

平成24年度環境測定分析
統一精度管理調査結果
(本編)

平成25年3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24年度は、基本精度管理調査として、重金属類（カドミウム等）を分析対象とした土壌（農用地土壌）試料について実施した。高等精度管理調査としては、PCBを分析対象とした底質試料及び有機塩素化合物（p,p'-DDT等）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一般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25年6月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室長 西本 俊幸

目 次

本編

第1章 調査の概要	1
1. 調査の目的	1
2. 調査方法の概要	1
(1) 方法	1
(2) 調査の経過	1
(3) 手順	2
3. 分析の概要	2
(1) 分析対象項目	2
(2) 対象試料	3
(3) 分析方法	5
(4) 測定回数	7
(5) 分析結果等の回答方法	8
4. 参加機関数と回答機関数	8
5. 外れ値等に関する調査	9
6. その他	10
第2章 調査結果の概要	11
1. 統計結果	11
(1) はじめに	11
(2) 外れ値等の棄却	13
(3) 統計量	21
(4) ヒストグラム	30
(5) 分析方法別の回答数と解析結果	39
2. 分析項目毎の結果	46
2.1 土壌（農用地土壌）試料	46
(1) カドミウム	46
(2) 銅	55
(3) 砒素	64
2.2 底質試料1	73

(1) PCB	7 3
2 . 3 底質試料2	8 5
(1) p,p'-DDT	8 5
(2) p,p'-DDE	9 6
(3) p,p'-DDD	1 0 3
(4) 参照項目 (-HCH等)	1 1 0
3 . 参考	1 1 5
(1) 調査結果から自己技術レベルの把握手法例	1 1 5

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、均質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。

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」（平成23年5月23日）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。全体としては3つの試料とする。

具体的には、基本精度管理調査としては、分析機関において分析頻度が高く、希望の多い試料・項目の1試料とし、今年度は土壌試料中の重金属類とする（試料としては農用地土壌、重金属類（対象項目）としては農用地土壌汚染防止法に規定されている農用地土壌汚染対策地域の指定要件としての基準（及び土壌環境基準）が設定されているカドミウム、銅及び砒素の3項目とする）。

高等精度管理調査としては、分析方法の検討等を目的とした試料・項目の他に、過去の調査結果を踏まえた追跡調査等とする試料・項目とし、合わせて2試料とする。今年度は、底質試料中の有機塩素化合物（p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD等）を分析対象とした精度確認のための調査及び平成22年度の調査結果（底質試料中のPCB）において分析方法により精度の違いがみられたことの確認のための追跡調査とする。

(2) 調査の経過

- | | |
|-------------------------|------------------|
| ・調査計画の立案 | 平成24年 5月 |
| ・実施方法の検討 | 平成24年 6月 |
| ・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領）の作成 | 平成24年 6～8月 |
| ・参加機関の募集 | 平成24年 7月 3日～8月3日 |
| ・試料及び関係文書・用紙（実施要領）の送付 | 平成24年 9月 4日 |
| ・参加機関による分析実施 | 平成24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）
 - 土壌試料及び底質試料2（有機塩素化合物） 平成24年10月19日
（平成24年10月12日）
 - 底質試料1（PCB） 平成24年11月15日
（平成24年11月 8日）
- ・分析結果の整理・集計・解析 平成24年11月
～平成25年3月
- ・中間報告書（暫定版）のとりまとめ 平成24年12月
- ・中間報告書のとりまとめ 平成25年 1月
- ・外れ値等に関する調査 平成25年 1～2月
- ・調査結果の考察 平成25年 1～3月
- ・最終的な報告書のとりまとめ 平成25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）に対象試料及び関係文書・用紙（実施要領）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、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（農用地土壌）試料（重金属類分析用）
試料中のカドミウム、銅及び砒素の3項目を測定対象とする。

2)高等精度管理調査

- a. 底質試料1（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。
- b. 底質試料2（有機塩素化合物分析用）
試料中のp,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDDの3項目を測定対象（詳細項目）(注)とする。

また、詳細項目以外の有機塩素化合物として、下記に示す16項目については、参照項目(注)として測定対象とする。

- ・ 詳細項目 (3項目)
 - DDT類 (p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD)
- ・ 参照項目 (16項目)
 - HCH類 (-HCH、 -HCH、 -HCH(リンデン)、 -HCH)
 - ドリノ類 (アルドリン、ディルドリン、エンドリン)
 - カドレン類 (cis-クロルデン、trans-クロルデン、オキシクロルデン、cis-ノナクロル、trans-ノナクロル)
 - HCB (ヘキサクロロベンゼン)
 - DDT類 (o,p'-DDT、o,p'-DDE、o,p'-DDD)

(注)詳細項目については、分析結果とともに分析条件等も報告とした調査であり、土壌試料中の重金属類や底質試料1中のPCBと同様の調査である。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。

(2) 対象試料

参加機関に配布する試料は、重金属類(カドミウム等)分析用の共通試料1(土壌試料)、PCB分析用の共通試料2(底質試料1)及び有機塩素化合物(p,p'-DDT等)分析用の共通試料3(底質試料2)の3試料とする。

表1-3-1に共通試料の概要を示し、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)

土壌(農用地土壌)を採取し、50 において乾燥後、夾雑物を除去する。その後、150 μm(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、250 mLのポリエチレン製の瓶に約125 g入れる。

参加機関へは瓶を各1個送付する。

なお、土壌の採取にあたっては、「農用地土壌汚染対策地域の指定要件としての基準」(土壌環境基準も同じ)の濃度(特にカドミウムの濃度)(注)を考慮している(土壌中のカドミウム濃度0.4 mg/kg以上とする)(表1-3-1を参照する)。

(注)農用地土壌汚染対策地域の指定要件としての基準は、カドミウム 0.4mg/kg(米)、銅125 mg/kg(土壌)、砒素15 mg/kg(土壌)となっている。

2) 共通試料2(底質試料1: PCB分析用)

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、150 μm(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、100 mLのガラス製の瓶に約50 g入れる。

参加機関へは瓶を各1個送付する。

なお、底質試料中のPCBは平成22年度調査した項目の追跡調査である。平成22年度の結果では分析方法によって精度の違いがみられたため、今年度ではその確認を行うこととし、試料(その濃度・性状等)については平成22年度と類似としたものとする(注)。

(注)平成22年度の底質試料中のPCB濃度は140 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (参加機関の平均値)である。

3)共通試料3(底質試料2:有機塩素化合物分析用)

海域において底質を採取し、50 μm において乾燥後、夾雑物を除去する。その後、150 μm (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、100 mLのガラス製の瓶に約50 g入れる。

参加機関へは瓶を各1個送付する。

なお、分析方法(後記(3)参照)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)としており、分析対象項目(詳細項目及び参照項目)の多くが測定可能な濃度の試料となるように底質を採取している。

4)共通試料の均質性

各試料中からランダムに4~5個の試料瓶を抽出して、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)0.4~1.9%、共通試料2(底質試料1)2.3%、共通試料3(底質試料2)4.9~6.8%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。

表1-3-1 共通試料の概要

区分		分析対象項目		備考
共通 試料1	土壌試料	カドミウム 銅 砒素		農用地土壌(農用地土壌汚染対策地域の指定要件としての基準値(特にカドミウム0.4 mg/kg:米)を考慮して土壌を採取する)
共通 試料2	底質試料1	PCB		海域底質(平成22年度と類似した底質を採取する)
共通 試料3	底質試料2	詳細項目	(3項目)	海域底質(分析対象項目(詳細項目及び参照項目)の多くが測定可能な濃度の底質を採取する)
		DDT類	p,p'-DDT p,p'-DDE p,p'-DDD	
		参照項目	(16項目)	
		HCH類	-HCH -HCH -HCH(リンデン) -HCH	
		ドリソ類	アルドリソ デルトリソ エントリソ	
		クオルテソ類	cis-クオルテソ trans-クオルテソ オキシクオルテソ cis-ナクオル trans-ナクオル	
		HCB	ヘキサクローベンゼソ	
DDT類	o,p'-DDT o,p'-DDE o,p'-DDD			

(3) 分析方法

共通試料1(重金属類の分析)については、農用地土壌汚染防止法に規定されている農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る検定の方法(以下、「農用地土壌に係る測定方法」(注1)(注2)という)により分析する。ただし、カドミウム、銅及び砒素とも、「試料液の調製」については「農用地土壌に係る測定方法」のとおり行うが、「検定の操作」については「農用地土壌に係る測定方法」に定める方法の他に、「JIS K 0102(工場排水試験方法)」に定める方法により分析してもよい(例えば、銅及び砒素では、「農用地土壌に係る測定方法」における「検定の操作」は原子吸光法となっているが、「JIS K 0102」に規定する方法では原子吸光法の他に、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法、吸光光度法の適用も可能である)。

共通試料2(PCBの分析)については、「底質調査方法」(平成24年8月環境省水・大気環境局)(注3)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

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。

共通試料3(有機塩素化合物の分析)については、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成10年10月環境庁水質保全局水質管理課)に定める方法により分析する。ただし、この方法に定めていない項目(o,p'-DDT、o,p'-DDE及びo,p'-DDD)についても、この方法に準じて分析する。

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1-3-4に示す。なお、表1-3-5には関連する基準値等を示す。

(注1)「農用地土壌に係る測定方法」とは、カドミウムでは「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係るカドミウムの量の検定の方法を定める省令」(昭和46年農林省令第47号)、銅では「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る銅の量の検定の方法を定める省令」(昭和47年総理府令第66号)、砒素では「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る砒素の量の検定の方法を定める省令」(昭和50年総理府令第31号)に定める方法を示す。

(注2)カドミウムの測定方法を規定する「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係るカドミウムの量の検定の方法を定める省令」(昭和46年農林省令第47号)の改正が平成24年8月6日に行われ、従来の「原子吸光法」に加え、「ICP発光分光分析法」及び「ICP質量分析法」が規定に追加された。本調査での分析方法については、参加機関募集時(平成24年7月)から「原子吸光法」の他に、「JIS K 0102」に規定する方法として「ICP発光分光分析法」及び「ICP質量分析法」等も適用可能としていたため、この改正を受けても、調査の方法には変更がない。

(注3)「底質調査方法」は平成24年8月に改正されたが、PCBIは内容的な変更がみられない。本調査の参加機関募集時(平成24年7月)では「底質調査方法」(昭和63年9月又は平成13年3月)としており、改正による方法に変更はないが、ここでの分析方法としては改正された「底質調査方法」(平成24年8月)と表記している。

表1-3-2 共通試料1(土壌(農用地土壌)試料)に関する分析方法の概要

分析方法	カドミウム	銅	砒素
フレイム原子吸光法			
水素化物発生原子吸光法			
電気加熱原子吸光法	1	1	
ICP発光分光分析法		1	
水素化物発生ICP発光分光分析法			1
ICP質量分析法		1	1
吸光光度法		1	1

(注) : 「農用地土壌に係る測定方法」、JIS K 0102 に規定する方法

1: JIS K 0102 に規定する方法

表1-3-3 共通試料2（底質試料1）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(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/QMS)	1
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/HRMS)	1

(注) : 底質調査方法に規定する方法

1: 底質調査方法、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

表1-3-4 共通試料3（底質試料2）に関する分析方法の概要

分析方法	有機塩素化合物
溶媒抽出	
ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	
ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	

(注) : 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

表1-3-5 基準値等

項目	基準値等	測定方法	備考
土壌試料			
カドミウム	0.4 mg/kg (米)	農用地土壌に係る測定方法	「農用地土壌汚染対策地域の指定要件としての基準」と「土壌環境基準」は同じ
銅	125 mg/kg		
砒素	15 mg/kg (農用地土壌汚染対策地域の指定要件としての基準) (土壌環境基準)		
底質試料1			
PCB	10 mg/kg(10000 μg/kg) (暫定除去基準)	底質調査方法	-
		外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	-
底質試料2			
有機塩素化合物	-	外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	-
p,p'-DDT			
p,p'-DDE			
p,p'-DDD			

(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2～3の底質試料中のPCBの分析及び底質試料中の有機塩素化合物の分析（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。

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。ただし、共通試料1の土壌試料中のカドミウム及び銅並びに共通試料2の底質試料中のPCBについては、2方法による分析結果の報告を可能とする。

なお、共通試料3の底質試料中の有機塩素化合物のうち参照項目については、測定回数に関わらず1個の分析結果（複数回測定では例えば平均値）を報告する。

（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431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分析結果を回答してきた機関数は410、回収率は95.1%であった。

なお、試料別の参加機関数と回答機関数は、表1-4-2に示す。

（注）参加機関は、「公的機関」と「民間機関」に区分している。「公的機関」は地方公共団体（都道府県、市）の機関及び全国環境研協議会所属の機関であり、「民間機関」は公的機関以外（民間、大学、独立行政法人等）を示す。

表1-4-1 調査結果の回収状況（参加機関数と回答機関数）

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	41	37	90.2
	市	35	35	100.0
民間機関		355	338	95.2
合計		431	410	95.1

（注）報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない3機関の回答を含む。

表1-4-2 試料別の調査結果の回収状況（参加機関数と回答機関数）

区分		共通試料1 土壌(農用地土壌)試料 (重金属類)		共通試料2 底質試料1 (PCB)		共通試料3 底質試料2 (有機塩素化合物)	
		参加機関	回答機関	参加機関	回答機関	参加機関	回答機関
公的 機関	都道 府県	38	33 (2)	17	13 (0)	9	4 (0)
	市	32	32 (0)	11	11 (1)	4	2 (0)
民間機関		344	329 (12)	159	138 (1)	40	21 (0)
合計		414	392 (14)	187	162 (2)	53	27 (0)

(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。

(注3) 報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない3機関の回答を含む。

5. 外れ値等に関する調査

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）」、「ND等」及び「平均値の0.113倍以下の値」とする。また、3回の室内併行測定を行っている土壌(農用地土壌)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、底質試料1（PCB）については、1塩素化物～10塩素化物の同族体はアンケート調査の対象外としている。また、底質試料2(有機塩素化合物)については、分析対象項目のうち詳細項目の3項目を対象とし、参照項目は調査対象外としている。

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 (注)	回収数 (回収率%)
土壌試料	カドミウム	13	6
	銅	16	12
	砒素	11	5
	計	40	23 (57.5)
底質試料1	PCB	7	6 (85.7)
底質試料2	p,p' -DDT	5	5
	p,p' -DDE	1	1
	p,p' -DDD	0	-
	計	6	6 (100.0)

(注)アンケート対象である「Grubbsの方法による外れ値」及び「ND等」の回答数は、後記の第2章1(2)を参照する。なお、「平均値の0.113倍以下の値」に該当する回答数は、砒素が5、PCBが5である。

6 . その他

本調査は、(一財)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）

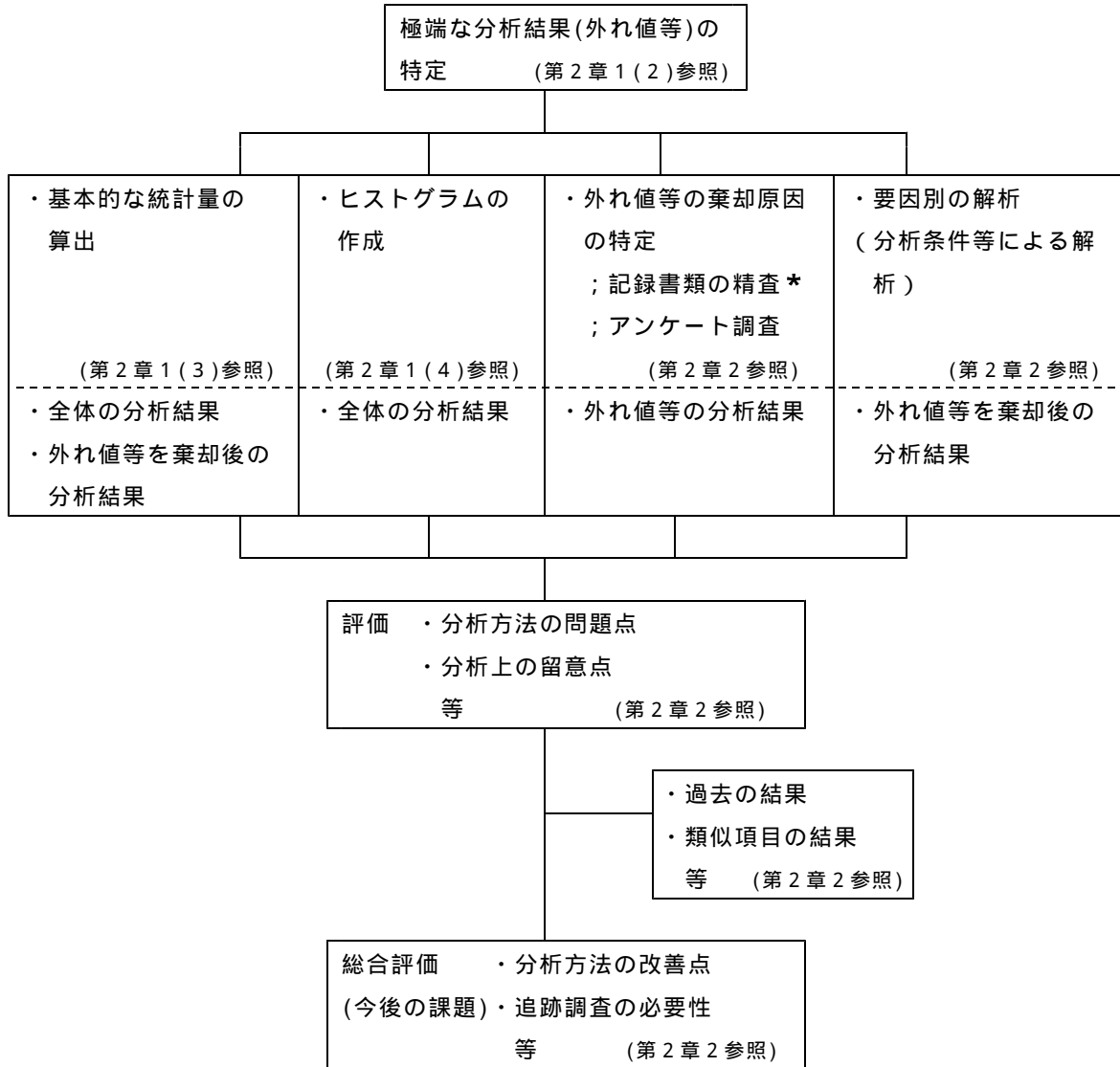
報告書	分析項目	回答数		
		検量線等の添付		検量線等の 添付がない
		HPより送付	用紙による	
[1][2]土壌試料	カドミウム、銅	303	34	48
[3]土壌試料	砒素	244	28	36
[4][5]底質試料1	PCB	146	6	11
[6]底質試料2	有機塩素化合物 (p,p'-DDT、p,p'-DDE、 p,p'-DDD、その他)	24	0	3

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][2]土壌試料	カドミウム、銅	0
[3]土壌試料	砒素	0
[4][5]底質試料1	PCB	0
[6]底質試料2	有機塩素化合物 (p,p'-DDT、p,p'-DDE、 p,p'-DDD、その他)	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)、「 \leq 」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、

- (ハ) 結果(併行測定回数)が2回以下のもの
(「n=3」)

を外れ値等として取り扱う。また、

- (ニ) 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(注3)
(「統計的外れ値(室内変動)」)。

を外れ値として棄却する。

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值及び上限値を示し、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、底質試料1(PCB)については表2-1-3、底質試料2(有機塩素化合物)については表2-1-4に示す。

なお、底質試料1(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している。なお、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	ND等	Grubbs	室内変動	計	
カドミウム	378	2	0	12	1	15	4.0(3.4)
銅	375	2	0	15	1	18	4.8(4.3)
砒素	308	0	1	4	1	6	1.9(1.6)

(注)棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

()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)
カドミウム	0.695	2.14	13.5	1.42
銅	2.00	22.1	22.1	12.0
砒素	0	1.77	31.3	0.817

表2-1-3(1) 外れ値等により棄却した回答数（底質試料1：PCB）

分析方法	分析項目 (PCB)	回答数	棄却数 *			棄却率 ** %
			ND等	Grubbs	計	
1：パックド カラム - ガス クロマトグラ フ法 (GC/ECD)	1塩素化物	0	-	-	-	- (-)
	2塩素化物	10	2	0	2	20.0(0.0)
	3塩素化物	11	0	0	0	0.0(0.0)
	4塩素化物	11	0	0	0	0.0(0.0)
	5塩素化物	11	0	1	1	9.1(9.1)
	6塩素化物	11	0	0	0	0.0(0.0)
	7塩素化物	11	0	0	0	0.0(0.0)
	8塩素化物	11	1	1	2	18.2(9.1)
	9塩素化物	5	2	0	2	40.0(0.0)
	10塩素化物	0	-	-	-	- (-)
	PCB	98	0	1	1	1.0(1.0)
2：キャピラ リーカラム - ガスクロマト グラフ法 (GC/ ECD)	1塩素化物	1	1	0	1	100.0(0.0)
	2塩素化物	9	1	1	2	22.2(11.1)
	3塩素化物	9	0	2	2	22.2(22.2)
	4塩素化物	9	0	0	0	0.0(0.0)
	5塩素化物	9	0	0	0	0.0(0.0)
	6塩素化物	9	0	1	1	11.1(11.1)
	7塩素化物	9	0	1	1	11.1(11.1)
	8塩素化物	9	0	0	0	0.0(0.0)
	9塩素化物	7	3	0	3	42.9(0.0)
	10塩素化物	1	1	0	1	100.0(0.0)
	PCB	54	0	2	2	3.7(3.7)
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 (GC/QMS)	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	1	-	-	-
	10塩素化物	2	1	-	-	-
	PCB	2	0	-	-	-

表2-1-3(1) 外れ値等により棄却した回答数（底質試料1：PCB）

分析方法	分析項目 (PCB)	回答数	棄却数 *			棄却率 ** %
			ND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(GC/HRMS)	1塩素化物	9	0	0	0	0.0(0.0)
	2塩素化物	9	0	0	0	0.0(0.0)
	3塩素化物	9	0	1	1	11.1(11.1)
	4塩素化物	9	0	1	1	11.1(11.1)
	5塩素化物	9	0	0	0	0.0(0.0)
	6塩素化物	9	0	0	0	0.0(0.0)
	7塩素化物	9	0	0	0	0.0(0.0)
	8塩素化物	9	0	2	2	22.2(22.2)
	9塩素化物	8	0	1	1	0.0(0.0)
	10塩素化物	8	0	1	1	6.7(0.0)
	PCB	9	0	0	0	6.6(6.7)
全体(上記1～4)	1塩素化物	12	2	0	2	16.7(0.0)
	2塩素化物	30	4	1	5	16.7(3.3)
	3塩素化物	31	0	3	3	9.7(9.7)
	4塩素化物	31	0	0	0	0.0(0.0)
	5塩素化物	31	0	0	0	0.0(0.0)
	6塩素化物	31	0	0	0	0.0(0.0)
	7塩素化物	31	0	1	1	3.2(3.2)
	8塩素化物	31	1	1	2	6.5(3.2)
	9塩素化物	22	6	1	7	31.8(4.5)
	10塩素化物	11	2	1	3	27.3(9.1)
	PCB	163	0	2	2	1.2(1.2)

(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2-1-3(2) 棄却限界値 (底質試料1: PCB)

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 (GC/ECD)	1塩素化物	-	-	-
	2塩素化物	0	13.5	5.42
	3塩素化物	0	59.2	23.7
	4塩素化物	0	64.3	30.0
	5塩素化物	16.7	54.8	35.8
	6塩素化物	0	36.8	18.0
	7塩素化物	0	23.4	9.85
	8塩素化物	0	3.02	1.09
	9塩素化物	0.0596	0.352	0.206
	10塩素化物	-	-	-
	PCB	0	313	123
2: キャピラ リーカラム - ガスクロマト グラフ法 (GC/ ECD)	1塩素化物	-	-	-
	2塩素化物	0	17.1	5.69
	3塩素化物	5.56	22.8	14.2
	4塩素化物	2.50	51.4	27.0
	5塩素化物	2.13	68.2	35.1
	6塩素化物	13.8	23.0	18.4
	7塩素化物	2.85	17.5	10.2
	8塩素化物	0	5.48	2.61
	9塩素化物	0	0.826	0.339
	10塩素化物	-	-	-
	PCB	0	238	111
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 (GC/QMS)	1塩素化物	回答数が少ないため、すべての項目 とも棄却検定をしていない		
	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2-1-3(2) 棄却限界値 (底質試料1 : PCB)

分析方法	分析項目 (PCB)	Grubbsの検定		(参考)
		下限値 ($\mu\text{g/kg}$)	上限値 ($\mu\text{g/kg}$)	外れ値等棄却 後の平均値 ($\mu\text{g/kg}$)
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 (GC/HRMS)	1塩素化物	0.370	1.64	1.00
	2塩素化物	1.60	4.28	2.94
	3塩素化物	9.79	20.6	15.2
	4塩素化物	24.7	40.0	32.4
	5塩素化物	27.1	46.0	36.6
	6塩素化物	20.3	39.7	30.0
	7塩素化物	7.26	14.5	10.9
	8塩素化物	2.16	2.65	2.41
	9塩素化物	0.221	0.360	0.291
	10塩素化物	0.251	0.396	0.323
	PCB	95.1	177	136
全体 (上記 1 ~ 4)	1塩素化物	0.384	1.68	1.03
	2塩素化物	0	15.1	4.52
	3塩素化物	0	40.7	17.1
	4塩素化物	0	64.6	30.5
	5塩素化物	1.04	67.8	34.4
	6塩素化物	0	45.5	21.6
	7塩素化物	0	21.7	10.2
	8塩素化物	0	5.33	2.03
	9塩素化物	0	0.547	0.235
	10塩素化物	0.251	0.407	0.329
	PCB	0	303	121

表2-1-4(1) 外れ値等により棄却した回答数（底質試料2：有機塩素化合物）

分析項目	回答数		棄却数 **			棄却率 * %
	全体	ND等	ND等	Grubbs	計	
(詳細項目: DDT類)						
p,p'-DDT	19	3	3	2	5	26.3(10.5)
p,p'-DDE	24	0	0	1	1	4.2(4.2)
p,p'-DDD	19	0	0	0	0	0.0(0.0)
(参照項目: HCH類)						
-HCH	7	2	2	2	4	57.1(28.6)
-HCH	7	2	2	2	4	57.1(28.6)
-HCH(リンデン)	7	2	2	2	4	57.1(28.6)
-HCH	7	2	2	2	4	57.1(28.6)
(参照項目: トリ類)						
アルドリ **	6	5	-	-	-	-
デルトリ	7	2	2	1	3	42.9(14.2)
インドリ **	6	5	-	-	-	-
(参照項目: コルデン類)						
cis-コルデン	7	2	2	1	3	42.9(14.3)
trans-コルデン	7	1	1	1	2	28.6(14.3)
オキコルデン **	5	3	-	-	-	-
cis-ノカコル	7	2	2	2	4	57.1(28.6)
trans-ノカコル	7	2	2	1	3	42.9(14.3)
(参照項目: HCB)						
ヘキサクロロベンゼン(HCB)	9	1	1	1	2	22.2(11.1)
(参照項目: DDT類)						
o,p'-DDT	8	1	1	1	2	25.0(12.5)
o,p'-DDE	8	1	1	2	3	37.5(25.0)
o,p'-DDD	7	0	0	1	1	14.3(14.3)

(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)**: アルドリ (5/6、6回答のうち5回答がND等)、インドリ (5/6)、オキコルデン (3/5) については、大部分の回答が「ND等」であり、棄却検定を行っていない。

(棄却数及び棄却率を示していない)

表2-1-4(2) 棄却限界値 (底質試料2:有機塩素化合物)

分析項目	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 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
(詳細項目:DDT類)			
p,p'-DDT	0	57.2	26.4
p,p'-DDE	7.28	54.7	31.0
p,p'-DDD	0	40.3	19.6
(参照項目:HCH類)			
-HCH	0.508	0.714	0.611
-HCH	0.662	1.13	0.897
-HCH(リンデン)	0.462	0.950	0.706
-HCH	0.0995	0.160	0.130
(参照項目:ドリン類)			
アルドリ [*]	-	-	-
ディルトリン	2.19	3.44	2.82
インドリン [*]	-	-	-
(参照項目:クオルデン類)			
cis-クオルデン	4.32	6.47	5.39
trans-クオルデン	5.22	7.52	6.37
オキクオルデン [*]	-	-	-
cis-ナクオル	2.95	3.09	3.02
trans-ナクオル	3.69	5.52	4.61
(参照項目:HCB)			
ヘキサクロロベンゼン(HCB)	1.39	23.0	12.2
(参照項目:DDT類)			
o,p'-DDT	1.77	2.58	2.18
o,p'-DDE	1.21	2.61	1.91
o,p'-DDD	6.16	10.0	8.10

(注)*:アルドリ、インドリン及びオキクオルデンについては、大部分の回答が「ND等」であり、棄却検定を行っていない。

(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る。

土壌試料(重金属類)については、表2-1-5に示す。

底質試料1(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2-1-6に示す。

底質試料2(有機塩素化合物)については、表2-1-7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。

また、土壌試料(重金属類)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(重金属類)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2-1-5 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（土壌試料：重金属類）

（室間精度等）

分析項目	棄却	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
				S.D. (mg/kg)	CV %			
カドミウム	前	376	1.48	0.878	59.5	0.209	15.9	1.47
	後	363	1.42	0.192	13.5	0.698	1.96	1.47
銅	前	373	13.1	9.01	68.7	0.487	122	11.8
	後	357	12.0	2.66	22.1	5.03	21.8	11.7
砒素	前	307	1.00	2.43	242	0.0267	41.8	0.827
	後	302	0.817	0.255	31.2	0.0267	1.74	0.826

