注入量に関する解析

LC/MSへの注入量については、24機関が10 $\mu$ l、10機関が1～10 $\mu$ l、2機関が10 $\mu$ lを超えていた。注入量の違いにより、平均値及び室間精度とも、水準間に違いは認められなかった。

#### 20)測定質量数に関する解析

LC/MSではすべての機関とも499、LC/MS/MSでは多く（21機関）は499 80であり、他に499 99や499 499等が7機関であった。平均値及び室間精度とも、水準間に違いは認められなかった。

#### 21) 標準原液の調製に関する解析

標準原液の調製方法としては28機関が市販品を購入しており、7機関が自家調製を行っていた。平均値については水準間に違いは認められなかったが、自作の室間精度CV%が31.6%が購入19.8%より大きく、室間精度に有意な違いが認められた。

#### 22) 分析方法別の定量方法に関する解析

LC/MSでは、1機関の絶対検量線法を除き内標準法であった。LC/MS/MSでも内標準法が大部分（23機関）であり、絶対検量線法は4機関であったが、両水準間で平均値、室間精度とも違いは認められなかった。

#### 23) 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）については、1機関を除き回答のあった30機関は0.1未満であった。

#### 24) 試料と標準液の最高濃度の指示比に関する解析

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。0.25未満の機関が20、0.25以上0.50未満が11、0.50以上0.75未満が3、0.75以上1.0未満が1となっていた。指示値の比が0.25未満と0.25以上0.50未満の水準間に平均値の違いが認められたが、平均値、室間精度とも、全体的には一定の傾向はみられなかった。

#### 25) シリンジスパイクの使用に関する解析

シリンジスパイクについては、使用しない機関が30と多く、使用している機関は4であった。平均値及び室間精度とも、水準間に違いは認められなかった。

#### 26) サロゲート（サンプルスパイク）の使用に関する解析

サロゲートについては、使用した機関が27と多く、使用しなかった機関は8であった。平均値及び室間精度とも、水準間に違いは認められなかった。

#### 27) 分析用試料の調製方法に関する解析

使用した容器に関して解析した結果、全量フラスコを用いた機関は26（72.2%）、メスシリンダーを用いた機関は10（27.8%）であった。平均値及び室間精度とも、分析用試料の調製の際に使用した容器の水準間に違いは認められなかった。

使用した水に関して解析した結果、蒸留水を用いた機関が1、イオン交換水を用いた機関はなく、超純水を用いた機関が29、その他のRO水等を用いた機関が6であった。平均値及び室間精度とも、分析用試料の調製の際に使用した水の水準間に違いは認められなかった。

分析操作までの時間は、10時間以下が9機関、10～60時間が21機関、60～60時間が5機関、

360時間を超えるが1機関であった。平均値及び室間精度とも、分析操作までの時間の水準間に違いは認められなかった。

(c) 総括評価・今後の課題

LC/MSにより分析して回答した機関は7機関、LC/MS/MSにより分析して回答した機関は29機関、LC/TOFMSにより分析して回答した機関は1機関であった。この中で、LS/MSで測定した1機関の回答がGrubbsの方法により上限値を超えて統計的外れ値と判断された回答であった。この機関の回答値を除いた、棄却後合計36機関による回答について解析を行った結果、室間精度が25.9%と大きくなっていた。なお、偏り及び精度について、分析方法(LC/MSとLC/MS/MS)の水準間の違いは認められなかった。また、外れ値等の棄却後の平均値は6.02 ng/Lとなり、調製濃度の5.74ng/Lに対して104.8%であった。室間精度(CV%)は23.9%と比較的大きかった。

外れ値は1回答と、対象項目として初めての調査としては良好な結果といえる。ヒストグラムの形状からわかるように、全体の平均値は良好であるが、室間の測定値のばらつきは少し大きい。標準原液の調製において、自作の室間精度CV%が31.6%と大きく(購入では19.8%)、購入の平均値5.78ng/Lと比べて自作の平均値6.62ng/L(購入は調製濃度に近く、自作は購入の115%に相当)と、統計的な違いは認められないながら、差が認められる。したがって、標準原液の濃度のばらつきを改善することにより、室間の精度の向上が期待できる。

( 4 ) ペルフルオロオクタン酸 ( PFOA )

( 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

模擬水質試料のPFOS及びPFOAについては、38機関から回答があった。回答のあった機関では、両物質をともに測定していた。

PFOAは、1機関の回答が棄却された。棄却されたのは、Grubbsの方法により上限値 ( 12.3ng/L ) を超えて統計的外れ値と判断された13.6ng/Lと算出した回答であった。下限値は、6.15ng/Lであり、Grubbsの方法により下限値未満やND等による棄却はなかった。棄却率は、2.7%であった。

2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

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

アンケートにおける原因としては、LC/MSの感度変動の影響 ( サロゲートのイオンm/z 421の強度低下 ) と推測し、今後の具体的な対応としては、マトリクス成分の多い試料分析後の機器の洗浄、次の分析前の機器の十分な調整等を行い、分析中の感度変動チェックを行うとしている。

