

平成25年度環境測定分析  
統一精度管理調査結果  
(本編)

平成26年6月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室

## ま え が き

環境測定分析は、環境の汚染状況を客観的に把握するための手段として、環境保全政策上重要であり、データの正確性とそれを実現するための的確な分析技術や適正な業務管理等が求められる。このため、環境省では環境測定分析の信頼性を確保し、精度の向上を図るための施策として、「環境測定分析統一精度管理調査」を昭和50年度より開始し、その時々の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25年度は、基本精度管理調査として、重金属類（カドミウム等）を分析対象とした水質試料について実施した。高等精度管理調査としては、ノニルフェノール等を分析対象とした水質試料並びに有機塩素化合物（p, p'-DDT等）及び重金属類（砒素）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26年6月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室長 中谷 育夫

# 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	4
(3) 分析方法	6
(4) 測定回数	9
(5) 分析結果等の回答方法	10
4. 参加機関数と回答機関数	10
5. 外れ値等に関する調査	11
6. その他	12
第2章 調査結果の概要	13
1. 統計結果	13
(1) はじめに	13
(2) 外れ値等の棄却	15
(3) 統計量	21
(4) ヒストグラム	26
(5) 分析方法別の回答数と解析結果	33
2. 分析項目毎の結果	44
2. 1 水質試料1	44
(1) カドミウム	44
(2) 鉛	55
(3) 砒素	66
(4) 亜鉛	74

2. 2 水質試料2	84
(1) ノニルフェノール	84
(2) 4-t-オクチルフェノール	97
(3) LAS (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩)	105
2. 3 底質試料 (有機塩素化合物)	120
(1) p, p'-DDT	120
(2) p, p'-DDE	128
(3) p, p'-DDD	135
(4) 参照項目 ( $\alpha$ -HCH等)	142
2. 4 底質試料 (重金属類)	149
(1) 砒素	149
3. 参考	157
(1) 調査結果から自己技術レベルの把握手法例	157
(2) ノニルフェノール異性体の結果	158

## 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推奨された方法等により分析することによって得られる結果に関して、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について検討・解析することをもって、①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、②参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、③各分析法についての得失等の検討により、分析手法、分析技術の改善に貢献する。それらにより、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」に基づいて実施した。全体としては3つの試料とした。

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試料として、今年度は水質試料中の重金属類（水質環境基準が設定されているカドミウム、鉛、砒素及び亜鉛の4項目）とした。

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1試料として、今年度は水質試料中のノニルフェノール等（最近環境基準項目に設定されたノニルフェノール及びLAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩）並びに最近要監視項目に設定された4-t-オクチルフェノールの3項目）を分析対象とした精度確認のための調査とした。

また、過去の調査結果を踏まえた追跡調査（又は緊急時行う調査）とした1試料として、平成24年度の調査結果を踏まえた追跡調査（底質試料中のp, p'-DDT、p, p'-DDE、p, p'-DDD等の有機塩素化合物）とした。底質試料中の有機塩素化合物については、平成24年度では精度の実態が明らかとは言えなかったため（回答率が低く、全体的に室間精度は良くなかった。）、各種の前処理例を可能とした調査とした。なお、同じ底質試料を用いて、重金属類（砒素）に関する追跡調査も行った（平成24年度における農用地土壌中の砒素の結果が分析方法によって異なっていたことに対応した調査とした）。

##### (2) 調査の経過

- ・調査計画の立案 平成25年 5月
- ・実施方法の検討 平成25年 6月

- ・ 試料調製及び関係文書・用紙（実施要領）の作成 平成25年 6～8月
- ・ 参加機関の募集 平成25年 7月 5日～8月6日
- ・ 試料及び関係文書・用紙（実施要領）の送付 平成25年 9月 3日
- ・ 参加機関による分析実施 平成25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）
  - 水質試料（重金属類）、水質試料（ノニルフェノール等）及び底質試料（砒素）  
平成25年10月17日（平成25年10月10日）
  - 底質試料（有機塩素化合物） 平成25年11月14日（平成25年11月 7日）
- ・ 分析結果の整理・集計・解析 平成25年11月  
～平成26年3月
- ・ 調査結果（速報）（10月17日締切分） 平成25年12月 6日
- ・ 調査結果（中間報告）のとりまとめ 平成26年 1月16日
- ・ 外れ値等に関する調査 平成26年 1～2月
- ・ 調査結果の考察 平成26年 1～3月
- ・ 調査結果報告書の公表 平成26年 5～6月

### （3）手順

- ・ 対象機関に調査への参加を募る。
- ・ 参加の連絡があった対象機関（「参加機関」という）に対象試料及び関係文書・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報告する。
- ・ 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. 模擬水質試料1（重金属類分析用）

試料中のカドミウム、鉛、砒素及び亜鉛の4項目を測定対象とした。

#### 2) 高等精度管理調査

##### a. 模擬水質試料2（ノニルフェノール等分析用）

試料中のノニルフェノール、4-t-オクチルフェノール及びLAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩）を測定対象とした。

ただし、ノニルフェノールについては、4-ノニルフェノールの13異性体（表1-3-1）を測定して、ノニルフェノールの濃度を求める（測定対象はノニルフェノールとし、異性

体については参考値として報告する)。LASについては、C10-LAS～C14-LASの同族体(表1-3-1参照)を測定して、それぞれの同族体及びLASの濃度を求める(C10-LAS～C14-LAS及びLASを分析対象とする)。

表1-3-1 ノニルフェノール及びLASの測定対象物質

項目		物質名	備考
ノニルフェノール (*)	異性体	1 4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	(参考値として報告する)
	番号	2 4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
		3 4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
		4 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
		5 4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
		6 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
		7 4-(3-エチル-2-メチルヘキサン-2-イル)フェノール	
		8 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	
		9 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
		10 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	
		11 4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
		12 4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール	
		13 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
		(計) ノニルフェノール	
LAS	C10-LAS	デシルベンゼンスルホン酸及びその塩	(測定対象として報告する)
	C11-LAS	ウンデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
	C12-LAS	ドデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
	C13-LAS	トリデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
	C14-LAS	テトラデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
	(計)LAS	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩	

(\*)異性体番号4と6、8と10、9と13は、それぞれ立体異性体である。

異性体番号は、保持時間の順である。

b. 底質試料2 (有機塩素化合物及び重金属類分析用)

・有機塩素化合物

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)とした。

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)として測定対象とした。

・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 ( $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH(リンデン)、 $\delta$ -HCH)

ドリソリン類 (アルドリソリン、ディルドリン、エンドリン)

クロルデン類 (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)

・重金属類

試料中の砒素 (1項目) を測定対象とする。

(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、水質試料中の重金属類やノニルフェノール等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 (模擬水質試料1)、ノニルフェノール等分析用の共通試料2 (模擬水質試料2)、有機塩素化合物 (p, p'-DDT等) 及び重金属類 (砒素) 分析用の共通試料3 (底質試料) の3試料とした。

表1-3-2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 (模擬水質試料1: 重金属類分析用)

・試料の調製

カドミウム標準液 (JCSS Cd1000)、鉛標準液 (JCSS Pb1000)、砒素標準液 (JCSS As 1000)、亜鉛標準液 (JCSS Zn1000)、塩化ナトリウム (特級)、塩化マグネシウム六水和物 (特級)、硫酸ナトリウム (特級)、塩化カルシウム (特級)、塩化カリウム (特級)、炭酸水素ナトリウム (特級) 及び硝酸 (特級) の所定量を超純水に溶かした。その後、混合・均質化し、500 mLポリエチレン瓶に約500 mLを入れた。試料のpHは、約1 (測定値は1.06) となっていた。なお、この試料の調製については、関東化学 (株) に依頼して行った。

参加機関へは瓶を各2個送付した。

・試料中のカドミウム等の濃度 (調製濃度)

カドミウム、鉛、砒素及び亜鉛については、水質環境基準値程度 (注) を目途として、試薬を添加した (試料中の濃度は表1-3-2参照)。

(注) 水質環境基準値は「カドミウム」0.003 mg/L、「鉛」0.01 mg/L、「砒素」0.01 mg/Lであり、「亜鉛」は類型等で異なり、例えば河川・生物Aでは0.03 mg/Lである。

2) 共通試料2 (模擬水質試料2: ノニルフェノール等分析用)

・試料の調製

4-ノニルフェノール (環境分析用)、4-t-オクチルフェノール (環境分析用)、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液 (1 mg/mL、メタノール溶液) (C10-LAS)、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液 (1 mg/mL、メタノール溶液) (C11-LAS)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液 (1 mg/mL、メタノール溶液) (C12-LAS)、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液 (1 mg/mL、メタノール溶液) (C13-LAS) 及びテトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液 (1 mg/mL、メタノール溶液) (C14-LAS) の所定量をメタノール (LC/MS用) に溶かした。その後、混合・均質化し、5 mLアンプルに約5 mLを入れた。なお、この試料の調製については、関東化学 (株) に依頼して行った。

参加機関へはアンプル各3個送付した。

・試料中のノニルフェノール等の濃度（調製濃度）

ノニルフェノール及びLAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩）については、水質環境基準値（注）程度を目途として、試薬を添加した。4-t-オクチルフェノールについては、要監視項目としての指針値（注）程度以下とした。

なお、LASはC10-LAS～C14-LASを添加しており、その割合は環境中で検出されている濃度を参考とした（試料中の濃度は表1-3-2参照）。

（注）「ノニルフェノール」の水質環境基準値については、類型等で異なり、例えば河川・生物Aでは1  $\mu$ g/Lである。「LAS」も類型等で異なり、例えば河川・生物Aでは30  $\mu$ g/Lである。

4-t-オクチルフェノールの指針値については、類型等で異なり、例えば河川・生物Aでは1  $\mu$ g/Lである。

3) 共通試料3（底質試料：有機塩素化合物及び砒素分析用）

共通試料3としては、「有機塩素化合物及び重金属類（砒素）分析用の試料」と「重金属類（砒素）分析用の試料」の2種類の試料を作成した（参加機関の分析実施項目により配布試料を区分した）。

・有機塩素化合物及び重金属類（砒素）分析用の試料

海域において底質を採取し、50℃において乾燥後、夾雑物を除去した。その後、150  $\mu$ m（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、参加機関へは瓶を各1個送付した。

底質試料中の有機塩素化合物については、前年度の調査結果を踏まえた追跡調査であり、前年度と同様に分析対象項目の多くが測定可能な濃度となる試料を採取した（前年度と同レベルの濃度になるようにした）。

・重金属類（砒素）分析用の試料

上記「有機塩素化合物及び重金属類（砒素）分析用の試料」と同じであるが、調製した試料は「100 mLのポリエチレン製の瓶」に約50 g入れ、参加機関へは瓶を各1個送付した。

砒素については、前年度の農用地土壌試料での結果を踏まえた追跡調査であり、マトリックスの類似する（共存物質を多く含む）底質で調査した。

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った。

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（水質試料1）が0.0～3.7%、共通試料2（水質試料2）が0.7～1.1%、共通試料3（底質試料）が1.9～3.5%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分析誤差程度（以下）であり、実用上均質であると考えられる。

表1-3-2 共通試料の調製及び設定濃度

区分		分析対象項目等	共通試料濃度(添加量)	分析試料濃度等	備考	
共通 試料1 *	模擬水質 試料1	カルシウム	0.025 mg/L	0.0025 mg/L	分析対象	
		鉛	0.088 mg/L	0.0088 mg/L		
		砒素	0.075 mg/L	0.0075 mg/L		
		亜鉛	0.15 mg/L	0.015 mg/L		
		(NaCl)	23.5 g/L			(NaCl~NaHCO <sub>3</sub> )は人工海水成分として添加
		(MgCl <sub>2</sub> )	5.0 g/L			
		(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	3.9 g/L			
		(CaCl <sub>2</sub> )	1.1 g/L			
(KCl)	0.7 g/L					
(NaHCO <sub>3</sub> )	0.2 g/L					
(硝酸)	(0.1mol/L)					
共通 試料2 **	模擬水質 試料2	ノニルフェノール	0.75 mg/L	0.75 μg/L	分析対象	
		4-t-オクチルフェノール	0.31 mg/L	0.31 μg/L		
		LAS	5.40 mg/L	5.40 μg/L		
		C10-LAS	0.65 mg/L	0.65 μg/L		
		C11-LAS	1.8 mg/L	1.8 μg/L		
		C12-LAS	1.7 mg/L	1.7 μg/L		
		C13-LAS	0.85 mg/L	0.85 μg/L		
		C14-LAS	0.40 mg/L	0.40 μg/L		
(メタノール)	(メタノール)					
共通 試料3	底質試料	有機塩素化合物 詳細項目(p, p'-DDT等3項目) 参照項目(α-HCH等16項目)		(含まれている濃度)	(参考値) 水分：2.5% 強熱減量：11.9%	
		重金属類 砒素(1項目)				

(注1)\*：共通試料1に関する分析試料については、参加機関において10倍となるように水で希釈して混合・調製する。

(注2)\*\*：共通試料2に関する分析試料については、参加機関において1000倍となるように水で希釈して混合・調製する。

(注3)\*\*：ノニルフェノールは、4-ノニルフェノールの13異性体の混合物である。

(注4)\*\*：LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩）の濃度については、C10-LAS～C14-LAS濃度の合計を示す。

### (3) 分析方法

共通試料1（重金属類の分析）については、「水質汚濁に係る環境基準について」（昭和46年環境庁告示第59号）に定める方法（以下、「水質環境基準告示の方法」という）により分析する。

共通試料2（ノニルフェノール等の分析）については、ノニルフェノール及びLASは「水質環境基準告示の方法」により分析する。4-t-オクチルフェノールは、「要調査項目等調

査マニュアル」（平成22年10月環境省 水・大気環境局水環境課）により分析する（注1）。

共通試料3（有機塩素化合物・砒素の分析）については、有機塩素化合物は「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）、「モニタリング調査マニュアル」（環境省環境保健部環境安全課）又は底質調査方法（平成24年8月水・大気環境局）に定める方法により分析する（注2）。砒素は「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（以下、「農用地土壌に係る測定方法」という）により分析する（ただし、「試料液の調製」については「農用地土壌に係る測定方法」とお同行うが、「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）（注3）（注4）。

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1-3-3～表1-3-5に示す。なお、表1-3-6には関連する基準値等を示す。

（注1）4-t-オクチルフェノールは、「水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について」（平成25年3月環水大発第1303272号）に要監視項目としての指針値、測定方法が規定されている。ノニルフェノールとの同時分析は「要調査項目等調査マニュアル」（平成22年10月環境省 水・大気環境局水環境課）に示されている。

（注2）クリーンアップが不十分で妨害等がある場合には、これらのマニュアル等を参照して、クリーンアップ操作の組み合わせや追加等を行う。

（注3）共通試料3は底質であるが、砒素の分析方法は「農用地土壌に係る測定方法」による。

（注4）「農用地土壌に係る測定方法」に定める「検定の操作」は水素化物発生原子吸光法であるが、「JIS K 0102（工場排水試験方法）」では水素化物発生原子吸光法の他に、水素化物発生ICP発光分光分析法、ICP質量分析法、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法が規定されている。

表1-3-3 共通試料1（模擬水質試料1）に関する分析方法の概要

分析方法	カドミウム	鉛	砒素	亜鉛
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	○	○		○
ICP発光分光分析法	○	○		○
水素化物発生ICP発光分光分析法			○	
ICP質量分析法	○	○	○	○

（注）○：水質環境基準告示の方法

表1-3-4 共通試料2（模擬水質試料2）に関する分析方法の概要

分析方法	ノニルフェノール	4-t-オクチルフェノール	LAS
固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (固相抽出-GC/MS)	○ ○1	○1	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (溶媒抽出-GC/MS)	○ ○1	○1	
固相抽出-高速液体クロマトグラフタンデム 質量分析法 (固相抽出-LC/MS/MS)			○ ○1

(注)○：水質環境基準告示の方法

○1：「要調査項目等調査マニュアル」（平成22年10月）に規定する方法

表1-3-5 共通試料3（底質試料）に関する分析方法の概要

分析方法	有機塩素化 化合物	砒素
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ四重極質量分析法(GC/QMS)	○1 ○3	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ高分解能質量分析法(GC/HRMS)	○1 ○2	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ負化学イオン化質量分析法 (GC/NCI-MS)	○2	
水素化物発生原子吸光法		●1 ●2
水素化物発生ICP発光分光分析法		●2
ICP質量分析法		●2
ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法		●2

(注)○1：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(平成10年10月)に規定する方法

○2：モニタリング調査マニュアル(環境省環境保健部環境安全課)に規定する方法

○3：底質調査方法（平成24年8月）に規定する方法

●1：農用地土壌に係る測定方法

●2：「JIS K 0102」に規定する方法

表1-3-6 基準値等

項目	基準値等	測定方法
水質試料1 (重金属類)		
カドミウム	0.003 mg/L	水質環境基準告示の方法
鉛	0.01 mg/L	
砒素	0.01 mg/L	
亜鉛	0.01~0.03 mg/L(類型等で異なる) (例えば、河川・生物Aでの基準:0.03 mg/L) (環境基準値)	
水質試料2		
ノニルフェノール	0.6~2 μg/L(類型等で異なる) (例えば、河川・生物Aでの基準:1 μg/L)	水質環境基準告示の方法
LAS	6~50 μg/L(類型等で異なる) (例えば、河川・生物Aでの基準:30 μg/L) (環境基準値)	
4-tert-オクチルフェノール	0.4~4 μg/L(類型等で異なる) (例えば、河川・生物Aでの基準:1 μg/L) (指針値)	要調査項目等調査マニュアル
底質試料 (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、 モニタリング調査マニュアル又は底質調査方法
p, p'-DDT	—	
p, p'-DDE	—	
p, p'-DDD	—	
(重金属類)		
砒素	—	

(4) 測定回数(注)

共通試料1の水質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回とした(すなわち、同量の試料を3個採り、併行測定を行う)。

共通試料2の水質試料中のノニルフェノール等の分析、共通試料3の底質試料中の有機塩素化合物及び砒素の分析(高等精度管理調査等)については、測定回数1回以上5回以内とした。この場合においても、複数回測定では併行測定とした。

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した。

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)の報告とした。

(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した。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した。

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週間早くした。

#### 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477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454、回収率は95.2%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	51	51	100.0
	市	54	53	98.1
民間機関		372	350	94.1
合計		477	454	95.2

(注)報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない4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 模擬水質試料1 (重金属類)		共通試料2 模擬水質試料2 (ノニルフェノール等)		共通試料3 底質試料 (有機塩素化合物及び砒素)	
		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	51	51 ( 2)	21	18 ( 0)	19	18 ( 1)
	市	53	52 ( 3)	13	12 ( 0)	18	16 ( 1)
民間機関		361	339 (12)	132	99 ( 4)	219	195 ( 6)
合計		465	442 (17)	166	129 ( 4)	256	229 ( 8)

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

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

(注3) 報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない4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」とした。また、3回の室内併行測定を行っている模擬水質試料1（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内変動を超えるものも調査対象とした。詳細は「第2章の1（2）外れ値等の棄却」を参照する。

なお、底質試料(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た。

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 外れ値等に関するアンケート調査の実施状況

試料	項目	アンケート数	回収数 (回収率%)
水質試料1	カドミウム	26	18
	鉛	29	20
	砒素	24	19
	亜鉛	25	15
	計	104	72 (69.2)
水質試料2	ノニルフェノール	5	4
	4-tert-オクチルフェノール	3	2
	C10-LAS	2	2
	C11-LAS	2	2
	C12-LAS	2	2
	C13-LAS	2	2
	C14-LAS	3	3
	LAS	2	2
	計	21	19 (90.5)
底質試料	p, p' -DDT	3	3
	p, p' -DDE	2	2
	p, p' -DDD	2	2
	砒素	11	7
	計	18	14 (77.8)

## 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した。  
 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]水質試料1	カドミウム	341	30	28
[2]水質試料1	鉛	336	32	24
[3]水質試料1	砒素	330	31	23
[4]水質試料1	亜鉛	315	35	26
[5]水質試料2	ノニルフェノール、4-tert-オクチルフェノール	89	7	3
[6]水質試料2	LAS	65	5	2
[7]底質試料	有機塩素化合物 (p, p'-DDT、p, p'-DDE、 p, p'-DDD、その他)	19	1	4
[8]底質試料	砒素	194	15	9

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]水質試料1	カドミウム	0
[2]水質試料1	鉛	0
[3]水質試料1	砒素	0
[4]水質試料1	亜鉛	0
[5]水質試料2	ノニルフェノール、4-tert-オクチルフェノール	0
[6]水質試料2	LAS	0
[7]底質試料	有機塩素化合物 (p, p'-DDT、p, p'-DDE、 p, p'-DDD、その他)	0
[8]底質試料	砒素	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。

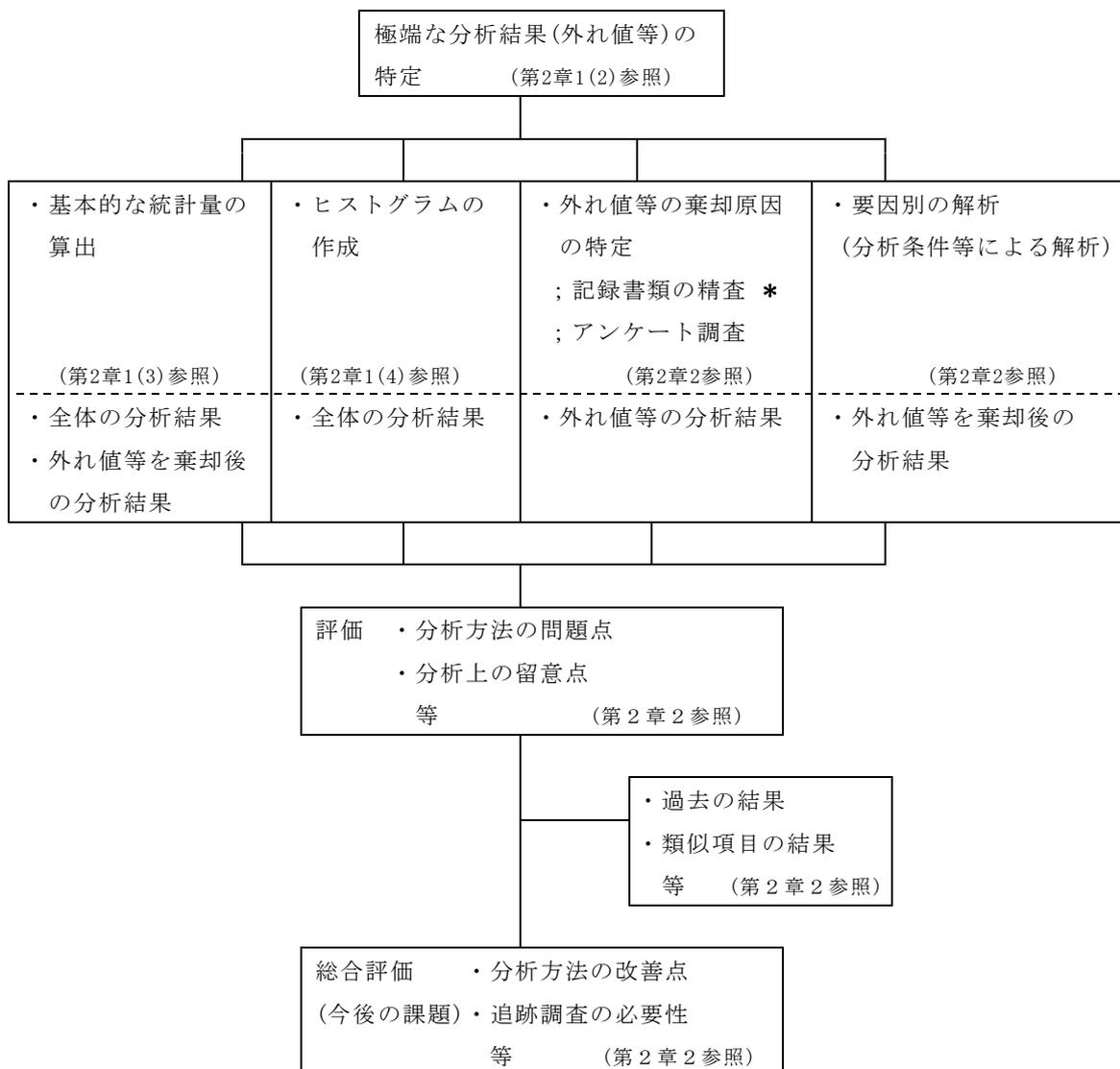


図2-1-1 解析方法の概要

(\*: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)

(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)、「〇〇以下」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した。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した。

なお、模擬水質試料1(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  
(「 $n \neq 3$ 」)

を外れ値等として取り扱った。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した。

以上の方法によって、外れ値等として棄却された回答数及び統計的な検定による棄却の限界値を試料(項目)別に表にまとめた(棄却限界値としては、Grubbsの検定では分析結果の下限値及び上限値を示し、室内変動ではその上限値を示す)。模擬水質試料1(重金属類)については表2-1-2、模擬水質試料2(ノニルフェノール等)については表2-1-3、底質試料(有機塩素化合物)については表2-1-4、底質試料(砒素)については表2-1-5に示す。

(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 (模擬水質試料1)

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	399	0	1	22	3(1)	26	6.5( 6.3)
鉛	392	0	2	18	9(1)	29	7.4( 6.9)
砒素	384	0	0	20	4(2)	24	6.3( 6.3)
亜鉛	376	0	0	20	5(1)	25	6.6( 6.6)

(注1)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。

(注2)室内変動の( )内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

表2-1-2(2) 棄却限界値 (模擬水質試料1)

分析項目	Grubbsの検定		室内変動	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 (%)	外れ値等棄却 後の平均値 (mg/L)
カドミウム	0.00117	0.00356	13.4	0.00237
鉛	0.00425	0.0130	13.5	0.00866
砒素	0.00410	0.0111	12.3	0.00762
亜鉛	0.00598	0.0244	16.1	0.0151

表2-1-3(1) 外れ値等により棄却した回答数 (模擬水質試料2)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
ノニルフェノール	94	0	5	5	5.3( 5.3)
4-tert-オクチルフェノール	39	0	0	3	7.7( 7.7)
C10-LAS	72	0	2	2	2.8( 2.8)
C11-LAS	72	0	2	2	2.8( 2.8)
C12-LAS	72	0	2	2	2.8( 2.8)
C13-LAS	72	0	2	2	2.8( 2.8)
C14-LAS	72	1	2	3	4.2( 1.4)
LAS	72	0	2	2	2.8( 2.8)

(注)棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

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

表2-1-3(2) 棄却限界値 (模擬水質試料2)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 ( $\mu$ g/L)	上限値 ( $\mu$ g/L)	外れ値等棄却 後の平均値 ( $\mu$ g/L)
ノニルフェノール	0.227	1.23	0.730
4-tert-オクチルフェノール	0.204	0.498	0.351
C10-LAS	0.409	0.872	0.641
C11-LAS	1.10	2.42	1.76
C12-LAS	0.969	2.35	1.66
C13-LAS	0.364	1.25	0.808
C14-LAS	0.102	0.591	0.346
LAS	3.15	7.30	5.22

表2-1-4(1) 外れ値等により棄却した回答数（底質試料：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	18	0	0	3	3	16.7(16.7)
p, p'-DDE	20	0	0	2	2	10.0(10.0)
p, p'-DDD	20	0	0	2	2	10.0(10.0)
(参照項目:HCH類)						
α-HCH	4	0	0	0	0	0.0(0.0)
β-HCH	4	0	0	0	0	0.0(0.0)
γ-HCH(リンデン)	4	0	0	0	0	0.0(0.0)
δ-HCH	4	0	0	0	0	0.0(0.0)
(参照項目:トリン類)						
アルドリン **	5	5	-	-	-	-
デイルドリン	5	1	1	0	1	20.0(0.0)
エンドリン **	5	2	-	-	-	-
(参照項目:クロルテン類)						
cis-クロルテン	6	0	0	0	0	0.0(0.0)
trans-クロルテン	6	0	0	0	0	0.0(0.0)
オキシクロルテン **	5	5	-	-	-	-
cis-ノナクロル	6	0	0	0	0	0.0(0.0)
trans-ノナクロル	6	0	0	0	0	0.0(0.0)
(参照項目:HCB)						
ヘキサクロベンゼン(HCB)	5	0	0	0	0	0.0(0.0)
(参照項目:DDT類)						
o, p'-DDT	9	1	1	0	0	11.1(0.0)
o, p'-DDE	8	0	0	0	0	0.0(0.0)
o, p'-DDD	9	0	0	0	0	0.0(0.0)

(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)\*\*:アルドリン及びオキシクロルテンは5/5がND等(すべての回答)、エンドリンは2/5がND等(5回答中で2回答)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：有機塩素化合物)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 ( $\mu$ g/kg)	上限値 ( $\mu$ g/kg)	外れ値等棄却 後の平均値 ( $\mu$ g/kg)
(詳細項目：DDT類)			
p, p'-DDT	4.47	14.5	9.48
p, p'-DDE	6.96	19.1	13.0
p, p'-DDD	0.924	15.0	7.98
(参照項目：HCH類)			
$\alpha$ -HCH	0.113	0.451	0.282
$\beta$ -HCH	0.142	0.633	0.166
$\gamma$ -HCH(リンデン)	0.286	0.708	0.497
$\delta$ -HCH	0.0331	0.100	0.0666
(参照項目：ドリン類)			
アルドリン *	-	-	-
デイルドリン	0.842	1.53	1.19
エンドリン *	-	-	-
(参照項目：クロルテン類)			
cis-クロルテン	0.896	2.59	1.74
trans-クロルテン	1.82	3.26	2.54
オキシクロルテン *	-	-	-
cis-ノナクロル	0.590	1.67	1.13
trans-ノナクロル	1.11	2.14	1.62
(参照項目：HCB)			
ヘキサクロロベンゼン(HCB)	0.330	7.64	3.99
(参照項目：DDT類)			
o, p'-DDT	0	3.21	1.36
o, p'-DDE	0.329	2.41	1.37
o, p'-DDD	2.19	6.62	4.41

(注)\*:アルドリン、エンドリン及びオキシクロルテンについては、「ND等」の回答が多いため、棄却検定を行っていない。

表2-1-5(1) 外れ値等により棄却した回答数（底質試料：砒素）

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
砒素	218	0	11	11	5.0( 5.0)

(注)棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

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

表2-1-5(2) 棄却限界値（底質試料：砒素）

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (mg/kg)	上限値 (mg/kg)	外れ値等棄却 後の平均値 (mg/kg)
砒素	2.24	9.80	6.02

### (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(項目)別に表にまとめた。

模擬水質試料1(重金属類)については、表2-1-6に示す。

模擬水質試料2(ノニルフェノール等)については、表2-1-7に示す。

底質試料(有機塩素化合物及び砒素)については、有機塩素化合物は表2-1-8、砒素は表2-1-9に示す。

各分析項目とも、統計量としては平均値、室間精度(標準偏差及び変動係数)(注1)、最小値、最大値及び中央値を示す。模擬水質試料1(重金属類)及び模擬水質試料2(ノニルフェノール等)については、設定値(調製濃度)も併記する。

模擬水質試料1(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た。また、模擬水質試料1(重金属類)については、「 $n \neq 3$ 」のものも除いた。

(注1)「室間精度」は、試験所間のばらつきの程度であり、標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。室間精度としては、分析結果(複数回を分析している場合には平均値)のS.D.、CV%を算出している。

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

表2-1-6 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬水質試料1: 重金属類)  
(室間精度等)

分析項目	棄却	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	設定値 (mg/L)
				S. D. (mg/L)	CV %				
カドミウム	前	398	0.0150	0.174	1160	0.000171	2.51	0.00240	
	後	373	0.00237	0.000310	13.1	0.00117	0.00349	0.00239	0.0025
鉛	前	390	0.0359	0.448	1250	0.000579	8.80	0.00872	
	後	363	0.00866	0.00109	12.6	0.00439	0.0126	0.00871	0.0088
砒素	前	384	0.0288	0.393	1360	0.00133	7.70	0.00767	
	後	360	0.00761	0.000925	12.1	0.00419	0.0103	0.00766	0.0075
亜鉛	前	376	0.0294	0.223	759	0.00091	4.32	0.0150	
	後	351	0.0151	0.00237	15.7	0.00823	0.0238	0.0149	0.015

(室内精度)

分析項目	棄却	室内測定回数	回答数	室内併行測定精度*		室内併行測定精度 CV %		
				S. D. (mg/L)	CV %	最小値	最大値	中央値
カドミウム	後	3	373	0.0000880	3.7	0	12.8	1.4
鉛	後	3	363	0.000420	4.9	0	11.8	1.5
砒素	後	3	360	0.000286	3.8	0	11.4	1.3
亜鉛	後	3	351	0.000920	6.1	0	15.6	1.9

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

(注2) \*:分散分析の結果を示している。

表2-1-7 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（模擬水質試料2：ノニルフェノール等）

分析項目	棄却	回答数	平均値 ( $\mu$ g/L)	室間精度		最小値 ( $\mu$ g/L)	最大値 ( $\mu$ g/L)	中央値 ( $\mu$ g/L)	設定値 ( $\mu$ g/L)
				S. D. ( $\mu$ g/L)	CV %				
ノニルフェノール	前	94	3.63	28.0	770	0.00107	272	0.715	0.75
	後	89	0.730	0.151	20.6	0.264	1.20	0.713	
4-tert-オクチルフェノール	前	39	0.360	0.103	28.6	0.0368	0.723	0.350	0.31
	後	36	0.351	0.0492	14.0	0.248	0.494	0.350	
C10-LAS	前	72	1.48	7.11	479	0.475	61.0	0.639	0.65
	後	70	0.641	0.0711	11.1	0.475	0.841	0.637	
C11-LAS	前	72	4.27	21.2	497	1.13	182	1.78	1.8
	後	70	1.76	0.203	11.6	1.13	2.24	1.76	
C12-LAS	前	72	4.32	22.4	520	1.19	192	1.65	1.7
	後	70	1.66	0.212	12.8	1.19	2.19	1.64	
C13-LAS	前	72	2.03	10.3	508	0.527	88.5	0.805	0.85
	後	70	0.807	0.136	16.9	0.527	1.23	0.803	
C14-LAS	前	71	0.858	4.26	497	0.172	36.2	0.333	0.40
	後	69	0.346	0.0752	21.7	0.172	0.566	0.330	
LAS	前	72	13.0	65.3	504	3.79	560	5.17	5.40
	後	70	5.22	0.637	12.2	3.79	6.97	5.15	