（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
カドミウム	後	3	363	0.0369	2.6	0	12.5	1.0
銅	後	3	357	7.45	7.5	0	17.8	1.4
砒素	後	3	302	0.0208	2.5	0	19.0	1.7

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

(注2) *:分散分析の結果を示している。

表2-1-6(1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料1:PCB）
 パックドカラム - ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD)

分析項目 (PCB)	棄却	回 答 数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/kg}$)	最大値 ($\mu\text{g/kg}$)	中央値 ($\mu\text{g/kg}$)
				S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %			
1塩素化物	前	0	-	-	-	-	-	-
	後	0	-	-	-	-	-	-
2塩素化物	前	8	5.42	3.82	70.5	0.347	13.0	4.36
	後	8	5.42	3.82	70.5	0.347	13.0	4.36
3塩素化物	前	11	23.7	15.1	63.6	0.573	54.8	22.5
	後	11	23.7	15.1	63.6	0.573	54.8	22.5
4塩素化物	前	11	30.0	14.5	48.4	1.47	52.6	30.7
	後	11	30.0	14.5	48.4	1.47	52.6	30.7
5塩素化物	前	11	32.7	12.8	39.3	2.11	45.3	35.6
	後	10	35.8	8.30	23.2	17.9	45.3	37.1
6塩素化物	前	11	18.0	8.01	44.6	1.31	29.1	18.3
	後	11	18.0	8.01	44.6	1.31	29.1	18.3
7塩素化物	前	11	9.85	5.75	58.4	0.813	18.7	8.00
	後	11	9.85	5.75	58.4	0.813	18.7	8.00
8塩素化物	前	10	2.04	3.14	154	0.213	10.7	0.934
	後	8	1.09	0.872	80.4	0.213	3.00	0.911
9塩素化物	前	3	0.206	0.127	61.5	0.114	0.350	0.153
	後	3	0.206	0.127	61.5	0.114	0.350	0.153
10塩素化物	前	0	-	-	-	-	-	-
	後	0	-	-	-	-	-	-
PCB	前	98	139	171	123	0.107	1720	125
	後	97	123	56.3	45.9	0.107	276	125

(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2-1-6(2) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料1:PCB）
 キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)

分析項目 (PCB)	棄却	回 答 数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/kg}$)	最大値 ($\mu\text{g/kg}$)	中央値 ($\mu\text{g/kg}$)
				S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %			
1塩素化物	前	0	-	-	-	-	-	-
	後	0	-	-	-	-	-	-
2塩素化物	前	8	11.2	16.4	147	0.905	49.8	3.57
	後	7	5.69	5.65	99.3	0.905	14.4	3.45
3塩素化物	前	9	32.2	38.1	119	8.95	121	16.3
	後	7	14.2	4.27	30.1	8.95	21.1	13.1
4塩素化物	前	9	27.0	11.0	41.0	9.98	41.1	31.1
	後	9	27.0	11.05	41.0	9.98	41.1	31.1
5塩素化物	前	9	35.1	14.9	42.4	18.6	65.2	29.6
	後	9	35.1	14.9	42.4	18.6	65.2	29.6
6塩素化物	前	9	17.3	4.00	23.2	8.03	21.2	17.2
	後	8	18.4	2.15	11.7	15.5	21.2	18.3
7塩素化物	前	9	11.8	6.00	50.7	5.53	25.4	10.1
	後	8	10.2	3.44	33.8	5.53	15.4	9.66
8塩素化物	前	9	2.61	1.30	49.7	0.274	4.29	2.32
	後	9	2.61	1.30	49.7	0.274	4.29	2.32
9塩素化物	前	4	0.339	0.329	97.0	0.0667	0.744	0.273
	後	4	0.339	0.329	97.0	0.0667	0.744	0.273
10塩素化物	前	0	-	-	-	-	-	-
	後	0	-	-	-	-	-	-
PCB	前	54	127	104	81.9	23.3	803	115
	後	52	111	40.4	36.3	23.3	234	111

(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2-1-6(3) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料1:PCB）

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/QMS)

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	1.27	-	-	-	-	-
2塩素化物	前	1	3.40	-	-	-	-	-
3塩素化物	前	2	12.0	-	-	-	-	-
4塩素化物	前	2	29.0	-	-	-	-	-
5塩素化物	前	2	30.8	-	-	-	-	-
6塩素化物	前	2	23.4	-	-	-	-	-
7塩素化物	前	2	9.78	-	-	-	-	-
8塩素化物	前	2	1.61	-	-	-	-	-
9塩素化物	前	1	0.225	-	-	-	-	-
10塩素化物	前	1	0.367	-	-	-	-	-
PCB	前	2	109	-	-	-	-	-

(注) 回答数が少ないため、棄却検定を行っていない。

表2-1-6(4) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (底質試料1:PCB)

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/HRMS)

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	9	1.00	0.286	28.5	0.589	1.31	1.05
	後	9	1.00	0.286	28.5	0.589	1.31	1.05
2塩素化物	前	9	2.94	0.605	20.6	1.71	3.85	2.96
	後	9	2.94	0.605	20.6	1.71	3.85	2.96
3塩素化物	前	9	16.7	5.11	30.6	11.6	28.8	15.4
	後	8	15.2	2.54	16.7	11.6	18.7	15.0
4塩素化物	前	9	34.8	7.95	22.9	26.9	54.0	33.1
	後	8	32.4	3.59	11.1	26.9	36.5	33.1
5塩素化物	前	9	36.6	4.27	11.7	30.8	43.7	35.6
	後	9	36.6	4.27	11.7	30.8	43.7	35.6
6塩素化物	前	9	30.0	4.36	14.5	23.5	36.4	30.5
	後	9	30.0	4.36	14.5	23.5	36.4	30.5
7塩素化物	前	9	10.9	1.64	15.1	7.82	13.5	10.9
	後	9	10.9	1.64	15.1	7.82	13.5	10.9
8塩素化物	前	9	2.48	0.632	25.5	1.54	3.96	2.35
	後	7	2.41	0.122	5.1	2.28	2.62	2.34
9塩素化物	前	8	0.259	0.0936	36.1	0.0414	0.326	0.290
	後	7	0.291	0.0342	11.8	0.244	0.326	0.291
10塩素化物	前	8	0.350	0.0809	23.1	0.261	0.532	0.339
	後	7	0.323	0.0359	11.1	0.261	0.346	0.321
PCB	前	9	136	18.5	13.6	111	163	136
	後	9	136	18.5	13.6	111	163	136

(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2-1-6(5) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料1:PCB）
全体（表2-1-6(1)～表2-1-6(4)）

分析項目 (PCB)	棄却	回 答 数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/kg}$)	最大値 ($\mu\text{g/kg}$)	中央値 ($\mu\text{g/kg}$)
				S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %			
1塩素化物	前	10	1.02	0.282	27.4	0.589	1.31	1.09
	後	10	1.02	0.282	27.4	0.589	1.31	1.09
2塩素化物	前	26	6.26	9.61	153	0.347	49.8	3.42
	後	25	4.52	3.74	82.8	0.347	14.4	3.40
3塩素化物	前	31	23.4	22.8	97.4	0.573	121	17.2
	後	28	17.1	8.21	48.0	0.573	38.0	16.7
4塩素化物	前	31	30.5	11.7	38.3	1.47	54.0	32.4
	後	31	30.5	11.7	38.3	1.47	54.0	32.4
5塩素化物	前	31	34.4	11.4	33.2	2.11	65.2	34.7
	後	31	34.4	11.4	33.2	2.11	65.2	34.7
6塩素化物	前	31	21.6	8.17	37.8	1.31	36.4	20.6
	後	31	21.6	8.17	37.8	1.31	36.4	20.6
7塩素化物	前	31	10.7	4.72	44.0	0.813	25.4	10.7
	後	30	10.2	3.93	38.4	0.813	18.7	10.5
8塩素化物	前	30	2.32	1.94	83.6	0.213	10.7	2.19
	後	29	2.03	1.14	56.3	0.213	4.29	2.10
9塩素化物	前	16	0.267	0.174	65.0	0.0414	0.744	0.268
	後	15	0.235	0.122	52.0	0.0414	0.470	0.247
10塩素化物	前	9	0.351	0.0759	21.6	0.261	0.532	0.342
	後	8	0.329	0.0366	11.1	0.261	0.370	0.339
PCB	前	163	135	145	108	0.107	1720	121
	後	161	121	51.6	42.8	0.107	281	121

(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2-1-7 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料2:有機塩素化合物）

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
				S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %			
(詳細項目:DDT類)								
p,p'-DDT	前	16	43.1	47.0	109	14.8	168	24.4
	後	14	26.4	12.3	46.5	14.8	54.5	22.7
p,p'-DDE	前	24	549	2540	462	16.6	12500	30.5
	後	23	31.0	8.53	27.5	16.6	51.5	29.9
p,p'-DDD	前	19	19.6	7.72	39.4	9.99	39.9	19.0
	後	19	19.6	7.72	39.4	9.99	39.9	19.0
(参照項目:HCH類)								
-HCH	前	5	52.1	86.4	165	0.510	200	0.680
	後	3	0.611	0.0892	14.6	0.510	0.680	0.642
-HCH	前	5	57.6	109	188	0.669	250	1.06
	後	3	0.897	0.203	22.7	0.669	1.06	0.961
-HCH (リンデン)	前	5	81.4	123	152	0.486	280	0.907
	後	3	0.706	0.211	29.9	0.486	0.907	0.726
-HCH	前	5	29.9	41.5	139	0.100	86.0	0.149
	後	3	0.130	0.0260	20.1	0.100	0.149	0.140
(参照項目:トリ類)								
アルドリ **	前	1	0.0185	-	-	-	-	-
	後	-	-	-	-	-	-	-
デルトリ	前	5	322	714	222	2.41	1600	3.16
	後	4	2.82	0.432	15.0	2.41	3.20	2.83
イントリ **	前	1	0.0912	-	-	-	-	-
	後	-	-	-	-	-	-	-
(参照項目:カルテン類)								
cis-カルテン	前	5	484	1070	221	4.37	2400	5.79
	後	4	5.39	0.727	13.5	4.37	6.01	5.60
trans-カル テン	前	6	572	1390	242	5.70	3400	6.54
	後	5	6.37	0.671	10.5	5.70	7.31	6.39
オシカルテン **	前	2	64.0	-	-	0.00885	128	64.0
	後	-	-	-	-	-	-	-
cis-ナカル	前	5	282	625	221	2.30	1400	3.04
	後	3	3.02	0.0625	2.1	2.95	3.07	3.04
trans-ナカル	前	5	464	1030	221	3.83	2300	5.09
	後	4	4.61	0.620	13.5	3.83	5.12	4.74

表2-1-7 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料2:有機塩素化合物）

分析項目	棄却*	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
				S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %			
(参照項目: HCB)								
ヘキサクロロベンゼン(HCB)	前	8	636	1760	277	7.15	5000	11.7
	後	7	12.2	5.36	43.9	7.15	21.7	8.74
(参照項目: DDT類)								
o,p'-DDT	前	7	8.71	17.3	198	1.96	47.9	2.18
	後	6	2.18	0.214	9.8	1.96	2.56	2.12
o,p'-DDE	前	7	123	316	257	1.58	840	1.95
	後	5	1.91	0.407	21.3	1.58	2.58	1.83
o,p'-DDD	前	7	12.2	10.9	89.3	6.67	36.8	8.05
	後	6	8.10	1.03	12.7	6.67	9.42	7.91

(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)**: アルドリ(5/6、6回答のうち5回答がND)、インドリ(5/6)、オキソカルボン(3/5)については、大部分の回答が「ND等」であり、棄却検定を行っていない。これら3項目分析結果の参考として、検出下限値を下表に示す。

分析項目	検出下限値($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回答数	
アルドリ	0.002	1	5
	0.01	1	
	1	1	
	5	2	
インドリ	0.0002	1	5
	0.001	1	
	0.009	1	
	5	2	
オキソカルボン	0.003	1	3
	0.02	1	
	5	1	

(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。

底質試料1(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2-1-3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1~2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2-1-6を参照)。

底質試料2(有機塩素化合物)については、図2-1-4に示す。ただし、参照項目については、回答数(「ND等」を除いた回答数)が少ないため、ヒストグラムの作成を省略している(検出された結果の概要は表2-1-7を参照)。

各ヒストグラムは、分析項目間の比較を容易にするために、横軸・縦軸とも同一として作成しており、概要を以下に示す。

横軸は、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。級は、相対値0.05未満、0.05~0.15、0.15~0.25、・・・、0.85~0.95、0.95~1.05、1.05~1.15、・・・、2.25~2.35、2.35以上に区分し、級幅は「0.1」としている。なお、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、同一としている)。

縦軸は、各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(%) (いわゆる相対度数%)を示す。いずれのヒストグラムとも、相対度数の最大値は80%としている。

なお、ヒストグラムを作成にあたっては、分析結果のうち「ND等」であるもの(前記(2)参照)は除いている。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。

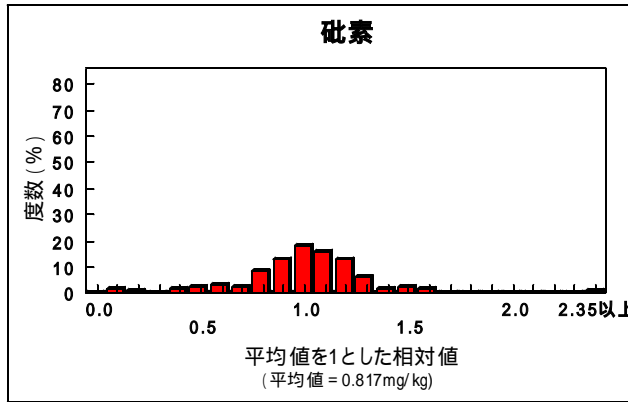
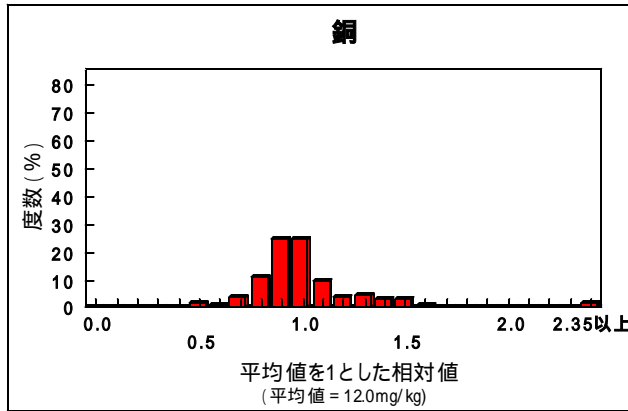
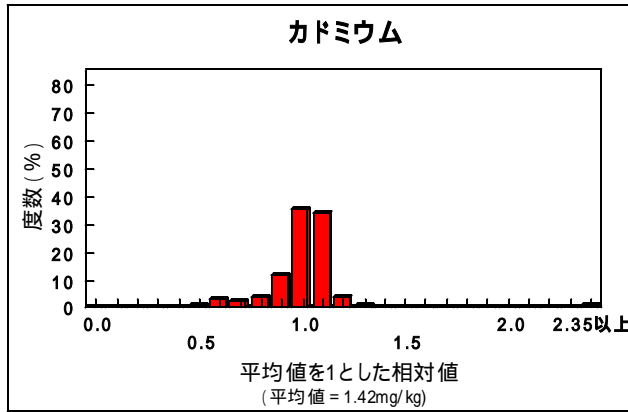
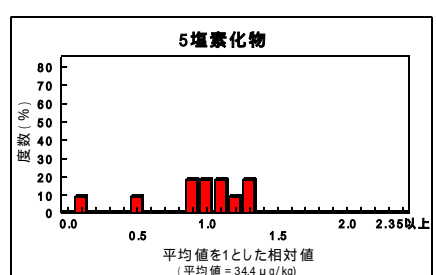
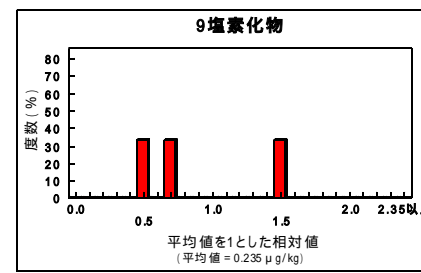
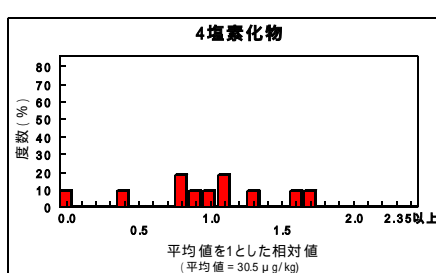
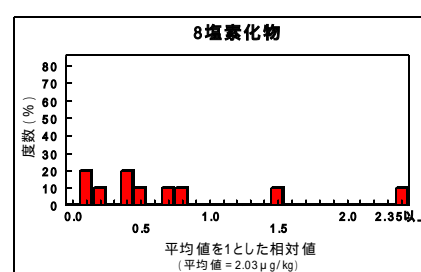
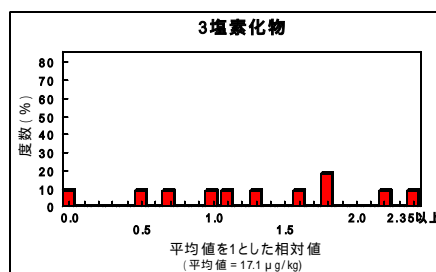
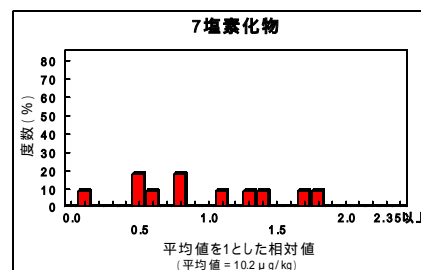
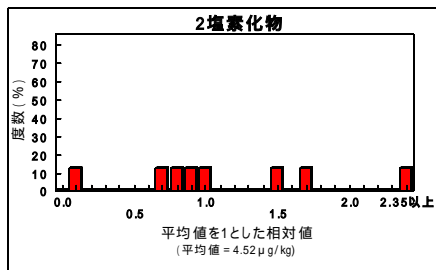
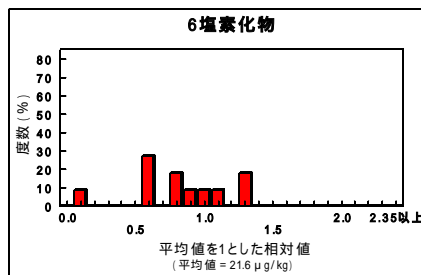


図2-1-2 土壤試料（重金属類）に関するヒストグラム

1塩素化物
回答なし



10塩素化物
回答なし

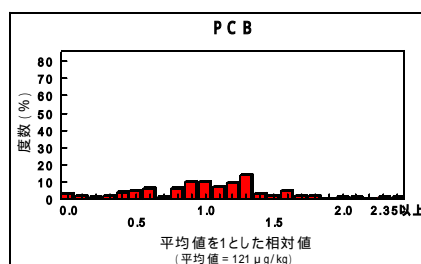
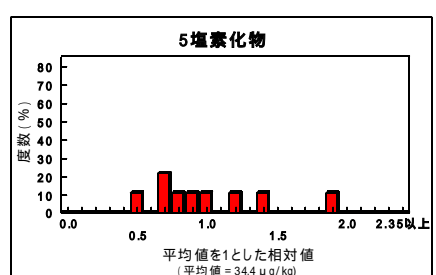
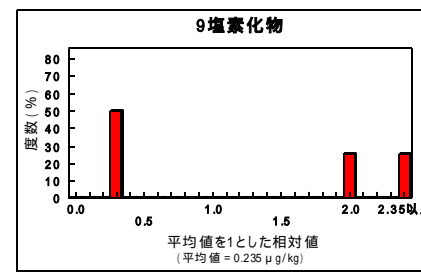
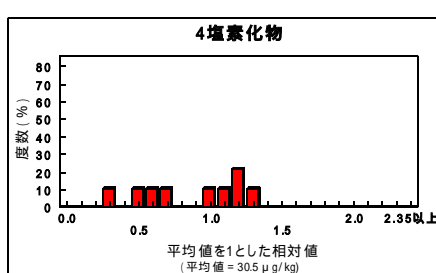
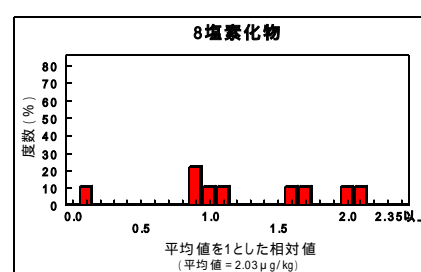
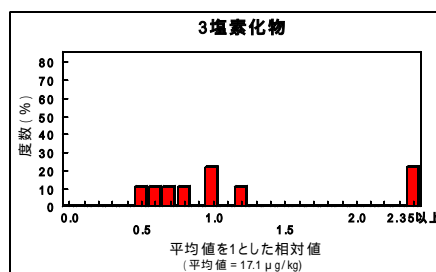
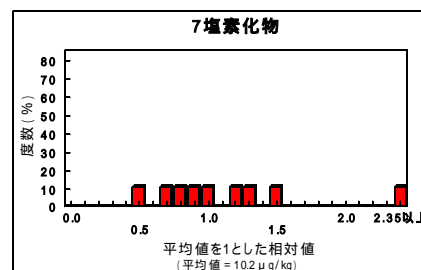
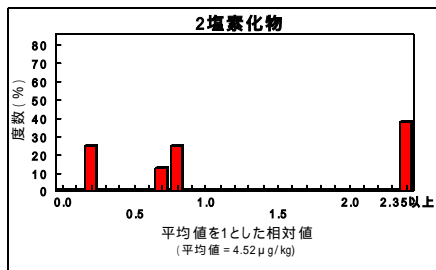
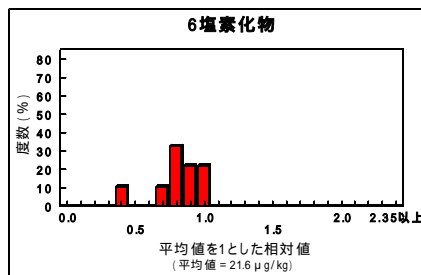


図2-1-3(1) 底質試料1 (PCB) に関するヒストグラム
パッドカラム - ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD)

1塩素化物
回答なし



10塩素化物
回答なし

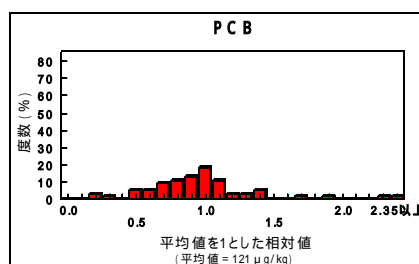


図2-1-3(2) 底質試料1 (PCB) に関するヒストグラム
キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD)

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の回答数1~2はと少ない。したがって、ヒストグラム作成の対象となる「ND等」を除いた回答数も少ないため、ヒストグラムの作成を省略する

1塩素化物	回答数:1	ND等を除いた回答数:0
2塩素化物	2	1
3塩素化物	2	2
4塩素化物	2	2
5塩素化物	2	2
6塩素化物	2	2
7塩素化物	2	2
8塩素化物	2	2
9塩素化物	2	1
10塩素化物	2	1
PCB	2	2

結果の概要については、表2-1-6(3)を参照する。

図2-1-3(3) 底質試料1 (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四重極型質量分析法 (GC/QMS)

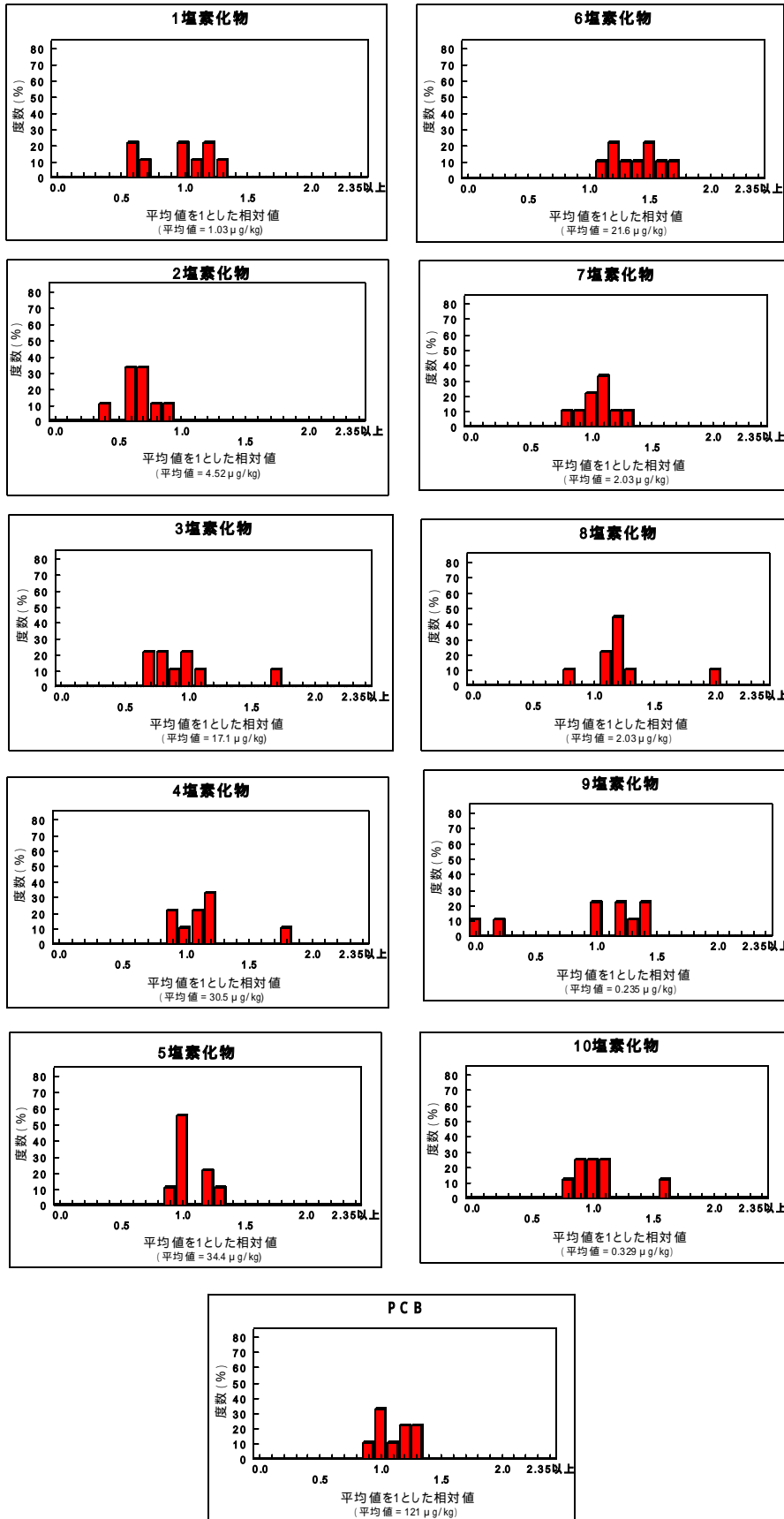


図2-1-3(4) 底質試料1 (PCB) に関するヒストグラム
 キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法 (GC/HRMS)

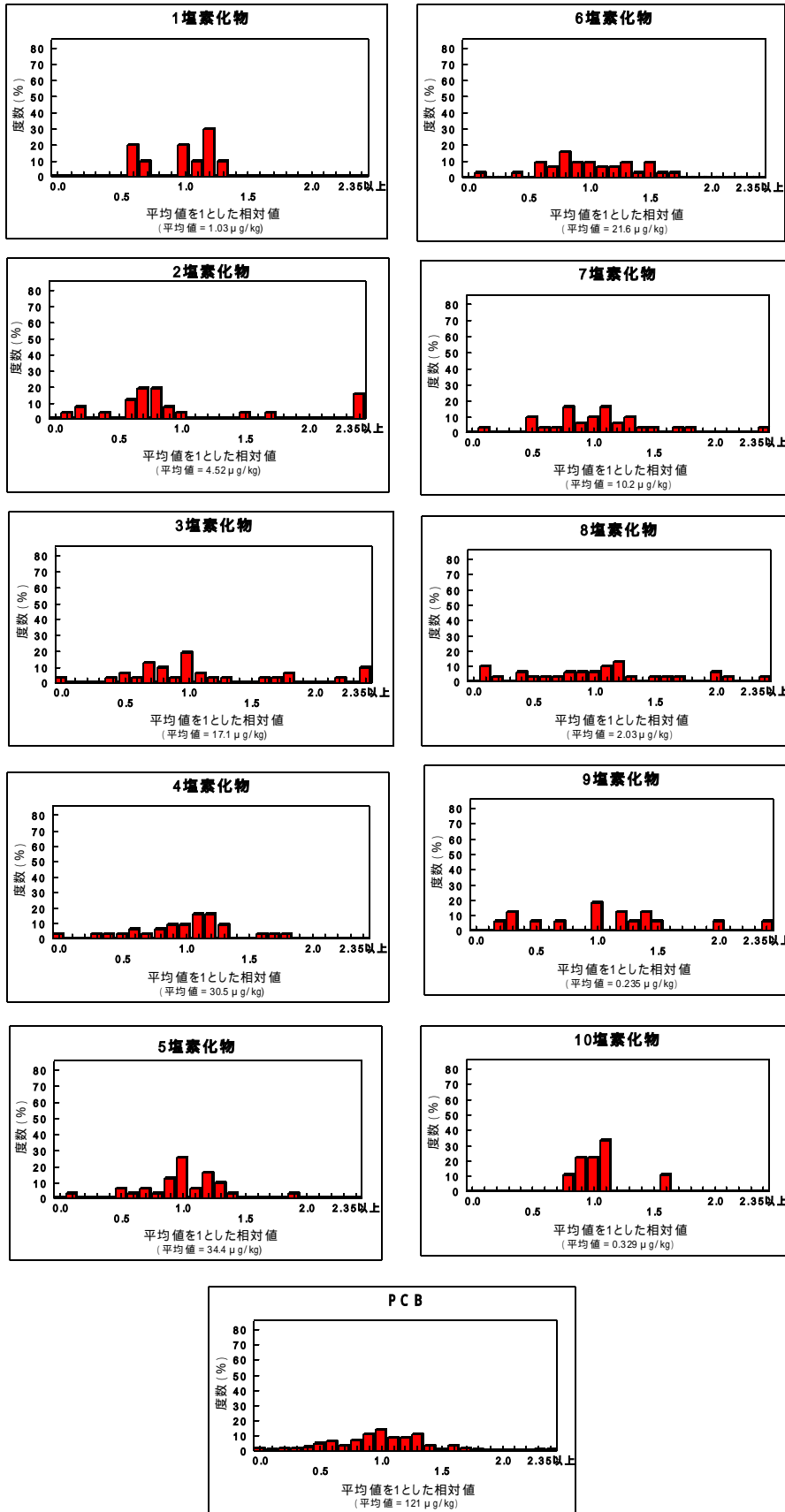


図2-1-3(5) 底質試料1 (PCB) に関するヒストグラム
全体 (図2-1-3(1) ~ 図2-1-3(4))