なお、棄却された回答は分析方法がLC/MSであり、実環境試料においてはLC/MS/MSと比べて測定精度に劣る可能性があるが、今回の調査では妨害する共存物質は含まれておらず、分析方法は棄却値を出した直接的な原因になったとは考えられない。

表 2 - 2 - 3 - 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)	LC/MS	前処理及び分析操作に問題がみられないことから、LC/MSの感度変動の影響が大きかったことが原因と考えられる。PFOAのサロゲートのモニタリングイオンm/z421の強度のみが、通常よりもかなり低かったが、検量線及び再現性がまずまずであったので、そのまま分析を継続してしまった。食品試料の分析の後に同じLC/MSを使用して本分析を行ったため、機器内部の残留物質が影響して、イオン化の際の開裂パターンが変化していた可能性があり、サロゲートのマススペクトル確認を行わなかったことで、異常に気がつかなかった。	不明である。 なお、今後の具体的な対応としては、「食品などマトリクス成分の多い試料の分析後に環境試料のPFOA等を分析する際には、分析前に機器の洗浄を徹底する。分析前の機器の十分な調整、標準物質のマススペクトルの確認、及び分析中の感度変動チェックを行う。」としている。

## (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

都道府県の区分で、Grubbsの方法により上限値を超え統計的外れ値と判断された1機関の回答が棄却された。棄却データを除いた各区分での平均値は設定値に対して都道府県の区分では101.6%、市の区分では105.6%、公的全体で102.4%、民間全体で103.3%、全体で103.0%と、101.6~105.6%の幅の中にあり、設定濃度と比べ極僅かではあるが、すべての区分で高めの平均値であった。室間精度(CV%)は7.7~13.2%、全体で11.2%であり、室間のばらつきは少なかった。

### 2) 分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

ISO9001~9003、ISO14001、ISO17025、MAPL、環境省受注資格有無の区分での平均値は設定値に対して102.2~104.1%にあり、CV%は6.8~12.4%の幅にあった。

### 3) 昨年度の試料数に関する解析

昨年度取り扱った試料数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較した。平均値については、水準間の違いは認められなかった。室間精度については、試料数50未満の水準と500以上の水準間に違いが認められたが、一定の傾向はなかった。

### 4) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準の区分で比較した。平均値及び室間精度について、各水準間に有意な差は認められなかった。

### 5) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日、2~5日、6~10日、11日以上に4水準に区分して検定した。平均値及び室間精度について、各水準間に有意な差は認められなかった。

### 6) 室内測定精度に関する解析

各機関が測定した分析値の室内測定精度(CV%)を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して比較を行った。平均値及び室間精度について、各水準間に有意な差は認められなかった。

### 7) 室内測定回数に関する解析

各機関が行った測定回数を1、2、3、4及び5回の5水準に区分して検定した。平均値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認められなかった。

### 8) 分析方法別に関する解析

LC/MSにより分析して回答した機関は5機関、LC/MS/MSにより分析して回答した機関は30機関、LC/TOFMSにより分析して回答した機関は1機関であった。平均値及び室間精度とも、LC/MSとLC/MS/MS間に違いは認められなかった。

#### 9) 試料量に関する解析

測定に使用した試料量 (ml) を100未満、100以上200未満、200以上500未満、500以上1000未満、1000以上2000未満、2000以上の6水準で検定した。多くの機関が1000mL以上2000mL未満の間で試料を使用していた (36機関中17機関)。平均値及び室間精度について、各水準間に有意な差は認められなかった。

#### 10) 試料からの抽出方法に関する解析

すべての機関が固相抽出を行い、他の抽出方法はなかった。

#### 11) 固相抽出 (試料のpH調節) に関する解析

pHを3~4に調節した機関 (17)、調節しなかった機関 (15) が多く、pH3~4の範囲外に調節した機関 (pH6.8及び7の2機関) は少なかった。平均値及び室間精度について、各水準間に有意な差は認められなかった。

#### 12) 固相抽出 (固相の型式) に関する解析

すべての機関が、カートリッジによる固相抽出を行っていた。

ポリスチレン系 (18機関) とその他の型式 (OASIS HLB等、12機関) (注) を使用した機関が多く、ODS系 (6機関) であった。平均値及び室間精度について、水準間の違いは認められなかった。

(注) その他の型式は、OASIS HLB (4回答)、弱陰イオン交換・ポリマー系樹脂 (4回答)、OASIS WAX (2回答)、ジビニルベンゼン・ポリメタリレート樹脂 (2回答) となっている。

#### 13) 固相抽出 (抽出溶媒) に関する解析

メタノールは26機関と多く、アンモニア含有メタノールは9機関であった。平均値及び室間精度とも、両水準間の違いは認められなかった。

#### 14) クリーンアップの方法に関する解析

ほとんどの機関 (35機関) で、クリーンアップは実施されていなかった。

#### 15) 濃縮方法に関する解析

ほとんどの機関 (33機関) で、窒素の吹き付けで濃縮していた。

#### 16) 試料液 (LC分析用の試料液1mL中に含まれる試料mL) に関する解析

試料液1mL中に含まれる試料が1000mL以上の機関が20、100mL以上1000mL未満の機関が13、10mL以上100mL未満の機関が3であった。平均値及び室間精度とも、水準間に違いは認められなかった。