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

表2-1-8 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料：有機塩素化合物）

分析項目	棄却	回答数	平均値 ( $\mu$ g/kg)	室間精度		最小値 ( $\mu$ g/kg)	最大値 ( $\mu$ g/kg)	中央値 ( $\mu$ g/kg)
				S. D. ( $\mu$ g/kg)	CV %			
(詳細項目：DDT類)								
p, p'-DDT	前	18	11.4	8.05	70.7	1.99	40.0	9.12
	後	15	9.48	1.97	20.7	7.20	13.9	9.04
p, p'-DDE	前	20	16.2	11.0	67.9	8.08	59.2	13.6
	後	18	13.0	2.29	17.6	8.08	16.9	13.3
p, p'-DDD	前	20	11.1	11.5	103	3.63	56.6	8.08
	後	18	7.98	2.66	33.4	3.63	14.2	7.90
(参照項目：HCH類)								
$\alpha$ -HCH	前	4	0.282	0.114	40.4	0.139	0.374	0.308
	後	4	0.282	0.114	40.4	0.139	0.374	0.308
$\beta$ -HCH	前	4	0.388	0.166	42.8	0.155	0.514	0.441
	後	4	0.388	0.166	42.8	0.155	0.514	0.441
$\gamma$ -HCH (リンテン)	前	4	0.497	0.143	28.7	0.330	0.643	0.508
	後	4	0.497	0.143	28.7	0.330	0.643	0.508
$\delta$ -HCH	前	4	0.0666	0.0226	33.9	0.0398	0.0906	0.0679
	後	4	0.0666	0.0226	33.9	0.0398	0.0906	0.0679
(参照項目：トリン類)								
アルトリン **	前	0	-	-	-	-	-	-
	後	-	-	-	-	-	-	-
ディルトリン	前	4	1.19	0.232	19.6	0.926	1.49	1.17
	後	4	1.19	0.232	19.6	0.926	1.49	1.17
エントリン **	前	3	0.385	0.551	142	0.0398	1.02	0.0954
	後	-	-	-	-	-	-	-
(参照項目：クロルテン類)								
cis-クロルテン	前	6	1.74	0.448	25.7	1.13	2.14	1.90
	後	6	1.74	0.448	25.7	1.13	2.14	1.90
trans-クロルテン	前	6	2.54	0.383	15.1	1.98	3.16	2.53
	後	6	2.54	0.383	15.1	1.98	3.16	2.53
オキシクロルテン **	前	0	-	-	-	-	-	-
	後	-	-	-	-	-	-	-
cis-ノナクロル	前	6	1.13	0.285	25.3	0.796	1.59	1.13
	後	6	1.13	0.285	25.3	0.796	1.59	1.13
trans-ノナクロル	前	6	1.62	0.273	16.8	1.22	2.02	1.59
	後	6	1.62	0.273	16.8	1.22	2.02	1.59

表2-1-8 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料：有機塩素化合物）

分析項目	棄却*	回答数	平均値 ( $\mu$ g/kg)	室間精度		最小値 ( $\mu$ g/kg)	最大値 ( $\mu$ g/kg)	中央値 ( $\mu$ g/kg)
				S. D. ( $\mu$ g/kg)	CV %			
(参照項目：HCB)								
ヘキサクロベンゼン(HCB)	前	5	3.99	2.13	53.5	1.30	6.73	3.67
	後	5	3.99	2.13	53.5	1.30	6.73	3.67
(参照項目：DDT類)								
o, p'-DDT	前	8	1.36	0.870	64.0	0.506	2.92	1.02
	後	8	1.36	0.870	64.0	0.506	2.92	1.02
o, p'-DDE	前	8	1.37	0.490	35.7	0.684	2.30	1.27
	後	8	1.37	0.490	35.7	0.684	2.30	1.27
o, p'-DDD	前	9	4.41	1.00	22.7	2.29	5.80	4.55
	後	9	4.41	1.00	22.7	2.29	5.80	4.55

(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)\*\*:アルドリン (5/5、5回答のうち5回答がND)、エンドリン (2/5)、オキシクロテン (5/5) については、多くの回答が「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( $\mu$ g/kg)	回答数	
アルドリン	0.004	1	5
	0.0125	1	
	0.01	1	
	0.2	1	
	5	1	
エンドリン	0.009	1	2
	5	1	
オキシクロテン	0.003	1	5
	0.06	1	
	0.01	1	
	0.0452	1	
	0.09	1	

表2-1-9 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料：砒素）

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 %			
砒素	前	218	5.84	1.55	26.6	0.0180	11.3	6.11
	後	207	6.02	1.05	17.4	2.70	9.69	6.13

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

#### (4) ヒストグラム

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

模擬水質試料2（ノニルフェノール等）については図2-1-3に示す。

底質試料（有機塩素化合物及び砒素）については、有機塩素化合物は図2-1-4、砒素は図2-1-5に示す。ただし、有機塩素化合物の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2-1-8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。各級は、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」とした。

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%とした。

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）は除いた。また、模擬水質試料1（重金属類）については、「n≠3」のもの（前記（2）参照）も除いた。

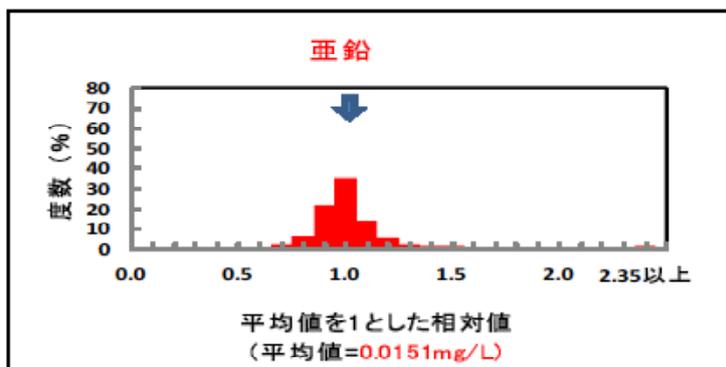
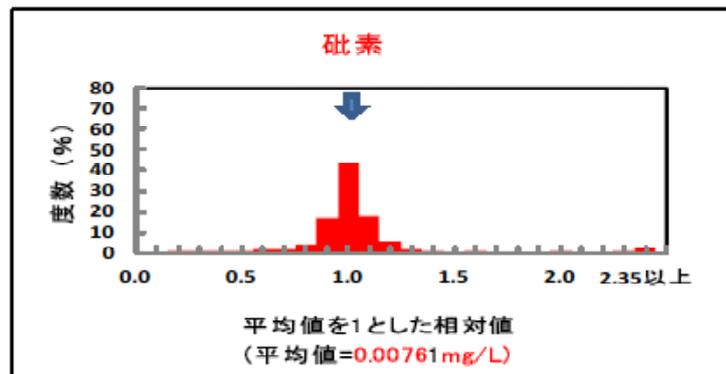
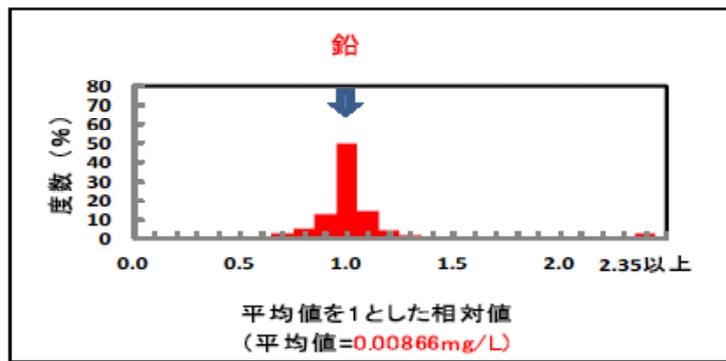
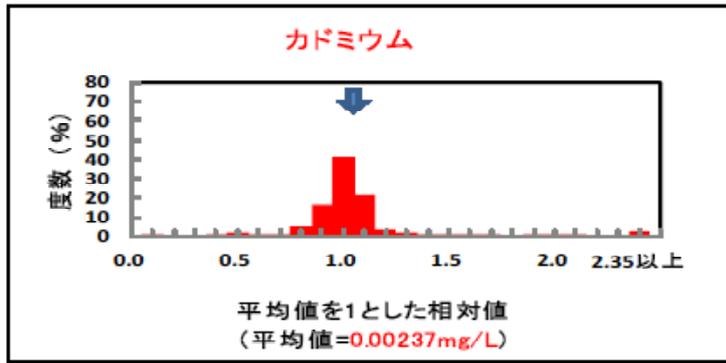


図2-1-2 模擬水質試料1 (重金属類) に関するヒストグラム  
 ↓ は設定値 (調製濃度)

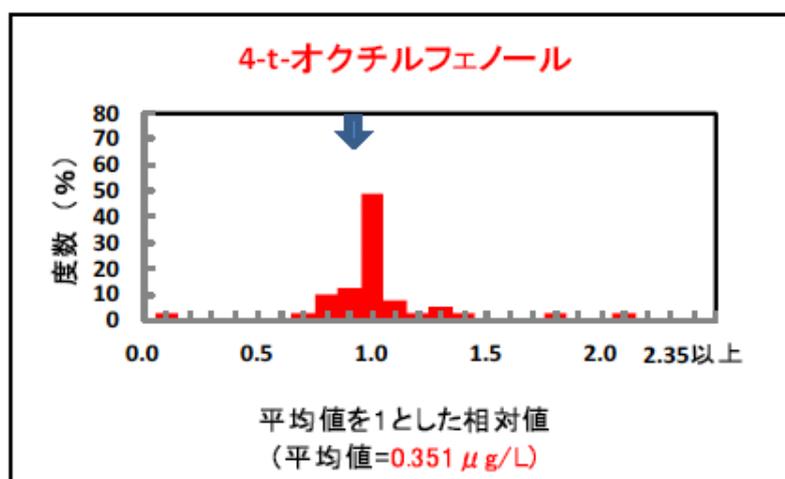
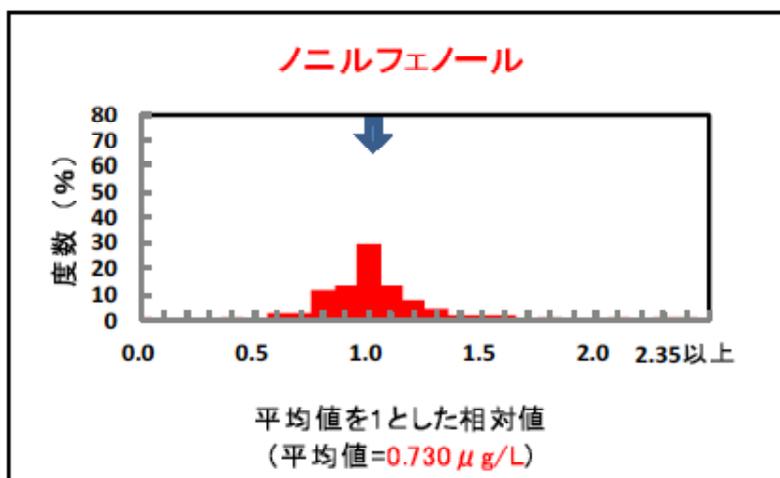


図2-1-3(1) 模擬水質試料2 (ノニルフェノール及び4-t-オクチルフェノール) に関するヒストグラム  
 ↓ は設定値 (調製濃度)

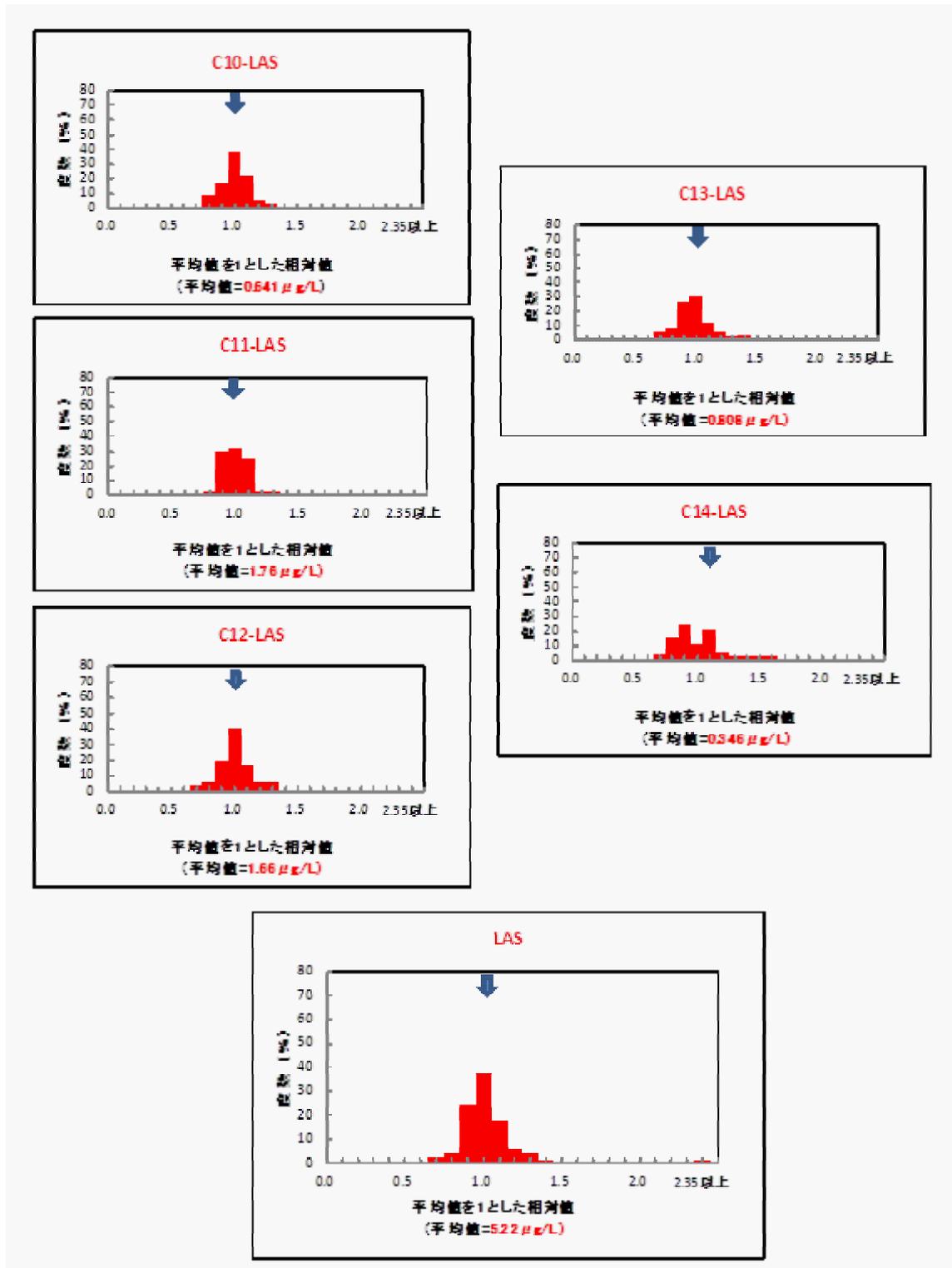


図2-1-3(2) 模擬水質試料2 (LAS) に関するヒストグラム  
 ↓ は設定値 (調製濃度)

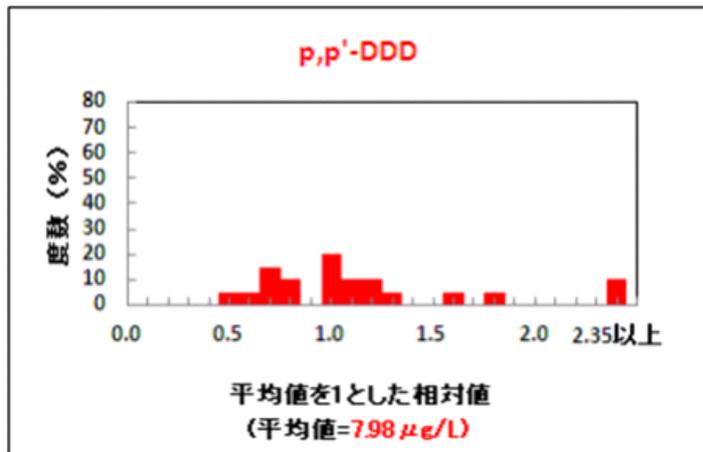
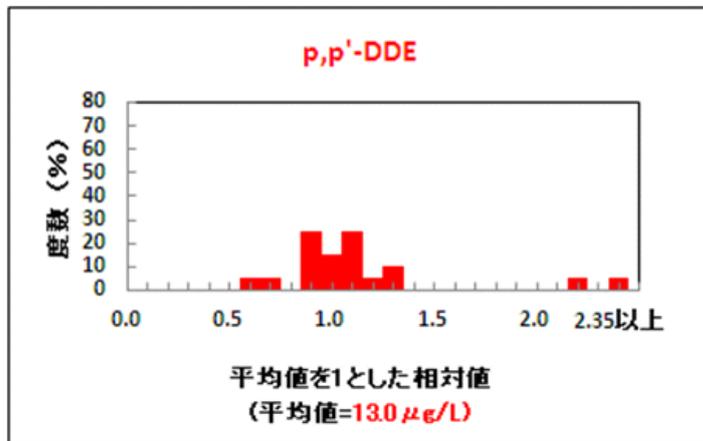
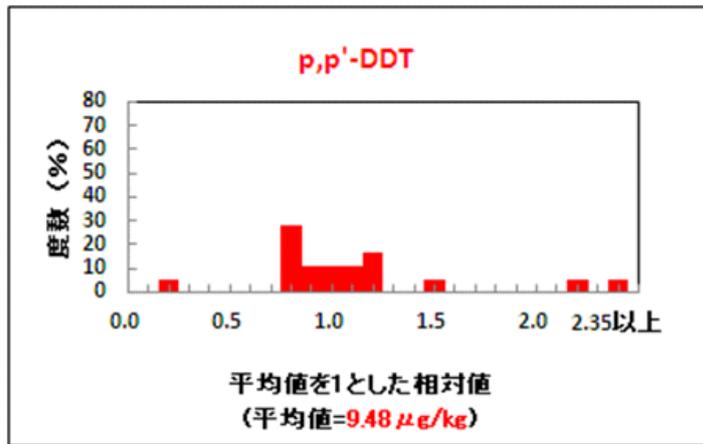


図2-1-4(1) 底質試料（有機塩素化合物）  
詳細項目（DDT類）に関するヒストグラム

○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4～9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	$\alpha$ -HCH	回答数：4	ND等を除いた回答数：4
	$\beta$ -HCH	4	4
	$\gamma$ -HCH(リンデン)	4	4
	$\delta$ -HCH	4	4
ドリン類	アルドリン	5	0
	ディルドリン	5	4
	エンドリン	5	3
クロルゲン類	cis-クロルゲン	6	6
	trans-クロルゲン	6	6
	オキシクロルゲン	5	0
	cis-ノナクロル	6	6
	trans-ノナクロル	6	6
HCB	ヘキサクロロベンゼン(HCB)	5	5
DDT類	o, p'-DDT	8	8
	o, p'-DDE	8	8
	o, p'-DDD	9	9

○結果の概要については、表2-1-8を参照する。

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

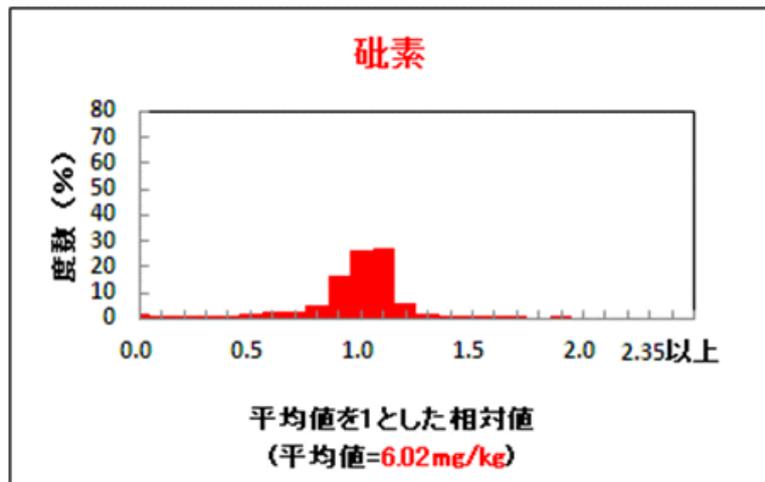


図2-1-5 底質試料（砒素）に関するヒストグラム

(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(項目)別に(a)～(d)に分け、(a)模擬水質試料1(重金属類)は表2-1-10、

(b)模擬水質試料2(ノニルフェノール等)は表2-1-11、(c)底質試料(有機塩素化合物)は表2-1-12、(d)底質試料(砒素)は表2-1-13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) 模擬水質試料1

表2-1-10(1)-1 分析方法別回答数(模擬水質試料1: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.電気加熱原子吸光法	59	0	0	1	6	3	10
2.ICP発光分光分析法	128	0	1	3	7	0(1)	11
3.ICP質量分析法	209	0	0	2	3	0	5
4.その他 フレイム原子吸光法	3	0	0	0	0	0	0
合計	399	0	1	6	16	3	26

(注)室内変動の( )内は、Grubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

表2-1-10(1)-2 分析方法に関する解析(模擬水質試料1: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/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1.電気加熱原子吸光法	49	0.00247	0.000441	17.8
2.ICP発光分光分析法	117	0.00236	0.000377	16.0
3.ICP質量分析法	204	0.00234	0.000212	9.1
4.その他 フレイム原子吸光法	3	0.00249	0.0000815	3.3

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

平均値:1と3

精度:1と3、2と3

表2-1-10(2)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料1：鉛）

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. フレーム原子吸光法	19	0	0	0	0	1	1
2. 電気加熱原子吸光法	56	0	1	0	4	4	9
3. ICP発光分光分析法	113	0	1	1	6	2(1)	10
4. ICP質量分析法	204	0	0	2	5	2	9
5. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	392	0	2	3	15	9	29

(注)室内変動の( )内は、Grubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

表2-1-10(2)-2 分析方法に関する解析（模擬水質試料1：鉛）

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. フレーム原子吸光法	18	0.00892	0.00109	12.2
2. 電気加熱原子吸光法	47	0.00905	0.00160	17.7
3. ICP発光分光分析法	103	0.00843	0.00132	15.6
4. ICP質量分析法	195	0.00866	0.000720	8.3
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：2と3

精度：1と4、2と4、3と4

表2-1-10(3)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料1：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	164	0	0	2	9	3(1)	14
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	72	0	0	2	2	1	5
3. ICP質量分析法	148	0	0	2	3	0(1)	5
4. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	384	0	0	6	14	4	24

(注)室内変動の( )内は、Grubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

表2-1-10(3)-2 分析方法に関する解析（模擬水質試料1：砒素）

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 水素化物発生原子吸光法	150	0.00744	0.000984	13.2
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	67	0.00746	0.000792	10.6
3. ICP質量分析法	143	0.00787	0.000864	11.0
4. その他	0	-	-	-

(注)精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は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

表2-1-10(4)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料1：亜鉛）

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. フレーム原子吸光法	48	0	0	0	3	0	3
2. 電気加熱原子吸光法	3	0	0	2	0	0	2
3. ICP発光分光分析法	153	0	0	1	12	3(1)	16
4. ICP質量分析法	172	0	0	1	1	2	4
5. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	376	0	0	4	16	5	25

(注)室内変動の( )内は、Grubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

表2-1-10(4)-2 分析方法に関する解析（模擬水質試料1：亜鉛）  
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. フレーム原子吸光法	45	0.0149	0.00230	15.4
2. 電気加熱原子吸光法	1	0.00930	-	-
3. ICP発光分光分析法	137	0.0158	0.00259	16.4
4. ICP質量分析法	168	0.0146	0.00201	13.8
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：3と4

精度：3と4

(b) 模擬水質試料2

表2-1-11(1)-1 分析方法別回答数 (模擬水質試料2: ノニルフェノール)

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. 固相抽出-GC/MS	84	0	1	3	4
2. 溶媒抽出-GC/MS	10	0	0	1	1
3. その他	0	0	0	0	0
合計	94	0	1	4	5

表2-1-11(1)-2 分析方法に関する解析 (模擬水質試料2: ノニルフェノール)  
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu$ g/L)	室間精度	
			S. D. ( $\mu$ g/L)	CV %
1. 固相抽出-GC/MS	80	0.724	0.147	20.3
2. 溶媒抽出-GC/MS	9	0.786	0.177	22.5
3. その他	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%)。

表2-1-11(2)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料2：4-t-オクチルフェノール）

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. 固相抽出-GC/MS	33	0	1	1	2
2. 溶媒抽出-GC/MS	6	0	0	1	1
3. その他	0	0	0	0	0
合計	39	0	1	2	3

表2-1-11(2)-2 分析方法に関する解析（模擬水質試料2：4-t-オクチルフェノール）  
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu$ g/L)	室間精度	
			S. D. ( $\mu$ g/L)	CV %
1. 固相抽出-GC/MS	31	0.349	0.0520	14.9
2. 溶媒抽出-GC/MS	5	0.368	0.0213	5.8
3. その他	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%）。

表2-1-11(3)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料2：LAS）

分析項目	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	
LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	0	0	2	2
	2. その他	0	0	0	0	0
C10-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	0	0	2	2
	2. その他	0	0	0	0	0
C11-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	0	0	2	2
	2. その他	0	0	0	0	0
C12-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	0	0	2	2
	2. その他	0	0	0	0	0
C13-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	0	0	2	2
	2. その他	0	0	0	0	0
C14-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	1	0	2	3
	2. その他	0	0	0	0	0

表2-1-11(3)-2 分析方法に関する解析（模擬水質試料2：LAS）

外れ値棄却後の解析

・上記の表2-1-11(3)-1のとおり、LAS及び同族体（C10-LAS～C14-LAS）とも、分析方法はすべて「固相抽出-LC/MS/MS」であり、分析方法に関する解析結果は省略する。

・結果の概要については、表2-1-7を参照する。

(c) 底質試料 (有機塩素化合物)

表2-1-12(1)-1 分析方法別回答数 (底質試料 : 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	9	0	1	1	2
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	8	0	0	1	1
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	18	0	1	2	3

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

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu$ g/kg)	室間精度	
			S. D. ( $\mu$ g/kg)	CV %
1. 溶媒抽出-GC/QMS	7	10.9	1.61	14.8
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	7	7.81	0.522	6.7
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	11.4	-	-

(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

精度 : 1と2

表2-1-12(2)-1 分析方法別回答数（底質試料：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	11	0	0	1	1
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	8	0	0	1	1
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	20	0	0	2	2

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

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu$ g/kg)	室間精度	
			S. D. ( $\mu$ g/kg)	CV %
1. 溶媒抽出-GC/QMS	10	12.4	2.46	19.8
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	7	13.3	1.59	11.9
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	16.9	-	-

（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2-1-12(3)-1 分析方法別回答数（底質試料：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	11	0	0	1	1
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	8	0	0	1	1
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	20	0	0	2	2

表2-1-12(3)-2 分析方法に関する解析（底質試料：p, p'-DDD）

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu$ g/kg)	室間精度	
			S. D. ( $\mu$ g/kg)	CV %
1. 溶媒抽出-GC/QMS	10	8.42	3.10	36.9
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	7	7.40	2.22	29.9
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	7.66	-	-

（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%）。

(d) 底質試料（砒素）

表2-1-13(1)-1 分析方法別回答数（底質試料：砒素）

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. 水素化物発生原子吸光法	122	0	4	0	4
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	48	0	3	2	5
3. ICP質量分析法	45	0	2	0	2
4. ジェチルジチカルハミト酸銀吸光光度法	1	0	0	0	0
5. その他 ICP発光分光分析法	2	0	0	0	0
合計	218	0	9	2	11

表2-1-13(1)-2 分析方法に関する解析（底質試料：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	118	6.11	1.04	17.1
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	43	5.69	0.955	16.8
3. ICP質量分析法	43	6.08	1.14	18.7
4. ジェチルジチカルハミト酸銀吸光光度法	1	6.19	-	-
5. その他 ICP発光分光分析法	2	6.25	-	-

（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 水質試料1

#### (1) カドミウム

##### (a) 外れ値等の棄却原因の解析

###### 1) 全体的傾向

回答数は399と最も多い回答が寄せられた。外れ値として棄却されたのは、Grubbsの方法により棄却されたのが22回答（小さな値として棄却されたのが6回答、大きな値として棄却されたのが16回答）、併行して行った3回の測定の室内変動（変動係数）が、Grubbsの方法による外れ値を棄却した後の全体の室間変動（13.4%）を超えることによる棄却が3回答あり、検出下限値以下と報告されたのが1回答であった。棄却率は全体で6.5%（26回答）、そのうち統計的外れ値の棄却率は6.3%（25回答）で、棄却後の平均値は0.00237 mg/L、室間精度は13.1%になり、平均値は今回の模擬水質試料の設定値0.0025 mg/Lより5%程度小さな値であった。Grubbs検定の下限值は0.00117 mg/Lで、上限値は0.00356 mg/Lと下限値の3倍程度であった。

測定の準備操作（マトリックスの分離・濃縮操作）には、従来の溶媒抽出に加え、キレート樹脂による固相抽出も方法に加わっており、今回、固相抽出による報告が55回答と、溶媒抽出（54回答）とほぼ同数あった。固相抽出で外れ値になったのは3回答あったが、抽出装置の汚染と思われる1回答以外は計算・記載間違い（2回答）で、固相抽出の操作には問題がなかったと思われた。

分析方法別では、電気加熱原子吸光法を用いたのが59回答で、棄却されたのが10回答（小さな値1、大きな値6、室内精度大3）と最も棄却率が高く、大きな室内精度で棄却されたのはすべて電気加熱原子吸光法であった。ICP発光分光分析法は128回答で、棄却されたのが11回答（検出下限値以下1、小さな値3、大きな値7）と最も多く棄却され、半数以上はマトリックスの影響によるものと思われた。ICP質量分析法は209回答で、最も回答数が多い方法になり、棄却されたのが5回答（小さな値2、大きな値3）あったが、4回答は計算・記載間違いであった。棄却後の平均値は、電気加熱原子吸光法が0.00247 mg/Lと2つのICP法に比べ大きい値になり、室間精度は、ICP質量分析法が9.1%と他の2つの方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生データ等から推定された棄却原因は、マトリックスの影響によるものと思われるのが11回答ともっと多く、電気加熱原子吸光法やICP発光分光分析法で、マトリックスからの分離操作を行わずに、絶対検量線法での定量やバックグラウンド補正を行わなかったことが原因と思われた。計算・記載間違いも7回答と多く、添付資料を見るときちんと定量されているにもかかわらず、単位の換算や報告の際に間違えた例が多くあった。その他、棄却された原因は、定量値を算出する際の間違いや汚染、装置不良などが考えられた。

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	添付資料等から推定できる原因
A	Grubbs(小さい値)	ICP質量分析法	0.00245と入力すべきところを0.000245と間違えて入力した。	チャート類が確認できないが、同時に分析されたと思われるPb等はきちんと分析されており、アンケートのとおり誤記載と思われる。
B	Grubbs(小さい値)	ICP質量分析法	ICP/MSを使用したが入、購入して間もないため、取扱いに問題があった。また、添加回収が50%程度であったが、時間がなく、結果を提出した。	同時に測定されたPb、Asとも小さい値に外れており、アンケートのとおり測定・定量操作に問題があったと思われる。マトリックスの分離操作なしの絶対検量線法で定量されており、内標準法や標準添加法を用いることが必要である。
C	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	海水の分析は実施したことがないため、マトリックスの影響を過大評価してしまい、作成している「検査実施標準作業書」とおりの分析を行わず、試料に標準を添加した検量線を用いて分析してしまった。作業書とおりの超音波ネブライザーを用いた分析では、0.0028mg/Lとなった。	標準添加法を用いることは問題なく、超音波ネブライザー使用の有無も今回の結果では違いが見られていない。添付資料からは計算過程がよくわからず、原因は不明。Znも大きな値で外れており、Pbも外れ値に近い大きな値だったことから、定量操作・計算過程等を再検討して欲しい。
D	室内精度	電気加熱原子吸光法	プラットホームチューブを使用、試料の希釈による感度の低下に加え、塩化物イオン濃度が高くバックグラウンド補正が上手くいかなかったものと考えられる。さらに、測定値のばらつきが大きく、適切な検量線が作成できなかった。	3回目の検量線の傾きが前2回に比べかなり小さく、大きな定量値になったためであるが、希釈倍率も5倍と大きくはなく、添付資料等からは、原因は不明。マトリックスの分離や、繰り返し測定の回数を増やす、チューブの交換頻度を多くする等も検討されると良いと思う。
E	Grubbs(大きい値)	電気加熱原子吸光法	$\mu\text{g/L}$ から $\text{mg/L}$ への換算の忘れ。	添付資料では適切に測定されており、アンケートのとおり計算間違いである。

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	添付資料等から推定できる原因
F	Grubbs(大 きい値)	ICP発光分光 分析法	回答なし	内標準法で定量されているが、マトリッ クスの分離操作及びバックグラウンド補 正は行われていない。本試料のようにマ トリックス濃度が高い場合、内標準法だ けでは影響を上手く取り除けないことも あるため、マトリックスの分離、標準添 加法での定量を検討して欲しい。また、 バックグラウンド補正は必須と考えて欲 しい。
G	Grubbs(大 きい値)	ICP質量分析 法	回答なし	同時に分析されたPb、Asとも一桁大きい 値で外れており、計算間違いと思われ る。
H	Grubbs(小 さい値)	ICP発光分光 分析法	ホームページ上で入力したデ ータのチェックミス(桁数を 間違えて入力してしまっ た)。	添付資料では適切に定量されており、ア ンケートのとおり、記載間違いである が、塩濃度の高い試料をさらに6倍濃縮し て測定しており、マトリックスの影響を より強く受けやすくしている。濃縮が必 要であれば、マトリックスの分離を伴う 方法で行って欲しい。
I	Grubbs(大 きい値)	ICP発光分光 分析法	不明	添付資料からは原因は不明。内標準法で 定量されているが、マトリックスからの 分離操作は行われておらず、本試料のよ うにマトリックス濃度が高い場合、内標 準法だけでは影響を上手く取り除けない こともあるため、マトリックスの分離、 標準添加法での定量を検討して欲しい。
J	Grubbs(大 きい値)	ICP発光分光 分析法	標準添加法において、空試験 の測定強度を補正しなかつ た。	添付資料からは空試験値がわからず、詳 細は不明だが、アンケートのとおりと思 われる。
K	Grubbs(大 きい値)	ICP質量分析 法	報告単位mg/Lとするところを $\mu\text{g/L}$ で報告した。	添付資料では適切に定量されており、ア ンケートのとおり、記載間違いである。
L	ND	ICP発光分光 分析法	検量線の一番低い濃度が高 く、定量下限が0.0025mg/Lと なった。測定結果の算出値は 0.0022mg/Lであったため、定 量下限未満で報告した。	添付資料では適切に定量されており、ア ンケートのとおりと思われるが、塩濃度 の高い試料をさらに20倍濃縮して測定し ており、マトリックスの影響をより強く 受けやすくしている。濃縮が必要であれ ば、マトリックスの分離を伴う方法で行 って欲しい。