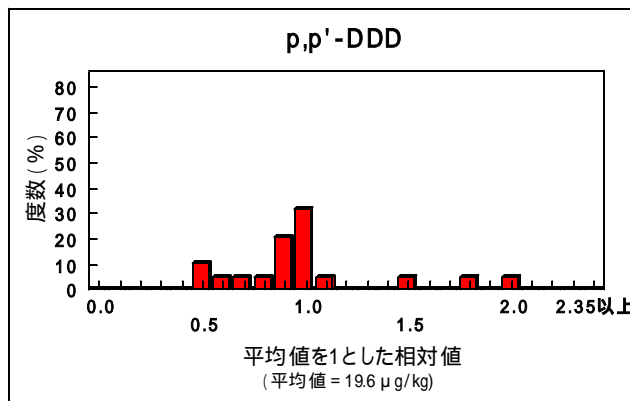
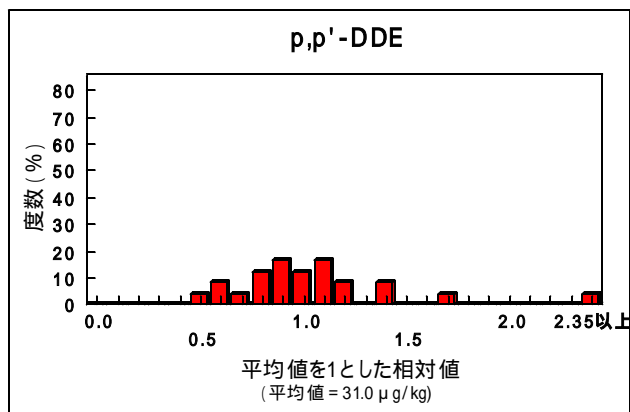
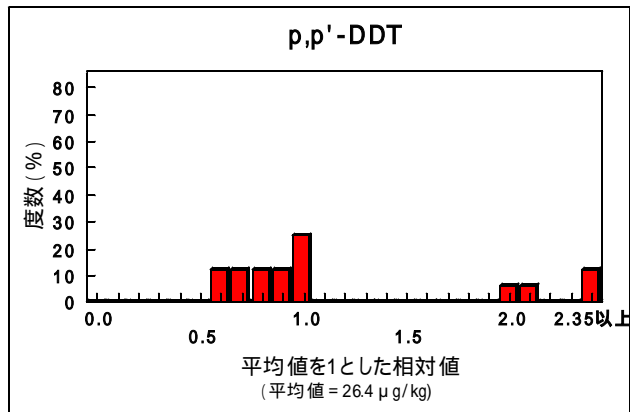


図2-1-4(1)底質試料2 (有機塩素化合物)
詳細項目 (DDT類) に関するヒストグラム

参照項目の回答数は下記のとおり項目により異なるが、各項目の回答数は5～9であり、いずれも10未満と少ない（各項目の回答数のうち、ヒストグラム作成の対象となる「ND等」を除いた回答数はさらに少ない）。

したがって、いずれの項目ともヒストグラムの作成を省略する。

HCH類	-HCH	回答数：7	ND等を除いた回答数：5
	-HCH	7	5
	-HCH(リンデン)	7	5
	-HCH	7	5
ドリソ類	アルドリソ	6	1
	ディアルドリソ	7	5
	インドリソ	6	1
クオルデソ類	cis-クオルデソ	7	5
	trans-クオルデソ	7	6
	オキソクオルデソ	5	2
	cis-ナクオル	7	5
	trans-ナクオル	7	5
HCB	ヘキサクロロベンゼソ(HCB)	9	8
DDT類	o,p'-DDT	8	7
	o,p'-DDE	8	7
	o,p'-DDD	7	7

結果の概要については、表2-1-7を参照する。

図2-1-4(2)底質試料2（有機塩素化合物）
参照項目に関するヒストグラム

(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) ~ (c) に分け、(a) 土壌試料 (重金属類) は表2-1-8~表2-1-10、(b) 底質試料1 (PCB) は表2-1-11、(c) 底質試料2 (有機塩素化合物) は表2-1-12~表2-1-14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 (外れ値等の回答数) 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、分析方法間の偏り (平均値の差) 及び精度の違いの検定を危険率5%で行い(注)、解析結果の表下に検定の結果を示している。

(注) 2つの分析方法ごとに検定し、3方法以上では2方法ごとの検定を繰り返す。3方法以上の検定は多重比較の方法を適用し、その方法としては平均値の差の検定はTukeyの方法、精度の違いの検定はBonferroniの方法を適用している。

(a) 土壌試料

表2-1-8(1) 分析方法別回答数 (土壌試料 : カドミウム)

分析方法	回答数	棄却された回答数					計	
		n	3	ND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	125	0	0	0	1	2	0	3
2. 電気加熱原子吸光法	9	0	0	0	1	2	1	4
3. ICP発光分光分析法	165	2	0	0	3	0	0	5
4. ICP質量分析法	79	0	0	0	2	1	0	3
5. その他	0	-	-	-	-	-	-	-
合計	378	2	0	0	7	5	1	15

表2-1-8(2) 分析方法に関する解析 (土壌試料 : カドミウム)

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. フルム原子吸光法	122	1.49	0.147	9.9
2. 電気加熱原子吸光法	5	1.37	0.100	7.3
3. ICP発光分光分析法	160	1.36	0.214	15.7
4. ICP質量分析法	76	1.43	0.176	12.3
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 (危険率5%)。

平均値 : 1と3

精度 : 1と3

表2-1-9(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	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1.ル-ム原子吸光法	136	0	0	1	3	0	4
2.電気加熱原子吸光法	5	0	0	0	1	0	1
3.ICP発光分光分析法	167	2	0	1	6	1	10
4.ICP質量分析法	67	0	0	1	2	0	3
5.ジ`Iフルジ`チカハ`ミ`酸吸光光度法	0	-	-	-	-	-	-
6.その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	375	2	0	3	12	1	18

表2-1-9(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.ル-ム原子吸光法	132	12.1	2.26	18.7
2.電気加熱原子吸光法	4	16.0	4.58	28.6
3.ICP発光分光分析法	157	12.0	2.68	22.3
4.ICP質量分析法	64	11.7	3.09	26.3
5.ジ`Iフルジ`チカハ`ミ`酸吸光光度法	0	-	-	-
6.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（危険率5％）。

平均値：1と2、2と3、2と4

精度：1と4

表2-1-10(1) 分析方法別回答数（土壌試料：砒素）

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n 3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1.水素化物発生原子吸光法	174	0	0	0	4	0	4
2.水素化物発生ICP発光分光分析法	65	0	0	0	0	1	1
3.ICP質量分析法	66	0	0	0	0	0	0
4.ジ'ethylジ'チカハ'ミド'酸銀吸光光度法	2	0	1	0	0	0	1
5.その他 ICP発光分光分析法	1	0	0	0	0	0	0
合計	308	0	1	0	4	1	6

表2-1-10(2) 分析方法に関する解析（土壌試料：砒素）

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.水素化物発生原子吸光法	170	0.774	0.208	26.9
2.水素化物発生ICP発光分光分析法	64	0.726	0.220	30.3
3.ICP質量分析法	66	1.00	0.281	28.0
4.ジ'ethylジ'チカハ'ミド'酸銀吸光光度法	1	0.839	-	-
5.その他 ICP発光分光分析法	1	1.74	-	-

（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（危険率5％）。

平均値：1と3、2と3

精度：1と3

(b) 底質試料1

表2-1-11(1) 分析方法(測定操作)別回答数(底質試料1:PCB)

分析方法(測定操作)	回答数	棄却された回答数			計
		ND等	Grubbs		
			小さい値	大きな値	
1.バットカラム-GC/ECD	98	0	0	1	1
2.キャピラリーカラム-GC/ECD	54	0	0	1	1
3.キャピラリーカラム-GC/QMS	2	0	0	0	0
4.キャピラリーカラム-GC/QMS	9	0	0	0	0
5.その他	0	-	-	-	-
合計	163	0	0	2	2

表2-1-11(2) 分析方法(測定操作)に関する解析(底質試料1:PCB)
外れ値棄却後の解析

分析方法(測定操作)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1.バットカラム-GC/ECD	97	123	56.3	45.9
2.キャピラリーカラム-GC/ECD	53	115	46.3	40.4
3.キャピラリーカラム-GC/QMS	2	109	-	-
4.キャピラリーカラム-GC/HRMS	9	136	18.5	13.6
5.その他	0	-	-	-
全体	161	121	51.6	42.8

(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(危険率5%)。

精度:1と4、2と4

(c) 底質試料2

表2-1-12(1) 分析方法別回答数 (底質試料2 : p,p'-DDT)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出-GC/QMS	12	3	0	2	5
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	6	0	0	0	0
3. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	19	3	0	2	5

表2-1-12(2) 分析方法に関する解析 (底質試料2 : p,p'-DDT)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
			S.D. (μ g/kg)	CV %
1. 溶媒抽出-GC/QMS	7	30.9	16.2	52.4
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	6	23.1	3.25	14.1
3. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	14,8	-	-

(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 (危険率5%) 。

精度 : 1と2

表2-1-13(1) 抽出方法別、分析方法別回答数（底質試料2：p,p'-DDE）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出-GC/QMS	16	0	0	0	0
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	7	0	0	1	1
3. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	24	0	0	1	1

表2-1-13(2) 分析方法に関する解析（底質試料2：p,p'-DDE）

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1. 溶媒抽出-GC/QMS	16	29.8	6.93	23.3
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	6	36.6	9.58	26.2
3. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	16.6	-	-

（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（危険率5%）。

表2-1-14(1) 抽出方法別、分析方法別回答数（底質試料2：p,p'-DDD）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出-GC/QMS	12	0	0	0	0
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	6	0	0	0	0
3. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	19	0	0	0	0

表2-1-14(2) 分析方法に関する解析（底質試料2：p,p'-DDD）

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1. 溶媒抽出-GC/QMS	12	20.0	6.44	32.2
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	6	20.4	10.2	49.9
3. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	10.0	-	-

（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（危険率5%）。

2. 分析項目毎の結果

2.1 土壌（農用地土壌）試料

(1) カドミウム

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は378と最も多い回答が寄せられたが、基本精度管理調査では、並行して行った3回の測定結果を報告することになっているのに対し、2回以下の報告が2回答であった。外れ値として棄却されたのは、Grubbsの方法により棄却されたのが12回答（小さな値として棄却されたのが7回答、大きな値として棄却されたのが5回答）、並行して行った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（13.5%）を超えることによる棄却が1回答あり、統計的外れ値の棄却率は3.4%（13回答）であった（検出限界以下との報告はなかった）。棄却後の平均値は1.42 mg/kg、室間精度は13.5%で、Grubbs検定の下限值は0.659 mg/kg、上限値は2.14 mg/kgであった。

農用地土壌中のカドミウムの分析は、土壌試料10.0 gを0.1 mol/L塩酸50.0 mLに混合し、振とう機で1時間連続振とう後、ろ紙5種Bでろ過した試料液（溶出液）を用いて行う。

試料液（溶出液）の作成は、多くが推奨方法どおり行われていたが、50回答程度が、容器容量、試料量、塩酸量のいずれかが異なっていた。異なっている回答数が少ないため影響は明確にならなかった部分が多いが、今回の調査のように、試料から目的成分を溶出させて分析する場合には根本となる部分であるので、注意が必要である。振とう方法は推奨方法で指定された水平振りが多く使われていたが、容器の置き方により違いがみられ、横置きが縦置きに比べ平均値が大きく、室間精度は小さくなっており、今後、容器の置き方についても統一する必要があると感じられた。

分析方法別では、フレーム原子吸光法を用いたのが125回答で棄却されたのは3回答（小さな値1、大きな値2）、電気加熱原子吸光法は9回答で棄却されたのが4回答（小さな値1、大きな値2、室間精度大1）と最も棄却率が高かった。ICP発光分光分析法は165回答と最も多く使用され、棄却されたのも5回答（ n が2以下2、小さな値3）と最も多く、ICP質量分析法は79回答で棄却されたのが3回答（小さな値2、大きな値1）であった。ただし、棄却された原因としては、計算違いや、溶出不足が疑われるものが多く、分析方法そのものに起因すると断定できるものはなかった。棄却後の平均値は、フレーム原子吸光法が1.49 mg/kgと最も大きい値になり、室間精度は9.9%と2つのICP法（ICP発光分光分析法、ICP質量分析法）に比べ小さかった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された機関へのアンケート結果や添付されたデータ等から推定された棄却原因は、計算違い（銅との取り違え含む）が4回答（小さな値1、大きな値3）と最も多かった。その他、Grubbs検定で棄却された原因は、溶出操作から行ったこともあり、明確にならなかったものが多いが、溶出が不十分だったと疑われるもの（3回答）や、ICP発光分光分析法で小さい値として棄却された3回答はいずれも、溶媒抽出を行っていない絶対検量線法であったことから、マトリックスの影響を受けたことも考えられた。

表2-2-1-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (大きい値)	フレイム原子吸光法	抽出液の濃度を測定溶液の濃度(2倍希釈後の濃度)と取り違えて計算したため、算出した結果が本来の値の2倍になった。	添付資料をみると、試料液を希釈した際の希釈倍率が、測定結果から試料液中の濃度(mg/Lで表示)を計算する際と、試料液の濃度から試料中濃度(mg/kgで表示)を計算する際の2回かけられており、アンケートのとおり計算間違いである。
B	Grubbs (大きい値)	フレイム原子吸光法	銅の結果を報告。	アンケートのとおりと思われるが、試料液の作成を500mL瓶で、試料30g、塩酸150mLで行っており、推奨方法とおり行うことが望まれる。
C	Grubbs (小さい値)	フレイム原子吸光法	(回答なし)	操作に特段の問題はなく、添付資料から計算間違いも考えられず、原因は不明だが、同時に定量されている銅も低めの値であることから、溶出操作が完全ではなかった可能性はある。
D	室内精度 (大きい値)	電気加熱原子吸光法	(回答なし)	操作に特段の問題はなく、同じ試料液を用いた銅は、電気加熱原子吸光法とフレイム原子吸光法の差はあるものの、それなりの精度で測定されていることから原因は不明。1回目に比べ、2・3回目の値が明らかに低く、銅でもややその傾向があることから、2、3回目の溶出操作がうまくいってない可能性は考えられる。
E	Grubbs (大きい値)	電気加熱原子吸光法	(回答なし)	操作に特段の問題はなく、原因は不明。ただし、試料液の希釈の際、0.2 mLを採取して50 mLにしており、希釈倍率が大きいため何らかの影響を与えた可能性はある。
F	Grubbs (大きい値)	電気加熱原子吸光法	(回答なし)	報告書では、バックグラウンド補正なしとなっていたが、添付資料では、バックグラウンド補正を行っており、原因は不明。
G	Grubbs (小さい値)	電気加熱原子吸光法	(回答なし)	操作に特段の問題はなく、同時に測定された銅は棄却されない上限値に近い大きな値であり、原因は不明。

表2-2-1-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
H	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	30 恒温可能な往復式振とう機がなかったため、旋回式振とう機を使用した。土壌の攪拌が不足し、成分の溶出が少なく、ばらついたものと推測する。	アンケートの回答が要因と思われるが、測定時に、1・2回目は試料液を5倍希釈して測定しているものの、3回目は5倍希釈と2.5倍希釈の平均を採用する等混乱がみられる。また、定量も溶媒抽出を行わない絶対検量線法で、マトリックスの影響を受けたことも考えられる。
I	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	(回答なし)	試料液の作成を100 mL瓶中で、試料15 g、塩酸75 mL、縦置き水平振りで行っており、銅も低い傾向にあることから、溶出が不十分だったことが考えられる。また、定量も溶媒抽出を行わない絶対検量線法で、マトリックスの影響を受けたことも考えられる。
J	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	(回答なし)	試料液の作成を250 mL瓶中で、試料20 g、塩酸100 mLで行っており、銅も非常に低い値であることから、試料液の作成がうまくいっていない可能性が高い。また、定量も溶媒抽出を行わない絶対検量線法で、マトリックスの影響を受けたことも考えられる。
K	Grubbs (大きい値)	ICP質量分析法	標準原液の濃度を100mg/Lのものに対して、1000mg/Lと間違えた。	添付資料からははっきりしないが、報告された結果を1/10にすると概ね良い結果になり、アンケートの回答とおりと思われる。
L	Grubbs (小さい値)	ICP質量分析法	希釈倍率の間違い。	添付資料からは希釈過程がはっきりしないが、操作に特段問題はなく、アンケート回答のとおり計算間違いと思われる。
M	Grubbs (小さい値)	ICP質量分析法	(回答なし)	操作に特段の問題はなく、添付資料もないため原因は不明。銅も低い値に外れており、平均値に対する割合が、Cd、Cuとも同程度であることから、溶出操作が不十分ないし計算間違いが疑われる。

(b) 要因別の解析

1)分析全般 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。ISO 17025有の場合に、若干、室間精度が小さくなっているが、全体的には明確な差はみいだせなかった。

2)分析全般 担当者の経験度

昨年度の分析試料数では、50試料未満が最も多かったが、200回答以上は100試料以上であった。経験年数は5年以上10年未満が最も多く、2年未満は66回答であった。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、経験による差はみられなかった。

3)分析全般 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7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、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0.1 mol/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。

4)分析全般 室内測定精度

全体の3/4以上が室内測定精度2%未満で、5%以上は、大きな室間精度として棄却された1回答を含めても13回答であった。2%未満の場合、2%以上に比べ平均値は明らかに大きく、室間精度は半分以下であった。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、2%が境界になっている。

5)試料液の調製 容器、試料、溶媒

溶出に用いた容器は、ポリエチレン製が約6割でポリプロピレンを合わせ、300回答以上がプラスチック製であった。ガラス製も50回答近くで使われていたが、容器による差はみられなかった。

試料量及び溶媒（0.1 mol/L塩酸）量は、大部分で推奨方法とおりの10 g、50 mLで行われており、試料/溶媒比は全回答でほぼ守られていた。容器容量も多くは推奨方法とおりの100 mLであったが、試料量・溶媒量を増やした場合に、容量もそれに合わせて大きくする（例えば、試料量20 gの場合に、容量を200～250 mLにするといった）例が散見された。いずれの場合でも全体的には違いによる影響が明らかにならなかったが、試料量・溶媒量を推奨方法とおりにし、容器容量のみを大きくした場合（200～250 mL程度を用いた回答が多い）、平均値が1.46 mg/kg（24回答）と、すべてを守った場合の1.41 mg/kg（315回答）に比べやや大きい値になる傾向がみられた。溶出操作を伴う試験では、一定の条件下で溶出された値を評価するものであるため、こうした基本的な決まり事は遵守してほしい。

6)試料液の調製 振とう

溶出時の振とう方法については、推奨方法で指定された水平振りが多く使われていたが、容器の置き方により違いがみられ、横置き（平均値1.46 mg/kg、室間精度10.6%）が縦置き（平均値1.38 mg/kg、室間精度16.2%）に比べ平均値が大きく、室間精度は小さくなっており、この傾向は垂直振りでもみられた。現在、推奨方法には「水平振り混ぜ機」とのみ規定されているが、今後、容器の置き方についても統一することを検討した方が良いと思われる。

振とう回数及び振とう幅については、砒素に規定されている100回/分、幅約10 cmを基

準に水準分けをして検討を行った。振とう回数は、 100 ± 50 回/分と150回/分を超える（最大300回/分）がほぼ半々であったが、150回/分を超える場合に平均値が大きく、室間精度が小さい傾向がみられた。振とう幅は、最大15 cmで5 cm未満が約4割、 10 ± 5 cmが約6割であったが、明確な違いはみられなかった。振とう時間はほぼ全回答が推奨方法とおり1時間であった。

7) 試料液の調製 ろ過

大部分が推奨方法とおり、5Bのろ紙でろ過しており、それ以外は10回答未満であった。カドミウムではICP法については、メンブランフィルター（孔径0.45 μm ）も可能となっており、4回答報告されたが、5B以外の回答数が少ないこともあり、ろ紙による違いはみられなかった。

ろ過の方法は、自然ろ過が315回答、吸引ろ過が43回答で、自然ろ過の平均値が若干大きくなる傾向にあったが、違いは明確にはならなかった。

振とう後、ろ過開始までの放置時間は、7割近くが「直ちにろ過」であったが、1時間未満が94回答、1時間以上が19回答あり、「直ちに」の場合に比べ、明確にはならなかったが、平均値がやや大きくなる傾向があり注意が必要である。砒素の場合と違い、カドミウムでは振とう後のろ過に、「直ちに」とは規定されていないが、できるだけ速やかにろ過することが望ましい。

8) 検定の方法 分析方法

用いられた分析方法（棄却前）は、フレーム原子吸光法125回答（33%）、電気加熱原子吸光法9回答（2%）、ICP発光分光分析法165回答（44%）、ICP質量分析法79回答（21%）であった。Grubbs検定の棄却率は電気加熱原子吸光法が9回答中4回答と最も高く、大きな値として棄却された5回答中、計算間違い以外の2回答は電気加熱原子吸光法であった。大きな室間精度で棄却されたのは、電気加熱原子吸光法の1回答のみであったが、電気加熱原子吸光法ではこれを含め3回答が室内精度10%を超えており、全体として室内精度が大きかった。逆にフレーム原子吸光法は、棄却されたものを除き、室内精度は最大でも4.7%で約8割が2%未満と、精度良く測定されていた。

棄却後の平均値及び室間精度は、回答数の少ない電気加熱原子吸光法（5回答、平均値1.37 mg/kg、室間精度7.3%）を除き、フレーム原子吸光法（122回答、平均値1.49 mg/kg、室間精度9.9%）が最も平均値が大きく室間精度が小さい結果となり、ICP質量分析法（76回答、平均値1.43 mg/kg、室間精度12.3%）、ICP発光分光分析法（160回答、平均値1.36 mg/kg、室間精度15.7%）の順で、平均値が小さく、室間精度は大きくなった。

参考として分析方法ごとのヒストグラムを図2-2-1-1に示した。フレーム原子吸光法は平均値からやや高い所に大きなピークがあり、全体として中央にまとまっているのに対し、ICP発光分光分析法では平均値付近のピークが低く、低い値に裾を引いているのがみとれる（ICP質量分析法はその中間である）。ICP発光分光分析法では、後述するように、溶媒抽出を行う等、マトリックスの影響を取り除く操作を行わない場合、小さな値になる傾向があり、そのことがヒストグラムにも現れていると思われる。

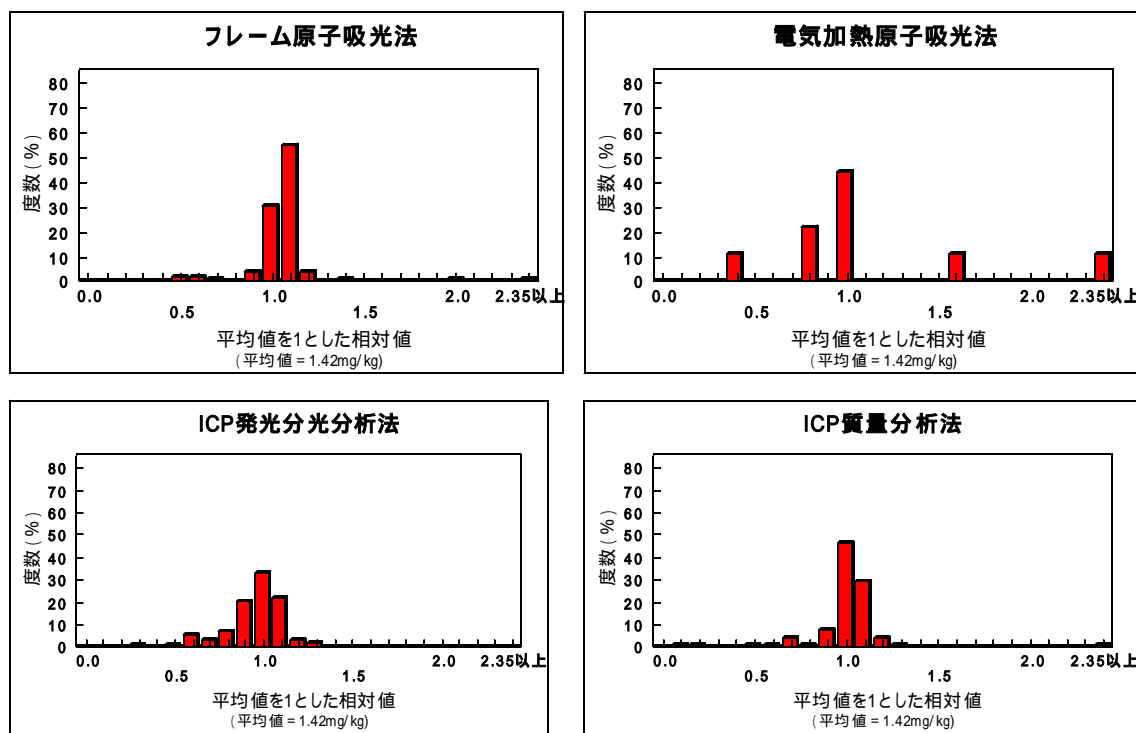


図2-2-1-1 分析方法別のヒストグラム

9) 検定の方法 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67回答、硝酸による分解が58回答と多く用いられたが、溶出に塩酸を用いていることもあり、前処理なしが175回答と最も多かった。塩酸と、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。

カドミウムとマトリックス成分との分離操作は、溶媒抽出を行ったのが27回答、イオン交換樹脂・キレート樹脂による分離・抽出が4回答、除鉄操作が2回答で、分離操作を行わなかったのが330回答であった。溶媒抽出を行った場合、分離操作を行わない場合に比べ、平均値がやや大きくなる傾向がみられ、分析方法別でも、フレーム原子吸光法、ICP発光分光分析法とも同様の傾向がみられた。溶媒は、主に酢酸ブチル（23回答）であり、キレートは報告されたものはすべてDDTCであった。

10) 検定の方法 定量方法

フレーム原子吸光法では、標準添加法1回答以外は絶対検量線法（119回答）であった。電気加熱原子吸光法では絶対検量線法4回答、標準添加法1回答であった。ICP発光分光分析法では絶対検量線法69回答、標準添加法6回答、内標準法85回答であり、ICP質量分析法では絶対検量線法5回答、標準添加法2回答、内標準法69回答であった。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全体的には定量方法による差はみられなかった。

電気加熱原子吸光法は、共存物質の影響を受けやすいため、土壤溶出液のように共存物質が多い試料に対しては、標準添加法を用いて共存物質の影響を補正することが必要である。しかし、全体の9回答（外れ値の4回答を含める）のうち8回答が絶対検量線法を用いており、多くは標準添加法でなかった。外れ値の原因は明確にならなかったが、共存物質（マトリックス）に対する対応が必要である。

ICP発光分光分析法では、溶媒抽出を行わない場合、標準添加法（5回答、平均値1.48

mg/kg、室間精度6.8%)が絶対検量線法(61回答、平均値1.34 mg/kg、室間精度14.6%)及び内標準法(回答数78, 平均値1.37 mg/kg、室間精度16.2%)より平均値が大きく、室間精度は小さかった。また、溶媒抽出を行った場合、絶対検量線法(6回答、平均値1.48 mg/kg、室間精度10.0%)及び内標準法(5回答、平均値1.43 mg/kg、室間精度29.1%)とも、行わない場合と比べ平均値は大きくなった。標準添加法及び溶媒抽出を行った回答数が少ないため評価は難しいが、マトリックスの影響を取り除く効果はあったと思われる。内標準物質はイットリウム(51回答、平均値1.35 mg/kg、室間精度17.4%)が最も多く、他にインジウム(13回答、平均値1.49 mg/kg、室間精度12.4%)、イッテルビウム(16回答、平均値1.35 mg/kg、室間精度19.3%)が用いられていたが、インジウムに比べ、イットリウム、イッテルビウムの平均値が小さい値になった。今回参加機関から、「イットリウムやイッテルビウムが試料中にある程度含まれているためインジウムを内標準にした」「イットリウムが含まれているのを確認したが、希釈により影響しないことを確認したのでイットリウムを用いた」といったコメントが報告されており、試験液の希釈倍率や内標準物質の添加量、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る。また、イットリウムでは溶媒抽出を行った回答が4回答あったが、この場合の平均値は1.42 mg/kg(室間精度33.8%)と行わない場合(47回答、平均値1.35 mg/kg、室間精度15.7%)と比べ平均値が大きくなったが、室間精度も大きく、違いは明確にはならなかった。カドミウムでは測定波長による違いがよく問題になり、平成20年度に行ったばいじん溶出液試料では、溶媒抽出を行わない内標準法で大きな違いがみられた。今回は、全体として214.4 nm(98回答)、226.5 nm(24回答)及び228.8 nm(38回答)に違いはみられず、20年度と同じ溶媒抽出を行わない内標準法でも、明確な違いはみいだせなかった。