#### 17) LC/MS (LC/MS/MS) イオン化の方法に関する解析

すべての機関が、ESI (ネガティブ) で測定していた。

#### 18) LC/MS (LC/MS/MS) イオン検出法に関する解析

36機関中28機関がMRM、6機関がSIM、2機関がSCANであった。平均値及び室間精度とも、水準間に違いは認められなかった。

#### 19)LC注入量に関する解析

LC/MSへの注入量については、23機関が10 $\mu$ l、11機関が1~10 $\mu$ l、2機関が10 $\mu$ lを超えていた。注入量の違い(10 $\mu$ lと1~10 $\mu$ lの間)により、平均値の違いは水準間にみられなかったが、室間精度は有意な差が認められた(PFOSでは平均値及び室間精度とも、水準間に違いは認められない)。

#### 20)測定質量数に関する解析

LC/MSではすべての機関とも413、LC/MS/MSでは多く(26機関)は413 369であり、他は369 169や413 169等が4機関であった。平均値及び室間精度とも、水準間に違いは認められなかった。

#### 21)標準原液の調製に関する解析

標準原液の調製方法としては28機関が市販品を購入しており、6機関が自家調製を行っていた。平均値については水準間に違いは認められなかったが、自作の室間精度CV%が17.8%が購入9.3%より大きく、室間精度の違いが認められた

#### 22)分析方法別の定量方法に関する解析

LC/MSでは、絶対検量線法が2機関、内標準法が3機関であった。LC/MS/MSでも内標準法が大部分(25機関)であり、絶対検量線法は4機関であったが、両水準間で平均値、室間精度とも違いは認められなかった。

#### 23)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)については、1機関を除き回答のあった31機関は0.1未満であった。

#### 24)試料と標準液の最高濃度の指示比に関する解析

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。0.25以上0.50未満が17、0.25未満の機関が12、0.50以上0.75未満が2、0.75以上1.0未満が4となっていた。

平均値、室間精度とも、水準間に違いは認められなかった。

#### 25)シリンジスパイクの使用に関する解析

シリンジスパイクについては、使用しない機関が31と多く、使用は4機関であった。平均値及び室間精度とも、水準間に違いは認められなかった。

#### 26)サロゲート(サンプルスパイク)の使用に関する解析

サロゲートについては、使用した機関が29と多く、使用しなかった機関は6であった。平均値及び室間精度とも、水準間に違いは認められなかった。



## 27)分析用試料の調製方法に関する解析

使用した容器に関して解析した結果、全量フラスコを用いた機関は27回答(75.0%)、メスシリンダーを用いた機関は9回答(25.0%)であった。平均値及び室間精度とも、分析用試料の調製の際に使用した容器の水準間に違いは認められなかった。

使用した水に関して解析した結果、蒸留水を用いた機関が2機関、イオン交換水を用いた機関はなく、超純水を用いた機関が28機関、その他のRO水等を用いた機関が6機関であった。平均値及び室間精度とも、分析用試料の調製の際に使用した水の水準間に違いは認められなかった。

分析操作までの時間は、10時間以下が9機関、10~60時間が21機関、60~360時間が5機関、360時間を超えるが1機関であった。平均値及び室間精度とも、分析操作までの時間に水準間の違いは認められなかった。

### (c) 総括評価・今後の課題

LC/MSにより分析して回答した機関は6機関(16.2%)、LC/MS/MSにより分析して回答した機関は30機関(81.1%)、LC/TOFMSにより分析して回答した機関は1機関(2.7%)であった。この中で、LS/MSで測定した1機関の回答がGrubbsの方法により上限値を超えて統計的外れ値と判断された回答であった。この機関の回答値を除いた、棄却後合計36機関による回答について解析を行った結果、偏り及び精度について、分析方法(LC/MSとLC/MS/MS)の水準間の違いは認められなかった。また、外れ値等の棄却後の平均値は9.25ng/Lとなり、調製濃度の8.98ng/Lに対して103.0%であった。室間精度(CV%)は11.2%と室間のばらつきは小さかった。

外れ値は1回答と、対象項目として初めての調査としては良好な結果といえる。ヒストグラムの形状も比較的良かった。標準原液の調製において、自作の室間精度CV%が17.8%と購入9.3%よりも大きかった。また、購入の平均値9.17ng/Lと比べて自作の平均値9.47ng/L(購入の方が調製濃度に近い)と統計的な違いは認められないが、若干の差はみられる。標準原液の濃度のばらつきを改善することにより、室間の精度の一層の向上が期待できる。

## 2.4 底質試料

### (1) PCB

#### (a) 外れ値の棄却原因の解析・評価結果の概要

##### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

分析試料は、海域において底質を採取し、乾燥して調製したものであり、参加機関には共通試料4として配布した。この試料中の有機物等については、底質としては比較的多く含んでいる（強熱減量は13%程度である）

分析方法としては、「底質調査方法」（昭和63年9月又は平成13年3月）又は「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）に定める方法により分析する。具体的には、前処理（抽出、クリーンアップ）操作、ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)又はガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)による測定操作となっている。

前処理（抽出操作、クリーンアップ操作）及び測定操作の内容は、「底質調査方法」（昭和63年9月、平成13年3月）又は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」で異なる部分もあり、それぞれの方法の概要を表2-2-4-1-1に示す。