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	添付資料等から推定できる原因
M	Grubbs(大 きい値)	ICP発光分光 分析法	回答なし	添付資料がなく詳細は不明だが、マトリ ックスの分離操作がない絶対検量線法で 定量されており、バックグラウンド補正 も行われていない。本試料のようにマト リックス濃度が高い場合、何らかのマト リックスの影響を取り除く操作を行うと ともに、バックグラウンド補正は必須と 考えて欲しい。
N	Grubbs(大 きい値)	ICP質量分析 法	回答なし	添付資料がなく詳細は不明だが、同様に 分析されたと思われる重金属類4成分すべ て一桁大きい値で外れ値になっており、 計算間違いが疑われる。
O	室内精度	電気加熱原 子吸光法	アトマイザーの冷却水ホース が劣化・水漏れしていること が後日判明し、温調が正しく なかった。また、原子化後の 空焼き温度が低く、検量線範 囲が適切でなかったかも知れ ない。	溶媒抽出後に標準添加法を用いて丁寧に 分析されており、詳細は不明。アンケー トの結果も原因と思われる。
P	Grubbs(大 きい値)	電気加熱原 子吸光法	試料のみにコンタミが入っ た。	添付資料がなく詳細は不明だが、マトリ ックスの分離操作なしの絶対検量線法で 定量されている。電気加熱原子吸光法は マトリックスの影響が大きいので、分離 操作や、標準添加法での定量を行って欲 しい。
Q	Grubbs(大 きい値)	電気加熱原 子吸光法	固相抽出でVac Elut SPS 24 Manifold装置の上部needle t ipsより汚染したものと判断 した(再検査して確認した)。	アンケートのとおりと思われるが、固相 抽出後でも、マトリックスが全くないわ けではないので、標準添加法による定量 も検討されると良いと思う。
R	Grubbs(大 きい値)	電気加熱原 子吸光法		添付資料からは計算過程がわからず詳細 は不明である。
S	Grubbs(大 きい値)	電気加熱原 子吸光法	分析用試料の調製間違い。	添付資料がなく詳細は不明だが、マトリ ックスの分離操作、モディファイヤーの 添加もなく絶対検量線法で定量されてい る。マトリックスの多い試料では、標準 添加法による定量、モディファイヤーの 添加は基本と考えて欲しい。

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	添付資料等から推定できる原因
T	室内精度	電気加熱原 子吸光法	ICPの不具合？	電気加熱原子吸光法で分析されており、3 回目の値だけ大きな値になっている。添 付資料からは原因不明だが、マトリッ クスの分離操作がなく、モディファイヤー が添加されていないことが原因として考 えられる。。
U	Grubbs(大 きい値)	ICP発光分光 分析法	10倍希釈する前の濃度とし た。実施要領の分析実施上の 注意をよく読んでおらず、10 倍希釈し調製した試料中の濃 度で報告することに気付かなか った。	添付資料でも適切に定量後、10倍の値に して報告されており、アンケートのとお り記載間違いである。
V	Grubbs(小 さい値)	電気加熱原 子吸光法	バックグラウンド吸収。	マトリックスの分離操作なしの絶対検量 線法で定量されている。電気加熱原子吸 光法はマトリックスの影響が大きい ので、分離操作や、標準添加法での定量を 行って欲しい。
W	Grubbs(大 きい値)	電気加熱原 子吸光法	回答なし	添付資料からは原因は不明だが、マトリ ックスの影響を受けやすい方法なので、 本試料のようにマトリックスが多い試料 では、マトリックスの分離操作も検討し て欲しい。
X	Grubbs(大 きい値)	ICP発光分光 分析法	回答なし	試料を3倍に濃縮後、マトリックスの分離 操作なしに絶対検量線法で定量したため と思われる。本試料のようにマトリッ クスが多い試料で、分析成分の濃度が低 く、濃縮が必要な場合は、必ず、マトリ ックスの分離を伴う濃縮を行って欲し い。
Y	Grubbs(小 さい値)	ICP発光分光 分析法	回答なし	試料を10倍に濃縮後、マトリックスの分 離操作なしに絶対検量線法でバックグラ ウンド補正も行わずに定量したためと思 われる。本試料のようにマトリックスが 多い試料で、分析成分の濃度が低く、濃 縮が必要な場合は、必ず、マトリックス の分離を伴う濃縮を行って欲しい。ま た、バックグラウンド補正は必須と考 えて欲しい。

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	添付資料等から推定できる原因
Z	Grubbs(小 さい値)、 室内精度	ICP発光分光 分析法	マトリックスの影響を取り除 く操作を行わなかった。「n= 1」を3回測定し、その数値を 測定結果にしてしまった。	小さい値となったのは、回答のとおりと 考えられる(内標準法で定量されてい るが、「マトリックスを分離する操作を行 わなかった」ためと思われる)。本試料の ようにマトリックス濃度が高い場合、内 標準法だけでは影響を上手く取り除けな いこともあるため、マトリックスの分 離、標準添加法での定量を検討して欲し い。 室内精度が悪くなったのは、回答のこ とひとつの原因と考えられるが、添付資 料からは確認できない(不明である)。

(b) 要因別の解析

1)分析機関の国際的な認証等の取得

ISO、MLAP、環境省受注資格等の取得の有無については、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。今回では、ISO 9001～9003有の場合、無に比べて室間精度が5%程小さくなっており、その他の資格（ISO 17025、MLAP、環境省受注資格等）でも、有の場合が無に比べ3～4%程度室間精度が小さかった。全体としても何らかの資格を持っている場合（室間精度11.2%）、全くもっていない場合（室間精度15.6%）に比べ、室間精度が小さく、資格等の取得による一定の効果が見られた。

2)担当者の経験度

昨年度の分析試料数では、500試料以上が最も多く、全体の7割以上が100試料以上であった。経験年数は2年以上5年未満が最も多く、2年未満は81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、経験による差は見られなかった。

3)分析に要した日数

分析に要した日数は、1日及び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、6～10日で最も平均値が大きかったが、原因はよくわからない。ただし、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、長期に保管した場合、容器からの汚染や、実試料の場合は沈殿の生成・溶解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)室内測定精度

全体の2/3程度が室内測定精度2%未満で、5%以上は大きな室内精度として棄却された3回答を含めて31回答であった。平均値では違いが見られず、室間精度では2%未満の場合、2%以上に比べ小さくなったが、その差はあまり大きくない。これまで重金属類の測定では、他の成分も含めて、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良く、大部分が2%未満だったこともあり、2%が境界になっている。

#### 5) 使用した水

超純水が300回答と大部分で、以下、蒸留水（37回答）、イオン交換水（30回答）であった。ICP質量分析法では超純水を使用するのが一般的であり、今回も9割以上が超純水を使用しており、電気加熱原子吸光法でも8割程度、ICP発光分光分析法で66%が超純水を使用していた。全体として超純水の室間精度が、蒸留水、イオン交換水に比べ小さかったが、ICP質量分析法での採用率が高いことも影響している可能性がある。

#### 6) 試料量及び前処理方法

試料量は50 mL以上～100 mL未満が122回答と最も多く、最小1～最大1000 mLの回答があったが、試料量による特段の違いは見られなかった。

試料の前処理は、硝酸酸性で煮沸（172回答）、硝酸による分解（101回答）、前処理なし（61回答）の順で、硝酸単独での前処理が多くなっているが、今回は模擬水質試料であったこともあり、前処理方法による特段の違いは見られなかった。

#### 7) 準備操作（マトリックスの分離・濃縮）

外れ値棄却後の回答数は溶媒抽出及び固相抽出とも52と同数で、平均値、室間精度とも2つの方法間で差はなかった。溶媒抽出ないし固相抽出のどちらかを行った場合（104回答、平均値0.00244 mg/L、室間精度11.8%）、どちらも行わなかった場合（269回答、平均値0.00234 mg/L、室間精度13.4%）に比べ、平均値は大きく、室間精度は小さくなっており、マトリックスを分離した効果が見られる。3つの分析方法別に見てもこの傾向は同じで、ICP発光分光分析法の場合、溶媒抽出ないし固相抽出のどちらかを行った場合（63回答、平均値0.00242 mg/L、室間精度11.9%）、どちらも行わなかった場合（54回答、平均値0.00229 mg/L、室間精度19.8%）に比べ、平均値は大きく、室間精度は小さくなった。ICP質量分析法では、これまで溶媒抽出の回答数は非常に少なく、マトリックス分離の効果は検討できなかったが、今回は固相抽出が18回答あり、溶媒抽出（5回答）と合わせ1割程度の回答があった。まだ例が少なく評価は難しいが、どちらかの分離操作を行った場合（23回答）の平均値が0.00241 mg/Lと、どちらも行わなかった場合（181回答）の平均値0.00233 mg/Lより若干大きめであった。

溶媒抽出に使われた溶媒は、酢酸ブチルが29回答と最も多く、以下、MIBK（11回答）、キシレン（6回答）、クロロホルム（4回答）の順であった。キレートは報告された中では多くがDDTC（37回答）であったが、キシレン溶媒ではAPDC+HMA-HMDCが4回答と多く使われていた。溶媒及びキレートとも、使用した種類による明確な違いは見られなかった。

固相抽出のキレート樹脂は、大部分がイミノ二酢酸キレート樹脂（48回答）で、形状はカートリッジカラム（39回答）が多く使われ、次いでディスク（10回答）であったが、樹脂及び形状の種類による違いは見られなかった。製造メーカーは3つのメーカーが使われていたが、メーカーによる平均値の違いはなかった。

## 8) 分析方法

用いられた分析方法（棄却前）は、前述したとおりICP質量分析法が209回答（52%）と半数を超え、推奨方法には入っていないがフレイム原子吸光法も3回答あった。Grubbs検定の棄却率は電気加熱原子吸光法が59回答中7回答と最も高く、大きな室内精度で棄却されたのは、電気加熱原子吸光法の3回答のみであった。棄却後の平均値及び室間精度は、回答数の少ないフレイム原子吸光法（3回答、平均値0.00249 mg/L、室間精度3.3%）を除き、電気加熱原子吸光法（49回答、平均値0.00247 mg/L、室間精度17.8%）が平均値、室間精度とも最も大きい結果となり、ICP質量分析法（204回答、平均値0.00234 mg/L、室間精度9.1%）は平均値、室間精度とも最も小さく、ICP発光分光分析法（117回答、平均値0.00236 mg/L、室間精度16.0%）は、平均値はICP質量分析法とほぼ同じで、室間精度は電気加熱原子吸光法に近くなった。

参考としてこの3つの分析方法ごとのヒストグラムを図2-2-1-1に示した（棄却前の値を含む、棄却後の値は概ね平均値を1とした場合、0.5～1.5の範囲）。ICP質量分析法は平均値の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、電気加熱原子吸光法では、平均値付近のピークが低く、裾を引いているのが見て取れる（ICP発光分光分析法はその中間）。

電気加熱原子吸光法は、マトリックスの影響を受けやすく、これまでの調査でも分析方法別での室間精度は最も大きくなっており、今回も同様であった。マトリックスの影響を取り除く方法としてモディファイヤーの使用があり、今回も大部分の回答で用いられていたが、使用しない場合、回答数は少ないが大きな値になっていた（4回答、平均値0.00278 mg/L）。

ICP発光分光分析法では、前述したとおり、マトリックスの分離操作を行わない場合の室間精度が19.8%と電気加熱原子吸光法より大きく、このことが室間精度を大きくしている要因になっている。超音波ネブライザーは、27回答で使用されていたが、使用の有無による違いは見られなかった。

ICP質量分析法は、定量方法がほぼ内標準法になることもあって、これまでも最も室間精度が小さくなる傾向があったが、今回も同様であった。ICP質量分析法は感度の高い分析方法のため、これまでは高倍率の希釈でマトリックスの影響をなくすことが多かったが、今回は、試験液のカドミウムの濃度がかなり小さく、マトリックスが海水の1/10程度であったこともあってか、全体として希釈倍率が小さかった。自動希釈装置も多く導入されるようになっており、今回は実際の測定がどの程度の濃度で行われたか不明瞭であるが、高塩濃度対応をうたった装置も増えており、今後はこうした点についても検討が必要になると思われる。コリジョン・リアクションセルは、143回答で使われており、室間精度が8.2%と使わない場合（58回答）の11.1%に比べやや小さくなり、ガスとしてはヘリウム（99回答）、水素（39回答）がほとんどであったが、ガスによる差は見られなかった。

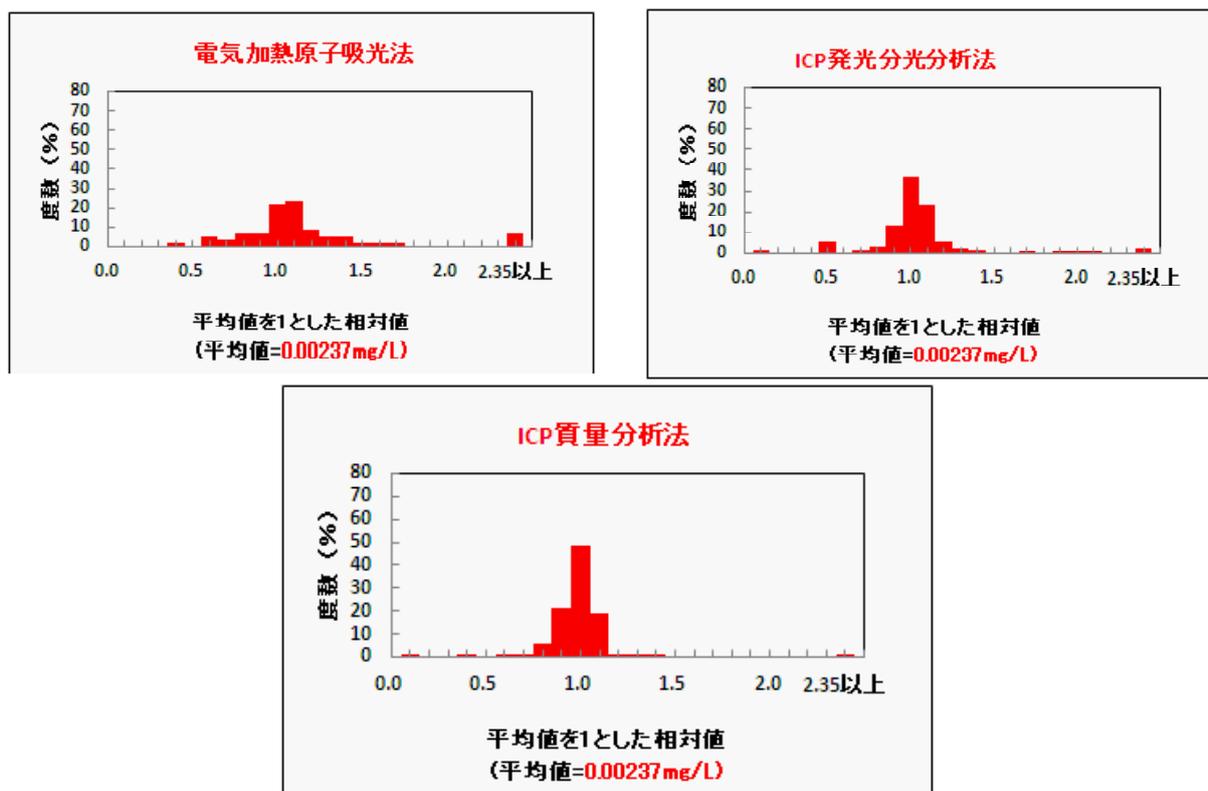


図2-2-1-1 分析方法別のヒストグラム

#### 9) 定量方法

電気加熱原子吸光法では、絶対検量線法21回答（平均値0.00227 mg/L、室間精度18.8%）、標準添加法28回答（平均値0.00262 mg/L、室間精度15.1%）と絶対検量線法は明らかに小さな値であった。マトリックスの影響を受けやすい方法であるため、マトリックスの分離操作ないし標準添加法での定量は必須と考えて欲しい。報告された測定波長はすべて228.8 nmであった。

ICP発光分光分析法では、絶対検量線法46回答（平均値0.00234 mg/L、室間精度17.5%）、標準添加法10回答（平均値0.00253 mg/L、室間精度22.3%）、内標準法61回答（平均値0.00235 mg/L、室間精度13.2%）で、標準添加法に比べ、絶対検量線法、内標準法の平均値は小さくなっている。標準添加法はほとんどが、溶媒抽出や固相抽出といったマトリックスの分離操作を行っていなかったが（固相抽出が1回答のみ）、絶対検量線法及び内標準法で分離の有無を見ると、マトリックスの分離を行った場合、絶対検量線法（31回答、平均値0.00242 mg/L、室間精度11.6%）、内標準法（31回答、平均値0.00243 mg/L、室間精度12.5%）で、分離を行わない場合の絶対検量線法（15回答、平均値0.00219 mg/L、室間精度26.4%）、内標準法（30回答、平均値0.00227 mg/L、室間精度13.2%）と比べ平均値は大きく室間精度は小さくなる傾向にある。内標準法はマトリックスの影響を抑えるのに一定の効果がある方法ではあるが、今回は内標準法だけではマトリックスの影響を取り除けていない可能性が高い。内標準物質はほとんどイットリウム（55回答）、他にイッテルビウム（4回答）、インジウム（2回答）などが用いられていた。カドミウムでは測定波長による違いがよく問題になり、今回は、全体的には214.4nm（73回答）、226.5nm（23回答）に比べ228.8nm（21回答）の平均値がやや大きくなったが、模擬水質試料で妨害成分の鉄等が含まれていないことや、定量方法やマトリックス分離の有無で見ると各回答数が少

なくなったこともあり、明確な違いは見いだせなかった。

ICP質量分析法は、ほとんどが内標準法（191回答、平均値0.00233 mg/L、室間精度8.8%）で、標準添加法（8回答、平均値0.00256 mg/L、室間精度8.3%）は回答数が少なく違いが明確ではないが、内標準法より平均値が大きかった。用いられた内標準は、インジウムが156回答と大部分で、他にはロジウム（15回答）、イットリウム（17回答）などが使われていたが、イットリウムは明らかに小さな値になった。イットリウムはICP発光分光分析法では多く使われるが、ICP質量分析法では目的元素と質量数の近い元素を使うことが求められるため、イットリウムをカドミウムの定量に使うことは、質量数が離れており不適切である。カドミウムの質量数はほとんどが111（181回答、平均値0.00235 mg/L、室間精度8.8%）で、114（17回答、平均値0.00232 mg/L、室間精度8.9%）も使われていた。

#### 10) バックグラウンド補正

バックグラウンド補正は、電気加熱原子吸光法ではすべて、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見られなかった。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、平成24年度土壌があり、今回と同様の模擬水質の調査は平成17年度に行われている。平成17年度調査と比較すると、カドミウムの濃度はほぼ同じであるが、マトリックス濃度は平成17年度が塩化ナトリウム15 mg/Lであったのに対し、今回は海水の1/10（塩化ナトリウム等の塩類が概ね3440 mg/L）と200倍以上になったにもかかわらず、室間精度はほぼ同じになっており、良好な結果であったと思われる。Grubbs検定での棄却数は多くなっているが、平成17年度は検出下限以下の報告も多く、それを含めると、ほぼ同等であった。分析方法は、フレーム原子吸光法は推奨方法から外れたことからほとんどなくなり、電気加熱原子吸光法が半分、ICP発光分光分析法も減少し、その分ICP質量分析法が増えている。平成17年度はマトリックス濃度が低かったことから、溶媒抽出等によるマトリックスの分離の効果は見られなかったが、今回はマトリックス濃度が高いため、分離操作を行った回答の比率が2倍以上になり、マトリックス分離の効果が明確になった。また、標準添加法による定量の比率も多くなっており、こうしたことが、マトリックスが多くなったにもかかわらず室間精度は変わらなかった要因と思われる。昨年度の土壌試料では、ICP発光分光分析法の内標準元素として一般的に用いられるイットリウムが試料中に含有される恐れがあるため、内標準元素の選択でややばらせる傾向があったが、今回は、模擬試料であったためか、内標準元素がイットリウムにより集中する傾向が見られた。

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）

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考 (濃度の単位、方法)
				S. D.	CV %	
14年度	土壌	284	0.183	0.0629	34.4	mg/kg、底質調査方法
16年度	廃棄物 (下水汚泥)	414	5.00	0.619	12.4	mg/kg、底質調査方法
17年度	模擬水質	408	0.00271	0.000365	13.5	mg/L (調製濃度0.0028 mg/L)
20年度	ばいじん溶出液	396	0.0364	0.00673	18.5	mg/L
24年度	土壌	363	1.42 (0.284)	0.192	13.5	mg/kg、農用地土壌、溶出試験 ( )は試料液濃度mg/L
25年度	模擬水質	373	0.00237	0.000310	13.1	mg/L (調製濃度0.0025 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年度を検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

カドミウム濃度がかなり低いところでの調査であり、マトリックスが海水の1/10程度あるにもかかわらず、室間精度が13%程度と全体として良い結果であった。分析に際して、マトリックスの影響をどう取り除くかという課題はこれまでと同様であったが、キレート樹脂による固相抽出が公定法に入ったことで、マトリックスの分離操作として多く使われ、従来からの溶媒抽出と同程度の回答があった。一般にディスク（カートリッジ）を用いた固相抽出の方が、溶媒抽出に比べ操作手順は簡便であることから、今後さらに普及していくことが予想されるが、抽出時の条件及び汚染等については十分に注意していく必要があると思われる。

また、今回は模擬の環境試料ということで、カドミウムの濃度が0.0025 mg/Lに設定されていた。全体の平均値はやや小さくなったが、マトリックスの分離ないし標準添加法による定量を行うことで、かなり設定値に近い値になり、こうしたマトリックスの影響を除く操作の必要性がより明確になったと思われる。「カドミウム濃度が低いため汚染に注意した」、「マトリックスの影響に注意した」といったコメントは多く寄せられており、事前にマトリックスの影響について検討された例も多かった。分析に役立つヒントが多くあるので、参考にしていいただければと思う。

計算ミス、記載ミスについては今回も見られた。正確に分析されているにもかかわらず、ホームページへの入力時に間違えた例も散見され、こうしたミスは行った分析を台無しにしてしまうので、さらに注意していただきたい。

## (2) 鉛

### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

#### 1) 全体的傾向

回答数は392とカドミウムに次いで多い回答が寄せられた。外れ値として棄却されたのは、Grubbsの方法により棄却されたのが18回答（小さな値として棄却されたのが3回答、大きな値として棄却されたのが15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9回答あり、検出下限値以下と報告されたのが2回答あった。棄却率は全体で7.4%

（29回答）、そのうち統計的外れ値の棄却率は6.9%（27回答）で、棄却後の平均値は0.00866 mg/L、室間精度は12.6%になり、平均値は今回の模擬水質試料の設定値0.0088 mg/Lより若干小さな値であった。Grubbs検定の下限值は0.00425 mg/Lで、上限値は0.0130 mg/Lと下限値の3倍程度であった。

試験液の測定の準備操作（マトリックスの分離・濃縮操作）は、従来の溶媒抽出に加え、キレート樹脂による固相抽出も方法に加えられ（2013年9月改正のJIS K 0102）、今回、固相抽出による報告が34回答と、溶媒抽出（66回答）の半数程度あった。固相抽出で外れ値になったのは2回答あり、抽出装置の汚染と思われるのが1回答、不明が1回答で、全体的には固相抽出の操作にはほとんど問題がなかったと思われた。

分析方法別では、電気加熱原子吸光法を用いたのが56回答で、棄却されたのが9回答（検出下限値以下1、大きな値4、室内精度大4）と最も棄却率が高く、ICP発光分光分析法

（113回答）は、棄却されたのが10回答（検出下限値以下1、小さな値1、大きな値6、室内精度大2）と最も多く棄却されたが、半数はマトリックスの影響によるものと思われた。ICP質量分析法は204回答で、最も回答数が多い方法になり、棄却されたのも9回答（小さな値2、大きな値5、室内精度大2）とこれまでより多い傾向あったが、大きな値で棄却された5回答はすべて計算・記載間違いで、回答数が増えた分単純なミスが多くなっている。棄却後の平均値は、電気加熱原子吸光法（0.00905 mg/L）とフレーム原子吸光法（0.00892 mg/L）が設定値よりやや大きく、ICP質量分析法が0.00866 mg/Lで全体の平均程度、ICP発光分光分析法は0.00843 mg/Lと最も小さな値になり、室間精度は、ICP質量分析法が8.3%と他の3つの方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生データ等から推定された棄却原因は、マトリックスの影響によるものと思われるのが9回答ともっと多く、電気加熱原子吸光法やICP発光分光分析法で、マトリックスからの分離操作を行わずに、絶対検量線法での定量やバックグラウンド補正を行わなかったことが原因と思われた。計算・記載違いも8回答と多く、添付資料を見るときちんと定量されているにもかかわらず、単位の換算や報告の際に間違えた例が多くあった。その他、棄却された原因は、定量値を算出する際の間違いや汚染、装置不良などが考えられた。

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	添付資料等から推定できる原因
A	Grubbs(大 きい値)	ICP質量分析 法	エクセルで濃度計算させた後、 報告書に転記する際、1列間違 えて希釈倍率で除する前の値を 記載した。分析結果の確認が提 出期限直前となり、チェックが 十分できなかった(チェック途 中でやむなく提出した)。	同様に定量された他の重金属成分は良い 結果であり、アンケートのとおり記載間 違いと思われる。
B	室内精度	電気加熱原 子吸光法	標準添加法で定量したが、報告 した3試料のうち1試料だけ検量 線の切片が高くなっていたこと から、原因は、当該試料の試験 操作中の汚染ではないかと推測 した。なお、検量線の相関係数 は、0.9988であった。 原因究明のため、当時の試験操 作から汚染を受ける可能性のあ る操作を洗いだしたところ、次 の操作が原因となった可能性が あると推測した。(原因1)酸分 解にガラス製ビーカー使用し た。(原因2)酸分解は、ビーカ ーの口を開放したままで実施し た。(原因3)標準液を扱う際、 試料を入れた容器を傍に置いて おり、標準液の飛沫が混入した 可能性がある。	添付資料を見ると、検量線の傾きは3回す べて同じで、1回のみ検量線の切片が大き くなっていることから、定量操作の問題 ではなく、アンケートの回答のように何 らかの汚染があったことが疑われる。
C	Grubbs(大 きい値)	ICP質量分析 法	分析データを転記する際に、数 値の桁数を誤ってしまい、本来 「0.00724」とすべきところを 「0.0724」と転記した。	添付資料がなく詳細は不明だが、同様に 定量された他の重金属成分は良い結果で あり、アンケートのとおり記載間違いと 思われる。
D	室内精度	電気加熱原 子吸光法	ホームページへの入力での回答 において、データの入力ミスが あった。	3回目の値が他の1/10程度の値で報告され ているが、添付資料では3回目は報告値の 10倍の値(他と同程度の値)が記載され ており、アンケートのとおり入力時の間 違いと思われる。

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	添付資料等から推定できる原因
E	Grubbs(小さい値)	ICP質量分析法	ICP/MSを使用した。購入して間もないため、取扱いに問題があった。また、添加回収が50%程度であったが、時間がなく、結果を提出した。	同時に測定されたCd、Asとも小さい値に外れており、アンケートのとおり測定・定量操作に問題があったと思われる。マトリックスの分離操作なしの絶対検量線法で定量されており、内標準法や標準添加法を用いることが必要である。
F	室内精度	ICP質量分析法	ペリポンプチューブの締め付けが緩んでおり、試料・内標の導入量が一定でなかった。	添付資料からは原因は不明だが、アンケートの回答とおりに思われる。
G	室内精度	電気加熱原子吸光法	プラットホームチューブを使用、試料の希釈による感度の低下に加え、塩化物イオン濃度が高くバックグラウンド補正が上手くいかなかったものと考えられる。さらに、測定値のばらつきが大きく、適切な検量線が作成できなかった。	検量線のばらつきが大きいためと思われるが、希釈倍率も5倍と大きくはなく、添付資料等からは、原因は不明。マトリックスの分離や、繰り返し測定の回数を増やす、チューブの交換頻度を多くする等も検討されると良いと思う。
H	室内精度	ICP発光分光分析法	回答なし	内標準法で定量されているが、マトリックスの分離操作及びバックグラウンド補正は行われていない。本試料のようにマトリックス濃度が高い場合、内標準法だけでは影響を上手く取り除けないこともあるため、マトリックスの分離、標準添加法での定量を検討して欲しい。また、バックグラウンド補正は必須と考えて欲しい。
I	Grubbs(大きい値)	ICP質量分析法	回答なし	同時に分析されたCd、Asとも一桁大きい値で外れており、計算間違いと思われる。
J	Grubbs(大きい値)、室内精度	ICP発光分光分析法	溶媒抽出時の汚染。	溶媒抽出で行われており、操作に特段の問題はなく原因は不明。同時に分析されたと思われるZnも大きな値で外れ値になっており、アンケートのとおり、何らかの汚染があったことも考えられる。
K	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	標準添加法において、空試験の測定強度を補正しなかった。	添付資料からは空試験値がわからず、詳細は不明だが、アンケートのとおりと思われる。

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	添付資料等から推定できる原因
L	Grubbs(大きい値)	ICP質量分析法	報告単位mg/Lとするところを $\mu$ g/Lで報告した。	添付資料では適切に定量されており、アンケートのとおり、記載間違いである。
M	Grubbs(小さい値)	ICP質量分析法	回答なし	添付資料もなく原因は不明。内標準法で定量されているが、同時に測定されたとと思われる重金属類4成分すべてY内標準と報告されており、他の成分も外れ値にはなっていないものの、小さい値になっていることから、測定・定量操作に問題があったことが疑われる。
N	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	添付資料がなく詳細は不明だが、マトリックスの分離操作がない絶対検量線法で定量されており、バックグラウンド補正も行われていない。本試料のようにマトリックス濃度が高い場合、何らかのマトリックスの影響を取り除く操作を行うとともに、バックグラウンド補正は必須と考えて欲しい。
O	Grubbs(大きい値)	電気加熱原子吸光法	試料を希釈しないで分析したにも関わらず、2倍希釈したと勘違いして分析記録を作成した。	添付資料でも測定結果を2倍して、報告値としており、アンケートのとおりと思われる。
P	Grubbs(大きい値)	ICP質量分析法	回答なし	添付資料がなく詳細は不明だが、同様に分析されたとと思われる重金属類4成分すべて一桁大きい値で外れ値になっており、計算間違いが疑われる。
Q	ND	ICP発光分光分析法	ICP発光分析による感度不足を補足するために濃縮操作を行ったが、試料量不足のために十分な検証をできなかったため定量下限値以下と報告した。	添付資料では標準添加法により適切に定量されており、定量下限値の設定を適切に行ってほしい。また、本試料のようにマトリックスが多い試料で、分析成分の濃度が低く、濃縮が必要な場合は、必ず、マトリックスの分離を伴う濃縮を行って欲しい。
R	室内精度	電気加熱原子吸光法	アトマイザーの冷却水ホースが劣化・水漏れしていることが後日判明し、温調が正しくなかった。また、原子化後の空焼き温度が低く、検量線範囲が適切でなかったかも知れない。	溶媒抽出後に標準添加法を用いて丁寧に分析されており、原因は不明。アンケートの結果も原因と思われる。

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	添付資料等から推定できる原因
S	Grubbs(大 きい値)	電気加熱原 子吸光法	固相抽出でVac Elut SPS 24 Ma nifold装置の上部needle tips より汚染したものと判断した (再検査して確認した)。	アンケートのとおりと思われるが、固相 抽出後でも、マトリックスが全くないわ けではないので、標準添加法による定量 も検討されると良いと思う。
T	Grubbs(大 きい値)	ICP発光分光 分析法	強度が強く、分析結果の安定し ていた波長283.305nmを選択し たことによる(220.353nmの結果 は0.0093mg/Lでした)。	今回、他の回答はすべて220.3を使用して おり、適切な波長選択をして欲しい。ま た、内標準法を用いているが、マトリッ クスの分離操作も検討して欲しい。
U	ND	電気加熱原 子吸光法	回答なし	添付資料もなく詳細は不明だが、マトリ ックスからの分離操作が無く、絶対検量 線法で定量されていることが原因と思わ れる。電気加熱原子吸光法はマトリッ クスの影響が大きいため、分離操作や、標 準添加法での定量を行って欲しい。
V	Grubbs(大 きい値)	電気加熱原 子吸光法	分析用試料の調製間違い。	添付資料が無く詳細は不明だが、マトリ ックスの分離操作・モディファイヤーの 添加がなく、定量方法も不明。マトリッ クスの多い試料では、モディファイヤー の添加、標準添加法による定量は基本と 考えて欲しい。
W	室内精度	フレーム原 子吸光法	回答なし	溶媒抽出で行われているが、ばらつきが 大きく、大きな室内変動になっている。 添付資料からは定量操作に問題点は見ら れず、抽出操作でミスがあった可能性が ある。
X	Grubbs(大 きい値)	ICP発光分光 分析法	10倍希釈する前の濃度とした。 実施要領の分析実施上の注意を よく読んでおらず、10倍希釈し 調製した試料中の濃度で報告す ることに気付かなかった。	添付資料でも適切に定量後、10倍の値に して報告されており、アンケートのと おり記載間違いである。
Y	室内精度	ICP質量分析 法	回答なし	1回目の値が他より大きく、大きな室内精 度になったが、全体的には小さい値にな っている(設定値の半分程度)。固相抽出 で行われているが、空試験値が大きく、 試料指示値の半分を超えており、抽出操 作時に問題があった可能性もある。