ICP質量分析法で用いられた内標準は、インジウムが49回答(平均値1.41 mg/kg、室間精度14.1%)と最も多く、他にはロジウム(12回答、平均値1.54 mg/kg、室間精度8.0%)、ガリウム(3回答、平均値1.40 mg/kg、室間精度1.6%)などが使われていたが、インジウム以外の回答数が少なく明確な違いは明らかにならなかった。質量数はほとんどが111(73回答、平均値1.44 mg/kg、室間精度11.7%)で行われていたが、コリジョン・リアクションセルを使用した場合(55回答、平均値1.45 mg/kg、11.8%)、使用しない場合(21回答、平均値1.37 mg/kg、12.9%)と比べ平均値が大きくなる傾向がみられた。

11) 検定の方法 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が、何らかの補正を行っており、補正の有無による差はみられなかった。フレイム原子吸光法では、重水素補正(59回答、平均値1.46 mg/kg、室間精度11.9%)と、ゼーマン補正(57回答、平均値1.52 mg/kg、室間精度7.6%)で平均値及び室間精度に違いがみられた。電気加熱原子吸光法でも重水素補正(3回答)とゼーマン補正(2回答)の平均値に同程度の差がみられたが、回答数が少ないこと及び、重水素補正を行った回答はすべてパラジウムモディファイヤー添加し、ゼーマン補正を行った回答はすべてモディファイヤーを添加していないため、モディファイヤー添加の有無による違いとも考えられる。大部分の回答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、バックグラウンド補正は日常的に行うことを心がけてほしい。

(c) 過去の結果との比較

カドミウムを対象とした調査は、平成14年度土壌、平成16年度廃棄物、平成17年度模擬水質、平成20年度ばいじん溶出液で行われているが、酸を用いた溶出は平成8年度（ばいじん試料）までさかのぼる。平成8年度は1 mol/L硝酸による溶出であったが、検液中の濃度が比較的高いにもかかわらず、室間精度はかなり大きかった。平成14年度の土壌試料では、底質調査方法により塩酸-硝酸分解で行われ、試料含有量が少ないこともあり室間精度は非常に大きかったが、同じ底質調査方法を用いて行われた平成16年度廃棄物試料では、含有量が多かったこともあり室間精度はかなり小さくなっている。今年度は0.1 mol/L塩酸による溶出で行われており、底質調査方法より精度が悪くなることも予想されたが、濃度が1/3にもかかわらず、ほぼ同程度の室間精度であり、全体的に精度よく行われている。平成20年度のばいじん試料は溶出液を配布して行われたが、マトリックスの濃度が高いこともあり、前述したICP発光分光分析法での波長による違いなど様々な影響がみられた。今年度は検液（溶出液）中の濃度が一桁高いこと及びマトリックスの濃度がばいじんに比べ低いこともあり、溶出操作から行ったにもかかわらず、室間変動は小さくなっている。

分析方法では、平成20年度と比べ、2つのICP法（ICP発光分光分析法、ICP質量分析法）の比率はほぼ変わらないが、濃度が高かったこともあり、電気加熱原子吸光法が激減し、フレイム原子吸光法が増えている。

表2-2-1-2 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（カドミウム）

年度	試料	回答数	平均値	室間精度		備考 (濃度の単位、方法)
				S.D.	CV %	
8	ばいじん	366	3.58	1.13	31.6	mg/L、溶出(1 mol/L硝酸)
14	土壌	284	0.183	0.0629	34.4	mg/kg、底質調査方法
16	廃棄物 (下水汚泥)	414	5.00	0.619	12.4	mg/kg、底質調査方法
20	ばいじん溶出液	396	0.0364	0.00673	18.5	mg/L 水による溶出液試料
24	土壌	363	1.42 (0.284)	0.192	13.5	mg/kg、農用地土壌 溶出(0.1 mol/L塩酸) ()は試料液濃度mg/L

(注)24年度は、0.1 mol/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。24年度を試料液(溶出液)中の濃度に換算すると、 $1.42 \times 10 \div 50 = 0.284$ 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カドミウムの分析は久しぶりの調査であったが、溶媒が0.1 mol/L塩酸で、試料液中の濃度もそれなりに高かったこと、また、試料や目的成分は違うが、21年度、22年度にも溶出試験を行っていたこともあり、全体としては良い結果であった。

試料液の調製では、振とう方法により若干の差がみられたことから、今後より精度を高めるには、手法の統一性を高めること及び基本的な約束事（容器容量、試料量、溶媒量、使用するろ紙等）はしっかりと守ることが必要であると思われる。

分析操作では、ICP発光分光分析法でマトリックスによる影響がみられた。試験液中の濃度がそれなりに高かったこと及びばいじん等に比べマトリックス濃度が低かったこともあ

り、全体としてマトリックスの影響が顕著にはなりにくかったが、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は常に考慮する必要があり、コメントも多く寄せられている。今回、内標準物質の選択について、ICP発光分光分析法でよく用いられるイットリウムが、土壌試料中に一定量含まれることが予想されたため、前述したように、実際に定量して影響を確認する、他の物質へ変更するといったことが行われていた。分析の信頼性を向上させる上で、試料の特性に応じて、柔軟に対応することは非常に重要であるので、こうしたコメントを今後の参考にしていきたい。

また、分析操作として、電気加熱原子吸光法は回答数が9と少なかったが、多く（4回答）が棄却され、他の方法に比べて大きい割合であった。この原因は、共存物質（マトリックス）の影響等が想定され、それに対する対応が望まれる（ただし、公定法である「農用地土壌汚染防止法に規定されている農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る検定の方法」では、カドミウム（銅、砒素も含めて）の分析として電気加熱原子吸光法は適用されていない）。

なお、以前に比べると少なくなったが、今回も、計算ミス、記載ミスが散見された。こうしたミスは行った分析を台無しにしてしまうので、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

1) 全体の傾向

回答数は全体で375であった。このうち測定回数の規定の3回に満たさずに棄却されたものが2、「検出限界以下」等の感度不足により棄却されたものが0、Grubbsの方法により統計的に外れ値として棄却されたもの(2.00~22.1 mg/kgの範囲外)が15(小さい値が3、大きい値が12)、室内精度が大きいため統計的に外れ値として棄却されたもの(室内変動22.1%以上)が1あり、統計的外れ値の棄却数は18、棄却率は4.8%であった。また、棄却前と後の室間精度は各々68.7%と22.1%と比較的高く、ヒストグラムの分布も平均値の0.9~1.0倍を中心に幅広い分布となっている。この室間精度は濃度が約1/9と低いカドミウムと比べても悪い値であった。

農用地土壌中の銅の分析は、土壌試料10.0 gを0.1 mol/L塩酸50.0 mLに混合し、振とう機で1時間連続振とう後、ろ紙5種Bでろ過した溶液を用いて行う。

分析方法別の回答数の内訳では、フレイム原子吸光法が136、電気加熱原子吸光法が5、ICP発光分光分析法が167、ICP質量分析法が67、ジエチルジチオカルバミド酸吸光度法は0であった。フレイム原子吸光法の棄却率は2.9%と、他の電気加熱原子吸光法の棄却率20%、ICP発光分光分析法の棄却率6.0%、ICP質量分析法の棄却率4.5%と比べると低い傾向がみられた。電気加熱原子吸光法の回答数は5と少ないため統計的な意味を見出すことは困難であるが、ヒストグラムの分布も広い範囲にばらついており、正しい測定が困難であることが推定された。電気加熱原子吸光法は、共存物質による干渉が大きいとされており、土壌試料溶出液のように共存物質濃度が高い試料では、その影響が現れていると考えられる。

2) 個別機関の外れ値等の評価

フレイム原子吸光法で高値側に外れたものは3回答あり、溶出する塩酸濃度を0.1 mol/Lとすべきところを誤って1 mol/Lとしたもの、溶出液の希釈倍率を計算に入れていなかったもの、ベースラインがドリフトしており、原子吸光装置の安定性に問題があると考えられるものが1回答ずつあった。低値側に外れたものは、誤ってカドミウムの分析値を報告したものが1回答であった。電気加熱原子吸光法では高値側に外れたものが1回答であった。電気加熱原子吸光法は共存物質の干渉を受けやすいため、土壌溶出液のように共存物質濃度が高い試料には標準添加法を用いる必要があるが、絶対検量線法を用いたことが原因と考えられる。ICP発光分光分析法で高値側に外れたものは6回答で、このうち1回答は検量線を作成する際の希釈倍率の誤りであったが、その他の5回答は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。分析機関からの回答では、溶出操作条件の違いによって外れ値となったとの推測がなされているが、今回の調査全般の結果からは、溶出条件(振とうの向き、速度、ろ紙など)による差は認められていない。各機関が所有する振とう機に固有の特質によって差が出るのかもしれない。ICP発光分光分析法で低値側に外れたものは1回答で、十分な感度が得られていない状態で測定が行われていると考えられた。また、室内精度が悪いために棄却されたものが1回答あり、適切な振とう機を用いなかったことが原因と考えられた。ICP質量分析法で高値側に外れたものは2回答で、溶出する塩酸濃度を0.1 mol/Lとすべきところを誤って1 mol/Lとしたもの、標準原液の濃度を1000 mg/Lと

すべきところを誤って100 mg/Lとしたものであった。低値側に外れたものは、土壤中濃度に換算されておらず、かつ空試験値が高く汚染が起こっていると考えられるものが1回答であった。

表2-2-1-3 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	添付資料等から推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (大きい値)	ル-ム原子 吸光法	不明	原子吸光法の空試験指示値が-0.039と試料の指示値0.087に比べて大きく、測定中にベースラインがドリフトしている可能性が高い。但し、これだけでは外れ値の原因を説明できず、他の原因もあると考えられる。
B	Grubbs (大きい値)	ル-ム原子 吸光法	溶出に0.1mol/L塩酸水溶液を用いるべきところ、誤って1mol/Lの塩酸溶液を用いて溶出操作を行った。	回答のように溶出に用いる塩酸濃度の誤りと考えられる。
C	Grubbs (大きい値)	ル-ム原子 吸光法	抽出液の濃度を測定溶液の濃度(2倍希釈後の濃度)と取り違えて計算したため、算出した結果が本来の値の2倍になった。	回答のように、希釈倍率を計算に入れてい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	カドミウムの結果を報告。メスアップ量の計算間違い。	カドミウムの結果を誤って報告したことが原因だが、その他にも原因があると考えられる。
E	Grubbs (大きい値)	電気加熱 原子吸光 法	(回答なし)	電気加熱原子吸光法は共存物質の干渉を受けやすいため、土壤溶出液のように共存物質濃度が高い試料には標準添加法を用いる必要があるが、絶対検量線法を用いたことが原因と考えられる。

表2-2-1-3 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	添付資料等から推測された外れ値の原因・理由
F	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	今回、2回同様の操作を行い、1回目は8.1mg/kg、2回目は28mg/kgと大きく乖離した結果であった。As用の高濃度溶出液を用いた結果は50mg/kg以上であり、操作途中の酸化還元状態により、Cuの含有量が溶出される度合いが異なると思われる。報告した数値の分析操作においてる過は自然流下により、1時間程度かけて行っており、その間の空気による酸化条件の違いによりこのようなばらつきが生じるものと思われるが、今回報告するに当たり、上記3種類の数字のうち中間に当たる28mg/kgを採用した結果、外れ値(大きい値)となった。	他の機関で酸化条件の違いによるばらつきは報告されておらず、ろ過中の空気による酸化が原因とは考えられない。別の原因があると考えられるが、チャート類やデータからは原因は不明である。
G	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	検量線を作成する際、濃度の希釈間違い。	回答のように検量線を作成する際、濃度の希釈間違いと考えられる。
H	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	明確な原因が見当たらないため、試料液の調製時であると考えられる(溶出操作は、恒温水平振り混ぜ機が無いため、通常の振とう機を用い、ヒーターで約30 にしてから、100回/分で1時間振とうした)。	原子吸光法とICP発光分光分析法でほぼ同じ値が得られていることから、回答のように適切な振とう機を用いなかったことによる溶出条件の違いが原因と考えられる。また、別の原因としては、検量線用標準液の調製ミスも考えられる。
I	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	共存物質の影響を考慮せずに測定を行った(絶対検量線による測定を行った)。	今回、ICP発光分光分析法を用いた機関のうち約半数が絶対検量線法を用いており、外れ値を出していないことから、原因は絶対検量線を用いたことにあるのではなく、別にあると考えられるが、チャート類やデータからは解明できない。
J	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	(回答なし)	チャート類やデータからは原因は解明できない。

表2-2-1-3 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	添付資料等から推測された外れ値の原因・理由
K	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	振とうの向き、速度、ろ紙によるろ過の状況で値に大きく影響することが検討の結果判明した。	他の機関を含めた今回の全体の結果からは、振とうの向き、速度、ろ紙による差は認められていないが、各機関が所有する振とう機に固有の特質によって差が出るのかもしれない。
L	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	(回答なし)	ICP発光分光分析法の試料指示値が極めて小さく、十分な感度が得られていない状態で測定が行われている。
M	室内精度大	ICP発光分光分析法	30 恒温可能な往復式振とう機がなかったため、旋回式振とう機を使用した。土壌の攪拌が不足し、成分の溶出が少なく、ばらついたものと推測する。	回答のように適切な振とう機を用いなかったことによる溶出条件の違いが原因と考えられる。
N	Grubbs (大きい値)	ICP質量分析法	塩酸溶出液の濃度の間違い(0.1 mol/Lに調製すべきものを1mol/Lにしたと思われる)。	回答のように溶出に用いる塩酸濃度の誤りと考えられる。
O	Grubbs (大きい値)	ICP質量分析法	標準原液の濃度を100mg/Lのものに対して、1000mg/Lと間違えた。	回答のように標準原液の誤りと考えられる。
P	Grubbs (小さい値)	ICP質量分析法	(回答なし)	土壌中濃度に換算されていないのではないかと考えられる。また、空試験値が高く、汚染が起こっている可能性も考えられる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1)分析全般 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81.4%と他に比べ悪い値であった。平成21年度のばいじん、22年度の土壌溶出液のカルシウムの分析結果でも同様の傾向がみられる。一方、都道府県に属する機関の室間精度は棄却前で35.6%、棄却後も18.4%と比較的良好な値が得られている。公的機関全体でみると66.7%（棄却前）、20.4%（棄却後）と、民間機関の室間精度69.1%（棄却前）、22.4%（棄却後）とほとんど同じであった。

2)分析全般 分析機関の国際的な認証等の取得

偏り及び室間精度に関する検定は行っていないが、ISO 9001～9003、ISO 17025、MLAP、環境省受注資格、QMS構築の取得を行っている機関の平均値及び室間精度と、取得していない機関の平均値及び室間精度との間には、ほとんど差はみられなかった。

3)分析全般 昨年度の分析試料数及び経験年数

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。

4)分析全般 分析に要する日数

分析に要する日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。

5)分析全般 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が、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は認められた。

6)試料液の調製 容器、試料、溶媒量

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。公定法（農用地土壌汚染防止法に規定されている農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る検定の方法）では、試料容器の容量、試料量、溶媒量は各々、100 mL、10.0 g、50.0 mLと定められているが、この規定から外れた条件で行われているものが各々、39回答、16回答、16回答みられた。公定法どおりに行われたものと、外れた条件で行われたものとの水準間で、平均値又は室間精度に差はみられなかったが、公定法に従った条件で行うことが必要である。なお、試料量と溶媒量が規定にあっていないものも、その比（試料量/溶媒量）は公定法どおり守られていた。このことも水準間で平均値又は室間精度に差がみられなかった原因と考えられる。

7)試料液の調製 溶出操作（容器の置き方/振とう方法）

溶出操作（容器の置き方/振とう方法）が平均値に及ぼす影響について、「横置き/水平振り」が「縦置き/水平振り」に比べ低値を示したが、同時に溶出操作を行ったカドミウムでは逆の傾向が認められるため、どちらかの置き方がより溶出能力が高いことを示したのではなく、特に意味がある結果とは考えられない。室間精度に及ぼす影響に関しては、水平振り、垂直振りに関わらず、容器を横置きにした方が、縦置きにした場合より、精度が良好な傾向が、銅、カドミウムの両方でみられるが、その原因は不明である。

8)試料液の調製 溶出操作（温度、振とう回数、振とう幅、振とう時間）

温度、振とう時間に関しては、1回答を除いて公定法どおり（約30分、約1時間）で行われていた。振とう回数に関しては、1分間に50～150回と150～300回の水準間で平均値に差がみられたが、原因は不明である。振とう幅に関しては、5 cm未満と5～15 cmの水準間で平均値、室間精度ともに差はみられなかった。

9)試料液の調製 振とう後の放置時間

振とう後からろ過するまで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、平均値が若干低下する傾向がみられた。一旦溶出した銅が再吸着した可能性も考えられるが、その原因は明確ではない。室間精度に関しては放置時間が長くなるにつれて、バラツキが大きくなる傾向があり、特に2時間以上放置した場合は、約2倍に増加している。

10) 試料液の調製 溶出操作 (ろ紙、ろ過方法、試料液の保存時間、試料液の保存状態)

公定法では、ろ紙5種Bでろ過となっており、大部分はその通り行っていた。なお、ろ紙の種類 (5種B、ミリポアフィルター、ガラスフィルター、5種C又はA)、ろ過方法 (自然ろ過、吸引ろ過)、試料液の保存時間及び保存状態 (冷暗所、室温) に関しては、平均値、室間精度とも水準間に差はみられなかった。

11) 検定の方法 分析方法

分析方法別の分析結果のヒストグラムを図2-2-1-2に示す。

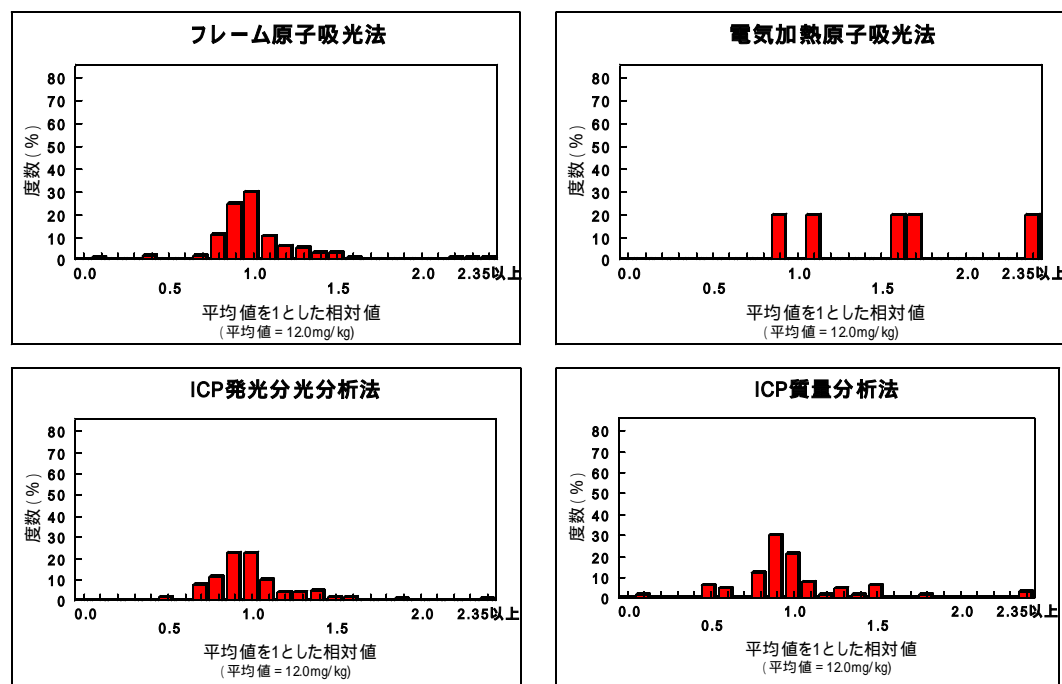


図2-2-1-2 分析方法別のヒストグラム

分析方法が平均値に及ぼす影響について、電気加熱原子吸光法を除いて水準間に差は認められなかった。一方、室間測定精度に関しては、電気加熱原子吸光法は5回答 (そのうち1回答が棄却) と少ないため、室間精度に関しては統計的に有意な差とはならなかったが、棄却された1回答も含めて考えると、バラツキが大きいと考えざるを得ない。この方法は高感度ではあるが共存物質の影響を受けやすいといわれており、土壌溶出液のように共存成分が多い試料に対しては、標準添加法を用いて共存物質の影響を補正することが必要であるが、5回答とも絶対検量線法を用いており、分析方法の特徴に対する理解不足を表している。ICP発光分光分析法及びICP質量分析法の室間精度が、フレーム原子吸光法に比べやや劣る傾向がみられる。特に、ICP質量分析法でその傾向がみられ、統計的にも有意な差となっている。ICP質量分析法は高感度ではあるが共存物質の影響を受けやすい。共存物質の影響としてはスペクトル干渉 (バックグラウンドを押し上げるため高値を出す傾向) とマトリックス干渉 (感度を低下させるため低値を出す傾向) の2種類が考えられ、両方の干渉が起こっていると考えられるが、平均値が小さくなっていることから、主にマトリックス干渉が大きいと推定される。共存物質が多い試料に対しては内標準法を用いることが必要である、実際、3機関を除いて、内標準法または標準添加法が採用されていたにも関わらず、室間精度が低下する原因は明確ではない。

12) 検定の方法 前処理方法（酸分解、溶媒抽出）

酸処理の有無、または酸処理を行った場合の酸の種類が、精度及び平均値に及ぼす影響に関しては、差はみられなかった。酸処理を行わなかった場合でも差がなかったことから、ろ過後の液にはコロイド態の銅はほとんど存在していないと考えられる。溶媒抽出に関しては、原子吸光法とICP発光分光分析法の各々で約10%と約5%の割合で実施されていたが、精度及び平均値に及ぼす影響に関して差はみられなかった。

13) 検定の方法 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。今回の試料は銅に関して分光干渉はほとんど問題になる量ではなかったと推定される。

14) 検定の方法 ICP質量分析法におけるスペクトル干渉

銅は質量数63又は65で測定され、スペクトル干渉を与える多原子イオンとしては、63に対しては $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ 、 $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ が、65に対しては $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}$ 、 $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{32}\text{S}^{33}\text{S}$ が挙げられる。スペクトル干渉を低減する方法としては、二重集束型の高分解能装置を用いる方法とコリジョン・リアクションセルを用いる方法がある。今回、二重集束型高分解能装置を用いた例はなかったが、コリジョン・リアクションセルを用いた割合が約80%近くあった。しかし、コリジョン・リアクションセルの使用の有無が精度及び平均値に及ぼす影響に関しては、差はみられなかった。今回の試料は銅に関して分光干渉はほとんど問題になる量ではなかったと推定される。

15) 検定の方法 空試験と試料の指示値の比に関する解析

約97%の分析機関で空試験 / 試料の指示値の比は、0.1未満であった。0.1以上となる場合は、何らかの汚染があったことが考えられる。比が0.3~1.0となる機関が3回答みられるが、平均値が大きな値を示していることは、空試験の値を差し引いても正しい値が得られにくいことを示している。

16) 検定の方法 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については、0.25以下あるいは1.0を超えるものが少ないため統計的には有意な差は出ていないが、その測定値は全体の平均値12.0 mg/kgからやや離れた値を示す傾向がみられる。検量線の範囲内で試料の測定を行うという基本を守ることが重要である。

17) 検定の方法 分析方法の定量方法

電気加熱原子吸光法は共存物質の影響を受けやすいため、土壤溶出液のように共存成分が多い試料に対しては、標準添加法を用いて共存物質の影響を補正することが必要であるが、5回答とも絶対検量線法を用いており、分析方法の特徴に対する理解不足を表している。ICP発光分光分析法では、絶対検量線法及び内標準法で平均値又は室間測定精度に差は認められなかった。一方、ICP質量分析法では、絶対検量線法の平均値は内標準法の平均値と比べて大幅に低く、マトリックス干渉を受けていることが考えられた。一般的にICP質量分析

法はICP発光分光分析法に比べて高感度であるが共存物質の干渉を受けやすいといわれており、これらの結果はこのことを反映していると考えられる。

18) 検定の方法 内標準元素の種類

今回、使用された内標準元素はどの元素であっても、ICP発光分光分析法又はICP質量分析法において平均値又は室間測定精度に差は認められなかった。一般的な注意事項としては、内標準元素の選択においては、分析装置内において測定元素と同様の挙動をとる元素を使用することが望ましいことから、ICP発光分光分析法ではイオン化エネルギーの近い元素で、測定元素の発光線が原子線（励起状態の原子からの発光）かイオン線（励起状態のイオン線からの発光）に合わせて、内標準元素の発光線も選択する必要がある。一方、ICP質量分析法では、空間電荷（スペースチャージ）効果が全体の干渉に占める割合が大きいため、質量数の近い内標準元素を選ぶことが重要である。また、試験液中に含まれる濃度が無視できるほど低い元素を選ぶ必要がある。

(c) 過去の結果との比較

土壌中の銅に関しては、平成22年度に汚染土壌を「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」に従って1 mol/L塩酸による溶出を行って測定した例に近い。今回は、農用地土壌汚染対策防止法に規定されている農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る検定の方法（「農用地土壌に係る測定方法」）に従って、0.1 mol/L塩酸による溶出を行って測定している点が異なっている。

使用された分析方法の割合を比べると前回と大差はないが、電気加熱原子吸光法とICP発光分光分析法がやや減少し、ICP質量分析法が増加している。吸光光度法は前回、今回共に使用されていない。

各方法の室間精度は今回と前回でほぼ同様の傾向（フレーム原子吸光法 < ICP発光分光分析法 < ICP質量分析法 < 電気加熱原子吸光法の順で悪くなる）がみられる。なお、今回の銅濃度は前回に比べて約1/9と低いことから、室間精度は2～3倍悪くなっている。特に、電気加熱原子吸光法は前回のように銅濃度が高い場合は、他の方法と比べて遜色ない値を出しているが、今回のように銅濃度が低い場合は、共存物質の影響が顕著となり正しい値を出すことが困難となったことが読み取れる。

表2-2-1-4 過去の結果との比較（銅）

分析方法	H22			H24		
	回答数	平均値 mg/kg	室間精度 CV%	回答数	平均値 mg/kg	室間精度 CV%
フレーム原子吸光法	136	110	7.9	132	12.1	18.7
電気加熱原子吸光法	7	101	11.8	4	16.0	28.6
ICP発光分光分析法	194	109	7.8	157	12.0	22.3
ICP質量分析法	48	106	9.4	64	11.7	26.3
ジエチルジチオカルバミト酸 吸光光度法	0	-	-	0	-	-

(d) 総括評価・今後の課題

回答数375のうち、測定回数が3回に満たずに棄却されたものが2、「検出限界以下」として棄却されたものが0、Grubbsの方法で外れ値として棄却されたものが15、室内精度が大きいため棄却されたものが1であり、統計的外れ値の棄却率は4.8%であった。また、棄却前と後の室間精度は各々68.7%と22.1%と比較的高く、ヒストグラムの分布も平均値の0.9~1.0倍を中心に幅広い分布となっており、分析の精度はそれほどよいとは言えないことを表している。

Grubbsの方法で棄却された15回答のうち、溶出溶媒である塩酸濃度を間違えたもの2、溶出液の希釈倍率を計算に入れていなかったもの1、土壤中濃度に換算し忘れたもの1、検量線作成時の希釈ミス1、標準原液の取り間違い1、銅の代わりに誤ってカドミウムの分析値を報告したものの1と、注意深い作業や二重チェック等を行っていれば防げるイージーミスが多かった。

分析法自体の理解不足と考えられるのもとしては、適切な振とう機を用いていないものが1回答、ICP発光分光分析法の感度確認がなされていないものが1回答、電気加熱原子吸光法で不適切な定量方法（絶対検量線法）を用いたものが1回答であった。電気加熱原子吸光法は共存物質の干渉を受けやすいため、土壤溶出液のように共存物質濃度が高い試料には標準添加法を用いる必要があることが理解されておらず、絶対検量線法が使用されていた。なお、この1回答だけでなく、外れ値にはならなかった電気加熱原子吸光法の4回答でもすべて絶対検量線法が用いられており、分析方法の特徴に対する理解が全般的に不足しているものと考えられた。講習会などを通じて、基礎的な事項に関する学習機会を設けることが必要と考えられる。

(3) 砒素

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

土壌試料の砒素の回答数は308であり、同じ土壌のカドミウム・銅の回答数に比べると少なかった。このうち、棄却された回答は6(棄却率1.9%)で、そのうちND等が1回答、Grubbs検定で外れ値とされたものが4回答(すべて大きい値)、室内変動が大きかったものが1回答であった。この6回答を棄却した後の302機関の回答の平均値は0.817 mg/kgであった。室間測定精度は31.2%と、重金属類としてはかなり大きな値であり、ヒストグラムをみるとカドミウムや銅のヒストグラムと比較すると明らかに幅の広い分布を示していた。棄却回答数が6と、カドミウムや銅と比較して少なめであったのは、回答全体のばらつきが大きいため少しの外れ方では棄却されなかつただけだと考えられる。特に低値側の棄却限界は0 mg/kgであり、どんなに低い値であっても回答は棄却されない結果となっている。

農用地土壌中の砒素の分析は、土壌試料10.0 gを1 mol/L塩酸50.0 mLに混合し、振とう機で30分間連続振とう後、ろ紙5種Bでろ過した試料液(溶出液)を用いて行う。