前処理については、抽出操作は事前にアルカリ分解を行った後、ヘキサンによるPCBの抽出を行う。次のクリーンアップ操作は、硫酸処理を行った後、シリカゲルカラムによる処理を行う。ただし、硫酸処理は省略可能である。その後、必要に応じて、還元銅等を用いて硫黄処理等を行う。

測定操作については、＜パックドカラム - ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)＞、＜キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)＞、＜キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/MS)＞又は＜キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/MS)＞を行う。なお、ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)については、パックドカラム、キャピラリーカラムとも係数法により定量する。

表2-2-4-1-1 PCBの分析方法（推奨方法）

分析方法	前処理		測定方法（複数の場合にはいずれかを選択）	
	抽出操作	クリーンアップ操作		
底質調査方法 (昭和63年)	アルカリ分解 ヘキサン抽出	シリカゲルカラムによる処理 (アセトニトリル・ヘキサン分配処理)	パックドカラム-GC/ECD	係数法
底質調査方法 (平成13年)	アルカリ分解 ヘキサン抽出	硫酸処理 シリカゲルカラムによる処理 (硫黄処理)	パックドカラム-GC/ECD キャピラリーカラム-GC/ECD キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型) キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)	いずれも 係数法
外因性内分泌 攪乱化学物質 調査暫定マニ ュアル	アルカリ分解 ヘキサン抽出	硫酸処理 シリカゲルカラムによる処理 (HPLCによる処理) (硫黄処理)	キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型) キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)	

(注)前処理の( )内の操作は、必要に応じて行う。

分析結果の回答数は158であり、分析方法別の回答数は表2-2-4-1-2(1)~(3)のとおりである。

前処理としては、抽出操作については大部分が推奨方法のアルカリ分解-ヘキサン抽出であった。他に、トルエンによるソックスレー抽出等があり、これは底質中のダイオキシン類分析で実施されている方法と同じである。クリーンアップ操作についても、多くは推奨方法の硫酸処理とシリカゲルカラムによる処理の組み合わせであった。他には、ダイオキシン類分析でよく実施されている多層シリカゲルカラムによる処理もみられた。なお、硫黄処理については、行っていないことが多かった。

測定操作については、<パッキドカラム-GC/ECD>が58.9%、<キャピラリーカラム-GC/ECD>が30.4%であり、この2方法(GC/ECD)で90%近くとなっていた。<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>が9.5%、<キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)>が1.2%であり、この2方法(GC/MS)で約10%であった。

表2-2-4-1-2(1)分析方法別回答数(抽出操作)

分析方法(抽出操作)	回答数
アルカリ分解-ヘキサン抽出	146
(「推奨方法」以外)	12
その他 トルエン(ソックスレー)抽出	( 9)
トルエン(ASE)抽出	( 1)
ヘキサン(ソックスレー)抽出	( 1)
アルカリ-エタノール抽出	( 1)
合計	158

表2-2-4-1-2(2)分析方法別回答数(クリーンアップ操作)

分析方法(クリーンアップ操作)	回答数
硫酸処理	3
硫酸処理、シリカゲルカラムによる処理	100
硫酸処理、アセトニール-ヘキサン分配処理、シリカゲルによる処理	2
硫酸処理、シリカゲルによる処理、硫黄処理	9
シリカゲルカラムによる処理	10
シリカゲルカラムによる処理、硫黄処理	2
(「推奨方法」以外)	31
硫酸処理、ポリジメチルシリカゲルによる処理	( 3)
硫酸処理、多層シリカゲルカラムによる処理	( 6)
硫黄処理、多層シリカゲルカラムによる処理	( 9)
その他(各種の組み合わせ、方法がある)	( 13)
合計	157

(注1)クリーンアップ操作は、処理の組み合わせで示す。なお、個別の処理については厳密な区分となっていない場合があり、また処理操作の組み合わせ(処理の順)も正しく反映されていない場合があると考えられる。

(注2)「硫黄処理」には、多層シリカゲルカラムによる処理も含めており、「硫黄処理、多層シリカゲルカラムによる処理」となっている場合は同じ処理の重複(「多層シリカゲルカラムによる処理」のみ)の可能性がある。

(注3)「多層シリカゲルカラムによる処理」には、類似の処理(硫酸シリカゲルカラムによる処理等)も含めている。

(注4)不明な1回答がある。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 2 ( 3 ) 分析方法別回答数 ( 測定操作 )

分析方法 ( 測定操作 )	回答数
ハットカラム-GC/ECD	93
キャピラリーカラム-GC/ECD	48
キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)	2
キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)	15
(「推奨方法」以外)	0
その他	( 0 )
合計	158

PCBの分析結果としては、「ND」の1回答があり、Grubbsの方法による外れ値は2回答 (いずれも大きい値) であった。

外れ値を除くと、回答数155、平均値140 μg/kg、室間精度 (CV) は37.5%であった。PCBとしては分析可能な値 (140 μg/kg) であったが、室間のばらつきはCV37.5%と大きな値であった。