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	添付資料等から推定できる原因
Z	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	メンテナンスの不良。	マトリックスの分離操作なしの絶対検量線法で定量されているためと思われる。マトリックスの分離、標準添加法での定量を検討して欲しい。
a	Grubbs(大きい値)	電気加熱原子吸光法	海水の影響を取り除けなかった。	標準添加法で定量されているが、マトリックスの分離操作は行われておらず、空試験値は不明。空試験値の検討もして、マトリックスの分離操作を考えて欲しい。
b	Grubbs(小さい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	試料を10倍に濃縮後、マトリックスの分離操作なしに絶対検量線法でバックグラウンド補正も行わずに定量したためと思われる。本試料のようにマトリックスが多い試料で、分析成分の濃度が低く、濃縮が必要な場合は、必ず、マトリックスの分離を伴う濃縮を行って欲しい。また、バックグラウンド補正は必須と考えて欲しい。
c	室内精度	ICP発光分光分析法	「n=1」を3回測定し、その数値を測定結果にしてしまった。	回答のこともひとつの原因と考えられるが、添付資料からは確認できない(不明である)。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1)分析機関の国際的な認証等の取得

ISO、MLAP、環境省受注資格等の取得の有無については、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。

今回は、ISO 9001～9003有の場合に、無に比べ、室間精度が5%程小さくなっているほか、その他の資格（ISO 17025、MLAP、環境省受注資格等）でも、有の場合が無に比べ2～6%程度室間精度が小さかった。全体としても何らかの資格を持っている場合（室間精度9.8%）、全くもっていない場合（室間精度15.9%）に比べ、室間精度が小さく、資格等の取得による一定の効果が見られた。

2)担当者の経験度

昨年度の分析試料数では、500試料以上が最も多く、全体の3/4程度が100試料以上であった。経験年数は2年以上5年未満が最も多く、2年未満は78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、経験による差は見られなかった。

### 3) 分析に要した日数

分析に要した日数は、1日及び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、6～10日で最も室間精度が小さかったが、原因はよくわからない。ただし、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、長期に保管した場合、容器からの汚染や、実試料の場合は沈殿の生成・溶解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) 室内測定精度

全体の6割程度が室内測定精度2%未満で、5%以上は大きな室内精度として棄却された9回答を含めて52回答あった。平均値では違いが見られず、室間精度では5%未満の場合、5%以上に比べ小さくなった。これまで重金属類の測定では、他の成分も含めて、室内精度5%が一つの境界になる傾向があるが、今回もその傾向になった。

### 5) 使用した水

超純水が289回答と大部分で、以下、蒸留水（39回答）、イオン交換水（30回答）であった。ICP質量分析法では超純水を使用するのが一般的であり、今回も9割以上が超純水を使用しており、電気加熱原子吸光法でも8割近く、ICP発光分光分析法で67%が超純水を使用していた。

### 6) 試料量及び前処理方法

試料量は50 mL以上～100 mL未満が129回答と最も多く、最小1～最大1000 mLの回答があったが、試料量による特段の違いは見られなかった。

試料の前処理は、硝酸酸性で煮沸（169回答）、硝酸による分解（99回答）、前処理なし（54回答）の順で、硝酸単独での前処理が多くなっているが、今回は模擬水質試料であったこともあり、前処理方法による特段の違いは見られなかった。

### 7) 準備操作（マトリックスの分離・濃縮）

外れ値棄却後で見ると溶媒抽出を行ったのが63回答で、固相抽出は約半分の32回答であった。平均値は2つの方法間で差はなく、室間精度はやや固相抽出が小さく、固相抽出は溶媒抽出と遜色ない結果であった。全体的には、溶媒抽出ないし固相抽出のどちらかを行った場合（96回答、平均値0.00861 mg/L、室間精度10.5%）と、どちらも行わなかった場合（267回答、平均値0.00867 mg/L、室間精度13.3%）に明確な違いは見られなかった。

分析方法別では、今回は鉛の濃度がかなり小さかったこともあり、フレーム原子吸光法では、18回答中15回答で溶媒抽出が行われ（固相抽出はなし）、平均値0.00878 mg/Lとほぼ設定値の値になった（室間精度は12.5%）。ICP発光分光分析法でも約半数で溶媒抽出ないし固相抽出が行われており、どちらかを行った場合（53回答、平均値0.00844 mg/L、室間精度10.6%）、どちらも行わなかった場合（50回答、平均値0.00842 mg/L、室間精度19.8%）に比べ、平均値は変わらなかったものの、室間精度は半分になり、マトリックスを分離した効果が見られ、特に、絶対検量線法では、後述するとおり平均値にも大きな違いがあり、マトリックスの影響を強く受けていることがわかった。電気加熱原子吸光法は、感度が高いこともあり、分離操作を行ったのは13回答であったが、ICP発光分光分析法と同

様の傾向であった。ICP質量分析法では、これまで溶媒抽出の回答数は非常に少なく、マトリックス分離の効果は検討できなかった。今回は固相抽出が8回答あったが、溶媒抽出（6回答）と合わせてもまだ1割未満で評価は難しく、違いは見いだせなかった。

溶媒抽出に使われた溶媒は、酢酸ブチルが39回答と最も多く、以下、MIBK（11回答）、キシレン（5回答）、クロロホルム（5回答）の順であった。キレートは報告された中では多くがDDTC（44回答）であったが、キシレン溶媒ではAPDC+HMA-HMDCが4回答と多く使われていた。溶媒及びキレートとも、使用した種類による明確な違いは見られなかった。

固相抽出のキレート樹脂は、大部分がイミノ二酢酸キレート樹脂（29回答）で、形状はカートリッジカラム（25回答）が多く使われ、次いでディスク（6回答）であったが、樹脂及び形状の種類による違いは見られなかった。製造メーカーは3つのメーカーが使われていたが、回答数が少ないこともありメーカーによる平均値及び室間精度の違いは明確にならなかった。

## 8) 分析方法

用いられた分析方法（棄却前）は、前述したとおりICP質量分析法が204回答（52%）と半数を超えた。棄却後の平均値及び室間精度は、フレイム原子吸光法（18回答、平均値0.00892 mg/L、室間精度12.2%）及び電気加熱原子吸光法（47回答、平均値0.00905 mg/L、室間精度17.7%）の平均値が設定値よりやや大きく、ICP質量分析法（195回答、平均値0.00866 mg/L、室間精度8.3%）及びICP発光分光分析法（103回答、平均値0.00843 mg/L、室間精度15.6%）の平均値は設定値より小さくなり、室間精度は電気加熱原子吸光法が最も大きく、ICP質量分析法はその半分以下であった。

参考として4つの分析方法ごとのヒストグラムを図2-2-1-2に示した（棄却前の値を含む、棄却後の値は概ね平均値を1とした場合、0.5～1.5の範囲）。ICP質量分析法は平均値の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、電気加熱原子吸光法では、全体的にピークがわかりにくく、なだらかになっている。

電気加熱原子吸光法は、マトリックスの影響を受けやすく、これまでの調査でも分析方法別での室間精度は最も大きくなる傾向があったが、今回も同様で、大きな室内精度で棄却されたのも4回答と最も多かった。マトリックスの影響を取り除く方法としてモディファイヤーの使用があり、パラジウムが多く使われているが（36回答、平均値0.00890 mg/L、室間精度19.0%）、パラジウム以外では、パラジウムとマグネシウムの混合物（6回答）が使われていた。パラジウム以外の回答数が少なく、違いは明確にならなかったが、モディファイヤーの使用は基本ととらえて欲しい。

ICP発光分光分析法では、前述したとおり、マトリックスの分離操作を行わない場合の室間精度が19.8%と大きく、このことが室間精度を大きくしている要因になっている。超音波ネブライザーは、29回答で使用されていたが、使用の有無による違いは見られなかった。

ICP質量分析法は、定量方法がほぼ内標準法になることもあって、これまでも最も室間精度が小さくなる傾向があったが、今回も同様であった。ICP質量分析法は感度の高い分析方法のため、これまでは高倍率の希釈でマトリックスの影響をなくすことが多かったが、今回は、試験液の鉛の濃度がかなり小さく、マトリックスが海水の1/10程度であったこともあってか、全体として希釈倍率が小さかった。自動希釈装置も多く導入されるようになっており、今回は実際の測定がどの程度の濃度で行われたか不明瞭であるが、高塩濃度対応をうたった装置も増えており、今後はこうした点についても検討が必要になると思われる。

コリジョン・リアクションセルは、135回答で使われていたが、使わない場合（57回答）との違いは見られなかった。コリジョン・リアクションガスは、ヘリウム（95回答）、水素（37回答）がほとんどであったが、ガスによる差は見られなかった。

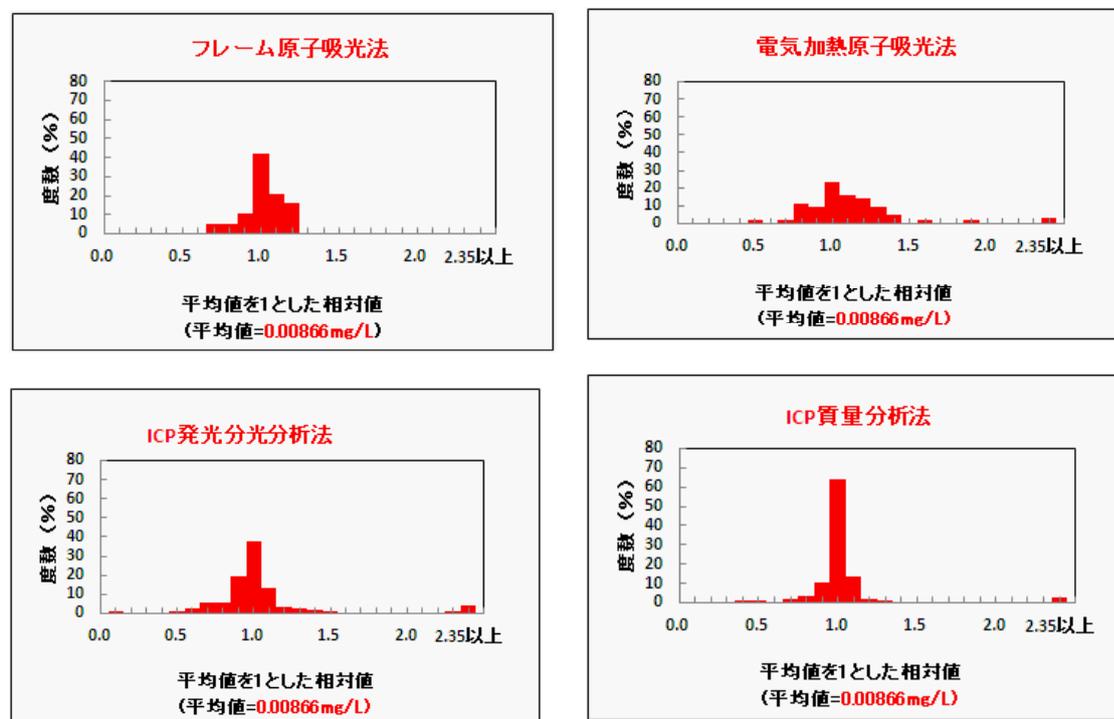


図2-2-1-2 分析方法別のヒストグラム

## 9) 定量方法

フレーム原子吸光法は大部分が絶対検量線法（17回答）で、測定波長も大部分が283.3 nm（15回答）であったが、217 nmも2回答あった。

電気加熱原子吸光法では、絶対検量線法22回答（平均値0.00870 mg/L、室間精度22.5%）、標準添加法25回答（平均値0.00935 mg/L、室間精度12.5%）と標準添加法の室間精度が明らかに小さくなった。マトリックスの影響を受けやすい方法であるため、マトリックスの分離操作ないし標準添加法での定量は必須と考えて欲しい。測定波長は217 nmの1回答を除き283.3 nmであった。

ICP発光分光分析法では、絶対検量線法36回答（平均値0.00820 mg/L、室間精度14.4%）、標準添加法10回答（平均値0.00964 mg/L、室間精度13.5%）、内標準法56回答（平均値0.00836 mg/L、室間精度15.8%）で、標準添加法に比べ、絶対検量線法、内標準法の平均値は小さくなっている。標準添加法はほとんどが、溶媒抽出や固相抽出といったマトリックスの分離操作を行っていなかったが（固相抽出が1回答のみ）、絶対検量線法で分離の有無を見ると、マトリックスの分離を行った場合（28回答、平均値0.00847 mg/L、室間精度9.5%）、分離を行わない場合（8回答、平均値0.00723 mg/L、室間精度24.4%）と比べ、明らかに平均値は大きく室間精度は小さくなっており、マトリックスの影響を受けていることがわかる。内標準法では分離の有無により平均値に違いはなかったが、室間精度は分離有り（23回答）の場合が11.9%で、分離なし（33回答）の場合の18.2%に比べ小さくなった。内標準物質はほとんどイットリウム（51回答）、他にイッテルビウム（4回答）、イ

ンジウム（2回答）などが用いられ、測定波長はすべて220.35 nmであった。

ICP質量分析法は、大部分が内標準法（178回答、平均値0.00863 mg/L、室間精度8.5%）で、標準添加法も9回答あった（平均値0.00880 mg/L、室間精度3.2%）。用いられた内標準は、タリウムが128回答と多く、他にはビスマス（22回答）、インジウム（20回答）、イットリウム（8回答）などが使われていたが、インジウム及びイットリウムは明らかに小さな値になっている。イットリウムはICP発光分光分析法で多く使用され、インジウムはカドミウムのICP質量分析法で多く使われるが、ICP質量分析法では目的元素と質量数の近い元素を使うことが求められるため、インジウム及びイットリウムを鉛の定量に使うことは質量数が離れており不適切と思われ、適切な内標準元素を選択することが必要である。測定に使われた鉛の質量数は、ほとんど208であった。

#### 10) バックグラウンド補正

バックグラウンド補正は、電気加熱原子吸光法ではすべて、フレイム原子吸光法及びICP発光分光分析法でもほとんどが補正を行っており、補正の有無による差は見られなかった。電気加熱原子吸光法で補正方式による違いが見られたが、パラジウム以外のモディファイヤーを使用した回答はすべてゼーマン補正を行っており、その分を除くと、補正方式による差は見られなかった。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

鉛を対象とした調査は、平成16年度廃棄物（底質調査方法）、平成17年度模擬水質、平成20年度ばいじん溶出液、平成21年度ばいじん（溶出試験）、平成22年度土壌（土壌汚染対策法）があり、今回と同様の模擬水質の調査は平成17年度に行われている。平成17年度の水質調査と比較すると、カドミウムの場合と同様に、鉛の濃度もほぼ同じであるが、マトリックス濃度は200倍以上になったにもかかわらず、室間精度はほぼ同じになっており、良好な結果であったと思われる（Grubbs検定での棄却率もほぼ同じ）。分析方法は、電気加熱原子吸光法が半分以下になり、ICP発光分光分析法も2割減、その分ICP質量分析法が増えている。分析方法、定量方法の違いによる全体的な傾向は平成17年度も同様であったが、カドミウム同様、溶媒抽出等のマトリックスからの分離操作を行った回答が2倍以上になり、標準添加法による定量の比率が多くなったことが、マトリックスが多くなったにもかかわらず、室間精度は変わらなかった要因と思われ、平成17年度は溶媒抽出等によるマトリックス分離の効果ははっきりしなかったが、今回はマトリックスが多かったこともあり、ICP発光分光分析法で分離の効果は明らかであった。平成20年度のばいじん試料と比べると、マトリックス濃度はばいじんに比べるとかなり低いということはあるが、鉛の濃度は3桁以上小さいにもかかわらず室間精度はかなり近くなっており、この点からも良好であったと言える。

表2-2-1-4 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（鉛）

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考 (濃度の単位、方法)
				S. D.	CV %	
16年度	廃棄物 (焼却残渣)	429	164	32.6	19.9	mg/kg、底質調査方法
17年度	模擬水質	395	0.00981	0.00127	13.0	mg/L (調製濃度0.0096 mg/L)
20年度	廃棄物(ばいじん)溶出液	406	12.3	1.24	10.0	mg/L
21年度	廃棄物 (ばいじん)	374	10.4	1.49	14.3	mg/L、溶出試験
22年度	土壌	392	226	16.7	7.4	mg/kg、土壌汚染対策法
25年度	模擬水質	392	0.00866	0.00109	12.6	mg/L (調製濃度0.0088 mg/L)

(d) 総括評価・今後の課題

カドミウム同様、鉛濃度がかなり低いところでの調査であり、海水の1/10程度のマトリックスがあるにもかかわらず、室間精度が13%程度と全体として良い結果であったと思われる。分析に際して、マトリックスの影響をどう処理するかという基本的な問題点は従来と同じであり、今回から、キレート樹脂による固相抽出（JIS K 0102、2013年9月改正）が入り、従来からの溶媒抽出の半数程度の回答があった。一般にディスク（カートリッジ）を用いた固相抽出の方が、溶媒抽出に比べ操作手順は簡便であることから、今後さらに普及していくことが予想されるが、鉛は特に汚染されやすい成分であるため、抽出に使用する器具（カラム、ディスク、シリンジ等）からの汚染には十分注意する必要があると思われる。

マトリックスの影響はICP発光分光分析法を除き明確にはならなかったが、2つの原子吸光法では、これまでの経験から影響を受けることが明らかのため、溶媒抽出による分離や、モディファイヤーの使用、標準添加法による定量といったことが基本になってこともあると思われる。「鉛の汚染に注意した」、「マトリックスの影響に注意した」といったコメントは多く寄せられており、事前にマトリックスの影響について検討された例もあり、分析に役立つヒントが多く報告されているので、参考にさせていただければと思う。

計算ミス、記載ミスについては今回も見られた。非常に単純な間違いであるがゆえに、完全になくすことは難しいかもしれないが、いくら正確な測定が行われても、計算ミスがあっては、正確な分析値にはならないので、注意していただきたい。

### (3) 砒素

#### (a) 外れ値等の棄却原因の解析

##### 1) 全体の傾向

模擬水質試料の砒素の回答数は384であった。このうち、棄却された回答は24で、棄却率6.3%と、カドミウムや鉛、亜鉛と大きな差はなかった。そのうちGrubbs検定で外れ値とされたものが20回答、室内変動が大きかったものが4回答であった。この24回答を棄却した後の360回答の平均値は0.00761 mg/L、室間精度は12.1%と、同試料の他金属成分とほぼ同等の室間精度であった。回答のヒストグラム（図2-1-2参照）はほぼ左右対称を示し、平均値と中央値（0.00766 mg/L）との一致もよく、さらにどちらも調製値0.0075 mg/Lともよく一致しており、全体的に精度、真度とも満足のいく結果であった。

用いられた分析方法は、水素化物発生原子吸光法（HGAAS）が164回答（棄却前の384回答の43%）と最も多かったが、ICP質量分析法（ICP/MS）がわずかな差で2番目に多く（148回答、39%）、水素化物発生ICP発光分光分析法（HGICP、72回答、19%）はかなり少数となった。なお、棄却された回答のうち、Grubbs検定で外れ値となった20回答の内訳は、HGAASが11、ICP/MSが5、HGICPが4と、棄却率でみるとHGAASがもっとも高かった（6.7%）。HGAASを用いて棄却された11回答のうち、大きな値に外れたのは9回答と、小さな値に外れた2回答に比べてあきらかに多かった。ICP/MS、HGICPは大小どちらもほぼ同数であった。また、室内精度が大きいため棄却された4回答中3回答はHGAASであり、全体的にみると、HGAASを使用した回答の棄却率は他の2法に比べるとやや大きい傾向があった。一方、ICP/MSはGrubbs検定による棄却は3.4%と最小で、室内精度が大きいため棄却はゼロで、3法の中でもっとも棄却が少ない分析方法であった。

##### 2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された24回答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18で、残りの6は「不明」あるいは回答なしであった。

棄却された回答のうち、計算間違いが原因である回答が多かった。実際、HGAASを使用し、Grubbs検定で大きな値として棄却された9回答のうち7回答には計算間違いの可能性が指摘できる。前述したようにHGAASで大きな値として棄却される割合が高かったことは、分析方法の特性によるものでなく、偶然計算間違いが多かったものと考えられる。その他にも分析方法に特有の問題によって棄却されたという傾向はみられなかった。

表2-2-1-5 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	添付資料等から推定できる原因
A	室内精度	HGAAS	容量公差のない検定外器具の使用。	併行精度が悪くなる理由として、回答のとおりの可能性は少ない。
B	Grubbs (小さい値)	HGICP	予備還元の塩酸濃度が低い、予備還元のような化カリウム濃度が低い、予備還元反応時間が短い、還元剤の濃度が低い。	予備還元の不備によって小さい値となる可能性はある。前処理に硝酸のみを添加し、硫酸や過マンガン酸カリウムを添加していない。加熱温度によっては三塩化砒素として揮散した可能性もある。
C	Grubbs (小さい値) 、室内精度	ICP/MS	コリジョン・リアクションガスとして用いたメタンガス及び酸素ガスがきちんと導入されていなかった恐れがある。	砒素酸化物をm/z=91で測定する方法であり、酸素流量などが最適化されていないと分析値が正しくならない可能性がある。
D	室内精度	HGAAS	不明	前処理法などは特に問題がなく、併行精度が悪化する原因は明確ではなかった。
E	Grubbs (小さい値)	ICP/MS	購入して間もないため、取扱いに問題があった。また、添加回収が50%程度であったが、時間がなく、結果を提出した。	具体的にどのような取り扱いの問題があったのか不明であった。前処理等は問題がなく、回収率が低い理由も不明であった。
F	Grubbs (大きい値)	HGICP	試料を100mL分取していたが、計算上では50mLで結果を出していたため、2倍の値になっていた。	回答のとおりと考えられる。
G	Grubbs (大きい値)	HGAAS	計算間違い	試料中の指示値が与えられていないため、どのような計算間違いがあったか特定できなかった。予備還元を行っていない点も気がかりである。
H	Grubbs (大きい値)	HGAAS	測定時、試料名に×10と記載したため、計算時に10倍してしまった。	回答のとおりと考えられる。
I	Grubbs (大きい値)	HGAAS	希釈倍率を誤った数値で計算していた。	回答のとおりと考えられる。
J	Grubbs (大きい値)	ICP/MS	回答なし	希釈倍率の10倍を考慮しなかった可能性がある。
K	Grubbs (小さい値)	HGAAS	再試験を行ったところ、設定濃度と概ね同じ値(0.00762mg/L)となった。報告値は1/2であったため、10倍希釈して測定するところを20倍希釈したためと思われる。	回答のとおりの可能性はある。

表2-2-1-5 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	添付資料等から推定できる原因
L	Grubbs (大きい値)	HGAAS	分析方法が古い方法のままであった。	回答の「古い方法」とは、JIS K0102の2013年改正前の方法という意味と考えられるが、それが原因で高い値となったとは考えられない。原因は不明である。
M	Grubbs (大きい値)	HGAAS	10倍希釈試料でなく、原液を採取した。	回答のとおりと考えられる。
N	Grubbs (大きい値) 、室内精度	HGAAS	検討中である(分析用試料の調製時に汚染?)。	3試料中1試料の濃度計算の際に計算間違いがあるが、室内精度が悪いことには変わりがない。汚染の可能性はゼロではないが、その証拠は見当たらない。原因は不明である。
O	Grubbs (大きい値)	ICP/MS	報告単位mg/Lとするところを $\mu\text{g/L}$ で報告した。	回答のとおりと考えられる。
P	Grubbs (大きい値)	ICP/MS	回答なし	分析条件は妥当、計算間違いなし。原因は不明である。
Q	Grubbs (大きい値)	HGICP	濃縮操作をしていないはずが濃縮を行っていた。	報告書の作業内容には濃縮操作を行った形跡はない。回答が正しいのか判断できない。
R	Grubbs (大きい値)	HGAAS	固相抽出でVac Elut SPS 24 Manifold装置の上部needle tipsより汚染したものと判断した。	砒素分析にどのような固相抽出を行ったか詳細は不明であるが、報告書のデータからは0.0079 mg/L位と算出できる。単なる計算間違いの可能性はある。
S	Grubbs (小さい値)	HGAAS	回答なし	分析条件は妥当、計算間違いなし。原因は不明である。
T	Grubbs (大きい値)	HGAAS	分析用試料の調製間違い。	報告書のデータから計算すると0.0037 mg/L程度となり、むしろ低い値となる。予備還元を行っていないことが低い値の原因の可能性があり、さらに計算間違いが重なったものと考えられる。
U	Grubbs (大きい値)	HGAAS	10倍希釈する前の濃度とした。実施要領の分析実施上の注意をよく読んでおらず、10倍希釈し調製した試料中の濃度で報告することに気付かなかった。	回答のとおりと考えられる。

表2-2-1-5 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	添付資料等から推定できる原因
V	Grubbs (小さい値)	HGAAS	回答なし	前処理に硝酸のみを添加し、硫酸や過マンガン酸カリウムを添加していない。加熱温度によっては三塩化砒素として揮散した可能性がある。予備還元も行っていない。両者が関連している可能性がある。
W	室内精度	HGAAS	回答なし	分析条件は妥当、計算間違いなし。併行精度が悪い理由は不明である。
X	室内精度	HGICP	「n=1」を3回測定し、その数値を測定結果にしてしまった。	回答のとおりとしても精度が必ず悪くなる理由にはならない。原因は添付資料からは確認できない(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2年未満の室間精度（83回答、14.7%）は、2年以上5年未満（104回答、9.5%）、5年以上10年未満（88回答、11.0%）に比較して有意に悪かった一方、10年以上の経験年数の85回答の室間精度（13.4%）は2年以上5年未満に比べて有意に悪く、単純に経験年数が多ければ精度がよくなるというものではなかった。

2) 分析全般—室内併行精度

併行精度が悪化するに従い、砒素濃度の回答の室間精度は明らかに悪化し（10.4%→33.2%）、平均値は小さくなる傾向（0.0764→0.0722 mg/L：有意ではない）があった。室内併行精度と室間精度との間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傾向にあるのか、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可能性がある。

3) 分析全般—その他

民間機関か公的機関か、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定量値や室内併行精度の間には関連は見られなかった。分析担当者以外に分析結果を確認した人がいる回答（回答数285, 0.00768 mg/L）は、いない回答（70, 0.00736 mg/L）より有意に高い平均値であったが、その原因は不明である。

4) 分析方法

ICP/MSによる回答の平均値（0.00787 mg/L）は、HGAAS（0.00744 mg/L）、HGICP（0.00746 mg/L）よりも統計学的に有意に高値となった。本試料中の砒素の調製値は0.0075 mg/Lであったので、ICP/MSの平均値は約5%とわずかではあるが、真の値から偏っていたことを示す。

今回の模擬水質試料は海水の約1/10の塩濃度を含有するよう調製されたので、塩化物イオン濃度はおよそ1.9 g/Lであった。一般的に知られているように、ICP/MSでの砒素分析には、 $\text{ArCl}^+$ や $\text{CaCl}^+$ によるスペクトル干渉がある。今回ICP/MSの平均値が調製値よりも高く偏った原因は、塩化物イオンによるスペクトル干渉が除去（あるいは補正）しきれていなかったことを示すものである可能性がある。

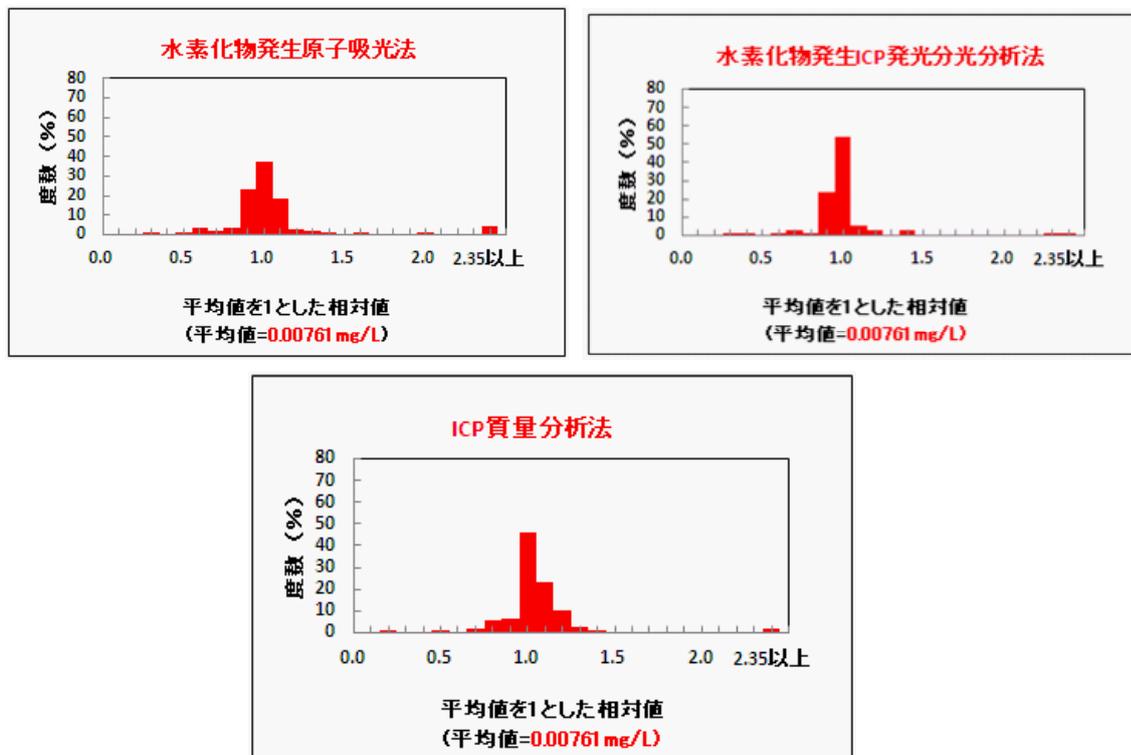


図2-2-1-3 分析方法別のヒストグラム

#### 5) 前処理法

水素化物発生法に基づく砒素分析法では、試料中の砒素を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るため、そのためにJIS K 0102では試料液を硝酸・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(V)まで完全に酸化することが求められている。平成24年度の本調査で、土壤中砒素のHGAAS、HGICP分析において溶液を前処理することなく予備還元ステップに進む回答が多かったが、今回は前処理をしない回答の数は減少したものの、依然としてHGAAS 149回答中10、HGICP 67回答中2の、計12回答が前処理を行わずに水素化物発生法で砒素の定量をしている。統計的には有意ではなかったものの、HGAAS、HGICPとも前処理をした回答に比べて低い値であった。公定法に定められており、しかも原理的に必要な手順は順守すべきである。

前処理に使用した酸は、多くの機関でJISに規定されている硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム溶液あるいはそれに過塩素酸などを組み合わせたものが使用されていた。ただし、機関によっては塩酸のみというのが、HGAASで6回答、HGICPで4回答みられた。塩酸には酸化作用がないので、水素化物発生法による砒素分析の前処理に添加をする意味がないことに注意が必要である。

測定原理的にHGAASやHGICPのように硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム溶液の混酸等で徹底的な酸化処理は必要としないものの、ICP/MSで定量する場合でも、JIS K 0102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が、140回答中29は前処理を行っていない。ただし、結果を見ると前処理を行った（ほとんどすべてが硝酸単独）方が、前処理をしない回答に比べてさらに調製値から離れた高い平均値（0.00791 mg/L）を示した。硝酸による前処理がICP/MSによる砒素定量値を高く偏らせる要因は知られておらず、この原因はまったくわからない。

#### 6) 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塩酸酸性下、よう化カリウムやアスコルビン酸等の還元剤によってAs(III)まで還元しておき（予備還元）、その後別の還元剤（今回はすべての回答がテトラヒドロホウ酸ナトリウムを使用）によって水素化物（アルシン）を生成し、検出器に導入する。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、ごく少数を除くほとんどすべての回答が予備還元を行っていた。予備還元を行っていない回答は棄却された回答の中に散見されたほかは、HGAASの1回答のみであった。

予備還元に使った試薬は2013年9月改正以前のJIS K 0102（旧JIS）で規定されていたよう化カリウム単独か、改正後のJIS K 0102（新JIS）で規定されているよう化カリウム＋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。これは今回の試料が模擬水質であり、砒素の還元を妨害する成分が含まれていないことによる可能性も考えられる。なお、HGICPの回答で塩酸＋臭化カリウムを予備還元に使っているものが2回答みられた。臭化カリウムは還元力が不足する可能性があるために、すでに2009年のJIS改正の際に削除されているので、使用すべきではない。

よう化カリウムとアスコルビン酸の併用とともに、予備還元時の塩酸濃度（約0.9 mol/L→1.8 mol/L）、予備還元時間（30分→60分）が新JISでの改正点であった。今回は新旧JISでの分析が行われていたが、結果的にはこれら改正点により、砒素の分析値が異なることにはならなかった。これも妨害成分を含まない模擬水質であったからと考えられ、実際の環境試料では新JISに則って分析をすることが推奨される。

#### 7) 定量 (HGAAS、HGICP)

水素化物（アルシン）への還元剤として、全回答でテトラヒドロホウ酸ナトリウムが使用されていた。HGICPにおいてテトラヒドロホウ酸ナトリウム濃度がJISに規定された10 g/L以外の濃度を使用した31回答の平均値が規定とおりの33回答に比べて有意に低く、室間変動も有意に大きいという結果であった。なお、10 g/L以外の濃度とはほとんどが4～6 g/Lであり、大幅に低い濃度のもではなかった。有意差はHGICPだけに見られ、HGAASには見られなかったことから、この有意差には何らかの意味があるとは考えにくい。

検出器（原子吸光装置、ICP発光装置）に導入されるのはガス状のアルシンで、干渉する他成分は少ないために、必ずしもバックグラウンド補正の必要性はない。バックグラウンド補正を実施するかしないかで結果に差が出るとは予想されなかったが、HGAASで重水素ランプ補正をした回答（回答数65）の室間変動が有意に大きいという結果となった。原理的に考えても、重水素ランプを使用したことが室間変動と直接関連することはありえない。この結果の原因は不明である。

定量の方法はほとんどの回答で絶対検量線法が使用されており、HGAAS（0.00743 mg/L）、HGICP（0.00747 mg/L）とも、平均値は調製値（0.0075 mg/L）とよく一致していた。標準

添加法を使用したごく少数の回答との有意差は見いだされていない。

なお、空試験値が高いことを示す回答（試料の指示値との比が0.3～1.0）が散見され、そうした回答の室間精度が劣ることが示された。一般的に砒素は雰囲気からの汚染は少ないと考えられるが、ガラス器具からの溶出が起こる場合があるので注意が必要であろう。

#### 8) 定量（ICP/MS）

2009年にJIS K 0102の砒素の定量にICP/MSが採用されて以来、ICP/MSを使用する回答は飛躍的に多くなった。ICP/MSを用いたすべての回答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、1.9 g/Lの塩化物イオンを含有する今回の試料の場合、慎重に $\text{ArCl}^+$ や $\text{CaCl}^+$ の干渉を除去・補正しなければならない。今回142回答中、136回答（96%）でコリジョン・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。このうちヘリウムによるコリジョンモードを採用した回答が113と、水素（11）やメタン（4）によるリアクションモードを採用した回答を大きく上回っていた。使用したガスによる砒素濃度の平均値に有意差はなかったが、ヘリウムを使用した回答の室間精度（9.2%）が他のガスよりも有意に小さかったが、回答数があまりに異なるため、この差に意味があるかどうかは判然としない。