分析方法は、水素化物発生原子吸光法(HGAAS)が174回答(棄却前の308回答の56%)と最も多く、水素化物発生ICP発光分光分析法(HGICP、65回答、21%)、ICP質量分析法(ICP/MS、66回答、21%)がほぼ同数、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法、水素化物発生法を使用しないICP発光分光分析法がそれぞれ2回答、1回答であった。なお、棄却された回答のうち、ND等だった1回答はジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法、Grubbs検定で外れ値(大きい値)となった4回答はすべてHGAAS、室内精度によって棄却された1回答はHGICPであったが、それぞれ棄却された原因は分析方法特有の要因に由来するものとは考えられなかった。

土壌試料の砒素は基本精度管理調査として行われたので、各機関ともn=3の併行分析の結果を報告した。外れ値等の棄却後の302回答について一元配置分散分析を行った結果、室内併行測定精度はCVであらわすと2.5%と、良好な室内精度であった。室内精度のよい複数の機関の室間精度が不良、ということは、多くの機関が偏った回答を寄せていた、ということの意味する。

2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された6機関と、棄却はされなかったが平均値の0.113倍以下の低値を報告した4機関へのアンケート結果の概要を表2-2-1-5に示した。原因として考えられることを具体的に記載した回答は4で、残りの6は不明という回答あるいは回答なしであった。

棄却された機関のうち、機関Fを除く5機関については、分析方法の問題ではなく、計算ミス等と推定された。機関Fは溶出方法が原因と回答している。試料と溶媒がしっかりと混じり合うことは非常に重要であるから、もし使用した振とう機でうまく攪拌ができていないことを確認したのであれば、これが原因として考えられた。

平均値の0.113倍以下の低値を報告した4機関のうち回答がなかった3機関について、添付資料をみても原因と考えられることはみい出せなかった。使用した標準液の濃度の確認などを行う必要がある。

表2-2-1-5 棄却された（あるいはきわめて低値であった）回答の個別の原因・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	添付資料等から推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (大きい値)	水素化物発生 原子吸光法	1mL分取後50mL定容した操作に対する算出(×50mL÷1mL)を分析装置のソフト及びエクセルで二重に行ってしまった。	回答とおりと考えられる。
B	Grubbs (大きい値)	水素化物発生 原子吸光法	不明	検液中の指示値から報告値への換算のプロセスが不明。分析条件等に問題は見当たらなかった。
C	Grubbs (大きい値)	水素化物発生 原子吸光法	測定値から試料濃度への換算を行っていなかった。	結果報告に試料溶液分取量等の記載なく、回答の確認ができなかった。原因は不明である。
D	ND	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	回答なし	検出下限値は試料中濃度よりも低い。本来検出できるはずだが不検出であった原因は不明である。
E	Grubbs (大きい値)	水素化物発生 原子吸光法	回答なし	検液中の指示値と濃度を取り違えて計算した可能性が考えられる。分析条件等に問題は見当たらなかった。
F	室内併行精度大	水素化物発生 ICP発光法	通常往復式振とう機を用いているが、今回は巡回式振とう機を使用した。巡回式では、土壌の攪拌が不足し、成分の溶出がばらついたものと推測する。	個々の値は低めであり、回答のとおりの可能性はある。分析条件等に問題は見当たらなかった。
G	平均値の0.113倍以下	水素化物発生 ICP発光法	回答なし	予備還元を行っていないが、これほどの低い値の原因とは考えづらい。原因は不明である。
H	平均値の0.113倍以下	ICP質量分析法	内標準として使用したGaがマトリックスの影響により高いカウント数とわかっていたが、そのまま計算された値を採用していた。	一般的に使用されるGaの質量数71ではなく69を使用したのであれば、高濃度のBaの2価イオンの影響で、回答のとおり可能性はある。
I	平均値の0.113倍以下	水素化物発生 原子吸光法	回答なし	前処理、予備還元はほぼ適切な条件で行われている。計算間違いも見出せない。原因は不明である。
J	平均値の0.113倍以下	水素化物発生 原子吸光法	回答なし	前処理を行っていないことが関係している可能性がある。
K	平均値の0.113倍以下	水素化物発生 ICP発光法	回答なし	前処理、予備還元はほぼ適切な条件で行われている。計算間違いも見出せない。原因は不明である。

(b) 要因別の解析

1) 分析全般 経験年数

分析担当者の経験年数が10年以上（84回答）の場合、2年未満（63回答）に比較して有意に室間精度が良かった（CV 26.5% vs 37.9%）。土壌等の砒素分析は簡単ではないので、経験が豊富な方が機関ごとの回答のばらつきが小さいことを示しているのかもしれない。

2) 分析全般 室内併行精度

すでに述べたように室内併行精度は良好で、回答の90%近くが5%未満であった。併行精度が大きくなる（悪化する）に従い、砒素濃度の回答の平均値は小さくなり、室間精度が悪化することが明らかであった。室内併行精度と室間精度との間の逆の関連は例年どの項目でも観察されるものである。室内併行精度が悪化すると砒素回答の平均値がなぜ低下するのか、明確なことはわからないが、今回多く用いられた水素化物発生法による砒素分析では、適切な分析をしないと測定値が低めに偏る可能性が高いことが関係していると考えられる。

3) 分析全般 その他

民間機関か公的機関か、分析担当者以外の確認を受けたか否か、昨年度の試料数、分析に要した日数、分析に用いた水など、参加機関のその他の一般的な事項と砒素の回答の間には関連はみられなかった。

4) 試料液の調製 容器、試料、溶媒量

農用地土壌の砒素分析法は1 mol/L塩酸による溶出試験である。公定法であるので、試験に用いる容器の容量（100 mL）、試料量（10.0 g）、溶媒使用量（50 mL）等は規定のものであり、今回の回答でもほとんどの機関が公定法とおりに行っていた。一方で、少数ではあるが、規定と異なる容量、試料量、溶媒量の機関があった。このうち容器の容量が100 mLを超過したものをを用いた機関の回答（0.941 mg/kg, n=30）が公定法とおりの100 mLを使用した機関の回答（0.804 mg/kg, n=269）に比べて有意に高い値であったが、この原因は不明である。その他、規定と異なった条件であっても砒素濃度の回答に影響はみられなかったが、決められたことには従ってほしいものである。

試験に用いる容器の材質はほとんどの機関がポリエチレンやポリプロピレン、テフロンなどの樹脂製のものをを用いていたが、ガラス瓶を用いた機関も少なからず（43回答）あった。ガラスのなかには砒素を溶出するものがあることが知られているので、ガラス製容器を用いる場合には容器からの汚染に注意が必要である。なお、今回はガラス瓶を用いた機関の回答は他と有意に異ならなかった。

5) 試料液の調製 溶出操作

溶出操作時の温度（約30℃）、振とう回数（約100回/分）、振とう幅（約10 cm）、振とう時間（30分）、振とう後ろ過までの時間（直ちに）は公定法で規定されている。これらについてはほとんどの機関が規定に準じて試験を行っていたが、規定を外れた操作を行った機関でも砒素濃度の回答に影響はみられていない。

公定法では振とうには「水平振り混ぜ機」を使用することとなっているが、容器の設置

向きに関する規定はない。容器の縦/横置き、水平/垂直振とうの4種の組み合わせの機関があった。横/水平、縦/垂直（つまり容器の底面から上面方向への振とう）が、縦/水平、横/垂直に比べてやや高い回答であったが、その差は有意ではなかった。

一般に溶出試験で振とう後そのまま試料溶液を放置すると、液相に溶出した成分の固相（土壌粒子）への再吸着が起こりうるため、多くの溶出試験公定法では直ちにろ過することとなっている。今回ごく少数の機関（ $n=3$ ）が振とう終了後2時間以上放置してからろ過しており、その回答は 0.458 ± 0.347 mg/kgと、公定法とおり直ちにろ過した大多数の機関（ $n=243$ ）の回答 0.833 ± 0.250 mg/kgの約1/2の値であった。n数が少ないためか、統計的には有意にはならなかったが、長時間の放置により再吸着が起こっていた可能性も考えられる。

6) 試料液の調製 ろ過など

公定法では溶出操作後、5種Bのろ紙でろ過することが規定されている。5種B以外には計3種類のろ紙を5機関が使用していたが、それぞれのろ紙は1~2機関なので、5種Bを使用した場合と比較して砒素濃度に差があるかどうかは判然としない。一般に溶出試験の場合、用いるろ紙によって試料液に混入してくる微小粒子の粒径が異なり、成分濃度に差が出るということが知られている。

自然ろ過（ 0.817 ± 0.253 mg/kg）と吸引ろ過（ 0.827 ± 0.270 mg/kg）では有意な差はみられていない。ろ過後、前処理までの時間は、機関によって「直ちに」から700時間までばらつきがあった。直ちに次の操作に入った機関の回答（ 0.824 ± 0.248 mg/kg, $n=109$ ）とろ過後2時間以上たってから次の操作に入った機関の回答（ 0.818 ± 0.238 mg/kg, $n=165$ ）の間には有意な差はなかった。また保存した場合も、冷暗所と室温放置の間に有意差はなかった。これらの結果から、ろ過後の試験液中の砒素は比較的安定だったものと推測される。

7) 検定の方法 分析方法

今回の調査で出たもっとも顕著な差の一つである。図2-2-1-3に各分析方法による回答のヒストグラムの比較を示す。

ICP/MSによる回答は明らかにHGAAS、HGICPよりも高値側に分布しており、その平均値は、HGAASによる回答よりも約29%高く、HGICPよりも38%高い。本試料中の砒素濃度については真値が明らかでないので、現時点でこの原因を特定することは困難であるが、一般的にいうと、水素化物発生法に基づく分析方法は適切な分析が行われないと測定値が低めに偏る可能性があり、ICP/MSには低めにも高めにも偏る可能性がある。以下にそれぞれについて個別にみていく。

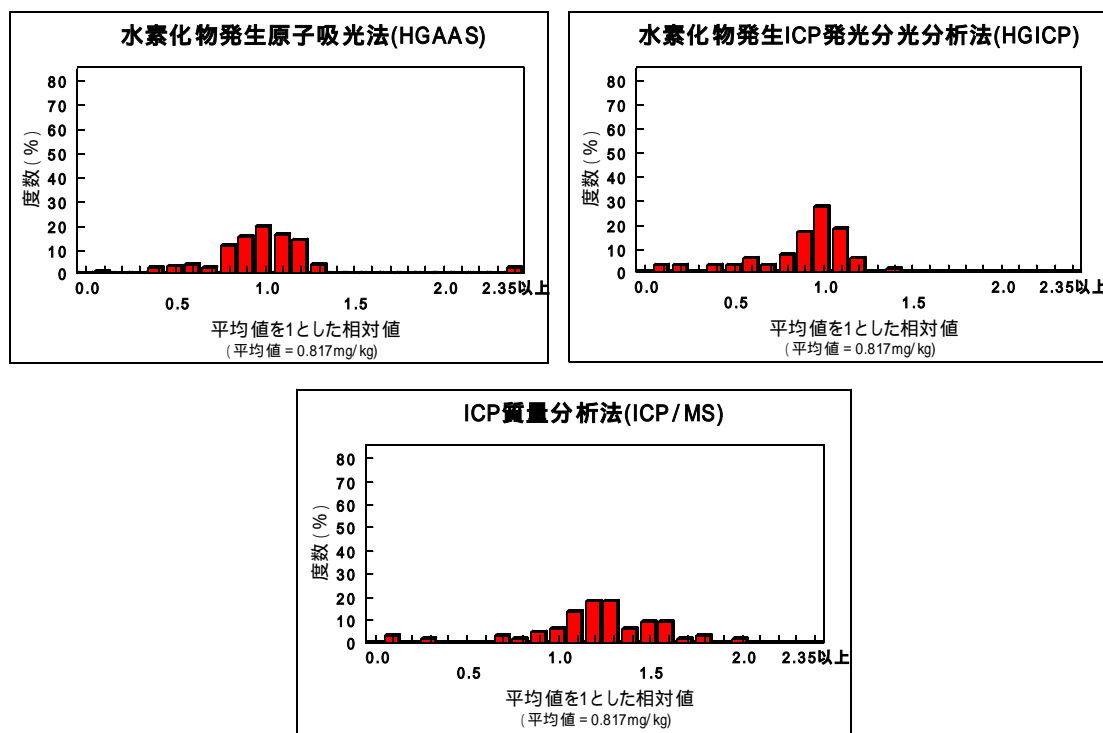


図2-2-1-3 分析方法別のヒストグラム

8) 検定の方法 前処理法

ろ過した試料液中の砒素を定量するにあたり、水素化物発生法に基づく場合には、試料中の砒素を、すべて水素化物を形成する無機砒素イオンの形に変換する必要があり、そのためにJIS法（JIS K0102）では試料溶液を硝酸・硫酸・過マンガン酸などの混合酸化剤で加熱し、最終的に硫酸白煙まで加熱して、砒素をAs()まで完全に酸化することが求められている。ICP/MSで定量する場合でも、JISでは前処理として試料液に酸を添加し、加熱あるいは分解することが求められている。

表2-2-1-6に分析方法ごとに、前処理の有無で回答を比較した。統計的な有意差はないものの、HGAAS、HGICPとも、前処理をしなかった回答の方が低い平均値を示した。前処理なしで分析をしている機関が少ないことは驚きであり、前処理がない機関からの回答がこれらの分析方法の回答の平均値を引き下げている可能性がある。なお、ICP/MSでも前処理は求められているものの、原理的に考えると前処理をしなかったとしても回答が低く偏る可能性は小さい。実際に表2-2-1-6によってもそれが示されている。すべての定量法を合わせたときに前処理の有無で回答の平均値にほとんど差がみられないのは、前処理なしの回答の中でICP/MSによる回答が占める割合が高いためである。HGAAS、HGICPで砒素を分析する場合、酸による前処理は必須である。

前処理を行った192機関では、酸の種類、組合せなどで、合計で15種類の前処理法が用いられていた。水素化物発生法用のJISに記載されている硝酸 + 硫酸に過塩素酸か過マンガン酸カリウム溶液の組み合わせがもっとも一般的な前処理法であった。硝酸のみも20回答あったが、これは主にICP/MS用の前処理であり、硝酸のみ（ 1.03 ± 0.328 mg/kg）と上記JISの前処理法による回答（たとえば硝酸 + 硫酸 + 過マンガン酸： 0.764 ± 0.215 mg/kg）との間にみられた有意差は、前処理法の違いによるものというよりは分析方法による差であると考えられる。

表2-2-1-6 分析方法ごとの前処理（酸分解）の有無による回答の平均値と室間変動

分析方法 前処理の実施	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
水素化物発生原子吸光法 (HGAAS)				
1. 行う	109	0.798	0.213	26.7
2. 行わない	59	0.730	0.192	26.3
水素化物発生ICP発光分光分析法 (HGICP)				
1. 行う	46	0.754	0.205	27.2
2. 行わない	18	0.655	0.246	37.6
ICP質量分析法 (ICP/MS)				
1. 行う	36	0.975	0.326	33.4
2. 行わない	30	1.04	0.217	20.9
全体				
1. 行う	192	0.821	0.247	30.1
2. 行わない	108	0.813	0.269	33.1

(注1) 偏り（平均値の差）の違いは認められないが、精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）。

精度：ICP質量分析法1と2

(注2) 検定については、同じ分析方法中の定量方法間で行っている。

(注3) 「全体」には、水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法及びICP質量分析法以外の方法（2回答）を含む。

9) 検定の方法 予備還元（HGAAS・HGICP）

HGAAS、HGICPでは、酸により前処理をした後、試験溶液中の砒素をよう化カリウム等の還元剤によってAs()まで還元しておき（予備還元）、その後別の還元剤（今回はすべての機関がテトラヒドロホウ酸ナトリウムを使用）によってアルシンを生成し、検出器に導入する。土壌等のマトリックスの複雑な試料の水素化物発生法に基づく砒素分析において、予備還元の重要性は近年強調されてきたところなので、ほとんどすべての機関が予備還元を行っていた。予備還元を行っていないとみられる機関は5（すべてHGAAS）で、その回答の平均値（0.543 mg/kg）は有意に低い値となっている。

予備還元を用いた試薬はよう化カリウム単独か、よう化カリウム + アスコルビン酸であった。これらによる砒素濃度の回答に有意な差はみられなかった。アスコルビン酸と混合した方が、土壌等中の砒素の還元にはより有効であるといわれてきたが、今回の結果では差がみられなかった。予備還元時間はJISでは30分と規定されている。今回134機関が30分以内の予備還元時間であった。30分以上予備還元時間を取った71機関とほとんど砒素濃度の回答に差はなかった。以上より、今回は予備還元をしている限り、その条件の差異による水素化物発生法による砒素分析値への影響はみられなかった。

このことから水素化物発生法に基づく砒素濃度の回答は、前処理（酸分解）を行わないことによって多少低値に偏っている可能性は除外できないが、予備還元の不備によって低めに偏っている可能性は低いものと考えられる。

10) 検定の方法 ICP/MS

2009年の改正JISによって、砒素の定量にICP/MSが採用された。そのためか、今回ICP/MSを使用した機関は飛躍的に多くなった。ICP/MSを用いたすべての機関で四重極形の質量分析装置が用いられている。この装置では塩化物イオンによるスペクトル干渉があるために、1 mol/L塩酸で溶出試験を行う今回の試料の場合、慎重に干渉を除去・補正しなければならない。今回65機関中62機関がコリジョン・リアクションセルを使用したスペクトル干渉除去を行っていた。これを使用しなかった3機関では、その他の方法による干渉補正も行われておらず、回答は 0.888 ± 0.767 mg/kgと、きわめてばらつきの大きい結果となっている。ただし、砒素分析でもっとも問題となるArClによる干渉の除去には、コリジョンガスやリアクションガスの種類・流量が最適化されている必要があり、コリジョン・リアクションセル法を採用したからそれで干渉の問題が完全に解決するわけではないのは言うまでもなく当然である。また、コリジョン・リアクションセル法でも除去しきれないスペクトル干渉（例えばCaCl、サマリウムやネオジムの二価イオン）の可能性を指摘する説がある。もしスペクトル干渉が適切に除去できていなければ、ICP/MSによる分析値は高値側に偏る可能性がある。

非スペクトル干渉の補正法として多くの機関が内標準法を用いている。内標準元素として採用されたのは、機関数が多い順にインジウム、ロジウム、ガリウムであり、その他に7種類の元素が内標準として用いられていた。なお、ガリウムを用いた機関はインジウム、ロジウム（ともに1.08 mg/kg）に比べ有意に低い値（0.728 mg/kg）となっている。内標準元素は試料に検出されない（あるいは無視できる程度の検出量）元素であることが必須であるが、土壌試料には多くの元素が検出可能な濃度で含まれているために、内標準として適切な元素を選択することはしばしば困難である。土壌試料に検出可能なレベルで含まれる元素だけでなく、二価イオンまで含めて考慮に入れる必要がある。ちなみにガリウムの質量数周辺にはバリウムの二価イオンによるスペクトル干渉があることが知られている。非スペクトル干渉を補正するために採用した内標準元素が試料中に含まれる場合、あるいは内標準元素へのスペクトル干渉がある場合、砒素の分析値は低値側に偏る。

また、砒素のイオン化ポテンシャル（9.82 eV）は、今回内標準として選択されているほとんどの元素よりも高いために、共存マトリックスに対して砒素と類似した挙動をする内標準元素が少なく、内標準による感度の補正が不十分となり、測定値が低値に偏る可能性がある。さらに試料溶液中に有機物が多く共存すると、炭素からの電荷移動現象によって、砒素付近のごく狭い領域にイオン化ポテンシャルを持つ元素のみ感度が増大することもよく知られており、これはICP/MSで一般的に使用される内標準元素で補正することがまったくできない干渉となる。すなわち、共存有機物が多いと、砒素の分析値は高値側に偏ることとなる。土壌の希塩酸溶出液の場合、砒素の感度を減少させる無機マトリックス（アルミニウム、鉄、アルカリ土類など）と、増大させる有機物とが混在する一方で、希釈倍率や前処理方法（例えば酸分解による有機物の除去）、採用した内標準のイオン化ポテンシャル等によって、感度の増減のどちらの影響がより強く表れるか、判断することが難しい。

このように砒素の非スペクトル干渉は複雑であるため、内標準法よりは標準添加法による補正が望ましいが、今回標準添加法によるものが1回答のみであり、内標準法による回答との統計的な差異については何とも言えない。

(c) 過去の結果との比較

過去10年間で土壌・底質・廃棄物等の試料中の砒素が対象となったのは、以下のとおりである。

表2-2-1-7 過去の結果との比較

(土壌・底質・廃棄物等の試料で砒素が対象項目となった過去の結果)

年 度	試料	砒素濃度 (平均値)	室間精度 CV	備考 (前処理法等)
16	下水汚泥の焼却残さ	16.0 mg/kg	32.8%	底質調査方法
18	土壌	4.27 mg/kg	26.2%	底質調査方法
20	廃棄物(ばいじん)溶出液	0.0392 mg/L	13.3%	水による溶出液
24	土壌	0.817 mg/kg	31.2%	農用地土壌

土壌等の砒素分析は比較的頻度高く行われてきたが、毎回指摘されていたのは、回答の分布が低値側にだらだらと裾を引くことで、こうした影響でおそらく平均値は真の値よりも低めになっているであろうことであった。平成16,18年度ではほとんどすべての回答がHGAAS又はHGICPであり、予備還元操作の不十分さがその原因であろうと考えられ、指摘されてきた。そのせいか、室間精度は徐々に良くなる傾向にあったにもかかわらず、今年度また30%台に落ち込んでしまった最大の原因は、ICP/MSと水素化物発生法との間に大きな平均値の差がみられたことである。平成20年度からICP/MSを使用した回答が増えてきた(37回答/353回答=10%)が、平成20年度はICP/MSによる回答の棄却率が24%と著しく高く、まだ使いこなせていない印象があった。今年度は308回答中21%(66回答)がICP/MSによる回答であり、平成20年度とは異なりほとんどすべての機関でコリジョン・リアクションセル型の装置が使用されている。

(d) 総括評価・今後の課題

土壌中の砒素について、水素化物発生法(HGAAS、HGICP)とICP/MSで大きく異なる平均値が得られ、この結果室間精度は31%となった。どちらかの分析方法による回答(あるいは両方かもしれない)に偏りがあることを疑わせる。今回詳述したように、水素化物発生法では分析値が低値側に偏る要因が、ICP/MSには高値側・低値側両方に偏りうる要因があるが、現時点ではどちらの回答が偏っているのか明確にすることはできなかった。どちらの分析方法も適切に行われれば、正確な結果が得られるはずである。土壌等の砒素分析はきわめて多くの場面で行われている重要な分析であり、本調査においては、今後次のような検討(例)が必要と考えられる。

・今年度の土壌試料による検討

両分析方法(水素化物発生法(HGAAS、HGICP)、ICP/MS)による慎重な分析を通して、この試料中の1 mol/L塩酸溶出の砒素濃度の正確な値を求めることで、どちらの分析方法が偏った回答をもたらしたか、またその要因はなにかを調べる。

・今後の砒素に関する調査(追跡調査)による検討

砒素を対象項目とした今後の本調査では、「分析方法による偏りがいないか」、「偏りの要因はなにか」等を考慮した内容とし、要因の特定・分析実施上での留意点や注意点を調べる。このことは、土壌試料中の砒素を再度調査(追跡調査)することが望ましいが、本

調査では各種の試料・項目を対象としており、直ちに土壌試料中の砒素としての対応は難しいと考えられる。しかし、この問題は土壌のようにマトリックスが複雑な試料に共通したものと考えられるので、今後類似したマトリックスを持つ試料が調査対象となった場合には、適宜砒素を対象項目とすればよいと考えられる。その調査に当たっては、分析操作等に関して適切な調査方法が望まれる。

2.2 底質試料1

(1) PCB

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

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2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（強熱減量としては約10%である）。

分析方法としては、「底質調査方法」（平成24年8月、環境省水・大気環境局）（注1）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」又は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」で若干異なる部分もあり、それぞれの方法の概要を表2-2-2-1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。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/QMS)＞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/HRMS)＞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2-2-2-1 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する					
	抽出操作	クリーンアップ操作（注2） （ ）内は必要に応じて行う						
底質調査方法 (注1)	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) (アセトニトリル・ヘキサン分配処理)	<table border="0"> <tr> <td>パックドカラム-GC/ECD</td> <td rowspan="4">係数法</td> </tr> <tr> <td>キャピラリーカラム-GC/ECD</td> </tr> <tr> <td>キャピラリーカラム-GC/QMS</td> </tr> <tr> <td>キャピラリーカラム-GC/HRMS</td> </tr> </table>	パックドカラム-GC/ECD	係数法	キャピラリーカラム-GC/ECD	キャピラリーカラム-GC/QMS	キャピラリーカラム-GC/HRMS
パックドカラム-GC/ECD	係数法							
キャピラリーカラム-GC/ECD								
キャピラリーカラム-GC/QMS								
キャピラリーカラム-GC/HRMS								
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)	<table border="0"> <tr> <td>キャピラリーカラム-GC/QMS</td> </tr> <tr> <td>キャピラリーカラム-GC/HRMS</td> </tr> </table>	キャピラリーカラム-GC/QMS	キャピラリーカラム-GC/HRMS			
キャピラリーカラム-GC/QMS								
キャピラリーカラム-GC/HRMS								

この底質試料中のPCBについては、平成22年度調査した項目の追跡調査である（表2-2-2-2を参照）。平成22年度の結果では分析方法によって精度の違いがみられたため、今年度ではその確認を行うこととしている。したがって、試料については、その濃度・性状等は

平成22年度と類似としたものとし、分析方法（推奨方法）も同様としている。

表2-2-2-2 追跡調査の概要（H22との比較）

年度	H22	H24
概要	分析方法によって精度の違いがみられた (パックドカラム-GC/ECDの精度は良くなかった)	同左の確認を行う
試料 (注3)	海域底質 (水分:2.1%、強熱減量:12.8%、PCB:140 μg/kg)	海域底質(H22と類似した底質を採取 し、同様に調製する) (水分:1.1%、強熱減量:10.1%、PCB :121 μg/kg)
分析方法 (推奨方法)	底質調査方法（注1）又は外因性内分泌攪乱 化学物質調査暫定マニュアル ----- (詳細は表2-2-2-1を参照)	同左

分析結果の回答数は163であり、分析方法別の回答数は表2-2-2-3(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(注4)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り、シリカゲルカラム単独処理や硫酸処理・シリカゲルカラム・硫黄処理であった。推奨方法以外では、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やフロリジルカラムを組み入れた処理がみられ、全体的には各種の方法となっていた。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、＜パックドカラム-GC/ECD＞が60.1%、＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞が33.1%であり、この2方法（GC/ECD）で90%以上となっていた。＜キャピラリーカラム-GC/HRMS＞が5.5%、＜キャピラリーカラム-GC/QMS＞が1.2%であり、GC/MS法は少なかった。

表2-2-2-3(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 (推奨方法以外)	153
トルエン(ソックスレー等)抽出	6
ASE抽出	2
アセトン・トルエン(ソックスレー)抽出	1
アセトン・ヘキサン(振とう、超音波)抽出	1
合計	163

表2-2-2-3(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）（注4）	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	101
硫酸処理、アセトニル・ヘキサン分配処理、シリカゲルカラムによる処理	2
硫酸処理、シリカゲルカラムによる処理、硫黄処理	15
シリカゲルカラムによる処理	14
（推奨方法以外）	
硫酸処理、多層シリカゲルカラムによる処理	4
硫酸処理、シリカゲルカラムによる処理、フッ素カラムによる処理	5
硫黄処理、多層シリカゲルカラムによる処理	3
多層シリカゲルカラムによる処理	3
その他（各種の組み合わせ、方法がある）	12
合計	163

表2-2-2-3(3) 分析方法別回答数（測定操作）

分析方法（測定操作）	回答数
バットカラム-GC/ECD	98
キャピラリーカラム-GC/ECD	54
キャピラリーカラム-GC/QMS	2
キャピラリーカラム-GC/HRMS	9
その他（推奨方法以外）	0
合計	163

PCBの分析結果としては、「ND」の回答はなく、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161、平均値121 μg/kg、室間精度（CV）は42.8%であった。平成22年度は回答数155、平均値140 μg/kg、室間精度（CV）は37.5%であり、濃度、室間精度とも大きく変わらなかった。なお、分析方法別の回答数も、平成22年度と大きく変わっていない。

（注1）「底質調査方法」は平成24年8月に改正されたが、PCBは内容的な変更がみられない。本調査の参加機関募集時（平成24年7月）では「底質調査方法」（昭和63年9月又は平成13年3月）としており、改正による調査の方法に変更はないが、ここでの分析方法としては改正された「底質調査方法」（平成24年8月）と表記している。

（注2）底質調査方法の前処理（クリーンアップ操作）については、底質調査方法（平成24年8月）、底質調査方法（平成13年3月）、底質調査方法（昭和63年9月）、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルにより若干の異なる部分があり、表にはすべての操作を示している。

（注3）PCB濃度は、参加機関の平均値を示す。

（注4）クリーンアップ操作は、処理の組み合わせで示す。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、操作の組み合わせ（処理の順）等は、正しく反映されていない可能性もある。

2)個別機関の外れ値等の評価

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）0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5回答あり、これらもアンケートの対象とした。

したがって、外れ値等の対象は回答数7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2-2-2-4に示す。