## 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

外れ値等として、アンケートの対象はPCB濃度とし、同族体 (1~10塩素化物) は対象としていない。

アンケート数は、Grubbsの方法による外れ値2 (いずれも大きい値)、不検出 (ND) 1である。なお、室間のばらつきが大きかったために外れ値とはなっていないが、極端に小さい値 (平均値の0.113倍以下) が2回答あり、これらもアンケートの対象とした。

したがって、外れ値等の対象は5件となり、それらのアンケートにおける外れ値等の原因及び添付資料等から推測される外れ値等の原因を表 2 - 2 - 4 - 1 - 3 に示す。

外れ値等の原因としては、計算間違い・記載間違いの単純な間違いによるものが3件であった。残りの2件の原因は明確とならなかったが、表 2 - 2 - 4 - 1 - 3 のような推定 (原因) の他、平均値から大きく離れた結果等であることから、単純な間違いの可能性も残されている。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 3 棄却されたデータ等の個別の原因・理由

機 関	分析結果	分析方法 ・抽出 ・クリーンアップ ・測定	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 れた外れ値等の原因
A	Grubbs (大きい 値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・キャピラリーカラム-GC/ECD	2mL定容を20mL定容とし て計算した。	分析結果が平均値の約10 倍であり、クリーンアッ プ後の定容が2mLとなっ ていることから、アンケ ートのとおりと考えられ るが、確証はない。
B	平均値の 0.113倍 以下(小 さい値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	通常業務で使用する単位 と精度管理調査の単位が 異なることに気がつかな かった。	アンケートのとおりと考 えられる。実計算では、 「mg/kg」とあり、 「μg/kg」と報告しなけ ればならなかった。
C	平均値の 0.113倍 以下(小 さい値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	記載間違い。	アンケートのとおりと考 えられる
D	Grubbs (大きい 値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	クリーンアップに用いた シリカゲルが古くなっ ていた。封は切ってい なかつたが、調べてみ ると3年ぐらい前のも のであり、PCBを保持 できず、妨害と一緒 に溶出していた可能 性がある(カラムクリ ーンアップによるPCB 溶出時間が早い)。	アンケートの原因も考 えられるが、確証はな い。一般的には、クリ ーンアップではロスに よる小さい値となる ことが考えられるが、 分析結果は大きい値 であり、他に原因があ ることも考えられる。
E	ND	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・シリカゲルカラム ・キャピラリーカラム-GC/ECD	アルカリ分解後のヘキ サン転溶の際、抽出液 の温度が保てなかつた ため、抽出効率が低下 した可能性がある。	アンケートの原因に関 連して、ヘキサン転溶 の回数も考えられる が、NDとなっており、 他の原因も考えられ る(原因は不明である)。

(b) 要因別の解析・評価の概要

1) PCB濃度に関する解析

ここでの解析結果は、PCB濃度を対象として、要因ごとに行ったものである。

分析方法(測定操作)別の解析結果は、表2-2-4-1-4(前記の表2-1-2-2(2)と同じ)のとおりであり、室間精度は測定操作により大きく異なった結果であった。

そのため、すべての要因とも分析方法（測定操作）別に解析し、結果を要因ごとに示す。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 4 分析方法（測定操作）に関する解析（PCB）  
外れ値棄却後の解析

分析方法（測定操作）	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/kg}$ )	室間精度	
			S.D. ( $\mu\text{g/kg}$ )	CV %
1. パックドカラム-GC/ECD	92	140	61.2	43.7
2. キャピラリーカラム-GC/ECD	46	134	37.8	28.3
3. キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)	2	136	-	-
4. キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)	15	154	26.6	17.3
全体	155	140	52.4	37.5

注) 偏り（平均値の差）はみられないが、精度の違いは下記の水準間に認められる

（両側危険率 5 %）。

精度：1と2、1と4

なお、以下の要因別解析結果では、測定操作により<パックドカラム-GC/ECD>、<キャピラリーカラム-GC/ECD>、<キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)>及び<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>の4つに分類し、また、分類せず、すべての測定操作をまとめたものを<全体>としている。

#### ア) 分析機関区分

公的機関（都道府県及び市）と民間機関に区分して比較した。公的機関では、<パックドカラム-GC/ECD>及び<キャピラリーカラム-GC/ECD>のECDを使用した回答がともに8回答で多く、<キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)>及び<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>のMSによる回答が、それぞれ2件、3件と少なかった。民間機関においても、ECDを使用した回答が124件と大部分を占め、<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>のMSによる回答は12件と少なく、GC/MS(四重極型)による回答はなかった。

#### イ) 国際的な認証等の取得

<パックドカラム-GC/ECD>及び<キャピラリーカラム-GC/ECD>のECDを使用した回答では、ISO 17025、MLAP及び環境省受注資格などの認証を有している機関は、有していない機関に比べて少なかった。<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>のMSによる回答では、MLAP及び環境省受注資格を有している機関が多かった。

#### ウ) 分析者の経験度

分析者の経験度として、前年度に分析を実施したPCBの試料数及び分析者のPCB分析の経験年数を区分して平均値及び室間精度を比較した。前年度に分析を実施したPCBの試料数では、50以上100未満の水準の平均値が、50未満の水準に対して有意に低くなっている。また、前処理担当者の経験年数（年）が5以上10未満の水準の室間精度（CV%）が、2未満に対して有意に小さくなっている。