コリジョン・リアクションセルを使用しなかったという6回答のうち5回答は数学的な補正を行っていた。補正を行わなかったという1回答は、0.0097 mg/Lという高い値であった。また、コリジョン・リアクションセルの使用と数学的な補正も併用したという3回答の平均値は0.0076 mg/Lと、調製値に一致していた。回答数が少ないため確かなことは言えないが、コリジョン・リアクションセルでも取り除けない分光干渉があったことの間接的な証拠である可能性もある。

非スペクトル干渉の補正法としてほとんどの回答（134/142=94%）で内標準法が用いられている。内標準元素として採用された元素は10種類であり、上位4元素は採用回答数が多い順にイットリウム、ガリウム、インジウム、ゲルマニウムであった。内標準元素の選択による砒素定量値への影響は特に明らかではなかったが、ロジウムを採用してえられた5回答の平均値（0.00860 mg/L）がイットリウムによる回答（0.00760 mg/L）よりも有意に高い値であった。機種によって、あるいはコリジョン・リアクションガスの選択によって、ロジウムのマトリックス元素に対する挙動が他の元素と異なる場合があることが知られており、今回の結果はそれを反映したものかもしれない。内標元素としてロジウムを使用する際には注意が必要である。

内標準以外に4回答が標準添加法で非スペクトル干渉の除去を試みていたが、砒素の定量値は内標法と変わりなかった。

#### （c）過去の結果との比較

過去に行われた水質の砒素関連調査は、平成6年度の模擬排水（砒素濃度回答値の平均値：0.0439 mg/L）、平成17年度の模擬水質（0.00328 mg/L）の2回がある。濃度レベルは平成6年度が17年度や今回よりも一桁高かったが、室間精度は34.7%、調製値（0.052 mg/L）とのかい離も大きい結果であった。これには試料の共存物質が多かったこと、異なる価数の砒素の混合物であったこと等、きわめて難しい試料であったことが原因であると指摘されている。平成17年度の室間精度は19.6%と6年度に比較して改善し、調製値（0.0034 mg/L）との一致もみている。今年度の室間精度は12.1%とさらに改善しており、わが国の

分析機関における水質中砒素の分析技術は徐々に向上しているといえる。

使用された分析方法も平成17年度では378回答中365がHGAAS又はHGICPであり、今回のようにICP/MSを使用する回答はきわめて稀であった。なお、平成6年度は吸光度法も多用されていた。

#### (d) 総括評価・今後の課題

今回はICP/MSを使用して砒素を分析する回答が約4割でHGAASとほぼ同じ割合までとなり、これまでの本調査で最も多い割合を占めた。これまでのICP/MSでは環境試料に共存することの多い塩化物イオンに由来する $\text{ArCl}^+$ などのスペクトル干渉が問題であったが、近年急速に発展したコリジョン・リアクションセルを用いた干渉除去法の採用によって、ICP/MSによる砒素分析がより手軽になり、幅広く用いられるようになったものと考えられる。実際、今回の調査でも、ICP/MSを使用したほとんどすべての回答がコリジョン・リアクションセルを使用していた。しかし、砒素の調製値と良い一致を見た水素化物発生法（HGAAS、HGICP）に対し、ICP/MSではわずかながら、しかし統計的に有意に高く偏った平均値が得られ、共存する塩化物イオンからのスペクトル干渉が必ずしも確実に除去できていないことを疑わせる結果であった。今後はコリジョン・リアクションセルを過信せずに、慎重なデータの検討が必要であろう。数学的補正の併用が有効かもしれない。

HGAASやHGICPの結果は、調製値ともよい一致を示し、信頼性のある分析が行われたことを示している。その要因として、比較的砒素濃度が高かったこと、水素化物発生を妨害するような共存物質のない模擬水質であったことには注意が必要である。また、今回の調査は、砒素のHGAAS、HGICP分析法のJIS改正（予備還元条件）と時期が重なったために、調査参加機関によって新旧JISが使用されていたが、その差は見いだせなかった。これも、今回の試料が水素化物発生を妨害するような成分が含まれていない模擬水質試料だったことが大きな要因であると考えられる。実際の環境水を測定する場合には新JISに準拠した分析が必要であろう。

#### (4) 亜鉛

##### (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376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0、「検出下限以下」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(0.00598~0.0244 mg/Lの範囲外)が20(小さい値が4、大きい値が16)、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16.1%以上)が5あり、統計的外れ値の棄却数は25、棄却率は6.6%であった。また、棄却前と後の室間精度は各々759%と15.7%とやや高く、ヒストグラムの分布も平均値の1.0倍を中心にやや幅広い分布となっている。棄却後の室間精度は濃度が約1/2の鉛、砒素、また、約1/6のカドミウムと比べても、大きな違いではないが、亜鉛が一番悪い値であった。

分析方法別の回答数の内訳では、フレイム原子吸光法が48、電気加熱原子吸光法が3、ICP発光分光分析法が153、ICP質量分析法が172、その他は0であった。棄却率はフレイム原子吸光法6.3%、電気加熱原子吸光法67%、ICP発光分光分析法10%、ICP質量分析法2.3%であった。電気加熱原子吸光法の回答数は3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、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ためといわれており、今回の模擬水質試料(人工海水成分、濃度は海水の約1/10を含む)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、原因として(重複も含め)検量線溶液の濃度範囲が不適切であった(試料溶液の濃度に比べて高すぎた)ものが2回答、試料前処理(酸分解)時の汚染の可能性のあるもの1回答、分析試料溶液の調製間違い1回答であり、低値側に外れたものはなかった。

電気加熱原子吸光法では高値側に外れたものはなく、低値側に外れたものが2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、模擬水質試料(人工海水成分、濃度は海水の約1/10を含む)のように共存物質濃度が高い試料で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12回答で、このうち桁数を1桁間違えて報告したと考えられるもの1回答、10倍希釈する前の値を報告したものの1回答、検量線用標準液の調製間違い1回答、定量下限近くでの測定になったものが1回答、前処理(酸分解)での汚染が3回答、前処理(溶媒抽出)での汚染が3回答、前処理(キレート樹脂固相抽出)での汚染が1回答、検量線溶液の濃度範囲が不適切であった(試料溶液の濃度に比べて高すぎた)ものが1回答であった。低値側に外れたものは1回答であり、前処理時に10倍濃縮しているため塩濃度の影響が強くてたか、あるいは計算間違いの可能性があった。また、室内精度が大きくて棄却されたものが3回答であり、そのうち定量下限近くでの測定になったものが2回答、「n=1」を3回測定してその数値を報告したものが1回答であった。

ICP質量分析法で高値側に外れたものは1回答であり、桁数を間違えて報告していた。また、低値側に外れたものが1回答あり、最終報告書に転記する際に桁数を間違えたものであった。また、室内精度が大きくて棄却されたものが2回答あり、そのうちコリジョン・リア

クシオンセルのガスの導入が不適切であったものが1回答、前処理（酸分解）での汚染と考えられるものが1回答であった。

表2-2-1-6 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	添付資料等から推定できる原因
A	室内精度	ICP質量分析法	コリジョン・リアクションガスとして用いたメタンガス及び酸素ガスがきちんと導入されていない恐れがある。	3回の測定の信号強度が徐々に低下しており、装置感度のドリフトが考えられる。回答のようにコリジョン・リアクションガスの流量が時間とともに変化した可能性も考えられる。
B	Grubbs(大きい値)	フレイム原子吸光法	不明	試料を酸で前処理しているときの汚染の可能性もある。また、測定濃度に比べ検量線用溶液の濃度が高いので、もう少し、測定濃度に近いところで検量線を引くとよい。
C	Grubbs(小さい値)	電気加熱原子吸光法	回答なし	電気加熱原子吸光法測定時の共存塩類による干渉と考えられる。標準添加法で確認するとよい。
D	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	海水の分析は実施したことがないため、マトリックスの影響を過大評価してしまい、作成している「検査実施標準作業書」とおりの分析を行わず、試料に標準を添加した検量線を用いて分析してしまった。作業書とおりの超音波ネブライザーを用いた分析では、0.0188mg/Lとなった。	「作業書とおりの超音波ネブライザーを用いた分析では、0.0188mg/Lとなった」とあり、平均値0.015mg/Lに近くなっているが、「試料に標準を添加した検量線」の意味が不明である。
E	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	不明。
F	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	標準液の実濃度が低かった。	回答のように標準液の調製の誤りか、溶媒抽出時の汚染が考えられる。
G	Grubbs(小さい値)	電気加熱原子吸光法	酸分解が不十分。	回答にある酸分解ではなく、電気加熱原子吸光法測定時の共存塩類による干渉と考えられる。標準添加法で確認するとよい。

表2-2-1-6 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	添付資料等から推定できる原因
H	Grubbs(小さい値)	ICP質量分析法	チャートから社内専用報告書及び計算は複数人で確認したが、社内専用報告書から最終報告書へ転記する際に桁数を間違えて記入してしまった。	回答にあるように記載間違いと考えられる。
I	室内精度	ICP発光分光分析法	試料に含有する塩の影響。	回答にある「塩の影響」に加え、試料を10倍に希釈して測定しているため、定量下限近くでの測定になり、精度が低下したと考えられる。
J	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	可能性として溶媒抽出時の汚染が考えられる。
K	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	溶媒抽出での共存物質(塩類)除去不足及び汚染。	可能性として溶媒抽出操作(その後の酸分解も含め)時の汚染が考えられる。
L	Grubbs(大きい値)	ICP質量分析法	回答なし	桁数を1桁間違えて報告していると考えられる。
M	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	ブランク補正をしなかったことが原因と思われる。	空試験値は試料測定値に比べて小さいので、ブランク補正をしなかったこと以外にも原因があると考えられる。可能性として溶媒抽出時の汚染が考えられる。
N	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	試料を酸で前処理しているときの汚染の可能性はある。また、前処理により4倍濃縮されているため共存塩類の影響が大きくなった可能性がある。
O	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	使用した水又は作業雰囲気汚染と考えられる。ブランクに比べ試料液の内標濃度が低いので、補正により高くなったと考えられる。	試料を酸で前処理しているときの汚染の可能性はある。また、前処理により5倍濃縮されているため共存塩類の影響が大きくなった可能性がある。
P	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	固相抽出でVac Elut SPS 24 Manifold装置の上部needle tipsより汚染したものと判断した(再検査して汚染を確認した)。	回答にあるとおりと考えられる。
Q	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	不明(桁数を1桁間違えて報告していると考えられる)。

表2-2-1-6 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	添付資料等から推定できる原因
R	Grubbs(大きい値)	フレイム原子吸光法	分析用試料の調製間違い。	回答にある「分析用試料の調製間違い」の何が間違っていたかは不明である。
S	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	10倍希釈する前の濃度とした。実施要領の分析実施上の注意をよく読んでおらず、10倍希釈し調製した試料中の濃度で報告することに気付かなかった。	回答にあるとおり、10倍希釈する前の値を報告と考えられる。
T	Grubbs(大きい値)、室内精度	ICP発光分光分析法	回答なし	検量線の範囲外での定量となっている。測定濃度に比べ検量線用溶液の濃度が高いので、もう少し、測定濃度に近いところで検量線を引くとよい。
U	Grubbs(大きい値)	フレイム原子吸光法	不適切な検量線であった。	回答にあるとおりと考えられる。
V	室内精度	ICP発光分光分析法	回答なし	定量下限近くでの測定になり、精度が低下したと考えられる。
W	室内精度	ICP質量分析法	回答なし	3回の分析のうち1つだけが高くなっており、試料前処理時の容器等からの汚染が考えられる。
X	Grubbs(小さい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	前処理により10倍濃縮されているため共存塩類の影響が大きくなった可能性がある。また、桁数を間違えている可能性がある。
Y	室内精度	ICP発光分光分析法	「n=1」を3回測定し、その数値を測定結果にしてしまった。	回答のこともひとつの原因と考えられるが、添付資料からは確認できない(不明である)。

(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

偏り及び室内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内精度が棄却前で28.9%と都道府県に属する機関の値に比べ、やや悪い値であった。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、23年度土壌試料中の銅の分析結果でも同様の傾向がみられる。一方、民間機関の室内精度756%（棄却前）は極めて悪い値であったがこれは少数の機関が桁数を間違えたことに起因しており、これらを棄却した後は15.7%（棄却後）と公的機関全体（棄却後）15.2%とほとんど同じ値であった。棄却率を比較すると、都道府県に属する機関は2.6%、市に属する機関は7.1%、民間機関は7.1%と、都道府県に属する機関が比較的良い値であった。

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 17025の認証を受けている機関の室間精度が9.0%と、受けていない機関の16.8%よりもかなり優れた値を示した。過去の結果においては、このように大きな差が出た例はほとんどなく、今回の原因がなにに起因するのかは不明である。なお、ISO 9001～9003、MLAP、環境省受注資格、QMS構築の取得を行っている機関の室間精度が取得していない機関の室間精度よりわずかによい傾向が認められたが、平均値に関してほとんど差はみられなかった。また、QMS構築有の場合の平均値はむしろ外れた値（全体の平均値0.0151 mg/Lに対し0.0162 mg/L）が得られており、必ずしも精度向上に寄与しているとは断言できない。

### 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及び室間測定精度に及ぼす影響に関して、室内精度が2%未満の水準と室内精度が5以上～10%未満の水準間に差が認められた。室内精度が5以上～10%未満の水準の平均値は0.0161 mg/Lと、全体の平均値0.0151 mg/Lからの外れが大きくなり、また、室内測定精度が悪化するにつれて室間測定精度が悪化するという一般的な傾向が認められた。なお、室内精度が10%以上の水準ではこの傾向が認められなかったが、回答数が13と少なかったことが原因と推測される。

### 6) 使用した水の種類

水の種類が平均値に及ぼす影響について、蒸留水とその他（RO水等）、並びに超純水とその他（RO水等）において水準間に差がみられた。その他（RO水等）は全体の平均値0.0151 mg/Lよりもかなり高い0.0176 mg/Lの値となっており、何らかの汚染の可能性が考えられる。ただし、回答数が7と少なく、RO水等となっているため、特定の純水製造方法が汚染しやすいと推定することは困難である。室間精度に関して、その他（RO水等）がやや悪い22.7%の値を出している原因は、何らかの汚染が関係しているものと考えられる。蒸留水でも20.6%と悪い値が出ているが、これに関しては原因が分からない。

### 7) 分析方法

分析方法別の分析結果のヒストグラムを図2-2-1-4に示す。

分析方法が平均値に及ぼす影響について、ICP発光分光分析法とICP質量分析法の間で、差がみられた。ICP発光分光分析法がやや高めの値0.0158 mg/Lを出し、ICP質量分析法がやや低めの値0.0146 mg/Lを出している。これらの方法では、共存物質（マトリックス）によるスペクトル干渉（バックグラウンドを押し上げるため高値を出す傾向）と非スペクトル干渉（マトリックス干渉ともいう。感度を低下させるため低値を出す傾向）があり、ICP発光分光分析法ではスペクトル干渉の効果がより大きく効いたためプラス側に、ICP質量分析

法では非スペクトル干渉のうち、特に、空間電荷効果（スペースチャージ効果）がより大きく効いたため、マイナス側に値が振れたものと考えられた。ICP質量分析法で非スペクトル干渉を補正する方法として、内標準法又は標準添加法が有効である。実際、今回の調査では168回答中、内標準法が156、標準添加法が7とほとんどの機関がいずれかの方法を利用していた。なお、電気加熱原子吸光法は全部で3回答（そのうち2回答が棄却）と少なく、また棄却されなかった1回答の値も0.0093 mg/Lと大きく外れた値であった。電気加熱原子吸光法は共存物質による干渉が大きいといわれており、今回の模擬水質試料（人工海水成分、濃度は海水の約1/10を含む）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。共存物質濃度が高い試料では、キレート樹脂などによる共存物質の分離や、標準添加法を用いて共存物質の影響を補正する必要があるが、棄却されなかった1回答では、キレート樹脂による分離は行われず、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。昨年度の土壌試料中の銅の分析においても同様の指摘がなされているが特に改善はみられていない。

一方、室間精度に関しては、ICP発光分光分析法の室間精度が、ICP質量分析法の室間精度よりやや劣る傾向がみられる。これは、今回の亜鉛濃度が約0.015 mg/Lと比較的低く、ICP発光分光分析の定量下限に比較的近いいため、ばらつきが大きくなることが原因と考えられた。

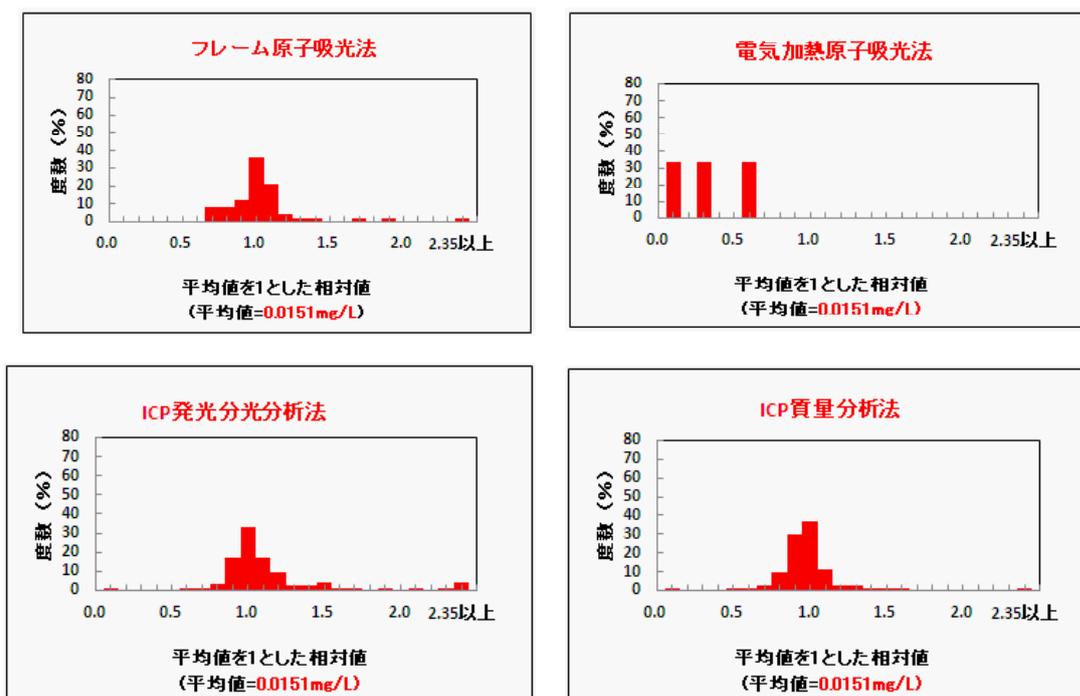


図2-2-1-4 分析方法別のヒストグラム

#### 8) 試料量

分析に使用する試料量が平均値に及ぼす影響について、水準間に差はみられなかった。室間精度に関しては、100～200 mLと200～500 mLを用いた場合にやや悪い値を示したが、その原因は不明である。

#### 9) 試料の前処理（酸分解）

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。今回の試料には濃度が海水の約1/10の人工海水成分として主にNaCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>などの無機塩類が含まれているが、金属とキレートを作る有機物や懸濁物は含まれていないため、酸処理を行わなかった場合でも差がなかったと考えられるが、「水質環境基準告示の方法」では酸処理を行うことが規定されており、結果の一致、不一致という問題ではなく、規定が守られていないことが問題と考えられる。特に、溶媒抽出やキレート樹脂による固相抽出では、酸による前処理を行ってフリーのイオンにしておくことが重要であり、注意を要する。

#### 10) 試料の前処理（溶媒抽出等の分離・濃縮：全体）

分離濃縮法として、溶媒抽出48回答（フレイム原子吸光法21、ICP発光分光分析法26、ICP質量分析法1）、キレート樹脂による固相抽出47回答（フレイム原子吸光法4、ICP発光分光分析法28、ICP質量分析法15）、その他の方法1回答が行われている。分離濃縮操作の有無、または分離濃縮操作の種類が、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。濃縮分離操作を行わない割合は、フレイム原子吸光法44%、ICP発光分光分析法60%、ICP質量分析法90%の順に高くなり、高感度なICP質量分析法では直接分析が主になっている。

#### 11) 試料の前処理（溶媒抽出等の分離・濃縮：分析方法別）

分析方法ごとに分離濃縮操作の有無、または分離濃縮操作の種類が、精度及び平均値に及ぼす影響を調べたが、差はみられなかった。

#### 12) 試料の前処理（キレート樹脂固相抽出に用いられるカートリッジの種類）

キレート樹脂固相抽出に用いられるカートリッジの種類としては、3社のものが各、24、12、11回答と使用されていた。この種類が、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。

#### 13) バックグラウンド補正

フレイム原子吸光法では1回答を除いてすべてバックグラウンド補正を行っており、補正法としては重水素ランプで補正17回答、偏光ゼーマンで補正23回答、SR補正3回答が行われていた。補正の有無及び種類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。

また、ICP発光分光分析法においても92%の機関が補正を行っていた。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。今回の試料は亜鉛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) ICP発光分光分析法における超音波ネブライザー使用の有無

超音波ネブライザーは微細な試料液滴を生成することにより、試料のICPへの導入効率を向上させて感度の向上をもたらす。今回の試験では約15%の機関がICP発光分光分析において使用していた。超音波ネブライザーの有無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。

#### 15) ICP質量分析法におけるスペクトル干渉

亜鉛は質量数64、66、68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、64に対しては $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{32}\text{S}^{32}\text{S}$ 、 $^{27}\text{Al}^{37}\text{Cl}$ 、 $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}$ が、66に対しては $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ 、 $^{31}\text{P}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{54}\text{Fe}^{12}\text{C}$ が、68に対しては $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ 、 $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{32}\text{S}^{36}\text{S}$ 、 $^{36}\text{Ar}^{32}\text{S}$ 、 $^{31}\text{P}^{37}\text{Cl}$ 、 $^{54}\text{Fe}^{14}\text{N}$ 、 $^{56}\text{Fe}^{12}\text{C}$ 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。コリジョン・リアクションセルの使用の有無が平均値に及ぼす影響に関しては、差はみられなかったが、室間精度に関しては、コリジョン・リアクションセルを用いたものがやや良い値を示した。今回の試料は亜鉛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。

#### 16) 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、未知試料や今回の模擬試料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、棄却されなかった1回答も絶対検量線法を用いていた。

フレーム原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法のいずれの方法においても、定量方法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。なお、ICP発光分光分析法とICP質量分析法の標準添加法で、少しではあるが平均値が高くなっているが、統計的に有意なものとはなっていない。

#### 17) 内標準元素の種類

今回、使用された内標準元素は一例を除いて、いずれの元素であっても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。唯一、室間精度に差が見られたのがICP質量分析法において、インジウムとコバルトを用いた場合であり、コバルトを用いた場合に悪い値が得られたが、その原因は不明である。むしろ、内標準元素同士の比較では統計的に有意な差となっていないが、ICP質量分析法でイットリウムを用いたときの平均値が0.0138 mg/Lと全体の平均値0.0151 mg/Lに比べて低い値が出ていることである。低くなる原因としては、元の試料にイットリウムが入っていた可能性が考えられるが、ICP発光分光分析法では平均値は低くならず、これが原因とは断定できない。ただし、内標準として添加する濃度は、ICP発光分光分析法よりICP質量分析法の方が低いためICP質量分析法で影響が顕著になった可能性はあるかもしれない。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ことから、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

模擬水質試料中の亜鉛に関しては、平成17年度にZnとして0.026 mg/L、共存物質として

NaClを15 mg/L含むものが調査されている。今回の試料はZnとして0.015 mg/L、共存物質としてNaClを23.5 mg/L、MgCl<sub>2</sub>を5.0 mg/L、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を3.9 mg/L、CaCl<sub>2</sub>を1.1 mg/L、KClを0.7 mg/L、NaHCO<sub>3</sub>を0.2 mg/L含んでおり、濃度がやや低く、共存物質は複雑になり濃度が濃くなっている点が異なっている。いずれも硝酸濃度0.1 mol/Lは同じである。

使用された分析方法の割合を比べると、電気加熱原子吸光法が激減し、フレイム原子吸光法とICP発光分光分析法がやや減少し、ICP質量分析法が大幅に増加している。

各方法の室間精度は、今回と前回ではほぼ同様の傾向であり、ICP質量分析法が良く、次いでフレイム原子吸光法とICP発光分光分析法であり、電気加熱原子吸光法は悪い結果となっている。なお、今回の亜鉛濃度は前回に比べてやや低く、また共存物質濃度も高いため、いずれの方法とも室間精度は悪くなっている。特に、ICP質量分析法と電気加熱原子吸光法は共存物質の影響で悪くなり、電気加熱原子吸光法では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2-2-1-7 過去の結果との比較（亜鉛）

分析方法	H17			H25（今回）		
	回答数	平均値 mg/L	室間精度 CV%	回答数	平均値 mg/L	室間精度 CV%
フレイム原子吸光法	62	0.0271	12.0	45	0.0149	15.4
電気加熱原子吸光法	20	0.0263	20.6	1	0.0093	-
ICP発光分光分析法	165	0.0265	13.5	137	0.0158	16.4
ICP質量分析法	106	0.0261	9.4	168	0.0146	13.8
全体	353	0.0265	12.7	351	0.0151	15.7

(注)外れ値等を棄却後の回答数、平均値及び室間精度を示す。

#### (d) 総括評価・今後の課題

回答数376のうち、測定回数が3回に満たずに棄却されたものが0、「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20、室内精度が大きいため棄却されたものが5であり、統計的外れ値の棄却率は6.6%であった。また、棄却後の室間精度は15.7%とやや高く、ヒストグラムの分布も平均値の1.0倍を中心にやや幅広い分布となっている。棄却後の室間精度は濃度が約1/2の鉛、砒素、また、約1/6のカドミウムと比べても、大きな違いではないが、亜鉛が一番悪い値であった。

Grubbsの方法で棄却された20回答のうち、桁数を1桁間違えて報告したと考えられるもの2回答、10倍希釈する前の値を報告したもの1回答、最終報告書に転記する際に桁数を間違えたものであった。最後の例では、計算や社内報告の段階では二重チェックを行っていたが、最終報告書に転記する際に間違えたものであった。最後まで注意深い作業や二重チェック等を行うことが重要である。

分析方法の理解不足と考えられるものとしては、検量線溶液の濃度範囲が不適切であった（試料溶液の濃度に比べて高すぎた）ものが6（Grubbsの方法外れたもの4、室内精度で棄却されたもの2）あった。定量下限近くの試料を測定する場合には、その近傍の濃度範囲で検量線を作成する必要がある。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3回答（このうちGrubbsの方法で外れたものは2）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、共存物質濃度が高い試料、あるいは共存

物質が未知の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。また、今回の試料では酸による前処理の有無にかかわらず、結果はほぼ同じ値が得られているが、環境基準や排水基準の金属は溶存態だけでなく、全量が対象となることから「水質環境基準告示の方法」では酸処理を行うことが規定されているにもかかわらず、直接分析する例が多数あり、規定が守られていないことが問題と考えられる。特に、溶媒抽出やキレート樹脂による固相抽出では、酸による前処理を行ってフリーの金属イオンにしておくことが重要であり注意を要する。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。

## 2. 2 水質試料2

### (1) ノニルフェノール

#### (a) 外れ値等の棄却原因の解析

##### 1) 全体の傾向

今回の調査では94回答があり、Grubbsの方法による外れ値で5回答が棄却された。ND等で棄却された回答はなかった。報告された値の分布は、調製濃度付近にピークを持っているが、模擬水質試料1（重金属類）の調査で得られたヒストグラムの分布と比較すると、ピーク位置の度数が少なく、分布の幅が広いものとなっている。Grubbsの検定による棄却限界値は、下限値が0.227  $\mu\text{g/L}$ 、上限値は1.23  $\mu\text{g/L}$ であった。5回答の値を棄却した89回答の報告値を用いて解析した平均値は0.730  $\mu\text{g/L}$ 、室間精度はCV(%)で20.6%となった。なお、今回の結果では、報告値の平均値に対する比は最も小さい値で36.2%、最も大きい値で164%となった。

##### 2) 個別機関の外れ値等の評価

今回の調査では、ND等の検出時の感度不足により外れ値となった回答はなく、Grubbsの検定により外れ値と判定された5回答であった。これらの結果について、添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果、およびこれらの機関に対して行った棄却原因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表2-2-2-1に示す。

表2-2-2-1 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料等から推定できる棄却原因
A	Grubbs (大きい値)	分析試料を調製した際に指示とおりの希釈倍率と異なる倍率で希釈した。	濃度を計算したところ約0.93 $\mu\text{g/L}$ と平均値に近い値であった。試料中濃度を求める際の計算ミスと推定。
B	Grubbs (大きい値)	計算に用いた表計算ソフトの濃度欄の設定値を間違えた。	濃度を計算したところ約1.0 $\mu\text{g/L}$ と棄却上限値より小さい値であった。分析操作や計算に明らかな問題があるとは言い切れず、原因は不明である。
C	Grubbs (小さい値)	$\mu\text{g/L}$ で報告すべきところをmg/Lで報告した。	濃度を計算したところ約0.15 $\mu\text{g/L}$ と棄却下限値より小さい値であった。試料中濃度を求める際の計算ミスと推定。
D	Grubbs (大きい値)	単位換算を間違えた。	濃度を計算したところ約0.20 $\mu\text{g/L}$ と棄却下限値より小さい値であった。試料中濃度を求める際の計算ミスと推定。
E	Grubbs (大きい値)	回答なし。	濃度を計算したところ約0.87 $\mu\text{g/L}$ と平均値に近い値であった。試料中濃度を求める際の計算ミスと推定。

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

機関Aについて、添付資料から濃度を計算したところ約0.93  $\mu\text{g/L}$ となり、平均値より若干大きいもののGrubbsの検定による棄却上限値より小さい値であった。クロマトグラムや検量線に特に問題は見られなかった。報告値はこの計算値の約2倍であることから、棄却原因は試料中濃度を求める際に計算ミスがあったものと推定した。アンケート調査では、分析試料を調製した際に指示とおりの希釈倍率と異なる倍率で希釈したとの回答であった。

機関Bについて、添付資料から濃度を計算したところ約1.0  $\mu\text{g/L}$ となり、Grubbsの検定による棄却上限値より小さい値であった。クロマトグラムや検量線に特に問題は見られなかった。報告値はこの計算値より大きかったが、分析操作や計算に明らかに問題があるとは言いきれず、棄却原因は不明であった。アンケート調査では、計算に用いた表計算ソフトの濃度欄の設定値を間違えたとの回答であった。

機関Cについて、添付資料から濃度を計算したところ約0.15  $\mu\text{g/L}$ となり、棄却下限値より小さい値であった。クロマトグラムはピークのテーリングが見られ、異性体の分離が良くない状態であった。報告値はこの計算値の約1/140と小さく、棄却原因は試料中濃度を求める際の計算ミスであったと推定した。アンケート調査では、 $\mu\text{g/L}$ で報告すべきところをmg/Lで報告した(単位間違い)との回答であった。ただし、アンケートの回答とおりの単位の違いを修正しても計算値と濃度が合わない(計算値の約7倍)ことから、他の原因がある可能性もある。

機関Dについて、添付資料から濃度を計算したところ約0.20  $\mu\text{g/L}$ となり、棄却下限値より小さい値であった。クロマトグラムや検量線に特に問題は見られなかった。報告値はこの計算値の約1400倍であることから、棄却原因は試料中濃度を求める際の計算ミスであったと推定した。アンケート調査では、単位換算間違いであると回答している。ただし、アンケートの回答とおりの単位の違いを修正しても0.272  $\mu\text{g/L}$ と棄却下限値に近く、他の原因がある可能性もある。

機関Eについて、添付資料から濃度を計算したところ約0.87  $\mu\text{g/L}$ となり、平均値より若干大きいものの棄却上限値よりは小さい値であった。クロマトグラムは特に内標準物質でテーリングが見られるなど、必ずしも良好と言えないものであった。報告値はこの計算値の約2倍であることから、試料中濃度を求める際の計算ミスであったと推定した。アンケート調査では、この機関から回答はなかった。

本調査では、単位を間違えて報告してしまうケースがしばしばあり、今回のノニルフェノールにおいても外れ値を報告した機関のうち2機関が単位を間違えたとしている。他にも計算ミスなど単純な人的ミスが棄却原因と推定される外れ値が幾つか確認された。分析担当者以外の方が結果のチェックを行うなどの品質管理体制を整えることが、こうしたミスを防止する上で必要である。

## (b) 要因別の解析 (ノニルフェノール)

今回の模擬水質試料を用いたノニルフェノールの調査で得られた結果に関する様々な操作上の要因についての解析・評価は、以下のとおりである。

### 1) 分析機関区分に関する解析

外れ値を示した5回答の内、4回答は民間、1回答は都道府県の分析機関であった。外れ値を棄却した値では、都道府県分析機関(11回答)と民間分析機関の平均値がよい一致を示し、市の分析機関の平均値は幾らか低い値であった。室間精度は民間分析機関の値がやや

高めの値であった。

## 2) 分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

IS09001～9003の水準及びIS017025の水準で、取得有の平均値が取得無の平均値よりも幾らか大きな値となっているが、室間精度の値には大きな差はなかった。一方、QMS構築の水準の4回答では、平均値が著しく小さく、室間精度が非常に良好であった。

## 3) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の確認の有無による平均値、室間精度の有意差は見られない。

## 4) 昨年度の試料数に関する解析

昨年度に取り扱った試料数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較した。全体の59.8%にあたる52回答が50未満の水準に属していた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかったが、試料数が大きい水準になるに連れて、平均値が幾らか低くなる傾向が見られた。

## 5) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して検定した。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

## 6) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上に4水準に区分して比較した。各水準の平均値に有意差はなかったが、6～10日の水準の室間精度のみ著しく良好な値であった。しかし、その他の水準と特定の傾向を示していることはなかった。

## 7) 室内測定精度に関する解析

各機関の分析値のCV値を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して検定した。2%以上5%未満の水準の平均値は小さく、10%以上の水準の平均値は著しく大きな値となった。また、5%以上10%未満、10%以上の水準では、平均値が次第に上昇しているようにも見える。一方、室間精度は有意差は見られなかった。