外れ値等の原因としては、単位間違い・記載間違いの単純な間違いによる回答数が3であった。残りの回答数4の原因は明確とならなかったが、表2-2-2-4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2-2-2-4 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、（対応策）	添付資料などから推測された外れ値等の原因
A	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 ・パケットカラム-GC/ECD	標準液の管理が不十分であった。 （対応策） 分析方法の検討及び標準液の検討を行う。	表示より高濃度になった標準液により、定量した可能性があるが、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 ・シリカゲルカラム ・パケットカラム-GC/ECD	報告をmg/kgで行った。 （対応策） 確認方法を改善する。	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	Grubbs (大きい値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理 ・パケットカラム-GC/ECD	0.173mg/kgを1730 μg/kgと報告した。 （対応策） 転記後の自己チェックの強化、第三者チェックを行う。	アンケートのとおりと考えられる。ただし、シリカゲル等のカラムクリーンアップがされていないので(プレセップ-C:シリカゲルを行っている)、大きい値となったことも考えられる。
D	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 ・パケットカラム-GC/ECD	不明 （対応策） ほとんど経験のない分析であったため、前処理に問題があった可能性がある。技術資料などを再度調査し、保存試料や標準試料を使って再度分析してみる予定である。	アンケートの対応にも、「前処理に問題があった可能性がある」クリーンアップではロスによる小さい値となったことが考えられる。

表2-2-2-4 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・クリーニング・測定	アンケート調査での当該機 関の回答、(対応策)	添付資料などから推測され た外れ値等の原因
E	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	報告結果の単位をmg/kgと勘 違いしていた。 (対応策)単位の確認を必ず 行う。	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つ た。
F	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	(回答なし)	不明
G	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	操作をやり直したために、 試料の量が少なくなり、試 料量を少なくした。そのた めに、感度不足となり、チ ャートの読み違いをしてい ると思われる。 (対応策) 分析方法の再確認を指導す る。チャートの確認を行 う。	不明

(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2-2-2-5、ヒストグラムは図2-2-2-1のとおりである。これらの表図からわかるように、室間精度は分析方法(測定操作)により異なりっている。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。

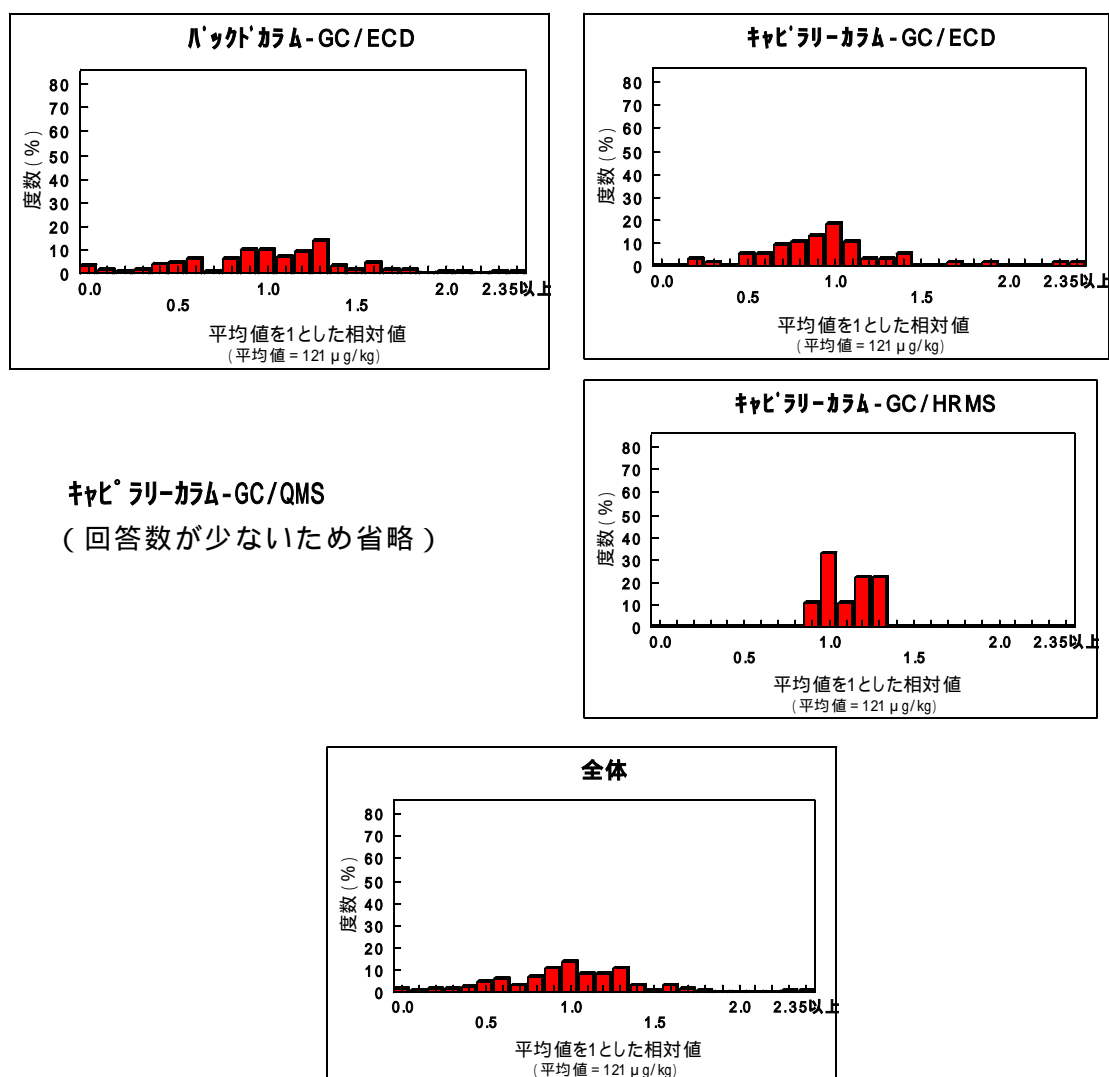
なお、以下の要因別解析結果では、測定操作により<パックドカラム-GC/ECD>、<キャピラリーカラム-GC/ECD>、<キャピラリーカラム-GC/QMS>及び<キャピラリーカラム-GC/HRMS>の4つに分類し、また、分類せず、すべての測定操作をまとめたものを<全体>としている。

表2-2-2-5 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	97	123	56.3	45.9
2. キャピラリーカラム-GC/ECD	53	115	46.3	40.4
3. キャピラリーカラム-GC/QMS	2	109	-	-
4. キャピラリーカラム-GC/HRMS	9	136	18.5	13.6
5. その他	0	-	-	-
全体	161	121	51.6	42.8

(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（危険率5%）。

精度：1と4、2と4



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を使用した回答がそれぞれ

8、13 (ECD全体で21) と多く、<キャピラリーカラム-GC/QMS> 及び<キャピラリーカラム-GC/HRMS> のMSによる回答がそれぞれ1、2と少なかった。民間機関においても、ECDを使用した回答129と大部分を占め、<キャピラリーカラム-GC/HRMS> のMSによる回答は7と少なく、<キャピラリーカラム-GC/HRMS> による回答は1と更に少なかった。

イ) 国際的な認証等の取得

<パacked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/HRMS> 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。

ロ) 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、<キャピラリーカラム-GC/ECD> で50以上100未満の水準の平均値が、500以上の水準に対して有意に低くなっている。また、経験年数(年)については、有意な違いがみられるものはなかった。

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。

イ) 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日以上水準の室間精度が、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。

ロ) 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、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(全体的にも室内測定回数と分析結果との関係について、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった)。

ハ) 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/HRMS> で主に適用されており、「アルカリ分解-ヘキサン抽出」は<パacked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2-2-2-5「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。

キ)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11.4～58.0%の範囲にあった。＜全体＞としては、最も回答数(99回答)の多い水準「硫酸処理、シリカゲルクロマト」ではCV46.5%を示したが、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。

ク)分析方法（測定操作）

161回答のうち、＜キャピラリーカラム-GC/HRMS＞（回答数9）CV13.6%が、最も回答数の多い＜パックドカラム-GC/ECD＞（回答数97）の室間精度（CV）45.9%及び＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞（回答数53）CV40.4%に対して有意に小さくなっている（表2-2-2-5参照）。

平均値については、＜パックドカラム-GC/ECD＞が123 µg/kg、＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞が115 µg/kg、＜キャピラリーカラム-GC/QMS＞が109 µg/kg、＜キャピラリーカラム-GC/HRMS＞が136 µg/kg、＜全体＞が121 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/HRMS＞は他の方法に比べて大きい値となっている（表2-2-2-5参照）。

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、＜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るが、統計的な有意な差は認められなかった。平均値については、一定の傾向は認められなかった。

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、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/HRMS＞ではスパイク添加が主であり、＜パックドカラム-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/HRMS＞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、＜パックドカラム-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、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/HRMS>では主に内標準法、<パッキングカラム-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(157回答)、残りがふたつ(4回答、すべてGC/MS法)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

<パッキングカラム-GC/ECD>でのカラムは、OV-1又はOV-17が主であり、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/QMS>は、全体で2回答であり、1回答がDB5(MS)を使用していた(もう1回答は、不明であった)。

<キャピラリーカラム-GC/HRMS>では、HT8が7回答、RH12が1回答、BPX-DXN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、<パッキングカラム-GC/ECD>では、外れ値棄却後で23.2～80.4%(2塩素化物～9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11.7～99.3%(2塩素化物～9塩素化物)を示し、パッキングカラムと同様の室間精度の範囲であった。

<キャピラリーカラム-GC/HRMS>では、外れ値棄却後で5.1～28.5%の範囲に収まり、GC/ECD法に比べて、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の固体試料としての調査は、昭和59年度及び平成22年度に海域底質の乾燥試料で行っている。昭和59年度の結果と比較すると、昭和59年度の<パッキングカラム-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。平成22年度及び今年度（平成24年度）の調査においても、同じくパックドカラム-GC/ECD>を用いた場合の室間精度はCV43.7%、CV45.9%であり、昭和59年の結果と同等の精度である。

しかし、平成22年度調査では、<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%と小さくなるが、今年度（平成24年度）の室間精度はCV40.9%と精度は悪くなった。さらに、<キャピラリーカラム-GC/HRMS>が適用されると、平成22年度及び今年度（平成24年度）の調査の各室間精度はCV17.3%、CV13.6%にまで小さくなった。

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<パックドカラム-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2-2-2-6(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	クリーニング ^o				
S59	アルカリ分解- ヘキサン抽出	シリカゲルカラム	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-シリカゲルカラム		4	75.6	46.5
		硫酸処理-シリカゲルカラム		10	97.3	43.4
		全体		57	98.6	50.5
	アルカリ分解- ヘキサン抽出	シリカゲルカラム	パケットカラム-GC/ECD (パターンの合わせ法)	1	98.7	-
H22	多くは、アル カリ分解-ヘキ サン抽出	多くは、「硫酸処理-シリカゲルカ ラム」又は「シリカゲルカラム」	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/QMS	2	136	-
	多くは、ソッ クレス-抽出	多くは、「硫酸処理-多層シリカゲル カラム」又は「多層シリカゲルカラム」	キャピラリーカラム-GC/HRMS	15	154	17.3
	全体			155	140	37.5
H24	多くは、アル カリ分解-ヘキ サン抽出	多くは、「硫酸処理-シリカゲルカ ラム」又は「シリカゲルカラム」	パケットカラム-GC/ECD (係数法)	97	123	45.9
			キャピラリーカラム-GC/ECD (係数法)	53	115	40.9
			キャピラリーカラム-GC/QMS	2	109	-
	多くは、ソッ クレス-抽出	多くは、「硫酸処理-多層シリカゲル カラム」又は「多層シリカゲルカラム」	キャピラリーカラム-GC/HRMS	9	136	13.6
	全体			161	121	42.8

表2-2-2-6(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 製濃度の比 A/B	(参考) 調製濃度 B mg/L
S50	パッドカラム-GC/ECD(係数法)	33	0.87	17	0.87	1.0
	パッドカラム-GC/ECD(パターン合わせ法)	76	0.90	13	0.90	
S51	パッドカラム-GC/ECD(係数法)	67	0.577	12.0	0.96	0.60
	パッドカラム-GC/ECD(パターン合わせ法)	54	0.562	11.0	0.94	

(d) 総括評価・今後の課題

回答数としては163であり、測定操作には<パッドカラム-GC/ECD>が60.1%、<キャピラリーカラム-GC/ECD>が33.1%であり、この2方法(GC/ECD)で90%以上となっていた。<キャピラリーカラム-GC/HRMS>は5.5%、<キャピラリーカラム-GC/QMS>は1.2%であり、GC/MS法は少なかった。

PCBの分析結果としては、「ND」の回答はなく、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161、平均値121 µg/kg、室間精度(CV)は42.8%であった。平成22年度は回答数155、平均値140 µg/kg、室間精度(CV)は37.5%であり、濃度、室間精度とも大きく変わらなかった。なお、分析方法別の回答数も、平成22年度と大きく変わっていない。

測定操作別の結果としては、<パッドカラム-GC/ECD>での室間精度CV(45.9%)に比べて、<キャピラリーカラム-GC/ECD>(40.4%)は同程度(若干良い精度)であった。<キャピラリーカラム-GC/HRMS>(13.6%)においては、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ドカラム-GC/ECDでの室間精度(43.4~52.2%)においても、平成22年度及び今年度(平成24年度)の<パッドカラム-GC/ECD>での室間精度は43.7%、45.9%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/HRMS>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/HRMS>)の他に、抽出操作、スパイク(サロゲート及びシリジスパイク)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、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。

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/HRMS>による回答数が9であり、<パッキングカラム-GC/ECD>の98回答等に比べて著しく少なく、全163回答の5.5%に留まっている。今回の調査結果から、PCB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、慎重な検討が必要であると思われる。

2.3 底質試料2

(1) p,p'-DDT

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

底質試料2(有機塩素化合物)の回答数は27、そのうち25が詳細項目(p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD)を含む回答であった。p,p'-DDTについては19回答あり、「ND」が3、残り16回答の平均値は43.1 µg/kg、室間精度(CV%)は109%、Grubbs検定の下限值及び上限値はそれぞれ0及び57.2 µg/kgであった。Grubbsの方法で棄却された回答は2で、すべてがGrubbs検定の上限値を超えた測定値を報告していた。Grubbsの検定による外れ値の棄却率は10.5%であり、棄却された2回答を除いた14回答の平均値は26.4 µg/kg、室間精度(CV%)は46.5%であった。また、Grubbsの検定の棄却下限値が0 µg/kgとなる場合に補助的に使用している「変動係数30%における外れ値となる平均値の0.1132倍よりも小さい値」を用いたが、該当する回答はなかった。なお、Grubbsの検定での外れ値の2回答及び「ND」の3回答はすべて、溶媒抽出-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS法)にて測定を行っており、溶媒抽出-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS法)はなかった。

今回の調査におけるp,p'-DDTのヒストグラム(図2-2-3-1)をみると、外れ値となった相対値2.35以上の2回答以外に、他の回答と離れた相対値2.0付近に2回答が分布していた。この2回答も溶媒抽出-GC/QMS法にて測定を行っていた。

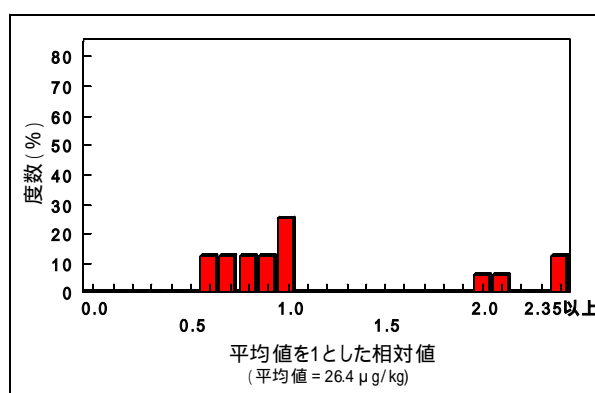


図2-2-3-1 p,p'-DDTのヒストグラム

2) 個別機関の外れ値等の評価

外れ値の2回答及び「ND」の3回答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に示す。

機関Aへのアンケート調査では、「共存物質の影響によりピークを取り間違えた」としている。クロマトグラムを確認したところ、共存物質のためベースラインが安定しておらず、また、GC/MS測定時のデータ採取間隔が長く(1ピーク当たり4あるいは5点)、クロマトグラムの形状が良好ではなかった。このようなことからピークの同定が非常に困難となり、このことが外れ値となった原因であると推測される。機関Bの棄却原因として、アンケート調査では「指定されたサロゲート物質を使用しなかった」との回答であった。本調査での推奨方法にはp,p'-DDT-¹³C₁₂をサロゲート内標準物質として使用することが記載されているが、

この物質の購入には通常2か月以上を要するため、調査には間に合わなかったのであろう。ただし、今回の調査においてサロゲートを使用せず、内標準法にて測定を行い、外れ値になっていない機関もあるため、このことだけが原因であるとは考えにくい。クロマトグラムを確認すると、クリーンアップが不十分であったために、対象成分ピークのSN比が十分でなく、妨害成分ピークと分離できていないように見える。

また、「ND」の回答の機関からは、「クリーンアップ不足のため」との回答が2回答あった。「ND」の3回答のクロマトグラムを確認すると、すべてのクロマトグラムにおいてノイズレベルが高く、ベースラインも安定していなかった。そのため、検量線ではSN比が十分であった濃度でも検出することができなかったと考えられる。また、クリーンアップが不十分だとGCの注入口でp,p'-DDTが分解されるために、より検出が難しくなってしまう。機関C及びEでは、サロゲート内標準物質として使用したp,p'-DDT-¹³C₁₂の回収率が80%以上であったため、分画ミスの可能性は低い。ただし、機関Cはサロゲート内標準物質のクロマトグラムが添付されていなかったため、妨害ピークと分離できているのか確認できなかった。なお、機関Eでは、p,p'-DDT-¹³C₁₂ピークに夾雑物による大きな妨害はみられなかった。また、機関Dはサロゲート内標準物質としてp,p'-DDE-d₄を使用していたため、分画ミスの可能性も否定はできない。

表2-2-3-1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	棄却理由	アンケート調査での当該機関の棄却原因に関する回答	添付資料等から推定できる棄却原因
A	Grubbs (大きい値)	試料中の共存物質の影響により、対象物質のリテンションタイムにずれが生じたことに気付かず、ピークを取り違えた。	報告値が棄却後平均値の約6倍である。GC/MS測定において、共存物質のためベースラインが安定していない。また、データ採取間隔が長く(Dwell timeが長い)、クロマトグラムの形状が良好でない。これらの影響からピークの同定が困難であったことが原因であると推測される。なお、クリーンアップ操作はフロリジルカラムクロマトグラフィーのみである。
B	Grubbs (大きい値)	指定されたサロゲート物質の納期がまにあわなかったため、前処理に使用しなかった。	報告値が棄却後平均値の約6倍である。溶媒抽出-GC/QMS-内標準法では平均値がサロゲート内標準法よりも高めにでる傾向はみられたが、アンケートの回答のみが原因ではないであろう。添付されたクロマトグラムから、共存物質の影響によりクロマトグラムのベースラインが安定していないため、妨害ピークとの分離ができていなかったことも原因の1つと考えられる。なお、クリーンアップ操作はシリカゲルカラムクロマトグラフィーと還元銅処理のみである。

表2-2-3-1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	棄却理由	アンケート調査での当該機関の棄却原因に関する回答	添付資料等から推定できる棄却原因
C	ND	不明	添付されたクロマトグラムから、クリーンアップ不足のため、共存物質の影響を受けて、検出できなかった可能性がある。サロゲート内標準物質として添加したp,p'-DDT- ¹³ C ₁₂ の回収率は80%以上あり、カラムクロマトグラフィー操作における分画ミスの可能性は低い。ただし、p,p'-DDT- ¹³ C ₁₂ のクロマトグラムの添付がなかったため、このピークの妨害については確認できなかった。なお、クリーンアップ操作はフロリジルカラムクロマトグラフィーのみである。
D	ND	クリーンアップ不足であり、試料由来の不純物の影響を受けて、GC/MS測定において再現性がある結果が得られなかった。	添付されたクロマトグラムから、アンケートの回答が原因の1つであると考えられる。なお、クリーンアップ操作はシリカゲルカラムクロマトグラフィーと還元銅処理のみである。また、サロゲート内標準物質としてp,p'-DDE-d ₈ を使用しているため、カラムクロマトグラフィーでの分画ミスの可能性も否定はできない。
E	ND	クリーンアップ操作が不適切であり、妨害物質の除去が不十分であった。	添付されたクロマトグラムから、アンケートの回答が原因の1つであると考えられる。なお、クリーンアップ操作はシリカゲル及びGC-NH ₂ のカラムクロマトグラフィーと還元銅処理を実施している。また、サロゲート内標準物質として添加したp,p'-DDT- ¹³ C ₁₂ の回収率に問題はなく、カラムクロマトグラフィー操作における分画ミスの可能性は低い。

今回、外れ値にはなっていないが、相対値2.0付近（平均値の2倍程度）にある2回答のクロマトグラムも確認したところ、クリーンアップが不十分であったために、対象成分ピークのSN比が十分でなく、妨害成分ピークと分離できていないように見受けられた。なお、この2回答でのクリーンアップ操作は、「フロリジルカラムクロマトグラフィーと還元銅処理」であった。

(b) 要因別の解析

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) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の分析結果の確認は、12回答（回答数の85.7%）から「有」の回答があった。

2) 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。ただし、50以上100未満の回答はなかった。回答数が3以上であった50未満と100以上500未満の各水準間では、平均値については有意な差はみられなかったが、室間精度に関しては有意差がみられ、試料数100以上500未満の水準でばらつきが小さい結果となった。平均値の約2倍の値を報告した2回答は50未満であった。

3) 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各水準間に有意な差はみられなかったが、室間精度に関しては2年未満と2年以上5年未満及び10年以上の水準間（5年以上10年未満の回答は1のため、室間精度は評価できない）で有意差がそれぞれみられ、経験年数が2年未満ではばらつきが大きい結果となった。

4) 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。11日以上の回答が最も多く、全回答の71.4%（10回答）であった。なお、「11日以上」以外の回答数はそれぞれ2以下であったため、有意差の検定は実施していない。

5) 室内測定精度に関する解析

全体の64.3%に当たる9回答が3回以上測定を行っていた。報告値の室内測定精度（CV%）を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分したところ、6回答の室内測定精度が2%以上5%未満であり、5%以上10%未満及び10%以上の回答はそれぞれ2及び1であった。

6) 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。2回、3回及び5回の回答が各4あり、これら3水準間で平均値及び室間精度に関し有意な差はみられなかった。

7) 分析方法に関する解析

分析方法としては、溶媒抽出-GC/QMS法及び溶媒抽出-GC/HRMS法の回答が、それぞれ7及び6とほぼ同数であり、1回答のみが溶媒抽出-GC/MS/MS法を使用していた。溶媒抽出-GC/QMS法と溶媒抽出-GC/HRMS法の水準間で平均値に関して、各水準間に有意差は認められなかったが、室間精度では有意差が認められ、溶媒抽出-GC/QMS法のばらつきが大きい結果となった。クロマトグラムからも、溶媒抽出-GC/QMS法ではかなり夾雑物質によるとみられる妨害が認められ、このことがばらつきを大きくする原因となったと推測される。なお、平均値の約2倍の報告をした2回答は溶媒抽出-GC/QMS法を採用していた。

8) 試料量に関する解析

測定に使用した試料量 (g) を0.5未満、0.5以上1.0未満、1.0以上2.5未満、2.5以上5.0未満、5.0以上10未満、10以上の6水準で検定した。1.0以上2.5未満で測定を行った回答が最も多く、14回答中6(42.9%)であった。平均値及び室間精度の違いは各水準間でみられなかった。

9) 溶媒の種類に関する解析

底質からの抽出溶媒については、アセトン (振とう及び超音波) の回答が最も多く、他にはアセトン/トルエン (ソックスレー) が2回答、アセトン (振とう及び超音波) とアセトン/トルエン (ソックスレー) の併用が1回答あった。

抽出後の転溶 (液液抽出) に使用した溶媒は、ヘキサンの回答が最も多く (11回答)、その他の3回答は転溶を実施していなかった。転溶溶媒については、室間精度に有意差がみられ、「その他」の転溶を実施していない水準がばらつきの小さい結果となった。しかし、この3回答は、すべて溶媒抽出-GC/HRMS法を使用しており、このことが室間精度に反映した可能性がある。

10) クリーンアップの方法に関する解析 (カラムによる処理)

14回答中半分の7回答がカラムによるクリーンアップとしてはフロリジルカラムのみを実施しており、残りの半数は、シリカゲルカラムのみ (1回答)、その他 (6回答: フロリジルカラムと活性炭カラム等その他のカラムとの併用 (3回答)、硫酸シリカゲルカラムのみ (2回答) 及び多層シリカゲルカラムのみ (1回答)) という回答であった。カラム処理の方法により平均値に有意な差は認められなかったが、室間精度は「その他」の水準が良い結果となった。なお、「その他」の6回答中4回答が溶媒抽出-GC/HRMS法を使用していたためとも推測されるが、この傾向はp,p'-DDDの調査結果においても見受けられた。

11) クリーンアップの方法に関する解析 (還元銅による処理: 硫黄の除去)

14回答中9回答 (64.3%) が還元銅による処理を実施していた。また、残りの5回答のうち2回答が亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液により、1回答が多層シリカゲル (硝酸銀シリカゲルを含む) により硫黄除去操作を実施していた。還元銅による処理の有無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。また、硫黄除去操作の有無について検討したところ、「行わなかった」のは2回答であったため検定は実施していないが、その平均値は「行った」回答の平均値の半分程度であった。

12) 濃縮方法に関する解析

14回答中12 (85.7%) が、ロータリーエバポレーターと窒素吹き付けとの併用により濃縮をしており、残りの2回答はロータリーエバポレーター単独あるいはロータリーエバポレーター、KD及び窒素吹き付けの併用により濃縮操作を行っていた。

13) 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、7回答 (50.0%) が四重極型で、残りのうち6回答が二重収束型で測定を行ったとの回答であった。四重極型と二重収束型の水準間に、平均値では有意差がみられなかったが、室間精度においては有意差が認められ、

二重収束型の方がばらつきの小さな結果となった。なお、四重極型の回答のうち、1回答はトリプル四重極型にて測定を行っていた。

14)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、12回答(85.7%)が選択イオンモニタリング法(SIM)、2回答(14.3%)が選択反応イオンモニタリング法(SRM、回答ではMS/MS及びMRMと表記)で測定を行っていた。

15)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、14回答中10(71.4%)が1 µL注入で測定を行っており、1 µL未満及び5 µLを超える回答はなかった。

16)測定イオンに関する解析

測定イオンを比較したところ、SIM法を採用した12回答のうち9回答(75.0%)が定量用イオンとして「235」を使用していた。また、SRM法を採用した2回答では、「235>165」あるいは「235>199」を使用していた。

17)標準液(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10回答が市販品を購入しており、4回答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。

18)空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験と試料の指示値の比(空試験/試料)を検討したところ、記入のあった13回答すべてにおいて空試験/試料の比は0.1未満であった。

19)試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料と標準液の最高濃度の指示値の比(試料/標準液の最高濃度)に関して0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7水準の区分において検討した。試料の指示値が検量線の最高濃度を越えた回答は1であった。なお、試料の指示値が検量線の最低濃度の値よりも低い回答はなかった。平均値については各水準間に有意な差はみられなかったが、室間精度(CV%)は0.25未満(5回答)と0.25以上0.50未満(5回答)の各水準間で有意差がみられ、0.25未満の方がばらつきの小さい結果となった。

20)分析方法別の定量方法に関する解析

定量方法について検討したところ、7回答がサロゲートを用いた内標準法を、6回答が内標準法を採用していた。分析方法別に定量方法を比較したところ、溶媒抽出-GC/QMS法にて内標準法を使用した水準(4回答)と溶媒抽出-GC/HRMS法にてサロゲートを用いた内標準法を使用した水準間(4回答)で平均値に有意な差は認められなかったが、室間精度では溶媒抽出-GC/QMS法にて内標準法を使用した水準の方が有意にばらつきが大きい結果となった。溶媒抽出-GC/QMS法にて内標準法を使用した水準には平均値の約2倍の値の2回答が含まれていたことが原因であると推測される。

21) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

14回答中12(85.7%)がシリンジスパイクを使用していた。添加物質としては、「フェナントレン-d₁₀」及び「p-ターフェニル-d₁₄」が各3回答あり、「その他」の回答は4であった。シリンジスパイクの使用の有無について平均値及び室間精度に有意な差は認められなかったが、種類については「フェナントレン-d₁₀」及び「p-ターフェニル-d₁₄」と「その他」の水準間で室間精度に有意差がみられ、「その他」の水準がばらつきが小さい結果となった。なお、「その他」の回答としては、PCB#70, #79及び1368-TCDD-¹³C₁₂があり、すべてGC/HRMS法にて測定を行っていた。

22) サロゲート物質の使用に関する解析

14回答中、サロゲートを使用していたのは7であり、すべての回答がp,p'-DDT-¹³C₁₂を添加していた。サロゲート物質添加と無添加の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認められ、サロゲート物質を添加した水準がばらつきの小さい結果となった。なお、平均値の約2倍の値を報告していた2回答ではサロゲートは使用していなかった。

23) サロゲート物質の回収率に関する解析

サロゲート物質を添加した7回答での回収率を検討したところ、5回答が80~120%の範囲にあり、50~80%及び120~150%が各1回答あった。

24) その他

留意点に関するコメントでは、GC/QMS法を使用した多くの分析機関がクリーンアップに関して記述していた。フロリジルカラムあるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィー単独のクリーンアップでは夾雑成分(硫黄分と油分を含む)が多く、測定対象物質のクロマトグラム上のみならず、内標準物質やサロゲート内標準物質のクロマトグラム上でも妨害成分がみられたため、「還元銅処理を実施した」、「シリカゲルカラムクロマトグラフィー分画後にフロリジルカラムクロマトグラフィーによる精製を追加した」、「還元銅処理と固相カートリッジ3連(活性炭+フロリジル+NH₂)による精製を追加した」との記述があった。また、コメントへの具体的な記載はないものの、活性炭カラム等によるクリーンアップを追加した機関もあった。しかし、夾雑物による妨害への対処を検討したが、解決できず、p,p'-DDTの報告自体をあきらめた機関もあった。その一方で、「フロリジルカラムクロマトグラフィーだけでは精製が不十分」と記述しながらも、追加のクリーンアップ操作を行わずに報告値を出した機関もあった。