以上のように一部の水準間で有意差は認められたが、分析者の経験度（分析を実施試料数及び分析者の経験年数）と分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定

の傾向は認められなかった。

#### I)分析に要した日数

<キャピラリーカラム-GC/ECD>を使用した回答で、分析に要した日数が11日以上の水準の室間精度が、2~5日の水準及び6~10日の水準に対して有意に小さくなっていた。しかし、全体的には、分析に要した日数と分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

#### o) 室内測定精度及び室内測定回数

室内測定精度では、平均値及び室間精度ともに各水準間に有意な差は認められなかった。しかし、有意の差ではないが、室内測定精度が良くないと、室間精度(CV%)が大きくなる傾向がみられた。

室内測定回数では、回数2回の水準の室間精度が、1回、3回及び4回の水準に対して有意に小さくなっていた。しかし、全体的には室内測定回数と分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

#### か)分析方法(抽出操作)

抽出方法の多くは「アルカリ分解-ヘキサン抽出」であるため、他の水準との比較は難しいが、<全体>において、「トルエン(ソックスレー等)抽出」の室間精度(CV%)が「アルカリ分解-ヘキサン抽出」の水準に対して有意に小さくなっている。このことは、「トルエン(ソックスレー等)抽出」は<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>で主に適用されており、「アルカリ分解-ヘキサン抽出」は<パッキドカラム-GC/ECD>や<キャピラリーカラム-GC/ECD>で主に適用されているため、表2-2-4-1-4「分析方法(測定操作)に関する解析」の結果が反映し(「分析方法(測定操作)に関する解析」と同様な結果となり)、「アルカリ分解-ヘキサン抽出」と「トルエン(ソックスレー等)抽出」の間に室間精度の違いとなったと考えられる。

#### き)分析方法(クリーンアップ操作)

クリーンアップ操作としては各種の方法があり、回答数の少ない方法も多く、方法による傾向をみることは難しいが、各々の水準(方法の組み合わせ)における室間精度(CV%)は5.2~64.5%の範囲にあった。<全体>としては、最も回答数(98回答)の多い水準「硫酸処理、シリカゲルクロマト」ではCV40.1%を示したが、「硫黄処理、多層シリカゲルクロマト」14.9%(回答数9)のように、水準間で有意な差が認められるものもあった。この有意差も、上記か)の抽出操作と同様、測定操作に関する解析結果が反映したと考えられる。なお、「多層シリカゲルクロマト」は<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>で主に適用されており、「硫酸処理、シリカゲルクロマト」は<パッキドカラム-GC/ECD>や<キャピラリーカラム-GC/ECD>で主に適用されている。

#### く)分析方法(測定操作)

158回答(棄却後は155)のうち、最も回答数の多い<パッキドカラム-GC/ECD>(回答数92)の室間精度(CV)43.7%が、<キャピラリーカラム-GC/ECD>(回答数46)CV28.3%及び<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>(回答数15)CV17.3%(ひとつの結果を除

くとCV11.8%、(注))に対して有意に大きくなっている(表2-2-4-1-4参照)。

平均値については、<パackedカラム-GC/ECD>が140 µg/kg、<キャピラリーカラム-GC/ECD>が134 µg/kg、<キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)>が136 µg/kg、<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>が154 µg/kg、<全体>が140 µg/kgであり、統計的な有意差は認められなかったが、<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>は他の方法に比べて大きい値となっている(表2-2-4-1-4参照)。これは、測定操作の他に、上記カ)抽出操作やキ)クリーンアップ操作の違いによる可能性等も考えられる。

(注)<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>の回答数15を対象として棄却検定すると、ひとつの分析結果がGrubbsの方法による外れ値(小さい外れ値)となり、この分析結果を棄却すると平均値159 µg/kg、室間精度(CV)11.8%となる(表2-1-9(4)参照)。

棄却された回答は、多くの機関で実施されている前処理(抽出操作)と異なり(多くは上記カ)で示したように「アルカリ分解-ヘキサン抽出」や「トルエン(ソックスレー等)抽出」等、「水酸化カリウム・エタノール」溶媒を用いて抽出している。その方法は、試料量に対して溶媒の使用量が少なく(試料量5.4gに対して溶媒30mL)、抽出が悪くなった可能性が考えられる。また、クリーンアップ操作におけるクロマトでのシリカゲル充填量も0.5gと少ない。

#### ケ)試料量

試料量1g未満、1~2.5g、2.5~5g、5~10g、10~25g、25g以上の水準に分け、分析結果を解析したところ、<パackedカラム-GC/ECD>及び<全体>において、試料量の増加に従って、室間精度が大きくなる傾向にあり、多くの水準間で有意な差が認められた。平均値については、統計的な有意差は見られなかったが、試料量の増加に従って小さな値となる傾向がみられた。

#### コ)スパイク

<全体>において、サロゲート及びシリンジスパイクを添加することによって、室間精度が小さくなる傾向にあり、有意な差がみられた。この有意差も、上記カ)、キ)の抽出操作等と同様、測定操作を反映しているためと考えられる(<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>ではスパイク添加が主であり、<パackedカラム-GC/ECD>や<キャピラリーカラム-GC/ECD>では添加されていない)。