## 8) 室内測定回数に関する解析

測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5回の5水準に区分して比較した。測定回数1回での平均値が幾らか高めであるが、統計的な有意差ではなかった。一方、3回の水準の室間精度と較べて、2回と4回の水準の室間精度が有意に劣っていた。しかし、測定回数の増加に対応するような特定の傾向は見られなかった。

## 9) 分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。89回答中80が固相抽出-GC/MSで、9回答が溶媒抽出-GC/MSでの測定を行っていた。2つの水準間で有意な差は見られなかった。

## 10) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した分析用試料の液量を、500mL未満、500mL、500mL～1000mL、1000mL、1000mL超の5水準に区分して比較した。500mL未満と500mLの水準での値に較べて、1000mLの水準の室間精度は著しく劣っていた。また、1000mLの水準での平均値も有意差ではないものの、低い値となっていた。

#### 11) 試料のpH調節に関する解析

試料のpHについて、pH3.0未満に調節、pH3.0～3.5に調節、pH3.5に調節、pH3.5超に調節、pH調節しないの5水準に区分して比較した。89回答中76がpH3.5に調節しており、pH3.0～3.5に調節した回答は10であった。pH3.5に調節した回答の室間精度は、pH3.0～3.5に調節した回答の室間精度よりも有意に良好であった。

#### 12) 試料からの抽出方法に関する解析

試料溶液からのノニルフェノールの抽出は、80回答が固相抽出、9回答が溶媒抽出を用いていた。これらの抽出方法に有意な差は見られなかった。

#### 13) 固相抽出に関する解析（固相の型式）

固相抽出用の固相の形は、80回答すべてがカートリッジタイプのものを使用し、ディスクタイプのものを使用した回答はなかった。また、使用したカートリッジの型式は7種あったが、平均値、室間精度ともに有意な差は見られなかった。

#### 14) 固相抽出に関する解析（通水方法）

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が32回答、加圧が48回答であった。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 15) 固相抽出に関する解析（脱水方法）

固相の脱水方法について、窒素、窒素と遠心分離、遠心分離、吸引、加圧の5水準に区分して比較した。62回答が窒素による脱水を行っていた。加圧による脱水の1回答で著しく低い値となったが、それ以外の水準では平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 16) 固相抽出に関する解析（溶出溶媒）

固相抽出した目的化合物の溶出に使用した溶媒は、アセトンが67回答、ジクロロメタンが12回答、アセトン+ジクロロメタンが1回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

#### 17) 固相抽出に関する解析（溶出液の転溶）

溶出液の転溶について、ジクロロメタンに転溶、ヘキサンに転溶、転溶せず、ジクロロメタンを追加して水分を析出させるの4水準に区分して比較を行った。59回答がジクロロメタンに転溶しており、ヘキサン転溶と転溶せずが7回答ずつ、ジクロロメタンを追加するが1回答であった。何れの水準でも、平均値と室間精度に有意差は見られなかった。

#### 18) 溶媒抽出に関する解析（溶媒の種類）

溶媒抽出による抽出操作を行った9回答は、いずれも抽出溶媒にジクロロメタンを使用し

ていた。

#### 19) クリーンアップの方法に関する解析

クリーンアップ操作について、フロリジルカラムを使用、シリカゲルカラムを使用、その他 (Sep-Pakシリカ) を使用、クリーンアップ操作を行わないの4水準に区分して比較した。66回答はクリーンアップを行っておらず、クリーンアップを行った回答のうち、14回答がシリカゲルカラム、2回答がフロリジルカラム、1回答がその他を使用していた。何れの水準間でも、平均値と室間精度に有意差はなかった。

#### 20) 濃縮方法に関する解析

濃縮方法について、ロータリーエバポレータによるもの、KDによるもの、窒素吹きつけによるもの、ロータリーエバポレータと窒素吹きつけの併用、濃縮をしないの5水準に分けて解析した。58回答が窒素吹きつけ、23回答がロータリーエバポレータと窒素吹きつけの併用、1回答がロータリーエバポレータでの濃縮を行っており、4回答は濃縮を行っていないとの回答であった。何れの水準間でも、平均値及び室間精度に有意差はなかった。

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

試料液1mLに含まれる試料を、500mL未満、500~1000mL、1000mL、1000mL超の4水準に区分して解析した。70回答が1000mLと回答し、その他の水準はいずれも6回答ずつの回答となった。500mL未満と500~1000mLの水準ではいくらか誤差があるものの、平均値は水準間で有意差はなかった。一方、室間精度は1000mLの水準で良好な値を示し、1000mL超の水準では著しく劣っていた。これは、濃縮率が高くなりすぎると、汚染などの影響が現れやすいことによると考えられる。

#### 22) GC/MSに関する解析 (型式)

測定に使用したGC/MSの型式は、四重極が79回答、タンデム (GC/MS/MS) が6回答、イオントラップが2回答、二重収束と磁場収束が1回答ずつであった。型式の違いによる平均値と室間精度の有意差は見られなかった。

#### 23) GC/MSに関する解析 (イオン検出法)

SIMによるイオン検出が84回答、MCが2回答、その他 (SRM、MRM) が3回答であった。平均値、室間精度ともに統計的な有意差はなかった。

#### 24) GC/MSに関する解析 (GC注入量)

GC注入量を、1 $\mu$ L未満、1 $\mu$ L、1~2 $\mu$ L、2 $\mu$ L、2~5 $\mu$ L、5 $\mu$ L超の6水準に区分して比較を行った。42回答が1 $\mu$ L、32回答が2 $\mu$ L、12回答が2~5 $\mu$ L、1回答が5 $\mu$ L超であった。各水準間での平均値及び室間精度の差は見られなかった。

#### 25) GC/MSに関する解析 (測定質量数)

79回答がすべての異性体とも水質環境基準告示 (以下「告示」という) の例のとおり、10回答は告示例と異なるとした。平均値、室間精度ともに、有意差は見られなかった。

## 26) 標準原液に関する解析（メーカー）

標準原液は、64回答が市販品を購入して使用し、自作は25回答であった。購入、自作の何れでも、メーカーBを使用している回答が最も多く、続いて多かったのはHであった。購入と答えた64回答は、6社のメーカーの製品を使用しているが、それらの中では平均値及び室間精度の有意差は見られなかった。一方、自作の10回答は、4社のメーカーの試薬を基に自作しているが、B社とH社の間でB社の方が室間精度が著しく良好となった。さらに、購入54回答と自作25回答を比較すると、平均値は差がないものの、室間精度は自作の方が有意に良好であった。

## 27) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

標準原液を購入と自作の2水準に区分した後、さらに異性体の組成比測定方法について、GC/FID測定、GC/MS測定、文献値、メーカー仕様の4水準に細分して比較した。購入、自作の何れでも、異性体組成比の測定方法は多くがGC/FID測定を使用していた。いずれの水準においても、平均値及び室間精度に有意差は見られなかった。

## 28) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。1.0以上の水準には回答はなく、82回答は0.1未満という良好な値であった。0.1未満の水準で室間精度が有意に良好な結果を示していた。また、統計的な有意差はないものの、0.1以上0.3未満及び0.3以上1.0未満の水準の平均値は、0.1未満の平均値とは差が見られた。

## 29) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの水準に区分して比較した。22回答が0.25未満、23回答が0.25以上0.50以上、28回答が0.50以上0.75未満、13回答が0.75以上1.0未満の4水準に分布していた。0.50以上0.75未満の水準の室間精度が有意に良好であった。

## 30) 分析方法別の定量方法に関する解析

固相抽出-GC/MSと溶媒抽出-GC/MSの2つの水準に区分した後に、絶対検量線、標準添加、内標準、サロゲートを用いた内標準法の4水準に細分して比較した。いずれの抽出方法でも、ほとんどの回答がサロゲートを用いた内標準法による定量を行っていた。各水準間での平均値及び室間精度の有意差は見られなかった。

## 31) 内標準物質（シリンジスパイク）に関する解析（使用）

シリンジスパイク内標準物質を使用した回答と使用しなかった回答に区分したところ、89回答中87がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。

## 32) 内標準物質（シリンジスパイク）に関する解析（種類）

内標準物質として80回答が4-n-ニルフェノール-d<sub>4</sub>を、7回答がフェナントレン-d<sub>10</sub>を使用していた。内標準物質として使用した化合物の種類による平均値及び室間精度の有意差

は見られなかった。

### 33) サロゲート物質に関する解析（使用の有無）

89回答すべてがサロゲート物質を使用していた。

### 34) サロゲート物質に関する解析（種類）

サロゲート物質に使用した化合物は、77回答が<sup>13</sup>C-4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノール、9回答が<sup>13</sup>C-4-n-ノニルフェノール、3回答が<sup>13</sup>C-4-(1,4-ジメチル-1-エチルペンチル)フェノールであった。<sup>13</sup>C-4-t-オクチルフェノールを使用した回答はなかった。いずれの化合物を使用した水準においても、平均値及び室間精度に有意差はなかった。

### 35) サロゲート物質に関する解析（回収率）

サロゲート物質の回収率を、50%未満、50~80%、80~120%、120~150%、150%超の5つの水準に区分して比較した。50%未満の水準で平均値が有意に高い値となった。告示の付表11の(注16)には「サロゲート物質の回収率が50~120%であることを確認する」とあり、50%未満の水準は信頼性に欠ける測定であると言える。

### 36) 分析用試料の調製方法に関する解析（使用した容器）

模擬水質試料の作成時に使用した容器を全量フラスコ、メスシリンダー、分液漏斗、その他（ビーカー等）の4水準に区分して比較した。全量フラスコを使用した回答が68、メスシリンダーが10回答、その他が4回答で、分液漏斗を使用した回答はなかった。各水準間の有意差の検定は行っていないが、その他の室間精度が幾らか劣っているようにも見える。

### 37) 分析用試料の調製方法に関する解析（使用した水）

測定に使用した水の種類を、蒸留水、イオン交換水、超純水、その他の4水準に区分して比較した。55回答が超純水を使用し、11回答が蒸留水、2回答がイオン交換水、14回答がその他であった。その他は、ミネラルウォーター等であった。各水準間の有意差の検定は行っていないが、平均値及び室間精度に大きな差は見られなかった。

### 38) 分析用試料の調製方法に関する解析（分析操作までの時間）

試料の調製から分析操作までに要した時間について、10分以下、10~60分、60~360分、360分超の4水準に区分して比較を行った。各水準間での有意差の検定は行っていないが、該当する回答が1であった360分超の水準の平均値は著しく高い値であった。また、室間精度は操作時間が長くなるにつれて、次第に大きくなる傾向が見られた。

### 39) その他

記載されたコメントの代表的なものは、以下のようなものであった。

「ブランクの汚染に留意した」、「ブランク水にもノニルフェノールが検出されてしまい、低減を試みたがなかなか値が下げられるような手だてがみつからなかった」、「使用した器具はすべてアセトン及び超純水で洗浄した」、「ガラス器具はすべて（メスフラスコやシリンジは除く）200℃で2時間乾燥させた」、「固相抽出装置の洗浄に留意した」など、汚染に関するものが多く報告されている。

「試料調整後は速やかに抽出操作に取り掛かった」、「pH調整が不十分の場合、回収率は低下する」、「固相抽出時の試料の吸着に注意する」、「固相抽出後のカートリッジの乾燥が不十分の場合、回収率が低下する」、「固相カラムに水分が残留しているとブランク値が高くなる傾向にあったため、水分をできる限り除去した後、抽出操作を行った」、「回収率の確保が難しかったため、溶出溶媒をジクロロメタンにすることで、回収率の向上を図った」、「固相抽出後、アセトンで溶出し、ジクロロメタンに転用するが、その際の吹付に注意を要した」、「含水シリカゲルを用いたクリーンアップ処理はうまくいかず、回収率が非常に低い」など、前処理操作全体について、様々なコメントが報告されている。

「公定法の最低濃度では異性体番号12等でピークが確認できないため、濃縮率及び定量イオンを変更した」、「異性体番号8の分離が悪い」、「異性体によって感度が異なるため、機器の注入口やカラムを良好な状態に保つ必要がある」など、異性体別の測定における分離と定量の問題点の指摘も報告されている。

#### (c) 要因別の解析（ノニルフェノール異性体）

4-ノニルフェノールは13種の異性体の混合物であることから、定量の際には異性体組成を明らかにする必要がある。そこで、各機関が使用した標準液に含まれる異性体毎の分析結果について、標準原液の調整区分・メーカー及び異性体組成比の測定法に関する解析を行った。

#### (ア) 各異性体間の分析結果の全体的な傾向

各異性体毎に報告された分析結果の分布を示すヒストグラムは、異性体毎の値を合計して得られたヒストグラムと比較して、かなり正規分布から外れたものとなっている。特に、異性体番号5、7、10、12の異性体では、分析結果の分布幅が広がり、ピーク位置も明確ではなかった。各異性体毎の室間精度は、異性体番号12の異性体を除いて、CV(%)で20%から29%程度であり、ノニルフェノールとして合算した場合の20.6%に近い値であった。異性体番号12のCV(%)は43.1%と非常に悪い値となっていた。

#### (イ) 各異性体毎の組成の分析に関する解析

異性体番号1： 4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール

##### 1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した54回答、自作した25回答の中でのメーカーの違いによる有意差は見られていない。購入と自作との比較では、自作した水準の室間精度が良好であった。

##### 2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入した64回答、自作した25回答の中で、異性体組成比の測定方法の違いによる有意差は見られなかった。また、購入と自作を合わせた89回答の中での測定方法の比較でも、有意差は見られなかった。

異性体番号2： 4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール

##### 1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した64回答、自作した24回答であった。自作した回答の内、B社の原液を使用した水準とH社の原液を使用した水準の室間精度に有意差が見られた。さらに、購入した64回答全体と自作した24回答全体を比較した場合に、自作した水準の方が室間精度が優位に良好と

なった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入した64回答、自作した24回答の中で、異性体組成比の測定方法の違いによる有意差は見られなかった。また、購入と自作を合わせた88回答の中での測定方法の比較でも、有意差は見られなかった。

異性体番号3： 4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した64回答、自作した25回答の中でのメーカーの違いによる有意差は見られていない。購入と自作との比較では、自作した水準の室間精度が良好であった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入した64回答、自作した25回答の中で、異性体組成比の測定方法の違いによる有意差は見られなかった。また、購入と自作を合わせた89回答の中での測定方法の比較でも、有意差は見られなかった。

異性体番号4： 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した61回答、自作した25回答の中でのメーカーの違いによる有意差は見られていない。また、購入と自作を合わせた89回答の中での測定方法の比較でも、有意差は見られなかった。購入と自作との比較では、自作した水準の室間精度が良好であった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入した61回答、自作した25回答の中で、異性体組成比の測定方法の違いによる有意差は見られなかった。また、購入と自作を合わせた86回答の中での測定方法の比較でも、有意差は見られなかった。

異性体番号5： 4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した64回答、自作した25回答の中でのメーカーの違いによる有意差は見られていない。また、購入した全回答と自作した全回答との間にも、平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入した64回答、自作した25回答の中で、異性体組成比の測定方法の違いによる有意差は見られなかった。また、購入と自作を合わせた89回答の中での測定方法の比較でも、有意差は見られなかった。

異性体番号6： 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した63回答、自作した23回答の中でのメーカーの違いによる有意差は見られていない。購入と自作との比較では、自作した水準の室間精度が良好であった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入した63回答、自作した23回答の中での異性体組成比の測定方法による有意差は見ら

れていない。一方、購入と自作を合わせた86回答の中での測定方法による比較では、GC/FID測定の平均値とGC/MS測定の前平均値に有意な差が見られた。

異性体番号7： 4-(3-エチル-2-メチルヘキサン-2-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した61回答、自作した24回答の中でのメーカーの違いによる有意差は見られていない。また、購入した全回答と自作した全回答との間にも、平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入した61回答、自作した24回答の中で、異性体組成比の測定方法の違いによる有意差は見られなかった。一方、購入と自作を合わせた85回答の中での測定方法の比較では、GC/MS測定での室間精度が、GC/FID測定での室間精度よりも有意に劣っていた。

異性体番号8： 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した63回答、自作した25回答の中でのメーカーの違いによる有意差は見られていない。また、購入した全回答と自作した全回答との間にも、平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入した63回答、自作した25回答の中で、異性体組成比の測定方法の違いによる有意差は見られなかった。また、購入と自作を合わせた89回答の中での測定方法の比較でも、有意差は見られなかった。

異性体番号9： 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した62回答、自作した25回答の中で、H社の原液を使用して自作した回答の室間精度が、B社の原液を使用して自作した回答の室間精度に比べて有意に劣っていた。また、購入した全回答と自作した全回答との間では、自作した全回答の水準の室間精度が有意に良好であった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入した62回答、自作した25回答の中で、異性体組成比の測定方法の違いによる有意差は見られなかった。また、購入と自作を合わせた87回答の中での測定方法の比較でも、有意差は見られなかった。

異性体番号10： 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した59回答、自作した25回答の中でのメーカーの違いによる有意差は見られていない。また、購入した全回答と自作した全回答との間にも、平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入した59回答、自作した25回答の中で、異性体組成比の測定方法の違いによる有意差は見られなかった。一方、購入と自作を合わせた84回答の中での測定方法を比較すると、

GC/FID測定 of 平均値とGC/MS測定 of 平均値に有意な差が見られた。

異性体番号11： 4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した62回答、自作した24回答の中でのメーカーの違いによる有意差は見られていない。一方、購入した全回答と自作した全回答との間では、自作した24回答の室間精度が有意に良好であった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入した62回答、自作した24回答の中で、異性体組成比の測定方法の違いによる有意差は見られなかった。また、購入と自作を合わせた86回答の中での測定方法の比較でも、有意差は見られなかった。

異性体番号12： 4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した53回答、自作した24回答の中でのメーカーの違いによる有意差は見られていない。また、購入した全回答と自作した全回答との間にも、平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入した53回答、自作した24回答の中で、異性体組成比の測定方法の違いによる有意差は見られなかった。また、購入と自作を合わせた77回答の中での測定方法の比較でも、有意差は見られなかった。

異性体番号13： 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した59回答、自作した25回答の中でのメーカーの違いによる有意差は見られていない。また、購入した全回答と自作した全回答との間にも、平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入した59回答、自作した25回答の中で、異性体組成比の測定方法の違いによる有意差は見られなかった。一方、購入と自作を合わせた84回答の中での測定方法の比較では、GC/FID測定 of 平均値とGC/MS測定 of 平均値に有意差が見られた。

(d) 過去の結果との比較

今回の調査対象であるノニルフェノールは、これまで平成11年度、13年度及び14年度の3回、調査物質として検討が加えられてきている。ノニルフェノール及び4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノールの調査結果を表2-2-2-2にまとめる。

今回のノニルフェノールの測定結果を比較すると、室間精度は平成11年度の32.3%から20.6%まで減少したものの、10年以上の間に得られた測定機器の進歩や測定技術の蓄積を考慮すると、今回の結果は必ずしも良好とは言えない。これは、平成11年度及び13年度の調査では、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに示された誘導体化後GC/MSによる測定を行った機関が相当数含まれていたが、平成14年度の調査では誘導体化後GC/MS法の使用を適用しなかったこと、今回の調査では水質環境基準告示の方法又は要調査項目等調

査マニュアルに示された誘導体化を用いない方法による測定を行っていることが影響している可能性がある。なお、平成11年度及び13年度の調査では、誘導体化を行った場合の室間精度は、行わなかった場合に較べて有意に良好であるという結果が報告されている。

表2-2-2-2 ノニルフェノール、4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノールのこれまでの調査結果

調査年度	対象物質	回答数 (棄却後)	平均値 A ( $\mu$ g/L)	室間精度 CV (%)	設定濃度 B ( $\mu$ g/L)	回収率 A/B (%)
平成11年度	ノニルフェノール	86	0.763	32.3	0.90	84.8
平成11年度	4-t-オクチルフェノール	95	0.135	29.2	0.15	90.0
平成13年度	ノニルフェノール	116	0.567	17.0	0.60	94.5
平成14年度	ノニルフェノール	102	0.713	28.6	0.75	94.4
平成14年度	4-t-オクチルフェノール	100	0.164	22.0	0.18	91.1
平成14年度	4-n-オクチルフェノール	98	0.145	32.8	0.14	104
平成25年度	ノニルフェノール	89	0.730	20.6	0.75	97.3
平成25年度	4-t-オクチルフェノール	36	0.351	14.0	0.31	113

#### (e) 総括評価・今後の課題

今回の調査において、測定結果を左右する可能性のある要因は、「試料量」、「pH調節」、「GC分析用の試料液1mL中に含まれる試料mL」、「標準液の購入・自作」、「空試験と試料の指示値の比」、「試料と標準液の最高濃度の指示値の比」、「サロゲート物質の回収率」であった。

これらの内で、「試料量」、「GC分析用の試料液1mLに含まれる試料mL」、「空試験と試料の指示値の比」、「試料と標準液の最高濃度の指示値の比」は、いずれも試料の濃縮倍率に関する内容であった。濃縮倍率が低いと、GC/MSでの解析においてバックグラウンドのノイズと試料のピークが正確に分離されない可能性がある。特に各異性体の内で存在比率の小さいものについて、合算の際に誤差が大きくなる可能性がある。逆に濃縮倍率が大きすぎると、コンタミネーションの影響や回収率の低下などの問題が発生する可能性がある。濃縮倍率については、適正な範囲で行うことを心掛ける必要がある。「サロゲート物質の回収率」に関しても、同様の注意が必要と思われる。

一方、「pH調節」については、コメントにも報告があるように、pH3.5が最適条件であることを考慮して、正確な実験操作が必要であろう。

なお、「標準液の購入・自作」において、自作の方が室間精度が良好となる理由については不明である。

今回の調査においては、参加した94機関すべてが13種の異性体を分別定量していたが、ND等やGrubbsの方法による外れ値で棄却された回答が存在する。この各異性体毎の棄却率は、当該異性体の測定の原理的な難易度と、標準液に含まれる当該異性体の濃度の大小の2点が影響するものと考えられる。そこで、各異性体について、棄却率と外れ値棄却後の報告濃度平均値を表2-2-2-3にまとめた。

異性体番号8、10、12の異性体は、いずれも濃度が0.024~0.029  $\mu$  g/Lと近い値であるが、異性体番号12の異性体は最も棄却率が高く、室間精度も著しく劣っている。このことから、

異性体番号12の異性体は単に低濃度のために測定が難しいだけでなく、GCでの分離やMSでの定量の際に、なんらかの原理的な問題が生じている可能性も考えられる。

表2-2-2-3 ノニルフェノール異性体別の棄却率と測定結果

異性体 番号	棄却数			棄却率(%)			平均値 ( $\mu$ g/L)	室間精度 (CV(%))
	ND等	Grubbs	計	ND等	Grubbs	計		
1	2	3	5	2.1	3.2	5.3	0.0408	25.8
2	0	6	6	0.0	6.4	6.4	0.0861	25.0
3	1	4	5	1.1	4.3	5.3	0.119	21.7
4	2	6	8	2.1	6.4	8.5	0.0510	25.7
5	4	8	12	4.3	8.5	12.8	0.0507	21.1
6	1	7	8	1.1	7.4	8.5	0.0503	24.8
7	4	5	9	4.3	5.3	9.5	0.0448	28.6
8	2	4	6	2.1	4.3	6.4	0.0280	25.8
9	4	3	7	4.3	3.2	7.4	0.0592	26.1
10	4	6	10	4.3	6.4	10.6	0.0289	24.8
11	2	6	8	2.1	6.4	8.5	0.0863	21.8
12	9	8	17	9.6	8.5	18.1	0.0243	43.1
13	4	6	10	4.3	6.4	10.6	0.0464	20.8

## (2) 4-t-オクチルフェノール

### (a) 外れ値等の棄却原因の解析

#### 1) 全体の傾向

今回の調査には39回答があり、Grubbsの方法による外れ値で3回答が棄却された。ND等で棄却された回答はなかった。報告された値の平均値(0.351  $\mu\text{g/L}$ )は、調製濃度(0.31  $\mu\text{g/L}$ )よりも幾らか大きめの値となった。報告された各回答の測定値の分布は、この平均値付近に50%程度の度数を持つ大きなピークを示している。Grubbsの検定による棄却限界値は、下限値が0.204  $\mu\text{g/L}$ 、上限値は0.498  $\mu\text{g/L}$ であり、同時に調査を行ったノニルフェノールと比較して、分布幅が狭いことが分かる。3回答の値を棄却した36回答の報告値を用いて解析した平均値は0.351  $\mu\text{g/L}$ 、室間精度はCV(%)で14.0%となった。なお、今回の結果では、報告値の平均値に対する比は最も小さい値で70.7%、最も大きい値で141%であった。

#### 2) 個別機関の外れ値等の評価

今回の調査では、ND等検出時の感度不足により外れ値となった回答はなく、Grubbsの検定により外れ値と判定された回答が3あった。これらの回答の結果について、添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果、およびこれらの機関に対して行った棄却原因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表2-2-2-4に示す。

表2-2-2-4 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料等から推定できる棄却原因
A	Grubbs (小さい値)	濃度を計算する際、標準液濃度を実際の1/10として計算した。	濃度を計算したところ約0.063 $\mu\text{g/L}$ と棄却下限値より小さい値であった。
B	Grubbs (大きい値)	計算に用いた表計算ソフトの濃度欄の設定値を間違えた。	濃度を計算したところ約0.34 $\mu\text{g/L}$ と平均値に近い値であった。分析操作や計算に明らかかな問題があるとは言い切れず、原因は不明である。
C	Grubbs (大きい値)	回答なし	濃度を計算したところ約0.36 $\mu\text{g/L}$ と平均値に近い値であった。分析操作や計算に明らかかな問題があるとは言い切れず、原因は不明である。

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

機関Aについて、添付資料から濃度を計算したところ約0.063  $\mu\text{g/L}$ となり、Grubbsの検定による棄却下限値より小さい値であった。クロマトグラムや検量線に特に問題は見られなかった。報告値はこの計算値の約1/2であることから、棄却原因は試料中濃度を求める際に計算ミスがあったものと推定した。アンケート調査では、濃度を計算する際に標準液濃度を実際の1/10として計算したために測定値が1/10になったとの回答であった。

機関Bについて、添付資料から濃度を計算したところ約0.34  $\mu\text{g/L}$ となり、平均値に近い値であった。クロマトグラムや検量線に特に問題は見られなかった。報告値はこの計算値の約2倍であったが、分析操作や計算に明らかに問題があるとは言い切れず、棄却原因は不

明である。アンケート調査では、計算に用いた表計算ソフトの濃度欄の設定値を間違えたとの回答であった。

機関Cについて、添付資料から濃度を計算したところ約0.36  $\mu\text{g/L}$ となり、平均値に近い値であった。クロマトグラムや検量線に特に問題は見られなかった、報告値はこの計算値の約1.8倍であったが、分析操作や計算に明らかに問題があるとは言い切れず、棄却原因は不明である。アンケート調査では、この機関から回答はなかった。

今回の4-t-オクチルフェノールにおいては、計算ミスなど単純な人的ミスが棄却原因とされる外れ値が確認された。分析担当者以外の方が結果のチェックを行うなど品質管理体制を整えることが、こうしたミスを防止するために必要である。

## (b) 要因別の解析

今回の模擬水質試料を用いた4-t-オクチルフェノールの調査で得られた結果に関する様々な操作上の要因についての解析・評価は以下のとおりである。

### 1) 分析機関区分に関する解析

外れ値を示した3回答の内、2回答は民間、1回答は都道府県の分析機関であった。外れ値を棄却した値は、都道府県分析機関（3回答）、市分析機関（1回答）、民間分析機関（32回答）の平均値はよい一致を示し、いずれの区分の機関の室間精度も12.4%から15.2%と良好な値であった。

### 2) 分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

国際的な認証等については、取得の有無、認証の種類によらず平均値は大きな差がなかった。室間精度もほぼ一定の値となったが、ISO9001～9003を取得していない機関のみ、室間精度が9.5%と良好な値であった。

### 3) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の確認の有無による平均値、室間精度の有意差は見られない。

### 4) 昨年度の試料数に関する解析

昨年度に取り扱った試料数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較した。いずれの水準でも、室間精度に大きな差は見られなかったが、昨年度の試料数が50未満の水準の平均値が100以上500未満の水準に較べて有意に高い値であった。昨年度の試料数が増加するにつれて、各水準の平均値が低下していく傾向が見られた。

### 5) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して検定した。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

### 6) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上に4水準に区分して比較した。各水準の平均値、室間精度に有意差はなかったが、日数が増えるに従って、平均値が幾らか減少しているように見える。

#### 7) 室内測定精度に関する解析

各機関の分析値のCV値を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して検定した。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 8) 室内測定回数に関する解析

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5回の5水準に区分して比較した。測定回数1回の水準では平均値が幾らか高めであるが、統計的な有意差ではなかった。一方、1回と2回の水準の室間精度が、3回以上の水準よりもいくらか劣っているようにも見えるが有意差ではなかった。

#### 9) 分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。36回答中31が固相抽出-GC/MSで、5回答が溶媒抽出-GC/MSでの測定を行っていた。2つの水準間で有意な差は見られなかった。

#### 10) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した分析用試料の液量を、500mL未満、500mL、500mL～1000mL、1000mL、1000mL超の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかったが、1000mLの水準は、回答数が少ないために統計的な比較はできないが、平均値は低い値となっていた。

#### 11) 試料のpH調節に関する解析

試料のpHについて、pH3.0未満に調節、pH3.0～3.5に調節、pH3.5に調節、pH3.5超に調節、pH調節しないの5水準に区分して比較した。36機関中30がpH3.5に調節しており、pH3.0～3.5に調節した回答は4であった。平均値、室間精度ともに有意な差は見られなかった。

#### 12) 試料からの抽出方法に関する解析

試料溶液からの4-t-オクチルフェノールの抽出は、31回答が固相抽出、5回答が溶媒抽出を用いていた。これらの抽出方法に有意な差は見られなかった。

#### 13) 固相抽出に関する解析（固相の型式）

固相抽出用の固相の形は、31回答すべてがカートリッジタイプのもを使用し、ディスクタイプのもを使用した回答はなかった。また、使用したカートリッジの型式は6種あったが、平均値、室間精度ともに有意な差は見られなかった。

#### 14) 固相抽出に関する解析（通水方法）

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が10回答、加圧が21回答であった。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 15) 固相抽出に関する解析（脱水方法）

固相の脱水方法について、窒素、窒素と遠心分離、遠心分離、吸引、加圧の5水準に区分して比較した。28回答が窒素による脱水を行っており、その他は窒素と遠心分離が1回答、

遠心分離が1回答であった。

#### 16) 固相抽出に関する解析 (溶出溶媒)

固相抽出した目的化合物の溶出に使用した溶媒は、アセトンが25回答、ジクロロメタンが6回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

#### 17) 固相抽出に関する解析 (溶出液の転溶)

溶出液の転溶について、ジクロロメタンに転溶、ヘキサンに転溶、転溶せずの3水準に区分して比較を行った。25回答がジクロロメタンに転溶しており、ヘキサン転溶が1回答、転溶せずが2回答であった。

#### 18) 溶媒抽出に関する解析 (溶媒の種類)

溶媒抽出による抽出操作を行った5回答は、いずれも抽出溶媒にジクロロメタンを使用していた。

#### 19) クリーンアップの方法に関する解析

クリーンアップ操作について、フロリジルカラムを使用、シリカゲルカラムを使用、その他 (Sep-Pakシリカ) を使用、クリーンアップ操作を行わないの4水準に区分して比較した。25回答はクリーンアップを行っておらず、クリーンアップを行った回答の内、6回答がシリカゲルカラム、1回答がフロリジルカラムを使用していた。平均値と室間精度に有意差はなかった。フロリジルカラムの水準は1回答のみであるが、平均値がいくらか高い値であった。

#### 20) 濃縮方法に関する解析

濃縮方法について、ロータリーエバポレータによるもの、KDによるもの、窒素吹きつけによるもの、ロータリーエバポレータと窒素吹きつけの併用、濃縮をしないの5水準に分けて解析した。参加機関中24回答が窒素吹きつけ、9回答がロータリーエバポレータと窒素吹きつけの併用、1回答がロータリーエバポレータでの濃縮を行っていた。何れの水準間でも、平均値及び室間精度に有意差はなかった。

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

試料液1mLに含まれる試料を、500mL未満、500~1000mL、1000mL、1000mL超の4水準に区分して解析した。30回答が1000mLと回答し、500mL未満が2回答、500~1000mLが3回答、1000mL超が1回答であった。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 22) GC/MSに関する解析 (型式)

測定に使用したGC/MSの型式は、四重極が34回答、タンデム (GC/MS/MS) とイオントラップが1回答ずつであった。

#### 23) GC/MSに関する解析 (イオン検出法)

SIMによるイオン検出が33回答、MCが2回答、その他 (SRM、MRM) が1回答であった。

24)GC/MSに関する解析 (GC注入量)

GC注入量を、 $1\mu\text{L}$ 未満、 $1\mu\text{L}$ 、 $1\sim 2\mu\text{L}$ 、 $2\mu\text{L}$ 、 $2\sim 5\mu\text{L}$ 、 $5\mu\text{L}$ 超の6水準に区分して比較を行った。20回答が $1\mu\text{L}$ 、12回答が $2\mu\text{L}$ 、4回答が $2\sim 5\mu\text{L}$ であった。各水準間での平均値及び室間精度の差は見られなかった。

25)GC/MSに関する解析 (測定質量数)

34回答が告示例のとおりであり、1回答は告示例と異なっていた。

26)標準原液に関する解析 (メーカー)

標準原液は、13回答が市販品を購入して使用し、自作は21回答であった。購入品を使用している回答では、B社を使用している回答が多く、自作の回答では、H社を使用している回答が多かった。購入と答えた13回答は、3社のメーカーの製品を使用していた。H社を使用した回答の室間精度が良好に見えるが、平均値及び室間精度の有意差は見られなかった。一方、自作の21回答は、4社のメーカーの試薬を基に自作しているが、平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。さらに、購入13回答と自作21回答を比較すると、平均値、室間精度ともに有意な差はなかった。

27)空試験と試料の指示値の比に関する解析

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。報告のあった33回答すべてが0.1未満の水準に含まれていた。

28)試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの水準に区分して比較した。11回答が0.25未満、14回答が0.25以上0.50以上、7回答が0.50以上0.75未満、3回答が0.75以上1.0未満の4水準に分布していた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかったが、0.75以上1.0未満の水準の室間精度がいくらか良好にも見える。