一方、GC/HRMS法を採用した機関からは、クリーンアップに関する記述はGC/QMS法よりも少なかったが、「マニュアルとおりの分析方法では妨害ピークが多く、定量が困難なためクリーンアップは「envicarb+フロリジル+GPC」とし、測定は「GC/HRMS」で実施した」との記述があった。GC/QMS法とは異なり、「抽出法でソックスレー抽出を使用した」とことについて記述している機関もあった。GC/HRMS法を用いた機関では、通常「化学物質と環境」のモニタリング調査で適用されているソックスレー抽出法を使用しているためであろう。また、GC/HRMS法を使用する上記モニタリング調査では、検出下限値がGC/QMS法を使用した場合の1/1000程度であるため、他の機関からは「試料中の濃度が検量線の範囲を超えたため、抽

出時に添加したサロゲートの回収率が80%以上であることを確認した上で、抽出液を希釈して一部分取し、サロゲートを再度添加して測定を行った」との記述があった。
なお、操作方法にかかわらず、GC/MS測定自体に関係する留意点等を記入した機関はなかった。

今回調査に使用した底質試料は、硫黄や鉱物油などの夾雑物を多く含んでおり、分析が比較的難しい試料であった。このような試料を分析する際、特に四重極型質量分析計(QMS)を使用する場合には、クリーンアップを適切に行うことが必要であり、それが精度の良い分析へとつながる。また、高分解能質量分析計(HRMS)を使用する場合でも、クリーンアップが不十分であると分析装置にダメージを与えたり、p,p'-DDTの分解率が高くなるなどの問題が出てくるため、過度の省略はしない方がよい。以下に必要なクリーンアップ操作()とその留意点等を記載したので、参考としていただきたい。

分子状硫黄の除去

結晶が析出するなど、操作上取り扱いにくいだけでなく、GCキャピラリーカラムにダメージを与えるため、必須の操作である。除去方法として、還元銅あるいは亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液による処理が使用されている。

<留意点>

- ・還元銅による処理で使用する銅粒子は、使用直前に活性化させたものを使用する。
- ・活性化した銅粒子は、少量ずつ試験液に添加する。新しく加えた銅粒子の表面が黒くなくなるまで添加する。
- ・ヘプタクロルの測定も同時に行う場合は、亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液による処理を行う。

油分の除去

高濃度の油分を含んだ試料を測定すると、SN比の低下やベースラインの乱れ等が生ずるため、除去操作が必要となる。DMSO/ヘキサン分配、アセトニトリル/ヘキサン分配、GPC等によって取り除くことができる。また、後述のフロリジルあるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィーの分画操作でもある程度除去することが可能である。

<留意点>

- ・DMSO/ヘキサン分配及びアセトニトリル/ヘキサン分配では、1)あらかじめ適切な溶媒比率を決定しておく、2)ヘキサンで飽和したDMSO、アセトニトリルを使用する。
- ・GPCでは、1)分画条件をあらかじめ決定しておく、2)クロスコンタミネーションに気を付ける。

フロリジルあるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分画

高分解能質量分析計(HRMS)を使用した回答では省略した機関もあったが、四重極型質量分析計(QMS)を使用する場合は有効な精製方法である。

<留意点>

- ・分画条件をあらかじめ決定しておく。ロットが変更になった場合はその都度分画試験を実施する。
- ・充填剤の活性化状態が分画試験時と同一になるように留意しながら、カラムに充填する。
- ・詳細項目のみを測定する場合は、p,p'-DDT及びDDDが溶出し終わった時点までの溶出液を分取する。測定対象物質(サロゲート物質を含む)が溶出してくる範囲内で分

画し、できるだけ余分な溶出液を入れない。

- ・フロリジルカラムクロマトグラフィーで油分とDDEを分ける場合は、活性化した充填剤を10g程度使用したオープンカラムが有効である。ヘキサン溶出画分において油分はDDEよりも先に溶出してくる。
- ・先に、後述の硫酸処理及び硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行っておくと、分画しやすい。

・その他のクリーンアップ操作

「硫酸処理及び硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製」

DDT類は酸性下で安定なため、大部分の夾雑物の除去に有効である。

<留意点>

- ・硫酸処理は、硫酸層の着色が薄くなる（ほぼ無色）まで繰り返す。
- ・硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーでは、1)あらかじめ溶出条件を確認しておく、2)硫酸シリカゲル層の下端まで着色した場合は、再度操作を行う。

「グラファイトカーボンカートリッジカラムによる精製」

着色成分や他のクリーンアップ操作で除去できなかったDDT及びDDDのクロマトグラム上での夾雑物を除去することができる。

<留意点>

- ・あらかじめ、溶出条件を決定しておく。
- ・使用前にカートリッジを十分に洗浄しておく。

「その他」

参加機関が実施していたクリーンアップ手法等の中でクロマトグラムから有効であると考えられる操作と記載マニュアルを列挙しておく。

- ・活性炭カラム（推奨方法及び底質調査方法（平成24年8月改訂））
- ・固相カートリッジ3連（活性炭＋フロリジル＋NH₂）（農薬等の環境残留実態調査分析法（平成11年10月））
- ・シリカゲルカラムクロマトグラフィーとフロリジルカラムクロマトグラフィーの組合せ（「化学物質と環境」モニタリング調査マニュアル）

（c）過去の結果との比較

有機塩素化合物については、平成19年度と20年度に模擬水質試料としてp,p'-DDEとp,p'-DDDの同時測定での調査を行っている。その結果と今回の調査結果を表2-2-3-2に示す。

これまでp,p'-DDTの調査は行っていないものの、DDT類であるp,p'-DDE、p,p'-DDDともに模擬水質試料の調査では室間精度（CV%）は20%以内となっている。19年度の試料には夾雑物は含まれておらず、濃度も目標検出下限値の5から7倍程度であったが、20年度は低濃度とし、さらにフミン酸を添加したもののその影響はほとんどなく、良好な結果となっていた。今回の底質試料ではp,p'-DDTの室間精度は40%を超えており、かなりばらつきが大きな結果となっている。模擬水質試料と比べて、実底質試料の調査では室間精度が2倍程度大きいといった傾向は、平成11年度から16年度にかけて行ったフタル酸エステル類や平成16年度から20年度にかけて行ったベンゾ(a)ピレンの調査結果と類似している。これまでの底質試料の調査から室間精度が高くなる要因として、溶媒による抽出、濃縮、クリーンアップ操作が模擬水質試料と比べて複雑であることが挙げられている。

これまでの底質試料の調査結果（ダイオキシン類及びPCBは除く）を表2-2-3-3に示した。

調査結果と比較すると、p,p'-DDTの室間精度はフタル酸ジエチルヘキシル及びベンゾ(a)ピレンよりもさらに大きな値となっている。今回の試料に含まれているp,p'-DDT濃度は目標検出下限値の5倍以上の濃度であり、フタル酸ジエチルヘキシル及びベンゾ(a)ピレンと比べると低濃度であったことが、ばらつきが大きくなった要因の1つであると考えられる。また、今回の底質試料は硫黄や鉱物油などの夾雑成分を比較的高濃度で含んでいたために、クロマトグラムから判断すると、特にGC/QMSを使用した場合はクリーンアップ操作がかなり難しかったと考えられる。

また、同時に測定をしたp,p'-DDE、p,p'-DDDと比べてもp,p'-DDTの室間精度はより大きな値を示していた。クロマトグラム等から、夾雑成分の影響の度合いが対象物質によって異なったことによるものと推測される。

表2-2-3-2 これまでの有機塩素化合物の調査結果

年度	分析項目	試料形態	回答数 (注1)	平均値	室間精度 (CV%)	設定値	目標検出下限値(注2)	備考
19	p,p'-DDE	模擬	41	0.173 µg/L	17.5	0.18 µg/L	0.025 µg/L	
	p,p'-DDD	水質	41	0.118 µg/L	17.7	0.12 µg/L	0.025 µg/L	
20	p,p'-DDE	模擬	51	0.0756 µg/L	12.0	0.084 µg/L	0.025 µg/L	共存物質としてフミン酸を添加
	p,p'-DDD	水質	51	0.0625 µg/L	17.3	0.066 µg/L	0.025 µg/L	
24	p,p'-DDT	海底質	16	26.4 µg/kg	46.5		5 µg/kg	
	p,p'-DDE		24	31.0 µg/kg	27.5		5 µg/kg	
	p,p'-DDD		19	19.6 µg/kg	39.4		5 µg/kg	

(注1) 回答数には「ND」の回答は含まない。

(注2) 推奨方法の基となった「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成10年環境庁水質保全局水質管理課)に記載されている目標検出下限値であり、GC/QMSを使用した方法による。

平均値及び室間精度(CV%)は外れ値を棄却後の値である。

表2-2-3-3 これまでの底質試料(ダイオキシン類及びPCBは除く)の調査結果

年度	分析項目	試料	回答数 (注1)	平均値	室間精度 (CV%)	目標検出下限値(注2)	備考
15	フタル酸ジエチル	海底質	87	10.4 µg/g	40.2	0.025 µg/g	追跡調査(H16)では、クリーンアップ操作を必須とした
16	シル	海底質	85	6.43 µg/g	32.6	0.025 µg/g	
18	ベンゾ(a)ピレ	海底質	71	1660 µg/kg	37.4	5 µg/kg	
19	ン	海底質	65	322 µg/kg	23.8	5 µg/kg	

(注1) 回答数には「ND」の回答は含まない。

(注2) 推奨方法の基となった「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成10年環境庁水質保全局水質管理課)に記載されている目標検出下限値であり、GC/QMSを使用した方法による。

平均値及び室間精度(CV%)は外れ値を棄却後の値である。

(d) 総括評価・今後の課題

底質試料における有機塩素化合物の調査は今回が初めてであり、また調査試料が硫黄や鉛物油などの夾雑物を高濃度で含む比較的解析の難しい試料であったため、回答数は19と非常に少なく、全体としてヒストグラムの幅が広く、ばらつきの大きな結果となった。

分析方法の違いにより、ばらつきに有意差が認められ、高分解能質量分析計（HRMS）を使用した方法が精度が高い結果となった。また、外れ値や「ND」の回答もすべて四重極型質量分析計（QMS）を用いての測定結果であり、分解能の低い分析装置を使用する場合にいかにか妨害成分の影響を受けずに分析するかという夾雑物濃度の高い試料を処理する上での問題点が明確となった。

クリーンアップ過程におけるカラムクロマトグラフィー操作では、フロリジルカラムクロマトグラフィーのみの精製では精度が良くない結果となったが、QMS法によるクロマトグラムからもクリーンアップ不足は明らかであった。QMS法を用いた回答ではクリーンアップ操作として、フロリジルあるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィー（及び還元銅処理）を実施しただけの機関が多く、一方、HRMS法を使用した回答からは、硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーやアセトニトリル/ヘキサン分配等により大部分の有機物成分や油分を除去する操作を実施した回答の割合が高かった。最終試料液が着色していたり、結晶が析出している場合、またクロマトグラムに妨害ピークが検出される場合は、クリーンアップ操作を追加するなどの対処が精度良く分析をする上で非常に重要である。今後、「（b）要因別の解析 24)その他」に記載している各分析機関での分析上の留意点等の内容、及びクリーンアップ操作における留意点を参考にして測定を進められたい。

今回の調査においては、回答数が非常に少なかったために、要因別の解析において有意差が統計的に示されていないながら、外れ値にはならなかったものの全体の分布から離れた2回答の影響が出ていると推測されるケースもみられ、分析値や精度に影響を及ぼす要因を的確に抽出することができなかった。DDT類は環境基準項目や要監視項目ではないものの、POPs対象物質であり、定期的なモニタリングが必要とされている有機汚染物質である。そのため、本調査の追跡調査を実施し、より多くの分析機関に参加していただくことによって、分析値や精度に影響を及ぼす要因を引き出し、正確な分析値を得るための分析上の留意やノウハウを積み上げていく必要がある。

また、調査実施側としては、多くの機関から回答していただくために、標準物質やサロゲート物質の納入に時間を要することや十分なクリーンアップを行うには分析期間が長くかかることを考慮して、調査日程を設定する必要がある。

(2) p,p'-DDE

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

底質試料2 (有機塩素化合物) の回答数は27、そのうち25が詳細項目 (p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD) を含む回答であった。p,p'-DDEについては、詳細項目の中で最も多い24回答あり、「ND」の回答はなく、その平均値は549 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度 (CV%) は462%、Grubbs検定の下限值及び上限値はそれぞれ7.28及び54.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。Grubbsの方法で棄却された回答は1であり、上限値を超えた測定値を報告していた。Grubbsの検定による外れ値の棄却率は4.2%であり、棄却された1回答を除いた23回答の平均値は31.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度 (CV%) は27.5%であった。なお、外れ値の1回答は溶媒抽出-GC/HRMS法にて測定を行っていた。

2) 個別機関の外れ値等の評価

外れ値の1回答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2-2-3-4に示す。

棄却された原因としては、アンケート調査からは「計算及び単位換算間違い」が挙げられている。添付された資料からのみでは断定はできないが、クロマトグラムには問題はなく、回答のとおりである可能性が高い。また、アンケート調査の分析結果の確認について、「他の確認なし」と回答されていることから、品質管理システムの再確認が望まれる。

表2-2-3-4 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
F	Grubbs (大きい値)	サロゲートの添加量を通常より多くしていたが、通常どおり計算していた。 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の単位に直していなかった。	報告値は、棄却後平均値の約400倍であり、回答どおりである可能性が高い。また、クロマトグラム等に問題は見受けられなかった。

(b) 要因別の解析

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) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の分析結果の確認については、19回答 (82.6%) が「有」と答えており、「無」と回答した水準との間に平均値及び室間精度に関し有意差は認められなかった。

2) 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。50未満の回答が14で最も多く、次いで100以上500未満が7回答あり、500以上100未満の回答はなかった。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。

3) 経験年数に関する解析

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

4) 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4水準に区分して検定した。11日以上の回答が最も多く、12回答(52.2%)であった。平均値及び室間精度に関して、各水準間(回答数1の「1日」の水準を除く)に有意差は認められなかった。

5) 室内測定精度に関する解析

全体の56.5%に当たる13回答が3回以上測定を行っていた。報告値の室内測定精度(CV%)を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分したところ、室内測定精度5%以上10%未満が最も多く、5回答であった。平均値及び室間精度について室内測定精度の各水準間(回答数2の「10%以上」の水準を除く)に有意な差はみられなかった。

6) 室内測定回数に関する解析

各回答の測定回数を1、2、3、4及び5回の5水準に区分して検定した。回答数が3以上であった「2回」、「3回」及び「5回」の各水準間では、室間精度に有意差はみられなかったが、平均値については3水準間に有意な差がみられ、「5回」の水準で平均値が小さい結果となった。

7) 分析方法に関する解析

分析方法としては、溶媒抽出-GC/QMS法が最も多く、16回答あり、溶媒抽出-GC/HRMS法及び溶媒抽出-GC/MS/MS法の回答はそれぞれ6及び1であった。溶媒抽出-GC/QMS法と溶媒抽出-GC/HRMS法の水準間で、平均値及び室間精度に関し有意差は認められなかった。

8) 試料量に関する解析

測定に使用した試料量(g)を0.5未満、0.5以上1.0未満、1.0以上2.5未満、2.5以上5.0未満、5.0以上10未満、10以上の6水準で検定した。1.0以上2.5未満で測定を行った回答が最も多く、23回答中9(39.1%)であった。平均値及び室間精度の違いは各水準間でみられなかった。

9) 溶媒の種類に関する解析

底質からの抽出溶媒については、アセトン(振とう及び超音波)の回答が最も多く(20回答)、他にはアセトン/トルエン(ソックスレー)が2回答、アセトン(振とう及び超音波)とアセトン/トルエン(ソックスレー)の併用が1回答あった。

抽出後の転溶(液液抽出)に使用した溶媒は、ヘキサンの回答が最も多く(19回答)、その他の3回答は転溶を実施していなかった。転溶溶媒に関し、平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

10) クリーンアップの方法に関する解析 (カラムのよる処理)

23回答中11回答がカラムによるクリーンアップとしてはフロリジルカラムのみを実施しており、残りはシリカゲルカラムのみが2回答、その他が10回答 (フロリジルカラムと活性炭カラム等その他のカラムとの併用 (5回答)、硫酸シリカゲルカラムのみ (2回答)、多層シリカゲルカラムのみ (1回答)、活性炭カラムのみ (1回答) 及びシリカゲルカラムとGC+NH₂カラムとの併用 (1回答)) であった。カラム処理の方法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。

11) クリーンアップの方法に関する解析 (還元銅による処理: 硫黄の除去)

23回答中16回答 (69.6%) が還元銅による処理を実施していた。また、残りの7回答のうち2回答が亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液により、1回答が多層シリカゲル (硝酸銀シリカゲルを含む) により硫黄除去操作を実施していた。還元銅による処理の有無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。また、硫黄除去操作の有無について検討したところ、「行わなかった」のは4回答であり、統計的に有意差はないが、平均値はやや低い傾向がみられた。

12) 濃縮方法に関する解析

23回答中21 (91.3%) が、ロータリーエバポレーターと窒素吹き付けとの併用により濃縮を行っており、残りの2回答はロータリーエバポレーター単独あるいはロータリーエバポレーター、KD及び窒素吹き付けの併用により濃縮操作を行っていた。

13) 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、16回答 (69.6%) が四重極型で、残りのうち6回答が二重収束型で測定を行ったと回答していた。四重極型と二重収束型の水準間に、平均値及び室間精度において有意差は認められなかった。なお、四重極型の回答のうち、1回答はトリプル四重極型にて測定を行っていた。

14) 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、21回答 (91.3%) が選択イオンモニタリング法 (SIM)、2回答 (8.7%) が選択反応イオンモニタリング法 (SRM、回答ではMS/MS及びMRMと表記) で測定を行っていた。

15) 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、23回答中17 (73.9%) が1 µL注入で測定を行っており、1 µL未満及び5 µLを超える回答はなかった。

16) 測定イオンに関する解析

測定イオンを比較したところ、SIM法を採用した21回答のうち16回答 (76.2%) が定量用イオンとして「246」を使用しており、「318」も3回答あった。また、SRM法を採用した2回答では、「246>176」を使用していた。「246」と「318」の水準間で平均値及び室間精度において有意差は認められなかった。

17)標準液(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17回答が市販品を購入しており、6回答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。

18)空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験と試料の指示値の比(空試験/試料)を検討したところ、記入のあった21回答すべてにおいて空試験/試料の比は0.1未満であった。

19)試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料と標準液の最高濃度の指示値の比(試料/標準液の最高濃度)に関して0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7水準の区分において検討した。試料の指示値が検量線の最低濃度の指示値よりも低い回答は1であったが、最高濃度を超える(1.0以上)回答はなかった。平均値及び室間精度について4水準間で有意な差はみられなかった。

20)分析方法別の定量方法に関する解析

定量方法について検討したところ、8回答がサロゲートを用いた内標準法を、14回答が内標準法を採用していた。分析方法別に定量方法を比較したところ、溶媒抽出-GC/QMS法にて内標準法を使用した水準(12回答)とサロゲートを用いた内標準法を使用した水準(4回答)の間で平均値に有意な差が認められ、サロゲート内標準法を使用した水準の平均値が低い結果となった。また、溶媒抽出-GC/QMS法にてサロゲートを用いた内標準法を使用した水準と溶媒抽出-GC/HRMS法にてサロゲートを用いた内標準法を使用した水準(4回答)間で室間精度に有意差は認められなかったが、平均値では溶媒抽出-GC/QMS法の水準が有意に低い値を示した。

21)シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

23回答中21がシリンジスパイクを使用していた。添加物質としては、「フェナントレン-d₁₀」が8回答、「フルオランテン-d₁₀」が5回答、「p-ターフェニル-d₁₄」が3回答であった。シリンジスパイクの使用の有無について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。また、種類についても上記の3水準及び「その他」水準間で平均値及び室間精度に有意差は認められなかった。なお、「その他」の回答としては、PCB#70-¹³C₁₂、#79-¹³C₁₂及び1,3,6,8-TCDD-¹³C₁₂、アセナフテン-d₁₀があった。

22)サロゲート物質の使用に関する解析

23回答中、サロゲートを使用していたのは8回答であり、そのうち4回答がp,p'-DDE-¹³C₁₂を、3回答がp,p'-DDT-¹³C₁₂を使用していた。サロゲート物質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みられなかったが、p,p'-DDE-¹³C₁₂を使用した水準が、室間精度が小さい傾向がみられた。なお、測定対象物質の¹³Cラベル化体を使用した水準でばらつきが小さい傾向は、p,p'-DDDの調査でも見受けられた。

23)サロゲート物質の回収率に関する解析

サロゲート物質を添加した8回答での回収率を検討したところ、3回答が80~120%の範囲

にあり、50～80%及び120～150%がそれぞれ3回答及び2回答あった。

24)その他

分析の留意点等に関するコメントでは、GC/QMS法を使用した多くの分析機関がクリーンアップに関して記述していた。フロリジルカラムあるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィー単独のクリーンアップでは夾雑成分（硫黄分と油分を含む）が多く、測定対象物質のクロマトグラム上のみならず、内標準物質やサロゲート内標準物質のクロマトグラム上でも妨害成分がみられたため、「還元銅処理を実施した」、「シリカゲルカラムクロマトグラフィー分画後にフロリジルカラムクロマトグラフィーによる精製を追加した」、「還元銅処理と固相カートリッジ3連（活性炭＋フロリジル＋NH₂）による精製を追加した」との記述があった。また、コメントへの具体的な記載はないものの、活性炭カラム等によるクリーンアップを追加した機関もあった。しかし、夾雑物による妨害への対処を検討したが、解決できず、内部標準物質の使用をあきらめた機関もあった。その一方で、「フロリジルカラムクロマトグラフィーでクリーンアップした検液の着色や針状結晶の析出があるために、クリーンアップに問題がある」、「フロリジルカラムクロマトグラフィーだけでは精製が不十分」と記述しながらも、さらなるクリーンアップ操作を実施せずに報告値を出した機関もあった。

一方、GC/HRMS法を採用した機関からは、クリーンアップに関する記述はGC/QMS法よりも少なかったが、「マニュアルとおりの分析方法では妨害ピークが多く、定量が困難なためクリーンアップは「envicarb+フロリジル+GPC」とし、測定は「GC/HRMS」で実施した」との記述があった。GC/QMS法とは異なり、「抽出法でソックスレー抽出を使用した」ことについて記述している機関もあった。GC/HRMS法を用いた機関では、通常「化学物質と環境」のモニタリング調査で適用されているソックスレー抽出法を使用しているためであろう。また、GC/HRMS法を使用する上記モニタリング調査では、検出下限値がGC/QMS法を使用した場合の1/1000程度であるため、他の機関からは「試料中の濃度が検量線の範囲を超えたため、抽出時に添加したサロゲートの回収率が80%以上であることを確認した上で、抽出液を希釈して一部分取し、サロゲートを再度添加して測定を行った」との記述があった。

なお、操作方法にかかわらず、GC/MS測定自体に関係する留意点等を記入した機関はなかった。

(c) 過去の結果との比較

有機塩素化合物については、平成19年度と20年度に模擬水質試料としてp,p'-DDEとp,p'-DDDの同時測定での調査を行っている。その結果と今回の調査結果を表2-2-3-5に示す。模擬水質試料の調査では、p,p'-DDE、p,p'-DDDともに室間精度（CV%）は20%以内となっている。19年度の試料には夾雑物は含まれておらず、濃度も目標検出下限値の5から7倍程度であったが、20年度は低濃度とし、さらにフミン酸を添加したもののその影響はほとんどなく、良好な結果となっていた。今回の底質試料ではp,p'-DDEの室間精度は25%を超えており、ばらつきが大きな結果となっている。模擬水質試料と比べて、実底質試料の調査では室間精度が2倍程度大きいといった傾向は、平成11年度から16年度にかけて行ったフタル酸エステル類や平成16年度から20年度にかけて行ったベンゾ(a)ピレンの調査結果と類似している。これまでの底質試料の調査から室間精度が高くなる要因として、溶媒による抽出、濃縮、クリーンアップ操作が模擬水質試料と比べて複雑であることが挙げられている。

これまでの底質試料の調査結果（ダイオキシン類及びPCBは除く）を表2-2-3-6に示した。調査結果と比較すると、p,p'-DDEはフタル酸ジエチルヘキシル及びベンゾ(a)ピレンと同程度の室間精度を示している。今回の試料に含まれているp,p'-DDE濃度は目標検出下限値の6倍以上の濃度であり、フタル酸ジエチルヘキシル及びベンゾ(a)ピレンと比べると低濃度であったものの、光分解やコンタミネーションなどの問題がなかったためと考えられる。また、クロマトグラムからも同時に測定をしたp,p'-DDT、p,p'-DDDと比べて妨害成分が少なく、p,p'-DDEの室間精度が良好な値を示した要因となったと考えられる。

表2-2-3-5 これまでの有機塩素化合物の調査結果

年度	分析項目	試料形態	回答数 (注1)	平均値	室間精度 (CV%)	設定値	目標検出下限値(注2)	備考
19	p,p'-DDE	模擬	41	0.173 µg/L	17.5	0.18 µg/L	0.025 µg/L	
	p,p'-DDD	水質	41	0.118 µg/L	17.7	0.12 µg/L	0.025 µg/L	
20	p,p'-DDE	模擬	51	0.0756 µg/L	12.0	0.084 µg/L	0.025 µg/L	共存物質としてフミン酸を添加
	p,p'-DDD	水質	51	0.0625 µg/L	17.3	0.066 µg/L	0.025 µg/L	
24	p,p'-DDT	海底質	16	26.4 µg/kg	46.5		5 µg/kg	
	p,p'-DDE		24	31.0 µg/kg	27.5		5 µg/kg	
	p,p'-DDD		19	19.6 µg/kg	39.4		5 µg/kg	

(注1) 回答数には「ND」の回答は含まない。

(注2)推奨方法の基となった「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成10年環境庁水質保全局水質管理課）に記載されている目標検出下限値であり、GC/QMSを使用した方法による。

平均値及び室間精度（CV%）は外れ値を棄却後の値である。

表2-2-3-6 これまでの底質試料（ダイオキシン類及びPCBは除く）の調査結果

年度	分析項目	試料	回答数 (注1)	平均値	室間精度 (CV%)	目標検出下限値(注2)	備考
15	フタル酸ジエチル	海底質	87	10.4 µg/g	40.2	0.025 µg/g	追跡調査(H16)では、クリーンアップ操作を必須とした
16	シル	海底質	85	6.43 µg/g	32.6	0.025 µg/g	
18	ベンゾ(a)ピレン	海底質	71	1660 µg/kg	37.4	5 µg/kg	
19	ン	海底質	65	322 µg/kg	23.8	5 µg/kg	

(注1) 回答数には「ND」の回答は含まない。

(注2)推奨方法の基となった「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成10年環境庁水質保全局水質管理課）に記載されている目標検出下限値であり、GC/QMSを使用した方法による。

平均値及び室間精度（CV%）は外れ値を棄却後の値である。

(d) 総括評価・今後の課題

底質試料における有機塩素化合物の調査は今回が初めてであり、また調査試料が硫黄や鉱物油などの夾雑物を高濃度で含む比較的分析の難しい試料であったため、回答数は24と非常に少なく、全体としてヒストグラムの幅が広く、ばらつきの大きな結果となった。た

だし、同時に分析を行ったp,p'-DDTやp,p'-DDDよりは精度が良好であった。

クリーンアップ過程におけるカラムクロマトグラフィー操作では、統計的には操作方法により有意な差はみられなかった。QMS法による多くのクロマトグラムから、クリーンアップ不足による夾雑物質の妨害がみられたものの、p,p'-DDTやp,p'-DDDと比べるとベースラインは安定しており、対象物質ピークのSN比も良好であった。今回、クリーンアップ操作としてはフロリジルあるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィー（及び還元銅処理）を実施しただけの機関が多かったが、最終試料液が着色していたり、結晶が析出している場合、またクロマトグラムに妨害ピークが検出される場合は、クリーンアップ操作を追加するなどの対処が精度良く分析をする上で非常に重要である。今後、「(1) p,p'-DDT (b) 要因別の解析 24)その他」に記載している各分析機関での分析上の留意点等の内容、及びクリーンアップ操作における留意点を参考にして測定を進められたい。

今回の調査においては、回答数が非常に少なかったために、要因別の解析において有意差が統計的に示されていないながら、分析値や精度に影響を及ぼす要因を的確に抽出することができなかった。DDT類は環境基準項目や要監視項目ではないものの、POPs対象物質であり、定期的なモニタリングが必要とされている有機汚染物質である。そのため、本調査の追跡調査を実施し、より多くの分析機関に参加していただくことによって、分析値や精度に影響を及ぼす要因を引き出し、精確な分析値を得るための分析上の留意点やノウハウを積み上げていく必要がある。

また、調査実施側としては、多くの機関から回答していただくために、標準物質やサロゲート物質の納入に時間を要することや十分なクリーンアップを行うには分析期間が長くかかることを考慮して、調査日程を設定する必要がある。

(3) p,p'-DDD

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

底質試料2 (有機塩素化合物) の回答数は27、そのうち25が詳細項目 (p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD) を含む回答であった。p,p'-DDDについては19回答あり、「ND」及びGrubbsの方法で棄却された回答はなかった。回答数が少ない上に、データのばらつきが大きく、平均値を1.0とした場合に0.5、2.0付近にもいくつかの回答が分布していた。このため、Grubbs検定での棄却限界値の幅が非常に広く、下限値及び上限値はそれぞれ0及び40.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ となり、外れ値となった回答はなかった。全19回答の平均値は19.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度 (CV%) は39.4%と大きな値となった。また、Grubbsの検定の棄却下限値が0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ となる場合に補助的に使用している「変動係数30%における外れ値となる平均値の0.1132倍よりも小さい値」を用いて検定を行ったが、外れ値と判定された回答はなかった。