なお、平均値についても、測定操作を反映し、スパイクの添加の方が無添加よりも大きい値となっていたが、統計的には有意な差とはなっていない。

#### カ)標準物質

<全体>において、標準物質として、KC-300~KC-600の混合物を使用するより、1~10塩素化物を各ひとつ以上含む混合物を使用する方が、室間精度が小さくなる傾向にあり、有意な差がみられた。この有意差も、上記コ)と同様に測定操作を反映し、<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>では主に1~10塩素化物を各ひとつ以上含む混合物を使用、<パackedカラム-GC/ECD>や<キャピラリーカラム-GC/ECD>で主にKC-300~KC-600の混合物を使用しているためと考えられる。

なお、平均値についても、測定操作を反映し、KC-300~KC-600の混合物を使用するより、1~10塩素化物を各ひとつ以上含む混合物を使用する方が大きい値となっていたが、統計的



には有意な差とはなっていない。

#### シ) 定量方法

<全体>において、定量方法として、絶対検量線法より、内標準法あるいはサロゲートを用いた内標準法を使用した方が、室間精度が小さくなる傾向にあり、有意な差がみられた。この有意差も、上記サ)と同様に測定操作を反映し、<GC/MS(高分解能型)>では主に内標準法、<パックドカラム-GC/ECD>や<キャピラリーカラム-GC/ECD>では絶対検量線法(正確には係数法であるが)であるためと考えられる。

なお、平均値については、統計的には有意な差とはなっていないが、測定操作を反映し、絶対検量線法よりも内標準法の方が大きい値となっている。

#### ス) 分析条件の数

GC又はGC/MSにおける分析条件(すべて同一カラムによる)の数は、大部分がひとつであり(151回答)、残りがふたつ(4回答)であった。なお、水準間に、偏り(平均値の差)及び室間精度の違いはみられなかった。

#### セ) 分析カラム

<パックドカラム-GC/ECD>でのカラムは、不明等を除き、OV-1又はOV-17であり、約2:1の割合でOV-1が多く使用されていた。平均値、室間精度とも、カラム間に有意の差はみられなかった。

<キャピラリーカラム-GC/ECD>では、DB1、DB5、Rtx5等の各種のカラムが使用されており、一部のカラム間に平均値及び室間精度とも有意の差がみられた。多く使用されていたDB1、DB5、Rtx5では、DB5の室間精度CV%が小さかった。

<キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)>は、全体で2回答であり、すべてDB5を使用していた。

<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>では、HT8が10回答、RH12が4回答、BPX-DX Nが1回答であった。平均値、室間精度とも、カラム間に有意の差はみられなかった。

#### 2) 同族体濃度に関する解析

各同族体の室間精度(CV%)は、<パックドカラム-GC/ECD>で58.2~104%(2塩素化物~8塩素化物)の範囲にあった。<キャピラリーカラム-GC/ECD?>では、外れ値棄却後で18.0~62.6%(2塩素化物~9塩素化物)を示し、パックドカラムよりも室間精度が小さくなる傾向にあった。ただし、外れ値棄却前では、低塩素化物(2塩素化物~6塩素化物)で104~302%の大きいCV%値が見られた。<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>では、外れ値棄却前の2塩素化物(77%)を除けば、外れ値棄却前後で13.6~32.3%の範囲に収まり、各同族体の室間精度は格段に改善される。

#### (c) 過去の結果との比較

PCBの調査は、昭和59年度に実施された海域底質の乾燥試料以来となる。昭和59年度の結果と比較すると、昭和59年度の<パックドカラム-GC/ECD>での室間精度は、クリーンアップ操作により多少の違いは見られるがCV43.4~52.2%の範囲にある。今年度(平成22年度)の調査においても、同じ<パックドカラム-GC/ECD>を用いた場合の室間精度はCV4

3.7%で、昭和59年の結果と同等の精度である。

しかし、今年度の調査では、<キャピラリーカラム-GC/ECD>が用いられるようになっており、その場合の室間精度はCV28.3%と小さくなる。さらに、<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>が適用されると、室間精度はCV17.3%（ひとつの外れ値を除くと11.8%）にまで小さくなる。

なお、標準液のような液体の試料（有機溶媒の試料）においては、過去（昭和50、51年度）の結果では<パッキングカラム-GC/ECD>での室間精度はCV10%のオーダーであり、底質試料に比べて格段によい。