29)分析方法別の定量方法に関する解析

固相抽出-GC/MSと溶媒抽出-GC/MSの2つの水準に区分した後に、絶対検量線、標準添加、内標準、サロゲートを用いた内標準法の4水準に細分して比較した。いずれの抽出方法でも、ほとんどの回答がサロゲートを用いた内標準法による定量を行っていた。各水準間での平均値及び室間精度の有意差は見られなかった。

30)内標準物質 (シリンジスパイク)に関する解析 (使用)

シリンジスパイク内標準物質を使用した回答と使用しなかった回答に分けて検定した。36回答すべてがシリンジスパイク内標準物質を使用していた。

31)内標準物質 (シリンジスパイク)に関する解析 (種類)

内標準物質として26回答が4-n-ノルフェノール- $d_4$ を、10回答がフェナントレン- $d_{10}$ を使用していた。フェナントレン- $d_{10}$ の水準の平均値が有意に低い値であった。

### 32) サロゲート物質に関する解析（使用の有無）

35回答がサロゲート物質を使用しており、1回答のみ使用していなかった。

### 33) サロゲート物質に関する解析（種類）

サロゲート物質に使用した化合物は、28回答が<sup>13</sup>C-4-*t*-オクチルフェノールを使用しており、4回答が<sup>13</sup>C-4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノール、その他が3回答であった。その他の内訳は、オクチルフェノールの*d*体が2回答、ビスフェノールAの*d*体が1回答である。

<sup>13</sup>C-4-*n*-ノニルフェノールを使用した回答はなかった。その他の3回答の平均値は、<sup>13</sup>C-4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノールを使用した回答の平均値よりも有意に低い値であった。

### 34) サロゲート物質に関する解析（回収率）

サロゲート物質の回収率を、50%未満、50~80%、80~120%、120~150%、150%超の5つの水準に区分して比較した。50~80%が14回答、80~120%が20回答であった。室間精度に差はなかったが、平均値は50~80%の水準が80~120%の水準よりも高い値であった。サロゲート物質の回収率は、4-ノニルフェノールでは告示の付表11の(注16)において「サロゲート物質の回収率が50~120%であることを確認する」とされており、回収率が低い測定は信頼性に欠けると言える。

### 35) 分析用試料の調製方法に関する解析（使用した容器）

模擬水質試料の作成時に使用した容器を全量フラスコ、メスシリンダー、分液漏斗、その他（ビーカー等）の4水準に区分して比較した。全量フラスコを使用した回答が29、メスシリンダーが6回答、その他が1回答で、分液漏斗を使用した回答はなかった。各水準間の有意差の検定は行っていない。

### 36) 分析用試料の調製方法に関する解析（使用した水）

測定に使用した水の種類を、蒸留水、イオン交換水、超純水、その他の4水準に区分して比較した。23回答が超純水を使用し、7回答が蒸留水、1回答がイオン交換水、5回答がその他であった。その他は、ミネラルウォーター等であった。各水準間の有意差の検定は行っていないが、イオン交換水の平均値が他の水準よりもいくらか低い値であるように見える。

### 37) 分析用試料の調製方法に関する解析（分析操作までの時間）

試料の調製から分析操作までに要した時間について、10分以下、10~60分、60~360分、360分超の4水準に区分して比較を行った。各水準間での有意差の検定は行っていない。各水準間で平均値はほぼ一致しているが、室間精度は操作時間が長くなるにつれて、次第に良好になる傾向が見られた。

### 38) その他

記載されたコメントの代表的なものは、以下のようなものがあつた。

「ブランクの汚染に留意した」、「使用した器具はすべてアセトン及び超純水で洗浄した」、「ガラス器具はすべて（メスフラスコやシリンジは除く）200℃で2時間乾燥させ

た」、「固相抽出装置の洗浄に留意した」など、汚染に関するものが多く報告されている。

「試料調整後は速やかに抽出操作に取り掛かった」、「pH調整が不十分の場合、回収率は低下する」、「固相抽出時の試料の吸着に注意する」、「固相抽出後のカートリッジの乾燥が不十分の場合、回収率が低下する」、「固相カラムに水分が残留しているとブランク値が高くなる傾向にあったため、水分をできる限り除去した後、抽出操作を行った」、「回収率の確保が難しかったため、溶出溶媒をジクロロメタンにすることで、回収率の向上を図った」、「固相抽出後、アセトンで溶出し、ジクロロメタンに転用するが、その際の吹付に注意を要した」、「含水シリカゲルを用いたクリーンアップ処理はうまくいかず、回収率が非常に低い」など、前処理操作全体について、様々なコメントが報告されている。

#### (c) 過去の結果との比較

今回の調査対象である4-t-オクチルフェノールは、これまで平成11年度及び14年度の2回、調査物質として検討が加えられてきている。4-t-オクチルフェノール及びノニルフェノール、4-n-オクチルフェノールの調査結果を表2-2-2-5にまとめる。

表2-2-2-5 4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール、4-n-オクチルフェノールのこれまでの調査結果

調査年度	対象物質	回答数 (棄却後)	平均値 A ( $\mu$ g/L)	室間精度 CV (%)	設定濃度 B ( $\mu$ g/L)	回収率 A/B (%)
平成11年度	ノニルフェノール	86	0.763	32.3	0.90	84.8
平成11年度	4-t-オクチルフェノール	95	0.135	29.2	0.15	90.0
平成13年度	ノニルフェノール	116	0.567	17.0	0.60	94.5
平成14年度	ノニルフェノール	102	0.713	28.6	0.75	94.4
平成14年度	4-t-オクチルフェノール	100	0.164	22.0	0.18	91.1
平成14年度	4-n-オクチルフェノール	98	0.145	32.8	0.14	104
平成25年度	ノニルフェノール	89	0.730	20.6	0.75	97.3
平成25年度	4-t-オクチルフェノール	36	0.351	14.0	0.31	113

今回の4-t-オクチルフェノールの測定結果を比較すると、室間精度は平成11年度の29.2%から14年度の22.0%、今回の14.0%と減少している。これはノニルフェノールの結果と比較すると明らかに優れた結果である。この違いは、4-t-オクチルフェノールが単一の化合物であるのに対して、ノニルフェノールは13種の異性体の混合物であるため、それぞれの異性体を分別定量して合算する必要があることに起因していると考えられる。

#### (d) 総括評価・今後の課題

今回の4-t-オクチルフェノールの調査では、模擬水質試料2として同時に分析を行っているノニルフェノール及びLASと比較して、調査参加機関の数が著しく少なかった。そのため、統計的な考察は限定されたものとなっている。

本調査において、測定結果を左右する可能性のある要因は、「昨年度の試料数」、「内標準物質の種類」、「サロゲート物質の種類」、「サロゲート物質の回収率」であった。

これらの中で、「内標準物質の種類」と「サロゲート物質の種類」は、測定対象物質の

ラベル化合物又は出来る限り類似した構造の化合物を使用することの重要性を示しているものと思われる。

「サロゲート物質の回収率」は、同時に行ったノニルフェノールの調査においても、同様の傾向が報告されている。サロゲート物質の回収率が低下する場合、分析の信頼性は低下するため、回収率が低値となる場合には、再度測定を行う必要がある。

「昨年度の試料数」は、試料数が増加するとともに、平均値が低下していくような傾向が見られた。しかし、同時に分析しているノニルフェノールではこのような傾向が見られていないことから、明確な要因とは言えない。

ノニルフェノールの調査においては、「試料量」、「GC分析用の試料液1mLに含まれる試料mL」、「空試験と試料の指示値の比」、「試料と標準液の最高濃度の指示値の比」など、試料の濃縮倍率に関する項目が要因となっていたが、4-*t*-オクチルフェノールにおいてはこれらは測定精度を左右する因子にはなっていなかった。これは、ノニルフェノールの調査への参加が89あったのに対して、4-*t*-オクチルフェノールでは36と少ないため、統計的な差を見出しにくい可能性がある。

同様に、ノニルフェノールで要因となった「pH調節」については、対象化合物が異なるために、最適pHの影響の大きさが異なる可能性があると考えられる。

### (3) LAS (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩)

#### (a) 外れ値等の棄却原因の解析

##### 1) 全体の傾向

今回の調査では72回答があり、Grubbsの方法による外れ値で2回答が棄却された。ND等で棄却された回答はなかった。報告された値の分布は、調製濃度付近にピークを持っており、平均値付近が度数35%程度の最大頻度を示している。この頻度分布は、模擬水質試料1（重金属類）の鉛、同時に測定した模擬水質試料2（ノニルフェノール等）に含まれる4-t-オクチルフェノールの調査で得られたヒストグラムの分布と比較すると、ピーク位置の度数が少なく、分布の幅が広いものとなっている。Grubbsの検定による棄却限界値は、下限値が $3.15 \mu\text{g/L}$ 、上限値は $7.30 \mu\text{g/L}$ であった。2回答の値を棄却した70回答の報告値を用いて解析した平均値は $5.22 \mu\text{g/L}$ 、室間精度はCV(%)で12.2%となった。なお、今回の結果では、報告値の平均値に対する比は最も小さい値で72.6%、最も大きい値で134%となった。

##### 2) 個別機関の外れ値等の評価

今回の調査では、ND等検出時の感度不足により外れ値となった回答はなく、Grubbsの検定により外れ値と判定された回答が2であった。

また、全LASでは外れ値とならなかったがC14-LASが感度不足により外れ値となった回答が1、C13-LASとC14-LASがGrubbsの検定により外れ値となった回答が1であった。これらの回答の結果について、添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果、およびこれらの機関に対して行った棄却原因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表2-2-2-6に示す。

表2-2-2-6 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料等から推定できる棄却原因
A	LAS C10-LAS～C12-LASの 同族体 Grubbs(大きい値)	内標準物質がマトリックス 効果による影響を受けた。	濃度を計算したところ約 $7.6 \mu\text{g/L}$ と報告値 に近い値であった。内標準物質の劣化や添加 量間違いなどピーク強度を低下させる原因が あったと考えられるが、詳細は不明である。
B	LAS C10-LAS～C14-LASの すべての同族体 Grubbs(大きい値)	濃縮倍率で結果を除するの を忘れた。	濃度を計算したところ約 $5.4 \mu\text{g/L}$ と平均値 に近い値であった。試料中濃度を求める際の 計算ミスと推定。
C	C13-LAS、C14-LASの 同族体 Grubbs(大きい値)	検量線溶液を測定試料と同 様の操作(固相抽出)により 調製したが、C13-LAS、C14- LASの回収率が不十分であっ た。混合標準液のC13-LAS、 C14-LASが分解していた。	計算したところC13-LASでは約 $1.4 \mu\text{g/L}$ 、 C14-LASでは $0.77 \mu\text{g/L}$ と報告値に近い値で あった。これらのLASのみに影響する原因が あったと見られるが、詳細は不明である。

表2-2-2-6 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料等から推定できる棄却原因
D	C14-LASの同族体 ND	C14-LASの検量線を設定しなかったため、濃度が計算されなかった。	濃度を計算したところ約0.18 $\mu\text{g/L}$ と平均値の約1/2であった。添付資料ではC14-LASと内標準物質の強度比を求めるところまで計算を行っており、計算に用いたスプレッドシートの作成ミスと推定。

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

機関Aについて、添付資料から濃度を計算したところ約7.6  $\mu\text{g/L}$ となり、報告値と同程度の値であった。クロマトグラムや検量線に特に問題は見られなかったが、試料溶液中の内標準物質(C8-LAS)のピーク強度が検量線溶液中の内標準物質ピーク強度の6割程度であった。何らかの原因(例えば内標準物質溶液の劣化、添加量の間違い)で内標準物質のピーク強度のみが低下したために過大に評価した可能性があるが、詳細は不明である。アンケート調査では、試料の抽出・濃縮操作に伴って内標準物質のみマトリックス効果の影響を受けたと回答している。

機関Bについて、添付資料から濃度を計算したところ約5.5  $\mu\text{g/L}$ となり、平均値に近い値となった。クロマトグラムや検量線には特に問題は見られなかった。報告値はこの計算値の約100倍であることから、棄却原因は試料中濃度を求める際の計算ミスであったと推定した。アンケート調査では、濃縮倍率で除するのを忘れていた(100倍濃縮であるので100で除する)と回答している。

機関Cについて、添付資料から濃度を計算したところC13-LASでは約1.4  $\mu\text{g/L}$ 、C14-LASでは0.77  $\mu\text{g/L}$ となり、それぞれ報告値に近い値であった。クロマトグラムや検量線に特に問題は見られなかった。他LASのは棄却されていないことから、これらのLASのみに影響する何らかの原因があったと考えられるが、詳細は不明である。アンケート調査では、①回収率補正のために検量線溶液も測定試料と同様に固相抽出を行って調製したが、不安定であるC13-LASとC14-LASが分解や吸着を起こしたためにこれらのピーク強度が低下し、試料濃度を過大評価した、②混合標準溶液中のC13-LASとC14-LASが保存中に分解して濃度が低下した、と回答している。

機関Dについて、添付資料からC14-LASの濃度を計算したところ約0.18  $\mu\text{g/L}$ であり、平均値0.346  $\mu\text{g/L}$ の約1/2の値であった。クロマトグラムや検量線に問題はなく、添付資料でもC14-LASと内標準物質のピーク強度比まで算出しているが濃度比を算出しておらず、濃度算出に用いたスプレッドシートの作成ミスであると推定した。アンケート調査では、通常試料の分析でC14-LASが検出されることがなかったため、C14-LASの検量線の計算式を設定されていなかったと回答している。

#### (b) 要因別の解析 (LAS)

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

#### 1)分析機関区分に関する解析

外れ値を示した2回答の内、1回答は民間、1回答は市の分析機関であった。外れ値を棄却した値は、都道府県分析機関（7回答）の値が最も低く、民間分析機関（59回答）の平均値は最も大きな値となった。いずれの機関の室間精度も8.3%から12.3%と良好な値であった。

#### 2)分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

国際的な認証等については、取得の有無、認証の種類によらず平均値、室間精度は大きな差がなかった。室間精度もほぼ一定の値となったが、ISO17025を取得している回答と、QMS構築を行っている回答では、室間精度がいくらか良好な値を示している。

#### 3)分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の確認の有無による平均値、室間精度の有意差は見られない。

#### 4)昨年度の試料数に関する解析

昨年度に取り扱った試料数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較した。いずれの水準でも、室間精度に大きな差は見られなかったが、昨年度の試料数が50未満の水準の平均値が500以上の水準に較べて有意に低い値であった。昨年度の試料数が増加するにつれて、各水準の平均値が上昇していく傾向が見られた。

#### 5)経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して検定した。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 6)分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上に4水準に区分して比較した。各水準の平均値、室間精度に有意差はなかったが、日数が増えるに従って、室間精度が幾らか悪化しているようにも見える。

#### 7)室内測定精度に関する解析

各機関の分析値のCV値を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して検定した。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 8)室内測定回数に関する解析

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5回の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

#### 9)分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。70回答すべてが固相抽出-LC/MS/MSで測定を行っていた。

#### 10)試料量に関する解析

1回の測定に使用した分析用試料の液量を、500mL未満、500mL、500mL～1000mL、1000mL、

1000mL超の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに有意さは見られなかった。

11) 試料のpH調節に関する解析

70回答すべてがpH調節をしていなかった（LASの抽出では、試料のpH調節は必要ない）。

12) 試料からの抽出方法に関する解析

試料溶液からのLASの抽出は、70回答すべてが固相抽出を用いていた。

13) 固相抽出に関する解析（固相の型式）

固相抽出用の固相の形は、68回答がカートリッジタイプのもを使用し、1回答がディスクタイプ、1回答がその他であった。また、使用したカートリッジの型式は10種あったが、平均値、室間精度ともに有意な差は見られなかった。

14) 固相抽出に関する解析（通水方法）

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が33回答、加圧が37回答であった。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

15) 固相抽出に関する解析（脱水方法）

固相の脱水方法について、吸引、遠心分離、窒素、吸引と遠心分離、吸引と窒素、遠心分離と窒素、加圧、窒素と加圧の8水準に区分して比較した。33回答が窒素による脱水を行っていた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

16) 固相抽出に関する解析（溶出溶媒）

固相抽出した目的化合物の溶出に使用した溶媒は、メタノールが70回答、酢酸エチルが6回答であった。

17) 固相抽出に関する解析（溶出液の転溶）

溶出液の転溶について、アセトにトリル・水に転溶、その他（メタノール）の2水準に区分して比較を行った。66回答がアセトにトリル・水に転溶していた。

18) 試料液に関する解析（GC分析用の試料液1mL中に含まれる試料mL）

試料液1mLに含まれる試料を、100mL未満、100～500mL、500mL、500mL超の4水準に区分して解析した。38回答が500mLと回答し、100mL未満が7回答、100～500mLが23回答、500mL超が2回答であった。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

19) LC注入量に関する解析

LC注入量を、1 $\mu$ L未満、1～10 $\mu$ L、10 $\mu$ L、10 $\mu$ L超の4水準に区分して比較した。55回答が1～10 $\mu$ Lを注入していた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

20) LCカラム充填剤に関する解析

カラムの充填剤には、ODSが61回答、C8が8回答であった。充填剤の違いによる平均値、室間精度の有意差はなかった。

21) LCカラム長さに関する解析

LCカラム長を50mm未満、50mm、50～100mm、100mm、100～150mm、150mm、150mm超の7水準に区分して比較した。44回答が150mmのカラムを使用していた。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

22) LCグラジェントに関する解析

グラジェントを行った回答は21、行わなかった回答は49であった。室間精度には差はなかったが、平均値はグラジェントを行った水準が行わなかった水準よりも高い値であった。

23) LC/MS/MSイオン化方法に関する解析

70回答すべてがESI negativeであった。

24) LC/MS/MS検出方法に関する解析

イオン検出法は、SRMが50回答、SIMが12回答、その他（MRM）が8回答であった。平均値及び室間精度に有意差は見られなかった。

25) 測定質量数（プリカーサーイオン及びプロダクトイオンの組み合わせ）に関する解析

70回答すべてが、すべての同族体とも告示例のとおりと回答している。

26) 標準原液に関する解析（メーカー）

標準原液は、70回答すべてが市販品を購入して使用していた。使用したメーカーはBとGの2つであり、66回答がメーカーGの標準原液を使用していた。メーカーBとGの間には、平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

27) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。70回答中67が0.1未満の水準に含まれていた。

28) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの水準に区分して比較した。9回答が0.25未満、36回答が0.25以上0.50以上、23回答が0.50以上0.75未満、2回答が0.75以上1.0未満の4水準に分布していた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

29) 分析方法別の定量方法に関する解析

絶対検量線、標準添加、内標準、サロゲートを用いた内標準法の4水準に細分して定量方法を比較した。68回答が内標準法による定量を行っていた。

30) 内標準物質（シリンジスパイク）に関する解析（使用）

シリンジスパイク内標準物質を使用した回答と使用しなかった回答に分けて検定した。

68回答がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。

31)内標準物質（シリンジスパイク）に関する解析（種類）

内標準物質として68回答がC8-LASを使用していた。

32)サロゲート物質に関する解析（使用の有無）

68回答がサロゲート物質を使用していなかった。

35)分析用試料の調製方法に関する解析（使用した容器）

模擬水質試料の作成時に使用した容器を全量フラスコ、メスシリンダー、分液漏斗、その他（ビーカー等）の4水準に区分して比較した。全量フラスコを使用した回答が59、メスシリンダーが9回答、その他が2回答で、分液漏斗を使用した回答はなかった。各水準間の有意差の検定は行っていない。

36)分析用試料の調製方法に関する解析（使用した水）

測定に使用した水の種類を、蒸留水、イオン交換水、超純水、その他の4水準に区分して比較した。45回答が超純水を使用し、11回答が蒸留水、1回答がイオン交換水、12回答がその他であった。その他は、ミネラルウォーター等であった。各水準間の有意差の検定は行っていないが、イオン交換水の平均値が他の水準よりもいくらか高い値であるように見える。

37)分析用試料の調製方法に関する解析（分析操作までの時間）

試料の調製から分析操作までに要した時間について、10分以下、10～60分、60～360分、360分超の4水準に区分して比較を行った。各水準間での有意差の検定は行っていない。

38)その他

以下のようなコメントが報告されている。

「分析に用いたガラス器具は、アセトン、メタノール、水でよく洗浄し、操作ブランク値の低減化を心掛けた」、「使用したガラス器具類は、LASを成分としない洗剤で洗浄したものぬるま湯で十分にすすいだ後、アセトン次いでメタノールで洗浄した」、「空試験からC11-LAS、C12-LAS、C13-LASが検出されるが、取り除くことができなかった」、「使用する抽出固相からの測定対象物質の溶出がみられるため、固相の活性化は、アセトン、ジクロロメタン、メタノール、超純水の順に流して行っている」、「ブランク値の低減が上手くいかなかった。固相カートリッジをメタノールで洗浄したり、洗浄回数を増やしたりしたが、低減できなかったため、使用する器具を溶媒で洗浄し、ブランク値が一定の値で落ち着いたため、測定値からブランク値を差し引いた値を採用した」など、汚染への対策のコメントが多く報告された。

「通水速度に留意した」、「炭素数が多くなるにつれ吸着傾向が認められる」、「固相通水後の脱水が不完全であると回収率が落ちるため長めに窒素ガス吹き付けを行った」、「固相からの脱着について、メタノールで十分に湿潤させたのちに、脱着を開始した」、「告示方法(固相抽出)ではC14-LASの回収率がやや低く80%程度であった」、「分析操作中のロスを補正するためのサロゲート物質の必要性を感じた」、「炭素数によって回収率が

異なるので各炭素数のサロゲート物質で補正した方がよいのではないか」など、前処理操作に関するコメントも報告があった。

「現在の公定法では、同族体(C10-C14)の異性体ピークが複数あるため、定量時のピーク判定が難しいと感じる」、「内部標準に使用しているC8-LASの強度が告示のプロダクトイオン(183)では小さく、また安定しなかったため、プロダクトイオン(170)で定量を行った。ただし、プロダクトイオン(170)でもあまり安定したデータは得られなかった」、「機器分析時の感度変動をC8-LASのみで補正するのではなく、後半のC13、C14の補正に適した物質も必要であると感じた」、「推奨方法のモニターイオン・濃度に従うと、内標準物質C8-LASのピーク強度が不十分となる。今回は濃度を高くした」、「推奨方法の移動相比率・溶離法に従うと内標準物質C8-LASの保持が弱いためか、ピーク面積値が安定しづらい。また、長鎖ほど保持が強く、ピーク幅が広がる(複数になる)ので、低濃度の結果の精度が落ちる」、「告示方法の移動相条件では、内標準(C8-LAS)やC10-LASの保持が悪いため、不純物(分枝鎖型/ABS)の分離ができていない。グラジエント分析が適切と考えられる」など、測定法に対するコメントや提案も報告されている。

#### (c) 要因別の解析 (LAS同族体(C10-LAS~C14-LAS))

LASは分子中の直鎖アルキルの鎖長に特有の分布があり、現在使用されているものは、ほとんどがC10からC14のアルキル鎖長を持つ同族体の混合物である。そのため、LASの分析の際にはC10~C14の各同族体が混合された標準液を使用して同族体毎の測定を行い、その結果を合算することになっている。今回の調査では、C10~C14の同族体毎の測定値が報告されていることから、同族体毎の分布と精度を左右する要因別の解析を行った。

LAS同族体(C10-LAS~C14-LAS)毎の分布については、C10~C14の同族体別に報告された値のヒストグラムはC14-LASを除いていずれも調製濃度付近にピークを持つ分布を示した。特に、C10-LASとC12-LASのヒストグラムは最大頻度を示す区分の度数が40%程度と高い値となり、分布の幅も狭く、分布の形も左右対称に近いものとなった。C11-LASでは分布の幅はC10-LAS、C12-LASと同様に狭かったが、形が正規分布からは外れるものであった。C13-LASとC14-LASの分布は調整濃度よりも低い値の頻度が大きくなっていった。

要因別の解析の結果については、LAS同族体別((ア)C10-LAS~(オ)C14-LAS)に以下に示す。

#### (ア)C10-LAS (デシルベンゼンスルホン酸及びその塩)

##### 1) 分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。70回答すべてが固相抽出-LC/MS/MSで測定を行っていた。

##### 2) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した1000倍希釈試料液の液量を、500mL未満、500mL、500mL~1000mL、1000mL、1000mL超の5水準に区分して比較した。49回答が500mL、20回答が500mL未満の水準に含まれていた。平均値、室間精度ともに有意さは見られなかった。

##### 3) 固相抽出に関する解析 (固相の型式)

固相抽出用の固相の形は、68回答がカートリッジタイプのものを使用し、1回答がディスクタイプ、1回答がその他であった。また、使用したカートリッジの型式は10種あったが、平均値、室間精度ともに有意な差は見られなかった。

##### 4) 固相抽出に関する解析 (通水方法)

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が33回答、加圧が37回答であった。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 5) 固相抽出に関する解析 (脱水方法)

固相の脱水方法について、吸引、遠心分離、窒素、吸引と遠心分離、吸引と窒素、遠心分離と窒素、加圧、窒素と加圧の8水準に区分して比較した。33回答が窒素による脱水を行っていた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 6) 固相抽出に関する解析 (溶出液の転溶)

溶出液の転溶について、アセトニトリル・水に転溶、その他 (メタノール) の2水準に区分して比較を行った。66回答がアセトニトリル・水に転溶していた。

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

試料液1mLに含まれる試料を、100mL未満、100~500mL、500mL、500mL超の4水準に区分して解析した。38回答が500mLと回答し、100mL未満が7回答、100~500mLが23回答、500mL超が2回答であった。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 8) LC注入量に関する解析

LC注入量を、1 $\mu$ L未満、1~10 $\mu$ L、10 $\mu$ L、10 $\mu$ L超の4水準に区分して比較した。55回答が1~10 $\mu$ Lを注入していた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 9) LCカラム充填剤に関する解析

カラムの充填剤には、ODSが61回答、C8が8回答であった。充填剤の違いによる平均値、室間精度の有意差はなかった。

#### 10) LCカラム長さに関する解析

LCカラム長を50mm未満、50mm、50~100mm、100mm、100~150mm、150mm、150mm超の7水準に区分して比較した。44回答が150mmのカラムを使用していた。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

#### 11) LCグラジェントに関する解析

グラジェントを行った回答は21、行わなかった回答は49であった。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

#### 12) LC/MS/MS検出方法に関する解析

イオン検出法は、SRMが50回答、SIMが12回答、その他 (MRM) が8回答であった。室間精度に有意差はなかったが、SIMを使用した水準の平均値がSRMを使用した水準の平均値よりも高い値となった。

#### 13) 標準原液に関する解析 (メーカー)

標準原液は、70回答すべてが市販品を購入して使用していた。使用したメーカーはBとGの2つであり、66回答がメーカーGの標準原液を使用していた。メーカーBとGの間には、平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 14) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。70回答中69が0.1未満の水準に含まれていた。

#### 15) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの水準に区分して比較した。26回答が0.25未満、37回答が0.25以上0.50以上、7回答が0.50以上0.75未満の水準に分布していた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 16) 分析方法別の定量方法に関する解析

絶対検量線、標準添加、内標準、サロゲートを用いた内標準法の4水準に細分して定量方法を比較した。68回答が内標準法による定量を行っていた。

#### 17) 内標準物質（シリンジスパイク）に関する解析（使用）

シリンジスパイク内標準物質を使用した回答と使用しなかった回答に分けて検定した。68回答がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。

### (イ) C11-LAS（ウンデシルベンゼンスルホン酸及びその塩）

#### 1) 分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。70回答すべてが固相抽出-LC/MS/MSで測定を行っていた。

#### 2) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した1000倍希釈試料液の液量を、500mL未満、500mL、500mL～1000mL、1000mL、1000mL超の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに有意さは見られなかった。

#### 3) 固相抽出に関する解析（固相の型式）

固相抽出用の固相の形は、68回答がカートリッジタイプのもを使用し、1回答がディスクタイプ、1回答がその他であった。また、使用したカートリッジの型式は10種あったが、平均値、室間精度ともに有意な差は見られなかった。

#### 4) 固相抽出に関する解析（通水方法）

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が33回答、加圧が37回答であった。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 5) 固相抽出に関する解析（脱水方法）

固相の脱水方法について、吸引、遠心分離、窒素、吸引と遠心分離、吸引と窒素、遠心分離と窒素、加圧、窒素と加圧の8水準に区分して比較した。30回答が窒素による脱水を行っていた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 6) 固相抽出に関する解析（溶出液の転溶）

溶出液の転溶について、アセトニトリル・水に転溶、その他（メタノール）の2水準に区分して比較を行った。66回答がアセトニトリル・水に転溶していた。

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

試料液1mLに含まれる試料を、100mL未満、100～500mL、500mL、500mL超の4水準に区分して解析した。38回答が500mLと回答し、100mL未満が7回答、100～500mLが23回答、500mL超が2回答であった。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 8) LC注入量に関する解析

LC注入量を、1 $\mu$ L未満、1～10 $\mu$ L、10 $\mu$ L、10 $\mu$ L超の4水準に区分して比較した。55回答が1～10 $\mu$ Lを注入していた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 9) LCカラム充填剤に関する解析

カラムの充填剤には、ODSが61回答、C8が7回答であった。充填剤の違いによる平均値、室間精度の有意差はなかった。

#### 10) LCカラム長さに関する解析

LCカラム長を50mm未満、50mm、50～100mm、100mm、100～150mm、150mm、150mm超の7水準に区分して比較した。44回答が150mmのカラムを使用していた。平均値に有意差はなかった。

が、150mmカラムに較べて50mmカラムの水準の室間精度は有意に劣っていた。

#### 11) LCグラジェントに関する解析

グラジェントを行った回答は21、行わなかった回答は49であった。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

#### 12) LC/MS/MS検出方法に関する解析

イオン検出法は、SRMが50回答、SIMが12回答、その他（MRM）が8回答であった。室間精度に有意差は見られなかったが、SIMの平均値がSRMの平均値よりも有意に高い値となった。

#### 13) 標準原液に関する解析（メーカー）

標準原液は、70回答すべてが市販品を購入して使用していた。使用したメーカーはBとGの2つであり、66回答がメーカーGの標準原液を使用していた。メーカーBとGの間には、平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 14) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。70回答中67が0.1未満の水準に含まれていた。

#### 15) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの水準に区分して比較した。3回答が0.25未満、19回答が0.25以上0.50以上、12回答が0.50以上0.75未満、34回答が0.75以上1.0未満、2回答が1.5以上の水準に分布していた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 16) 分析方法別の定量方法に関する解析

絶対検量線、標準添加、内標準、サロゲートを用いた内標準法の4水準に細分して定量方法を比較した。68回答が内標準法による定量を行っていた。

#### 17) 内標準物質（シリンジスパイク）に関する解析（使用）

シリンジスパイク内標準物質を使用した回答と使用しなかった回答に分けて検定した。68回答がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。

### (ウ) C12-LAS（ドデシルベンゼンスルホン酸及びその塩）

#### 1) 分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。70回答すべてが固相抽出-LC/MS/MSで測定を行っていた。

#### 2) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した1000倍希釈試料液の液量を、500mL未満、500mL、500mL～1000mL、1000mL、1000mL超の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 3) 固相抽出に関する解析（固相の型式）

固相抽出用の固相の形は、68回答がカートリッジタイプのもを使用し、1回答がディスクタイプ、1回答がその他であった。また、使用したカートリッジの型式は10種あったが、平均値、室間精度ともに有意な差は見られなかった。

#### 4) 固相抽出に関する解析（通水方法）

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が33回答、加圧が37回答であった。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 5) 固相抽出に関する解析 (脱水方法)

固相の脱水方法について、吸引、遠心分離、窒素、吸引と遠心分離、吸引と窒素、遠心分離と窒素、加圧、窒素と加圧の8水準に区分して比較した。33回答が窒素による脱水を行っていた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 6) 固相抽出に関する解析 (溶出液の転溶)

溶出液の転溶について、アセトニトリル・水に転溶、その他 (メタノール) の2水準に区分して比較を行った。66回答がアセトニトリル・水に転溶していた。

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

試料液1mLに含まれる試料を、100mL未満、100~500mL、500mL、500mL超の4水準に区分して解析した。38回答が500mLと回答し、100mL未満が7回答、100~500mLが23回答、500mL超が2回答であった。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 8) LC注入量に関する解析

LC注入量を、1 $\mu$ L未満、1~10 $\mu$ L、10 $\mu$ L、10 $\mu$ L超の4水準に区分して比較した。55回答が1~10 $\mu$ Lを注入していた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 9) LCカラム充填剤に関する解析

カラムの充填剤には、ODSが61回答、C8が7回答であった。充填剤の違いによる平均値、室間精度の有意差はなかった。

#### 10) LCカラム長さに関する解析

LCカラム長を50mm未満、50mm、50~100mm、100mm、100~150mm、150mm、150mm超の7水準に区分して比較した。44回答が150mmのカラムを使用していた。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

#### 11) LCグラジェントに関する解析

グラジェントを行った回答は21、行わなかった回答は49であった。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

#### 12) LC/MS/MS検出方法に関する解析

イオン検出法は、SRMが50回答、SIMが12回答、その他 (MRM) が8回答であった。平均値及び室間精度に有意差は見られなかった。

#### 13) 標準原液に関する解析 (メーカー)

標準原液は、70回答すべてが市販品を購入して使用していた。使用したメーカーはBとGの2つであり、66回答がメーカーGの標準原液を使用していた。メーカーBとGの間には、平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 14) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。70回答中67が0.1未満の水準に含まれていた。

#### 15) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの水準に区分して比較した。4回答が0.25未満、17回答が0.25以上0.50以上、17回答が0.50以上0.75未満、30回答が0.75以上1.0未満、2回答が1.5以上の水準に分布していた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 16) 分析方法別の定量方法に関する解析

絶対検量線、標準添加、内標準、サロゲートを用いた内標準法の4水準に細分して定量方

法を比較した。68回答が内標準法による定量を行っていた。

#### 17)内標準物質（シリンジスパイク）に関する解析（使用）

シリンジスパイク内標準物質を使用した回答と使用しなかった回答に分けて検定した。68回答がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。

#### (エ)C13-LAS（トリデシルベンゼンスルホン酸及びその塩）

##### 1)分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。70回答すべてが固相抽出-LC/MS/MSで測定を行っていた。

##### 2)試料量に関する解析

1回の測定に使用した1000倍希釈試料液の液量を、500mL未満、500mL、500mL～1000mL、1000mL、1000mL超の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに有意さは見られなかった。

##### 3)固相抽出に関する解析（固相の型式）

固相抽出用の固相の形は、68回答がカートリッジタイプのもを使用し、1回答がディスクタイプ、1回答がその他であった。また、使用したカートリッジの型式は10種あったが、平均値、室間精度ともに有意な差は見られなかった。