(b) 要因別の解析

今回の底質試料を用いたp,p'-DDDの調査によって得られた測定値に関し、種々の要因が測定値に与える影響を解析、評価した。

1) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の分析結果の確認は、17回答 (回答数の89.5%) から「有」の回答があった。

2) 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。50未満の回答数が11と最も多く、50以上100未満の回答はなかった。回答数3以上の3水準間で平均値及び室間精度に関して有意な差はみられなかった。

3) 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。回答数が3以上の2未満、2年以上5年未満及び10年以上の3水準間で平均値及び室間精度に関し有意差はみられなかった。

4) 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。11日以上の回答が最も多く、全回答の63.2%であった。平均値及び室間精度に関して、回答数3以上の2～5日、6～10日及び11日以上の3水準間で有意差は認められなかった。

5) 室内測定精度に関する解析

全体の56.5%に当たる13回答が3回以上測定を行っていた。報告値の室内測定精度 (CV%) について2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満及び10%以上の4水準に区分したところ、2%以上5%未満が最も多く、5回答であった。平均値及び室間精度について回答数3以上の「2以上5%未満」と「5%以上10%未満」の水準間に有意な差はみられなかった。

6)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、回答数3以上の2回、3回及び5回の3水準間で有意な差はみられなかった。

7)分析方法に関する解析

分析方法としては、溶媒抽出-GC/QMS法が最も多く、12回答あり、溶媒抽出-GC/HRMS法及び溶媒抽出-GC/MS/MS法の回答はそれぞれ6及び1であった。溶媒抽出-GC/QMS法と溶媒抽出-GC/HRMS法の水準間で平均値及び室間精度に関して、各水準間に有意差は認められなかった。

8)試料量に関する解析

測定に使用した試料量(g)を0.5未満、0.5以上1.0未満、1.0以上2.5未満、2.5以上5.0未満、5.0以上10未満、10以上の6水準で検定した。1.0以上2.5未満で測定を行った回答が最も多く、19回答中8(42.1%)であった。平均値については各水準間で有意な差はみられなかったが、室間精度に関しては、回答数が3以上の1.0以上2.5未満、2.5以上5.0未満及び5.0以上10未満の3水準間では、5.0以上10未満の水準でばらつきが有意に小さい結果となった。

9)溶媒の種類に関する解析

底質からの抽出溶媒については、アセトン(振とう及び超音波)の回答が最も多く(16回答)、他にはアセトン/トルエン(ソックスレー)が2回答、及びアセトン(振とう及び超音波)とアセトン/トルエン(ソックスレー)の併用が1回答あった。

抽出後の転溶(液液抽出)に使用した溶媒は、ヘキサンの回答が最も多く(15回答)、その他の3回答は転溶を実施していなかった。転溶溶媒に関し、平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

10)クリーンアップの方法に関する解析(カラムによる処理)

19回答中9回答がカラムによるクリーンアップとしてはフロリジルカラムのみを実施しており、残りは、シリカゲルカラムのみが2回答、その他が8回答(フロリジルカラムと活性炭カラム等その他のカラムとの併用(4回答)、硫酸シリカゲルカラムのみ(2回答)、多層シリカゲルカラムのみ(1回答)及びシリカゲルカラムとGC+NH₂カラムの併用(1回答))であった。カラム処理の方法により平均値に有意な差はみられなかったが、室間精度においてはフロリジルカラムのみとその他の水準間で有意差がみられ、「その他」の水準が室間精度は良好な結果となった。この傾向はp,p'-DDTの調査結果でも見受けられた。

11)クリーンアップの方法に関する解析(還元銅による処理:硫黄の除去)

19回答中12回答(63.2%)が還元銅による処理を実施していた。また、残りの7回答のうち2回答が亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液により、1回答が多層シリカゲル(硝酸銀シリカゲルを含む)により硫黄除去操作を実施していた。還元銅による処理の有無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。また、硫黄除去操作の有無について検討したところ、「行わなかった」のは4回答あり、平均値及び室間精度において有意差は

みられなかった。

12)濃縮方法に関する解析

19回答中17回答が、ロータリーエバポレーターと窒素吹き付けとの併用により濃縮を行っており、残りの2回答はロータリーエバポレーター単独あるいはロータリーエバポレーター、KD及び窒素吹き付けの併用により濃縮操作を行っていた。

13)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、12回答(63.2%)が四重極型で、残りのうち6回答が二重収束型で測定を行ったと回答していた。四重極型と二重収束型の水準間に、平均値及び室間精度において有意差は認められなかった。なお、四重極型の回答のうち、1回答はその他の回答からトリプル四重極型にて測定を行っていた。

14)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、17回答(89.5%)が選択イオンモニタリング法(SIM)、2回答(10.5%)が選択反応イオンモニタリング法(SRM、回答ではMS/MS及びMRMと表記)で測定を行っていた。

15)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、19回答中14(73.7%)が1 µL注入で測定を行っており、1 µL未満及び5 µLを超える回答はなかった。回答数が3以上の1 µL注入と2 µL注入の各水準間で平均値及び室間精度において有意差はみられなかった。

16)測定イオンに関する解析

測定イオンを比較したところ、SIM法を採用した17回答のうち16回答(94.1%)が定量用イオンとして「235」を使用していた。また、SRM法を採用した2回答では、「235>165」あるいは「235>199」を使用していた。

17)標準液(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15回答が市販品を購入しており、4回答が自家調製を行っていた。両水準間で平均値に有意な差は認められなかったが、室間精度に関しては自家調製の方がばらつきの小さい結果となった。

18)空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験と試料の指示値の比(空試験/試料)を検討したところ、記入のあった17回答すべてにおいて空試験/試料の比は0.1未満であった。

19)試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料と標準液の最高濃度の指示値の比(試料/標準液の最高濃度)に関して0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7水準の区分において検討した。0.25未満の回答が最も多く、11(57.9%)であり、回答数が3以上の0.25未満と0.25以上0.50未満の両水準間で、平均値及び室間精度

に関し有意差はみられなかった。なお、試料の指示値が検量線の濃度範囲を超える回答はなかった。

20) 分析方法別の定量方法に関する解析

定量方法を比較したところ、8回答がサロゲートを用いた内標準法を、10回答が内標準法を採用していた。分析方法別に定量方法を比較したところ、各定量方法の水準間で平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

21) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

記入のあった18回答のうち17がシリンジスパイクを使用していた。添加物質としては、「フェナントレン-d₁₀」が6回答、「フルオランテン-d₁₀」が3回答、「p-ターフェニル-d₁₄」が4回答であった。シリンジスパイクの種類について、これらの3水準及び「その他」の水準間で平均値及び室間精度に有意差は認められなかった。なお、その他の回答としては、PCB#70-¹³C₁₂、#79-¹³C₁₂及び1,3,6,8-TCDD-¹³C₁₂、アセナフテン-d₁₀があった。

22) サロゲート物質の使用に関する解析

19回答中、サロゲートを使用していたのは8回答であり、そのうち4回答がp,p'-DDD-¹³C₁₂を、3回答がp,p'-DDT-¹³C₁₂を添加していた。サロゲート物質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みられなかった。サロゲートの種類においては、p,p'-DDD-¹³C₁₂とp,p'-DDT-¹³C₁₂の水準間で有意差はみられなかったが、室間精度ではp,p'-DDD-¹³C₁₂を使用した水準が、ばらつきが小さい結果となった。なお、測定対象物質の¹³Cラベル化体を使用した水準でばらつきが小さい傾向は、p,p'-DDEの調査でも見受けられた。

23) サロゲート物質の回収率に関する解析

サロゲート物質を添加した8回答での回収率を検討したところ、4回答が80～120%の範囲にあり、50～80%及び120～150%がそれぞれ2回答あった。

24) その他

分析の留意点等に関するコメントでは、GC/QMS法を使用した多くの分析機関がクリーンアップに関して記述していた。フロリジルカラムあるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィー単独のクリーンアップでは夾雑成分（硫黄分と油分を含む）が多く、測定対象物質のクロマトグラム上のみならず、内標準物質やサロゲート内標準物質のクロマトグラム上でも妨害成分がみられたため、「還元銅処理を実施した」、「シリカゲルカラムクロマトグラフィー分画後にフロリジルカラムクロマトグラフィーによる精製を追加した」、「還元銅処理と固相カートリッジ3連（活性炭＋フロリジル＋NH₂）による精製を追加した」との記述があった。また、コメントへの具体的な記載はないものの、活性炭カラム等によるクリーンアップを追加した機関もあった。しかし、夾雑物による妨害への対処を検討したが、解決できず、内部標準物質の使用をあきらめた機関もあった。その一方で、「フロリジルカラムクロマトグラフィーでクリーンアップした検液の着色や針状結晶の析出があるために、クリーンアップに問題がある」、「フロリジルカラムクロマトグラフィーだけでは精製が不十分」と記述しながらも、さらなるクリーンアップ操作を実施せずに報告値を出した機関もあった。

一方、GC/HRMS法を採用した機関からは、クリーンアップに関する記述はGC/QMS法よりも少なかったが、「マニュアルとおりの分析方法では妨害ピークが多く、定量が困難なためクリーンアップは「envicarb+フロリジル+GPC」とし、測定は「GC/HRMS」で実施した」との記述があった。GC/QMS法とは異なり、「抽出法でソックスレー抽出を使用した」とことについて記述している機関もあった。GC/HRMS法を用いた機関では、通常「化学物質と環境」のモニタリング調査で適用されているソックスレー抽出法を使用しているためであろう。また、GC/HRMS法を使用する上記モニタリング調査では、検出下限値がGC/QMS法を使用した場合の1/1000程度であるため、他の機関からは「試料中の濃度が検量線の範囲を超えたため、抽出時に添加したサロゲートの回収率が80%以上であることを確認した上で、抽出液を希釈して一部分取し、サロゲートを再度添加して測定を行った」との記述があった。

なお、操作方法にかかわらず、GC/MS測定自体に関係する留意点等を記入した機関はなかった。

(c) 過去の結果との比較

有機塩素化合物については、平成19年度と20年度に模擬水質試料としてp,p'-DDEとp,p'-DDDの同時測定での調査を行っている。その結果と今回の調査結果を表2-2-3-7に示す。模擬水質試料の調査では、p,p'-DDE、p,p'-DDDともに室間精度(CV%)は20%以内となっている。19年度の試料には夾雑物は含まれておらず、濃度も目標検出下限値の5から7倍程度であったが、20年度は低濃度とし、さらにフミン酸を添加したもののその影響はほとんどなく、良好な結果となっていた。今回の底質試料ではp,p'-DDDの室間精度は40%程度であり、かなりばらつきが大きな結果となっている。模擬水質試料と比べて、実底質試料の調査では室間精度が2倍程度大きいといった傾向は、平成11年度から16年度にかけて行ったフタル酸エステル類や平成16年度から20年度かけて行ったベンゾ(a)ピレンの調査結果と類似している。これまでの底質試料の調査から室間精度が高くなる要因として、溶媒による抽出、濃縮、クリーンアップ操作が模擬水質試料と比べて複雑であることが挙げられている。

これまでの底質試料の調査結果(ダイオキシン類及びPCBは除く)を表2-2-3-8に示した。調査結果と比較すると、p,p'-DDDの室間精度はフタル酸ジエチルヘキシル及びベンゾ(a)ピレンと程度か、やや大きな値となっている。今回の試料に含まれているp,p'-DDD濃度は目標検出下限値の5倍以上の濃度であり、フタル酸ジエチルヘキシル及びベンゾ(a)ピレンと比べると低濃度であったことが、ばらつきが大きくなった要因の1つであると考えられる。また、今回の海底質試料は硫黄や鉱物油などの夾雑成分を比較的高濃度で含んでいたために、クロマトグラムから判断すると、特にQMSを使用した場合はクリーンアップ操作がかなり難しかったと考えられる。

また、同時に測定をしたp,p'-DDE、p,p'-DDTと比べると、p,p'-DDDの室間精度は中間程度の値を示していた。クロマトグラムなどから、夾雑成分の影響の度合いが対象物質によって異なったことによるものと推測される。

表2-2-3-7 これまでの有機塩素化合物の調査結果

年度	分析項目	試料形態	回答数 (注1)	平均値	室間精度 (CV%)	設定値	目標検出下 限值(注2)	備考
19	p,p'-DDE	模擬	41	0.173 µg/L	17.5	0.18 µg/L	0.025 µg/L	
	p,p'-DDD	水質	41	0.118 µg/L	17.7	0.12 µg/L	0.025 µg/L	
20	p,p'-DDE	模擬	51	0.0756 µg/L	12.0	0.084 µg/L	0.025 µg/L	共存物質としてフミン酸を添加
	p,p'-DDD	水質	51	0.0625 µg/L	17.3	0.066 µg/L	0.025 µg/L	
24	p,p'-DDT	海底質	16	26.4 µg/kg	46.5		5 µg/kg	
	p,p'-DDE		24	31.0 µg/kg	27.5		5 µg/kg	
	p,p'-DDD		19	19.6 µg/kg	39.4		5 µg/kg	

(注1) 回答数には「ND」の回答は含まない。

(注2) 推奨方法の基となった「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成10年環境庁水質保全局水質管理課)に記載されている目標検出下限値であり、GC/QMSを使用した方法による。

平均値及び室間精度(CV%)は外れ値を棄却後の値である。

表2-2-3-8 これまでの底質試料(ダイオキシン類及びPCBは除く)の調査結果

年度	分析項目	試料	回答数 (注1)	平均値	室間精度 (CV%)	目標検出下 限值(注2)	備考
15	フタル酸ジイソキシル	海底質	87	10.4 µg/g	40.2	0.025 µg/g	追跡調査(H16)では、クリーンアップ操作を必須とした
16	シル	海底質	85	6.43 µg/g	32.6	0.025 µg/g	
18	ベンゾ(a)ピレン	海底質	71	1660 µg/kg	37.4	5 µg/kg	
19	ン	海底質	65	322 µg/kg	23.8	5 µg/kg	

(注1) 回答数には「ND」の回答は含まない。

(注2) 推奨方法の基となった「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成10年環境庁水質保全局水質管理課)に記載されている目標検出下限値であり、GC/QMSを使用した方法による。

平均値及び室間精度(CV%)は外れ値を棄却後の値である。

(d) 総括評価・今後の課題

底質試料における有機塩素化合物の調査は今回が初めてであり、また調査試料が硫黄や鉍物油などの夾雑物を高濃度で含む比較的 analysis の難しい試料であったため、回答数は19と非常に少なく、全体としてヒストグラムの幅が広く、ばらつきの大きな結果となった。クリーンアップ過程におけるカラムクロマトグラフィー操作では、フロリジルカラムクロマトグラフィーのみの精製では精度が良くない結果となったが、QMS法によるクロマトグラムからもクリーンアップ不足は明らかであった。QMS法を用いた回答ではクリーンアップ操作として、フロリジルあるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィー(及び還元銅処理)を実施しただけの機関が多く、一方、HRMS法を使用した回答からは、硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーやアセトニトリル/ヘキサン分配等により大部分の有機物成分や油分を除去する操作を実施した回答の割合が高かった。最終試料液が着色していたり、結晶が析出している場合やクロマトグラムに妨害ピークが検出される場合は、クリーンアップ操

作を追加するなどの対処が精度良く分析をする上で非常に重要である。今後、「(1)p, p'-DDT (b) 要因別の解析 24)その他」に記載している各分析機関での分析上の留意点等の内容、及びクリーンアップ操作における留意点を参考にして測定を進められたい。

今回の調査においては、回答数が非常に少なかったために、要因別の解析において有意差が統計的に示されていないながら、分析値や精度に影響を及ぼす要因を的確に抽出することができなかった。DDT類は環境基準項目や要監視項目ではないものの、POPs対象物質であり、定期的なモニタリングが必要とされている有機汚染物質である。そのため、本調査の追跡調査を実施し、より多くの分析機関に参加していただくことによって、分析値や精度に影響を及ぼす要因を引き出し、精確な分析値を得るための分析上の留意点やノウハウを積み上げていく必要がある。

また、調査実施側としては、多くの機関から回答していただくために、標準物質やサロゲート物質の納入に時間を要することや十分なクリーンアップを行うには分析期間が長くかかることを考慮して、調査日程を設定する必要がある。

(4) 参照項目 (-HCH等)

(a) 外れ値等の棄却要因の解析

1) 棄却理由と棄却率による問題点の解析と評価

参照項目の化合物について、測定結果を報告した回答は12であり、各項目毎の回答数は5~9と非常に少なかった。参照項目に分類される16物質のうち、全16項目を測定したのが5回答、14項目が1回答、11項目が1回答であった。それ以外は、3項目が1回答、1項目のみ測定した回答が4であった。そのため、外れ値等の棄却要因の検討は難しいが、明らかに特定の傾向を有するものについて解析を行った。

表2-2-3-9 参照項目の化合物毎の回答数と棄却された回答数及び棄却の根拠

区分	分析対象項目 (化合物名)	回答数	棄却された回答数		
			ND等	Grubbs上限以上	Grubbs下限以下
HCH類	-HCH	7	2	2	0
	-HCH	7	2	2	0
	-HCH	7	2	2	0
	-HCH	7	2	2	0
ドリソ類	アルドリソ	6	5	0	0
	ディルドリソ	7	2	1	0
	エンドリソ	6	5	0	0
クロルデン類	cis-クロルデン	7	2	1	0
	trans-クロルデン	7	1	1	0
	オキシクロルデン	5	3	0	0
	cis-ノナクロル	7	2	1	1
	trans-ノナクロル	7	2	1	0
HCB	ヘキサクロベンゼン	9	1	1	0
DDT類	o,p'-DDT	8	1	1	0
	o,p'-DDE	8	1	2	0
	o,p'-DDD	7	0	1	0

報告を行った回答の値をそれぞれの項目毎に比較すると、ドリソ類ではGrubbsの検定での外れ値による棄却は、1項目(ディルドリソ)で上限値を超えたものだけであったが、検出下限以下での棄却が3項目で12回答と非常に高率であった。クロルデン類の各項目ではGrubbsの検定による上限値を超える高値での棄却が、オキシクロルデンを除く各項目につき、いずれも1回答であるのに対して、5項目で10回答が検出下限以下による棄却であり、さらにcis-ノナクロルの1回答でGrubbsの下限値以下による棄却もあった。このように、ドリソ類とクロルデン類では、測定値を報告した回答の平均値よりも低値の測定結果を示す回答の比率が高い。これは、今回使用した底質試料中のこれらの化合物の濃度が非常に低い又は含まれていない可能性、あるいは底質からの抽出操作において抽出効率を低下させるような技術的な要因が含まれている可能性のいずれかが考えられた。一方、DDT類の3項目ではGrubbsの検定での高値による棄却が4回答に対して、検出下限以下の回答は2と、検出下限以下の棄却は少なかった。HCH類の3項目とHCBではそれぞれの項目での棄却理由が、検出

下限以下とGrubbsの検定による上限値を超える値での棄却が同率であった。

オキシクロルデンは、結果を報告した5回答のうち検出下限以下による棄却が3あり、有効な回答数が2となったことから、Grubbsによる棄却検定は行っていない。しかし、この2回答による報告値は、128 µg/kgと0.00885 µg/kgと著しくバラツキがあった。

底質試料2の推奨分析方法である「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）」では、今回分析対象項目としている物質の目標検出限界を5 µg/kgとしている。今回使用した底質試料は、参照項目とした物質の濃度が低く、平均値が目標検出下限と同程度又はこれ以上であった物質は、cis-及びtrans-クロルデン、trans-ノナクロル、ヘキサクロロベンゼン、o,p'-DDDの5物質であり、HCH類の平均値は目標検出下限より一桁程度低く、アルドリン、エンドリンはさらに一桁低濃度であった。このような低濃度試料を扱う場合には、推奨分析方法で検出が困難であれば、試料分取量を増やす、検液の最終液量を少なくする（高濃縮にする）等、検出下限を下げる努力が必要と考えられる。実際、一部の機関では、ドリソ類やオキシクロルデンで三桁低い検出下限を報告していた。

2) 個別の機関に関する棄却要因の解析と評価

参照項目について測定結果を報告した12回答のうち、検出下限以下やGrubbsの検定による外れ値で棄却値を報告した7回答について、その棄却の要因を解析する。なお、機関AとCは、詳細項目において外れ値を報告している。

表2-2-3-10 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	棄却された物質	棄却理由	推測される原因等
A	-HCH、 -HCH、 -HCH、 -HCH、 デイルドリ、 cis-クロルデン、 trans-クロルデン、 cis-ナナクロル、 trans-ナナクロル、 ヘキサクロロベンゼン、 o,p'-DDE	Grubbs (大きい値)	いずれの報告値も2～3桁の高値を示していること、詳細項目のp,p'-DDEにおいても同様の高値が報告されていることから、測定試料液調製時又は検量線作成時の希釈ミスが生じたか、計算時に単位間違いをしている可能性が高いと考えられた。
B	-HCH、 -HCH、 -HCH、 -HCH、 アルドリソ	ND等	不検出であった項目の他機関の報告値は、この機関の検出下限値よりも低く、検出力不足であると考えられた。
C	アルドリソ、 デイルドリ、 エンドリン、 cis-クロルデン、 trans-クロルデン、 cis-ナナクロル、 trans-ナナクロル、 ヘキサクロロベンゼン	ND等	底質からの抽出・前処理等の実験操作、カラムや温度などの測定条件によって、同族体毎に同じ要因による類似の変動を示している可能性がある。
	-HCH、 -HCH、 -HCH、 -HCH、 o,p'-DDT、 o,p'-DDE、 o,p'-DDD	Grubbs (大きい値)	
D	エンドリン	ND等	エンドリンは測定した6回答のうち、5回答が検出下限以下と報告しており、原因は不明である。
E	-HCH、 -HCH、 -HCH、 -HCH、 アルドリソ、 デイルドリ、 エンドリン、 cis-クロルデン、 ヘキサクロルデン、 cis-ナナクロル、 trans-ナナクロル	ND等	不検出であった項目の他機関の報告値は、この機関の検出下限値よりも低く、検出力不足であると考えられた。

表2-2-3-10 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	棄却された物質	棄却理由	推測される原因等
F	アルドリ、エンドリン、林シカルデン	ND等	これらの項目は測定した回答のほとんどが検出下限以下と報告しており、原因は不明である。
	cis-ナカール	Grubbs (小さい値)	外れ値とならなかった3回答の報告値と大きな差はみられない。3回答の報告値のばらつきが非常に小さく、Grubbs検定の棄却下限値が大きかったため、外れ値となったと考えられた。
G	アルドリ、エンドリン、林シカルデン	ND等	これらの項目は測定した回答のほとんどが検出下限以下と報告しており、原因は不明である。

機関Aは、報告した11項目すべてがGrubbsの検定による高値での外れ値であった。いずれの報告値も2～3桁の高値を示していること、詳細項目のうち測定が報告されたp,p'-DDEにおいても同様の高値が報告されていることから、この機関では配布した底質試料の試料液調製時又は検量線の作成時に希釈ミスが生じたか、計算時に単位の間違いをしている可能性が高いと考えられた。詳細項目についての外れ値アンケートでは、この機関は、サロゲートの添加量を通常より多くしていたが濃度計算は通常通りであったこと、測定値の単位を $\mu\text{g}/\text{kg}$ に直さなかったことを棄却原因と推定していた。

機関Bは、14項目を測定しており、HCH類とアルドリンの5項目で検出下限以下で外れ値となった。検出された項目の報告値は、他機関の報告値と同等であった。HCH類とアルドリンの他機関の報告値は、例えば -HCHでは $0.510 \sim 0.680 \mu\text{g}/\text{kg}$ であり、機関Bの検出下限 $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ よりも低い値であった。したがって、棄却原因は検出力不足であると考えられた。なお、この機関は、詳細項目は外れ値ではなかったため、外れ値アンケート調査の対象外であった。

機関Cは、参照項目16物質すべてを測定しているが、7項目ではGrubbsの検定による高値で、8項目では検出下限以下での棄却であった。機関Cは詳細項目の測定ではp,p'-DDTで高値による外れ値を報告したものの、他の2項目では正常値の範囲に入っていた。この機関は、参照項目のうちHCH類とDDT類で高値を、ドリン類、クロルデン類、HCBでは検出下限以下の変動を示している。底質からの抽出・前処理等の実験操作、カラムや温度などの測定条件によって、同族体毎に同じ要因による類似の変動（例えば夾雑物質による妨害）を示している可能性がある。詳細項目についての外れ値アンケートでは、この機関は、試料中共存物質の影響により対象物質のリテンションタイムがずれたことに気付かず、ピークを取り違えたと回答しており、同様のことが参照項目についても起きている可能性はある。

機関Dは、エンドリン1項目のみを測定しており、検出下限以下で外れ値となった。報告された検出下限は十分に低いと考えられた。ただし、エンドリンを測定した6回答のうち、この機関を含めた5回答が検出下限以下と報告していることから、今回の底質試料中に含有されていないという可能性もある。そのため、原因は特定できなかった。

機関Eは、16項目すべてを測定しており、13項目で検出下限以下で外れ値となった。検出された項目の報告値は、他機関の報告値と同程度であった。検出下限以下であった項目の他機関の報告値は、一部の項目を除いて機関Eの検出下限 $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 以下であった。したがって、棄却原因は検出力不足であると考えられた。なお、この機関は、詳細項目は外れ値ではなかったため、外れ値アンケート調査の対象外であった。

機関Fは、16物質すべてを測定しており、アルドリン、エンドリン、オキシクロルデンの3項目で検出下限以下、cis-ノナクロルでGrubbsの検定により低値での外れ値となった。検出下限以下となった3項目は、測定した機関のほとんどが検出下限以下と報告しており、今回の底質試料中に含有されていない可能性もある。cis-ノナクロルについては、測定した7回答のうち、不検出であった2回答、Grubbsの検定で外れ値となった2回答(機関AとF)を除いた3回答の報告値のバラツキは非常に小さく(CVが2.07%)、Grubbsの棄却下限値が大きくなったために外れ値となったと考えられた。仮に、機関Fの値も含めたcis-ノナクロルのCVを計算すると12.8%となり、他の項目のCVが9.83~43.9%であるのと比較して、著しく劣る訳ではない。

機関Gは16物質すべてを測定しており、アルドリン、エンドリン、オキシクロルデンの3項目で検出下限以下で外れ値となった。検出下限以下となった3項目は、測定した機関のほとんどが検出下限以下と報告している。今回の試料が実底質試料のため、含有量が著しく小さいことも考えられる。

各分析対象項目について、検出下限以下と報告した機関の検出下限値は、機関CとEで5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、機関Bで1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、機関Gで0.009~0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、機関Fで0.001~0.003 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、機関Dで0.0002 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。検出下限値に影響する要因として、試料分取量と最終検液の液量、分析装置の能力が挙げられるが、これらについて検討した。

試料分取量と最終検液の液量の関係について、暫定マニュアルでは試料分取量は20g(湿重量)、最終液量は1mLとしている。本調査では乾燥した底質を配布しており、元の底質試料の含水率を80%と想定して4gという試料分取量の目安を示している。この場合、試料重量 - 最終検液比(最終検液1mL当たりの元の試料重量)は4g/mLになるが、高い検出下限値を報告した機関B、C、Eの試料重量 - 最終検液比はそれぞれ2、10、4.02 g/mLであり、低い検出下限値を報告した機関D、Fの比はそれぞれ20、54.2g/mLであった。以上から、高い試料重量 - 最終検液比で試料調製を行った回答は検出下限値が低く、比が低い回答は検出下限値が高い傾向がうかがえた。

分析装置(質量分析計)に関して、今回参照項目を分析した12回答のうち、二重収束型を使用した回答が7、四重極型を使用した回答が5であった。検出下限以下の報告のあった機関B、F、Gは二重収束型、また機関C、D、Eでは四重極型を使用していた。一般に、二重収束型は四重極型よりも高感度であり、二重収束型を使用した機関FとGで低い検出下限値、四重極型を使用した機関CとEで高い検出下限値を報告していることは理にかなっている。

(b) 過去の結果との比較

参照項目に指定された16物質は、いずれも24年度が初めて調査対象となったものである。過去の結果との比較は行っていない。

(c) 総括評価・今後の課題

今回の調査においては、詳細項目の3物質についても19~24と回答数が少なかったが、参照項目においては5~9と著しく少なかった。このため、得られた報告値を統計的に解析することにはかなりの無理があると考えられる。参照項目においては、棄却された値のみを調査対象としているものの、このような母集団の少なさはGrubbsの検定による外れ値の判断など、今回の解析結果の信頼性にも影響していると考えられる。

このように限られた結果ではあるが、今回の調査ではドリン類とクロルデン類における検出下限以下の報告の比率が高いことが指摘できる。特にドリン類ではその傾向が顕著であり、今回の底質試料には非常に低濃度しか含まれていなかった可能性、または底質からの抽出効率などに問題があるのではないかと推察できる。後者の場合には、今回の調査のような抽出 - クリーンアップ - 濃縮 - 測定的全操作を一括で行う場合には、物質群毎に異なる傾向が生じる可能性を検討する必要があるだろう。

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1)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1)

S：標準偏差（外れ値棄却後の標準偏差(S.D.)) (注1)

- ・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 (注2)

2 < | Z | < 3 : 疑わしい (注2)

| Z | 3 : 満足できない (注2)

(注1)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。

なお、Xとして「中央値」、Sとして「ロバストな標準偏差」を用いる方法もある。

(注2)「| Z |」はZスコアの絶対値を示す。