表2-2-4-1-5(1) PCBの調査結果例（底質試料：海域底質の乾燥試料）

年度	分析方法		回答数 (外れ値 棄却後)	平均値 μg/kg	室間 精度 CV%	
	前処理					測定
	抽出	クリーンアップ				
S59	アルカリ分解- ヘキサン抽出	シリカゲルクロマト	パケットカラム-GC/ECD (係数法)	43	101	52.2
		アセトニトリル・ヘキサン分配-シリカゲルクロマト		4	75.6	46.5
		硫酸処理-シリカゲルクロマト		10	97.3	43.4
		全体		57	98.6	50.5
	アルカリ分解- ヘキサン抽出	シリカゲルクロマト	パケットカラム-GC/ECD (パターンの合わせ法)	1	98.7	-
H22	大部分は、 アルカリ分解- ヘキサン抽出	大部分は、「硫酸処理-シリカゲルクロマト」又は「シリカゲルクロマト」	パケットカラム-GC/ECD (係数法)	92	140	43.7
			キャピラリーカラム-GC/ECD (係数法)	46	134	28.3
			キャピラリーカラム-GC/MS (四重極型)	2	136	-
	大部分は、 ソックスレー抽出	大部分は、「硫酸処理-多層シリカゲルクロマト」又は「多層シリカゲルクロマト」	キャピラリーカラム-GC/MS (高分解能型)	15	154	17.3
	全体			155	140	37.5

表2-2-4-1-5(2) PCBの調査結果例（模擬試料：有機溶媒の試料）

年度	分析方法	回答数 (外れ値 棄却後)	平均値 A mg/L	室間 精度 CV%	平均値と調	(参考)
					製濃度の比 A/B	調製濃度 B mg/L
S50	パケットカラム-GC/ECD(係数法)	33	0.87	17	0.87	1.0
	パケットカラム-GC/ECD(パターンの合わせ法)	76	0.90	13	0.90	
S51	パケットカラム-GC/ECD(係数法)	67	0.577	12.0	0.96	0.60
	パケットカラム-GC/ECD(パターンの合わせ法)	54	0.562	11.0	0.94	

(d) 総括評価・今後の課題

回答数としては158であり、測定操作別には<パッキングカラム-GC/ECD>が58.9%、<キ

キャピラリーカラム-GC/ECD>が30.4%であり、GC/ECD全体で90%近くとなっていた。<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>は9.5%、<キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)>は1.2%であり、GC/MSは約10%と少なかった。

P C Bの分析結果としては、「ND」の1回答があり、Grubbsの方法による外れ値は2回答（いずれも大きい値）であった。外れ値を除くと、回答数155、平均値140 $\mu$ g/kg、室間精度（CV）は37.5%であった。P C Bとしては分析可能な値（140 $\mu$ g/kg）であったが、室間のばらつきはCV37.5%と大きな値であった。

測定操作別の結果としては、<パックドカラム-GC/ECD>での室間精度CV（43.7%）に比べて、<キャピラリーカラム-GC/ECD>（28.3%）や<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>（11.8%）において良好な室間精度が得られている。昭和59年の調査で用いられたパックドカラム-GC/ECDでの室間精度（43.4～52.2%）においても、今年度の<パックドカラム-GC/ECD>での室間精度（43.7%）と同様の値にあり、今年度調査の結果を支持するデータとなっている。また、抽出方法等が異なるためか、平均値については、<パックドカラム-GC/ECD>や<キャピラリーカラム-GC/ECD>に比べて、<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>は統計的な有意差は認められなかったが、大きい値となっている。

要因別の解析では、上記の測定操作（<パックドカラム-GC/ECD>、<キャピラリーカラム-GC/ECD>、<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>）の他に、抽出操作、クリーンアップ操作、スパイク（サロゲート及びシリンジスパイク）添加の有無、標準物質の種類（KC-300～KC-600の混合物、1～10塩素化物を各ひとつ以上含む混合物）、定量方法（絶対検量線法、内標準法）により、室間精度に違いがみられた。しかし、これらの違いは、上記に示した測定操作を反映した結果であった。測定操作を反映しない解析結果としては、試料量の増加とともに、室間精度が大きくなり、分析結果は小さい値となる傾向があり、試料量については多くならないように注意する必要があると考えられる。

また、外れ値等となった結果については、「記入間違い」、「計算間違い」が主であった。これらは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。具体的には、確認体制等の内部精度管理を整えることにより、間違い等に気づき、大部分の改善は可能になると考えられる。

なお、上記のように、良好な室間精度が得られる<キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)>による回答数が15件で、<パックドカラム-GC/ECD（93件）>等の回答数に比べて著しく少なく、全158回答の9.5%に留まっている。今回の調査結果から、P C B分析では、良好な精度の得られる分析方法が存在しているにもかかわらず、あまり採用されていない。このような現状を踏まえ、今後、追跡調査も含めて慎重な検討が必要であると思われる。

### 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分析結果のレベルを把握できる（特に離れていれば、外れ値となる）。また、Zスコアを算出し、その値から分析結果を評価できる。

自己技術レベルの把握方法例を以下に示す。ただし、Zスコアについては、各種の算出方法があるが、「調査結果（外れ値棄却後の平均値、標準偏差）からの算出」の例を示す。

#### ( a ) 参照値との差による評価

- ・分析結果と参照値との差を算出

$$\text{差} = x - X$$

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。

#### ( b ) Zスコアによる評価（調査結果からの算出による）

- ・Zスコア（注）の算出

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

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

|Z| 2 : 満足できる

2 < |Z| < 3 : 疑わしい

|Z| 3 : 満足できない

（注）X及びS値の算出方法については、各種の方法がある。

ここでは、Xとして「外れ値棄却後の平均値」、Sとして「外れ値棄却後の標準偏差(S.D.)」を用いる。「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。