##### 4)固相抽出に関する解析（通水方法）

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が33回答、加圧が37回答であった。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

##### 5)固相抽出に関する解析（脱水方法）

固相の脱水方法について、吸引、遠心分離、窒素、吸引と遠心分離、吸引と窒素、遠心分離と窒素、加圧、窒素と加圧の8水準に区分して比較した。33回答が窒素による脱水を行っていた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

##### 6)固相抽出に関する解析（溶出液の転溶）

溶出液の転溶について、アセトニトリル・水に転溶、その他（メタノール）の2水準に区分して比較を行った。66回答がアセトニトリル・水に転溶していた。

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

試料液1mLに含まれる試料を、100mL未満、100～500mL、500mL、500mL超の4水準に区分して解析した。38回答が500mLと回答し、100mL未満が7回答、100～500mLが23回答、500mL超が2回答であった。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

##### 8)LC注入量に関する解析

LC注入量を、1 $\mu$ L未満、1～10 $\mu$ L、10 $\mu$ L、10 $\mu$ L超の4水準に区分して比較した。55回答が1～10 $\mu$ Lを注入していた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

##### 9)LCカラム充填剤に関する解析

カラムの充填剤には、ODSが60回答、C8が8回答であった。充填剤の違いによる平均値の有意差はなかったが、室間精度はC8の水準がODSの室間精度よりも有意に劣っていた。

##### 10)LCカラム長さに関する解析

LCカラム長を50mm未満、50mm、50～100mm、100mm、100～150mm、150mm、150mm超の7水準に区分して比較した。44回答が150mmのカラムを使用していた。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

##### 11)LCグラジェントに関する解析

グラジェントを行った回答は20、行わなかった回答は50であった。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

#### 12) LC/MS/MS検出方法に関する解析

イオン検出法は、SRMが50回答、SIMが12回答、その他（MRM）が8回答であった。室間精度に有意差は見られなかったが、SIMの平均値が他の2水準に較べて著しく高い値となった。

#### 13) 標準原液に関する解析（メーカー）

標準原液は、70回答すべてが市販品を購入して使用していた。使用したメーカーはBとGの2つであり、67回答がメーカーGの標準原液を使用していた。メーカーBとGの間には、平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 14) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。70回答中63回答が0.1未満、7回答が0.1以上0.3未満の水準に含まれていた。室間精度に有意差はなかったが、0.1未満の平均値が0.1以上0.3未満の平均値よりも有意に高い値となった。

#### 15) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの水準に区分して比較した。18回答が0.25未満、44回答が0.25以上0.50以上、5回答が0.50以上0.75未満、3回答が0.75以上1.0未満の4水準に分布していた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 16) 分析方法別の定量方法に関する解析

絶対検量線、標準添加、内標準、サロゲートを用いた内標準法の4水準に細分して定量方法を比較した。68回答が内標準法による定量を行っていた。

#### 17) 内標準物質（シリンジスパイク）に関する解析（使用）

シリンジスパイク内標準物質を使用した回答と使用しなかった回答に分けて検定した。68回答がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。

### (オ) C14-LAS（テトラデシルベンゼンスルホン酸及びその塩）

#### 1) 分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。69回答すべてが固相抽出-LC/MS/MSで測定を行っていた。

#### 2) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した1000倍希釈試料液の液量を、500mL未満、500mL、500mL～1000mL、1000mL、1000mL超の5水準に区分して比較した。平均値に有意差は見られないが、500mL未満の水準の室間精度が500mLの水準の室間精度よりも有意に劣っていた。

#### 3) 固相抽出に関する解析（固相の型式）

固相抽出用の固相の形は、67回答がカートリッジタイプのもを使用し、1回答がディスクタイプ、1回答がその他であった。また、使用したカートリッジの型式は10種あったが、平均値、室間精度ともに有意な差は見られなかった。

#### 4) 固相抽出に関する解析（通水方法）

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が33回答、加圧が36回答であった。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 5) 固相抽出に関する解析 (脱水方法)

固相の脱水方法について、吸引、遠心分離、窒素、吸引と遠心分離、吸引と窒素、遠心分離と窒素、加圧、窒素と加圧の8水準に区分して比較した。33回答が窒素による脱水を行っていた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 6) 固相抽出に関する解析 (溶出液の転溶)

溶出液の転溶について、アセトニトリル・水に転溶、その他 (メタノール) の2水準に区分して比較を行った。66回答がアセトニトリル・水に転溶していた。

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

試料液1mLに含まれる試料を、100mL未満、100~500mL、500mL、500mL超の4水準に区分して解析した。37回答が500mLと回答し、100mL未満が7回答、100~500mLが23回答、500mL超が2回答であった。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 8) LC注入量に関する解析

LC注入量を、1 $\mu$ L未満、1~10 $\mu$ L、10 $\mu$ L、10 $\mu$ L超の4水準に区分して比較した。54回答が1~10 $\mu$ Lを注入していた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 9) LCカラム充填剤に関する解析

カラムの充填剤には、ODSが59回答、C8が8回答であった。充填剤の違いによる平均値、室間精度の有意差はなかった。

#### 10) LCカラム長さに関する解析

LCカラム長を50mm未満、50mm、50~100mm、100mm、100~150mm、150mm、150mm超の7水準に区分して比較した。42回答が150mmのカラムを使用していた。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

#### 11) LCグラジェントに関する解析

グラジェントを行った回答は20、行わなかった回答は49であった。室間精度には差はなかったが、平均値はグラジェントを行った水準が行わなかった水準よりも高い値であった。

#### 12) LC/MS/MS検出方法に関する解析

イオン検出法は、SRMが50回答、SIMが11回答、その他 (MRM) が8回答であった。室間精度に有意差は見られなかったが、平均値はSIMの水準の値が他の2水準の値よりも有意に大きな値となった。

#### 13) 標準原液に関する解析 (メーカー)

標準原液は、70回答すべてが市販品を購入して使用していた。使用したメーカーはBとGの2つであり、66回答がメーカーGの標準原液を使用していた。メーカーBとGの間には、平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 14) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。68回答が0.1未満の水準に含まれていた。

#### 15) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの水準に区分して比較した。62回答が0.25未満、7回答が0.25以上0.50以上の2水準に分布していた。平均値、室間精度ともに有意差は見られなかった。

#### 16) 分析方法別の定量方法に関する解析

絶対検量線、標準添加、内標準、サロゲートを用いた内標準法の4水準に細分して定量方

法を比較した。67回答が内標準法による定量を行っていた。

#### 17)内標準物質（シリンジスパイク）に関する解析（使用）

シリンジスパイク内標準物質を使用した回答と使用しなかった回答に分けて検定した。67回答がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。

#### （d）過去の結果との比較

これまで、LASを調査対象物質とした測定は行われていない。

#### （e）総括評価・今後の課題

LASの調査は今回が初めてであったが、回答数は外れ値によって棄却された回答を含めると72回答であり、模擬水質試料2として同時に分析を行ったノニルフェノールの94回答には及ばなかったものの、4-*t*-オクチルフェノールの39回答よりも多くなった。

本調査において、測定結果を左右する可能性がある判断された要因は、「昨年度の試料数」と「LCグラジェント」の2項目であった。

これらの内で、「昨年度の試料数」については、試料数が増加するにつれて、平均値が上昇するという傾向を示している。LASの分析においては、試料水からの固相抽出操作と、固相からの溶離操作が測定の正確さとバラツキの大きさを支配する重要な因子と考えられることから、測定経験の大きさが何らかの意味を持つ可能性があるのかも知れない。

「LCグラジェント」の有無が要因となるのは、LASがC10からC14までの同族体の混合物のため、グラジェントを用いないLC条件ではリテンションタイムが非常に大きくなることに起因すると考えられる。特にC13-LAS及びC14-LASのような長鎖同族体のピーク形状が、イソクラティック溶出ではブロードとなって、定量性が劣ることから、グラジェントを用いることは正確な測定には大切な因子となる。

参加機関からのコメントにも記載されているが、LASはC10からC14のアルキル鎖長を持つ同族体の混合物であることから、固相抽出の充填剤への吸着能が鎖長毎に異なっている。特にC13やC14のような長鎖の同族体では、充填剤への吸着力が強く、溶出時の回収率が低下する可能性がある。同族体別に作成したヒストグラムにおいて、C13-LASとC14-LASの分布が調製濃度よりも低い値の頻度が大きくなっていたのは、このような回収率の低下によると考えられる。これは、長鎖同族体の実測値が、実際の濃度よりも低く測定される危険性を示している。この点については、今後さらに検討する必要がある。

## 2. 3 底質試料（有機塩素化合物）

### （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（有機塩素化合物）の回答数は24、そのうち22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18回答あり、「ND」はなく、平均値は11.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度（CV%）は70.7%、Grubbs検定の下限值及び上限値はそれぞれ4.47及び14.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。Grubbsの方法で棄却された回答は3で、Grubbs検定の上限値を超えた測定値の回答数が2、下限値未満の回答数は1であった。Grubbsの検定による外れ値の棄却率は16.7%であり、棄却された3回答を除いた15回答の平均値は9.48  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度（CV%）は20.7%であった。なお、Grubbsの検定での外れ値の3回答のうち、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）による測定が2回答、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）による測定が1回答であった。

##### 2) 個別機関の外れ値等の評価

外れ値の3回答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分析結果報告書及び添付資料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、「2年以上前に調製したサロゲートが濃縮されていたと思われる。直近に調製したサロゲートと比較したところ、約1.8倍のピーク面積であった。」としている。しかし、サロゲート標準液が調製時よりも濃縮されていた場合、測定値は低く算出されると考えられる。新しく調製したサロゲートを用いて測定した場合は棄却後平均値の約0.85倍と大きく外れてはならず、最初に使用したサロゲート標準液の調製ミスが原因であると推測される。また、クロマトグラムを確認したところ、GC/HRMSで測定していることもあり、夾雑ピーク等の問題は見受けられなかった。サロゲート標準液濃度は測定値を決定する重要な要因であるため、調製時の濃度確認とその記録管理、標準液の保管には十分に配慮していただきたい。

機関Bの棄却原因として、アンケート調査では「市販フロリジルカラム(2g)による精製が不十分である可能性がある。」との回答であった。提出されたGC/QMS法によるクロマトグラムを見ると妨害物質との分離ができておらず、ピークの同定が困難な状況であった。抽出液のクリーンアップをフロリジルカートリッジ(2g)と還元銅の処理のみで行っており、今回の試料も前回と同様に多くの夾雑物を含んでいたため、これらのクリーンアップ操作のみでは十分に妨害成分を除去することができなかつたと推測される。このような場合は、本調査での実施要領にも記載している他のクリーンアップ操作を追加するなど、良好なクロマトグラムを得られるように前処理方法を改善していただきたい。

機関Cのアンケート調査では、棄却原因として「硫黄分と油(?)の除去が十分でなかった。」と回答をしていた。クリーンアップ操作としては、グラファイトカーボン、フロジリル、NH<sub>2</sub>ミニカラム、DMSO/ヘキサン分配、硫酸処理及び還元銅を実施しており、提出されたクロマトグラムはGC/QMSの測定としては良好であり、ベースラインも比較的安定していた。定量イオンと確認イオンの比率も問題なく、回答の内容も原因の1つかもしいないが、主要な原因は不明である。

表2-2-3-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料等から推定できる原因
A	Grubbs (大きい値)	GC/HRMS	2年以上前(2011年3月)に調製したサロゲートが濃縮されていたと思われる。直近(2013年12月)に調製したサロゲートと比較したところ、約1.8倍のピーク面積であった。 新しく調製したサロゲートを用いて前処理を行ったところ、やや低いものの平均値に近い値が得られた。 (報告値20.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、再分析結果(前回と同じ古いサロゲートを使用)23.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、再分析結果(新しく調製したサロゲートを使用) 8.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ )。	報告値は棄却後平均値の約2倍である。使用したサロゲート標準液が濃縮して、調製濃度よりも高くなっていた場合は、測定値は低くなると考えられる。新しく調製したサロゲートを用いて測定した場合は棄却後平均値の約0.85倍であり、大きく外れていないことから最初に使用したサロゲート標準液の調製ミスが原因であると推測される。
B	Grubbs (小さい値)	GC/QMS	市販フロリジルカラム(2g)による精製が不十分である可能性がある。	回答のとおりと推測される。報告値は棄却後平均値の約0.2倍である。提出されたクロマトグラムから妨害成分と分離ができておらず、ピークの同定が困難である。なお、精製方法はフロリジルカートリッジ (2g) と還元銅の処理のみである。
C	Grubbs (大きい値)	GC/QMS	硫黄分と油(?)の除去が十分でなかった。	原因は不明である。報告値は棄却後平均値の約4倍であり、同一測定イオンで分析を行ったp,p'-DDDよりも明らかにピーク強度が高い(200ppb標準液ではp,p'-DDDの0.8倍程度)。クロマトグラムはGC/QMSによる測定としては良好であり、ベースラインも比較的安定しており、定量イオンと確認イオンの比率も問題ない。なお、クリーンアップはグラファイトカーボン、フロリジル、NH <sub>2</sub> ミカラム、DMSO/ヘキサン分配、硫酸処理及び還元銅により実施している。

(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15の80.0%）から「有」の回答があった。「有」と「無」の各水準間で平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

## 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。ただし、50以上100未満の回答はなかった。回答のあった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が、試料数の多い機関の回答ほど室間精度が良い傾向がみられた。なお、昨年度の調査では50未満と100以上500未満の2つの水準間で室間精度に有意差がみられ、100以上500未満の水準のばらつきが小さい結果となっていた。

## 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関し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40.0%（6回答）であった。平均値に関しては、「2～5日」及び「6～10日」と「11日以上」の水準間で有意差が認められ、「11日以上」が低い値を示していた。また、室間精度については、「6～10日」と「11日以上」の水準間で有意差が見られ、「6～10日」の水準でのばらつきが大きかった。ただし、「2～5日」、「6～10日」及び「11日以上」の各水準での回答数がそれぞれ3、5及び6と少ないため、明確な差があるとは言い難い。なお、昨年度の結果においてはこのような傾向はみられなかった。

## 5) 室内測定精度に関する解析

全体の60.0%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、室内測定精度が「5%以上10%未満」の回答数が最も多く、4回答であった。残りの水準では回答数が2以下であった。

## 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回が各4回答あり、これら3水準間で平均値に関し、「2回」と「5回」で有意差がみられ、「2回」の水準で平均値が低い傾向が見られた。ただし、回答数が各4と少ないために明確な差があるとは言い難い。なお、昨年度の結果においてはこのような傾向はみられなかった。

## 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と同数であり、1回答のみが溶媒抽出-GC/MS/MS法を使用していた。なお、溶媒抽出-GC/NCI-MS法による回答はなかった。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で有意差が認められ、溶媒抽出-GC/QMS法の平均値が高く、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法では夾雑成分による妨害が認められ、このことが平均値とばらつきを大きくする原因になったと推測される。

#### 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、15回答中7(46.7%)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12回答あり、他にはアセトン/トルエン (ソックスレー) が2回答、10%アセトン含有トルエン (ソックスレー) が1回答あった。

振とう及び超音波によるアセトン抽出後、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)、ジクロロメタンの使用が1回答あった。

#### 10) クリーンアップの方法に関する解析

15回答中の13回答がフロリジルあるいはシリカゲルカラムによるクリーンアップを実施しており、残りのうち1回答は多層シリカゲルカラムにより精製を行っていた。硫黄処理は12回答が実施しており、還元銅による処理が9回答、亜硫酸テトラブチルアンモニウムによる処理及び硝酸銀シリカゲルを含む多層シリカゲルによる処理が2及び1回答であった。各クリーンアップ操作を行うか行わないかにより、平均値や室間精度に有意な差はみられなかった。また、実施した各クリーンアップ操作間でも平均値や室間精度に関して有意差は認められなかった。

#### 11) 濃縮方法に関する解析

15回答中13 (86.7%) 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。

#### 12) GC/MS装置の型式に関する解析

測定に用いたGC/MS装置の種類に関して検討したところ、7回答 (46.7%) が二重収束型で、残りのうち8回答が四重極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では、平均値及び室間精度で有意差が認められ、二重収束型の方が、ばらつきが小さく、平均値が低い結果を示していた。ただし、四重極型の回答のうち、1回答はトリプル四重極型 (タンデム質量分析計) にて測定を行っていた。

#### 13) GC/MSイオン検出法に関する解析

GC/MSイオン検出法について解析したところ、14回答 (93.3%) が選択イオンモニタリング法 (SIM)、1回答 (6.7%) が選択反応イオンモニタリング法 (SRM) で測定を行っていた。

#### 14) 注入量に関する解析

GC/MSへの注入量について解析したところ、15回答中7 (46.7%) が1  $\mu$ L注入で測定を行っており、5回答 (33.3%) が2  $\mu$ L注入であった。1  $\mu$ L未満及び5  $\mu$ Lを超える回答はな

かった。1  $\mu$ L注入と2  $\mu$ L注入の各水準間で平均値及び室間精度に有意差はなかった。

#### 15)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14回答のうち13回答(92.9%)が定量用イオンとして「235」を使用していた。また、SRM法を採用した回答では、「235>165」を使用していた。

#### 16)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12回答が市販品を購入しており、3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。また、市販品の中で回答数が3以上の2メーカーの各水準間においても、平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

#### 17)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14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。

#### 18)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10回答あり、他の水準は2回答以下であった。なお、試料の指示値が検量線の最高濃度の指示値を超えた回答は1であった。

#### 19)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、溶媒抽出-GC/QMS法及び溶媒抽出-GC/HRMS法共に、サロゲートを用いた内標準法の回答が多く、それぞれ4及び5回答であった。分析方法別の定量方法に関するその他の水準での回答数は2以下であった。「溶媒抽出-GC/QMS法-サロゲートを用いた内標準法」及び「溶媒抽出-GC/HRMS法-サロゲートを用いた内標準法」の水準間で、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-サロゲートを用いた内標準法」の方が有意に高い結果となった。また、7)分析方法に関する解析では、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で有意差が認められ、溶媒抽出-GC/QMS法の平均値が高く、ばらつきが大きい結果となっていた。したがって、溶媒抽出-GC/QMS法においてばらつきの大きくなる要因としては、内部標準法や絶対検量線法での回答によるものと推測される。

#### 20)シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

15回答中13(86.7%)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-d<sub>10</sub>」及び「p-ターフェニル-d<sub>14</sub>」が各3回答、「フルオランテン-d<sub>10</sub>」及び「<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-TeCB(#70)」が各2回答、「その他」の回答が3であった。シリンジスパイクの使用の有無、種類に関して平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。なお、「その他」の回答としては、PCB(#79)、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PeCB(#101)及び<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,3,6,8-TeCDFがあり、すべてG

C/HRMS法にて測定を行っていた。

#### 21) サロゲート物質の使用に関する解析

15回答中、サロゲートを使用していたのは9であり、7回答が<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-p, p'-DDTを添加していた。「その他」として、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-o, p'-DDT及び<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-HCBの回答がそれぞれ1回答あった。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認められなかった。

#### 22) 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9回答での回収率を検討したところ、8回答が80～120%の範囲にあり、50～80%が1回答あった。

#### 23) その他

今回調査に使用した底質試料は、前回同様に硫黄や鉍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。そのため、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前回同様クリーンアップに関して記述していた。「通常のカラムによるクリーンアップでは不足したため、還元銅、油分分離用固相カラム及び硫酸による処理を行った」といった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と還元銅処理以外のクリーンアップ操作の追加に関する記述があった。しかし、「夾雑物の妨害が多く、定量が困難だった。DDTは妨害の影響が特に大きく、SN比が小さかったため、回答しないこととした。DDT-<sup>13</sup>C<sub>12</sub>も妨害を受けて定量困難だったため、サロゲートを使用せず、内標準法で定量を行った。」、「ヘキサンでの液液抽出後に硫酸処理をし、次の硫酸シリカゲルカラム処理のために溶媒を濃縮すると硫黄の結晶が析出した。硫酸処理の前に硫黄除去の処理をした方が良かったかもしれない。」、「試料中のサロゲートの回収率が悪く、フロリジル（市販品2g）による精製がうまくいっていないと考えられる。」、「硫黄処理が大分不十分だったように思う。NCIを用いた方が楽かもしれない。」といった今後の課題についても記載していた。一方、GC/HRMS法を採用した回答からも前回同様に「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たが、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。

前回調査においてクリーンアップ不足と推測される原因で外れ値あるいはNDとなった回答を提出した2機関について今回の報告値及びクロマトグラム等を評価したところ、クリーンアップ方法の改善、サロゲート内標準物質の使用及びGC/QMS法からGC/HRMS法への変更により、今回は外れ値及びNDの回答となることなく、良好なクロマトグラムを提出していた。

また、「内標準やサロゲート物質は高価で予算の関係で購入できませんでした。調査の実施にあたり、案内にこれら物質の標準的な価格等を記載して頂くと、申込みの際に参考になります。」とのコメントもあり、今後の同調査での改善点として考慮していく必要がある。

#### (c) 過去の結果との比較

底質試料の有機塩素化合物については、平成24年度の追跡調査であり、その結果と今回の調査結果を表2-2-3-2に示す。

昨年度の底質試料では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た。今年度の調査では棄却数は増えたものの、NDの回答は3から0に減少

し、さらに室間精度は20.7%と昨年度の半分以下になっていた。今回の底質試料も昨年と同様に硫黄や鉍物油などの夾雑成分を比較的高濃度に含んでおり、クリーンアップ操作はかなり難しかったと考えられる。しかし、昨年度と比べると、夾雑成分の量は若干少なかった（強熱減量：平成25年度11.9%、平成24年度15.2%）ため、試料中の対象物質濃度が1/3程度であったものの、室間精度が改善されたものと推測される。さらに、前回調査に比べて、GC/QMS法の回答ではクリーンアップ方法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と還元銅処理だけでなく、硫酸処理（硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーを含む）等他の方法を追加した機関が3機関から8機関に増加したこともNDの回答数の減少とばらつきの改善につながったと考えられる。

表2-2-3-2 これまでの有機塩素化合物（底質試料）の調査結果

年度	分析項目	試料形態	回答数 (注1)	Grubbsの 検定による 棄却数	平均値 ( $\mu$ g/kg)	室間精度 (CV%)	目標検出下限 ( $\mu$ g/kg) (注2)
24	p, p'-DDT	海底質	16	2	26.4	46.5	5
	p, p'-DDE		24	1	31.0	27.5	5
	p, p'-DDD		19	0	19.6	39.4	5
25	p, p'-DDT	海底質	18	3	9.48	20.7	5
	p, p'-DDE		20	2	13.0	17.6	5
	p, p'-DDD		20	2	7.98	33.4	5

(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

今年度の底質試料における有機塩素化合物の調査は昨年度の追跡調査である。全体としてヒストグラムの形状は前回調査よりも良好であり、ばらつきも46.5%から20.7%に改善され、これまで同調査で実施してきた底質試料における有機汚染物質（ダイオキシン類及びPCBを除く）の結果と比べても良い室間精度を示した。

今回の底質試料も昨年と同様に硫黄や鉍物油などの夾雑成分を比較的高濃度に含んでおり、クリーンアップ操作はかなり難しかったと考えられる。昨年度と比べると、夾雑成分の量が若干少なかったこと、GC/QMS法の回答ではクリーンアップ方法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と還元銅処理だけでなく、硫酸処理（硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーを含む）等の方法を追加した機関が3機関から8機関に増加したこと等によって、試料中の対象物質濃度が1/3程度であったものの、室間精度が改善されたものと推測される。

昨年度の調査において底質試料（有機塩素化合物）の回答数が他の調査項目と比べて非常に少なく、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つたため、追跡調査では回答数の増加を目指して報告書へのクリーンアップ操作における留意点等の記載や実施要領への他の推奨方法の提示などを行ったが、1減の18回答と参加数は増加しな

かった。調査項目であるDDT類は環境基準項目や要監視項目ではないため、多くの分析機関で常時測定を行っている物質ではない。そのため、標準試薬等を常備していないこと、各分析機関での分析のノウハウが蓄積されていないこと、さらにサロゲート標準物質を含む標準試薬が非常に高価であることが、回答数が増加しなかった原因と考えられる。

## (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（有機塩素化合物）の回答数は24、そのうち22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20回答あり、「ND」はなく、平均値は16.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度（CV%）は67.9%、Grubbs検定の下限值及び上限値はそれぞれ6.96及び19.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。Grubbsの方法で棄却された回答は2で、共にGrubbs検定の上限値を超えた報告値であった。Grubbsの検定による外れ値の棄却率は10.0%であり、棄却された2回答を除いた18回答の平均値は13.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度（CV%）は17.6%であった。なお、Grubbsの検定での外れ値の2回答のうち、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）及び溶媒抽出-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法（GC/HRMS法）による測定がそれぞれ1回答であった。

#### 2) 個別機関の外れ値等の評価

外れ値の2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分析結果報告書及び添付資料から個別に棄却原因を推定した結果を表2-2-3-3に示す。

機関Dへのアンケート調査では、「誤った濃度の標準原液を希釈して使用した。」としている。クロマトグラムを確認したところ、ウインドウ幅が狭く、ベースラインの安定性までは評価できなかったが、特に夾雑成分の重なりは認められなかった。原因の明確さも「明確」と回答されていることから外れ値の原因は回答どおりであると推測される。サロゲート内標準物質を含む標準液の調製記録の管理、標準液の保管には十分に配慮していただきたい。

機関Eの棄却原因として、アンケート調査では「業務ではo, p'-DDTのみが分析対象であり<sup>13</sup>C-o, p'-DDT以外のサロゲートは持っておらず、<sup>13</sup>C-o, p'-DDTにて定量を行ったため、モニタリング質量数の異なるp, p'-DDEが大きく外れた。」との回答であった。回答の内容も原因の1つだと考えられるが、この機関は抽出液のクリーンアップ法として水酸化カリウムシリカゲル層を含む多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いていた。DDTはアルカリ条件下で分解され、DDEを生成するため、水酸化カリウムシリカゲルの使用も大きい値を示した原因の1つであると推測される。DDT類の測定においては、アルカリ条件下でのクリーンアップ操作は避ける必要があろう。

表2-2-3-3 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	添付資料等から推定できる原因
D	Grubbs (大きい値)	GC/QMS	誤った濃度の標準原液を希釈して使用した。	回答のとおりであると推測される。報告値は棄却後平均値の約4.5倍である。クロマトグラムを確認したところ、ウインドウ幅が狭く、ベースラインの安定性までは評価できなかったが、特に夾雑成分の重なりは認められなかった。
E	Grubbs (大きい値)	GC/HRMS	業務ではo, p'-DDTのみが分析対象であり <sup>13</sup> C-o, p'-DDT以外のサロゲートは持っておらず、 <sup>13</sup> C-o, p'-DDTにて定量を行ったため、モニタリング質量数の異なるp, p'-DDEが大きく外れた。	報告値は棄却後平均値の約2倍である。回答が原因の1つであると考えられ、他の原因として、クリーンアップ法として水酸化カリウムシリカゲル層を含む多層シリカゲルカラムクロマトグラフィを用いており、DDTがアルカリ条件下で分解し、DDEを生成している可能性もある。なお、p, p'-DDTの報告値は棄却後平均値の約0.77倍であった。

(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については、13回答（72.2%）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11で最も多く、次いで100以上500未満が5回答あり、50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50未満と100以上500未満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日以上の4水準に区分して検定した。2～5日、6～10日及び11日以上の回答がほぼ同数の5あるいは6回答あった。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66.7%に当たる12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1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「1回」、「2回」、「3回」及び「5回」の各水準間で平均値及び室間精度に有意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、10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7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。前回の調査でも同様の結果であった。なお、p, p'-DDTに関しては溶媒抽出-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が認められ、溶媒抽出-GC/QMS法が平均値が高く、ばらつきが大きいという結果であった。

#### 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、18回答中7(38.9%)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（16回答）、他にはアセトン/トルエン（ソックスレー）及び10%アセトン含有トルエン（ソックスレー）が各1回答あった。

振とう及び超音波によるアセトン抽出後、液液抽出に使用した溶媒はすべての回答においてヘキサンであった。

#### 10) クリーンアップの方法に関する解析

18回答中の15回答がフロリジルあるいはシリカゲルカラムによるクリーンアップを実施していた。硫黄処理は15回答が実施しており、還元銅による処理が12回答、亜硫酸テトラブチルアンモニウムによる処理が3回答であった。亜硫酸テトラブチルアンモニウムによる処理の有無により平均値に有意差がみられなかったが、室間精度は処理を「行う」の水準が良好な結果であった。他の各クリーンアップ操作を行うか行わないかにより、平均値や室間精度に有意な差はみられなかった。また、実施した各クリーンアップ操作間でも平均値や室間精度に関して有意差は認められなかった。

#### 11)濃縮方法に関する解析

18回答中17(94.4%)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1回答はロータリーエバポレーター単独により濃縮操作を行っていた。

#### 12)GC/MS装置の型式に関する解析

測定に用いたGC/MS装置の種類に関して検討したところ、10回答(55.5%)が四重極型で、残りのうち7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。

#### 13)GC/MSイオン検出法に関する解析

GC/MSイオン検出法について解析したところ、17回答(94.4%)が選択イオンモニタリング法(SIM)、1回答(5.6%)が選択反応イオンモニタリング法(SRM)で測定を行っていた。

#### 14)注入量に関する解析

GC/MSへの注入量について解析したところ、18回答中9(50.0%)が1 $\mu$ L注入で、6回答が2 $\mu$ L注入で測定を行っており、1 $\mu$ L未満及び5 $\mu$ Lを超える回答はなかった。1 $\mu$ L注入と2 $\mu$ L注入の水準間で平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

#### 15)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「246」を使用しており、「318」も1回答あった。また、SRM法を採用した回答では、「246>176」を使用していた。

#### 16)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、3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。また、市販品の中で回答数が3以上の4メーカーの各水準間においても、平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

#### 17)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回答の中16回答が空試験/試料の比は0.1未満であり、1回答のみ0.1以上0.3未満の値を報告していた。

#### 18)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高濃度の指示値を超える(1.0以上)回答は1回答であり、0.25未満の回答が8で最も多かった。平均値及び室間精度について回答数3以上の3水準間(「0.25未満」、「0.25以上0.50未満」及び

「0.50以上0.75未満」) で有意な差はみられなかった。

#### 19) 分析方法別の定量方法に関する解析

分析方法別の定量方法について検討したところ、溶媒抽出-GC/QMS法では内標準法の回答が最も多い6回答あり、溶媒抽出-GC/HRMS法ではサロゲートを用いた内標準法の回答(5回答)が多かった。その他の分析方法別の定量方法の水準では回答数が2以下であった。「溶媒抽出-GC/QMS法-内標準法」及び「溶媒抽出-GC/HRMS法-サロゲートを用いた内標準法」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。

#### 20) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

18回答中15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-d<sub>10</sub>」5回答、「フルオランテン-d<sub>10</sub>」4回答、「<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-TeCB(#70)」2回答及び「p-ターフェニル-d<sub>14</sub>」が1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、種類についても回答数3以上の2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」としては、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PeCB(#101)、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1, 3, 6, 8-TeCDF及びピレン-d<sub>10</sub>の回答があった。

#### 21) サロゲート物質の使用に関する解析

18回答中、サロゲートを使用していたのは7回答であり、そのうち<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-p, p'-DDEと<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-p, p'-DDTがそれぞれ3回答あった。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。なお、前回の調査ではサロゲートの種類において、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-p, p'-DDEと<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-p, p'-DDTの水準間で室間精度に有意差がみられ、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-p, p'-DDEを使用した水準が、ばらつきが小さい結果となっていたが、今回の調査では室間精度に有意差はみられなかった。ただし、各3回答と回答数が少ないため明確な検討ができていないと推定される。

#### 22) 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%が2回答あった。

#### 23) その他

今回調査に使用した底質試料は、前回同様に硫黄や鉍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。そのため、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前回同様クリーンアップに関して記述していた。今回調査に使用した底質試料は、前回同様に硫黄や鉍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。そのため、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前回同様クリーンアップに関して記述していた。「通常のカラムによるクリーンアップでは不足したため、還元銅、油分分離用固相カラム及び硫酸による処理を行った。」といった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と還元銅処理以外のクリーンアップ操作の追加に関する記述があった。しかし、「ヘキサンでの液液抽出後に硫酸処理をし、次の硫酸シリカゲルカラム処理のために溶媒を濃縮すると硫黄の結晶が析出した。硫酸処理の前に硫黄除去の処理をした方が良かったかもしれない。」、「試料中のサロゲートの回収率が悪く、フロリジル(市販品2g)による精製がうまくいっ

ていないと考えられる。」、「硫黄処理が大分不十分だったように思う。NCIを用いた方が楽かもしれない。」といった今後の課題についても記載していた。一方、GC/HRMS法を採用した回答からは前回と同様に「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たが、他に「クリーンアップ操作において硫酸シリカゲルカラムを併せて行った場合、一部成分で回収率低下がみられた(DDE66%のことか?)。夾雑物が多い場合、どういった処理を行うべきかが今後の検討課題。」と前処理に関する検討事項についての記載があった。なお、操作方法にかかわらず、GC/MS測定自体に関する留意点等を記入した機関はなかった。

また、「内標準やサロゲート物質は高価で予算の関係で購入できませんでした。調査の実施にあたり、案内にこれら物質の標準的な価格等を記載して頂くと、申込みの際に参考になります。」とのコメントもあり、今後の同調査での改善点として考慮していく必要がある。

### (c) 過去の結果との比較

底質試料の有機塩素化合物については、平成24年度の追跡調査であり、その結果と今回の調査結果を表2-2-3-4に示す。

前回の底質試料ではp, p'-DDEの室間精度は27.5%であり、かなりばらつきが大きな結果となっていた。今年度の調査では棄却数は増えたものの、室間精度は17.6%と昨年度より10%程度減少した。今回の底質試料も昨年と同様に硫黄や鉍物油などの夾雑成分を比較的高濃度に含んでおり、クリーンアップ操作はかなり難しかったと考えられる。しかし、昨年度と比べると夾雑成分の量が若干少なかった(強熱減量:平成25年度11.9%、平成24年度15.2%)ため、試料中の対象物質濃度が1/3程度であったものの、室間精度は改善されたものと推測される。さらに、前回調査に比べて、クリーンアップ方法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(と還元銅処理)だけでなく、硫酸処理(硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーを含む)等他の方法を追加した機関の割合が42%から75%に増加したこともばらつきの改善につながったと考えられる。

表2-2-3-4 これまでの有機塩素化合物(底質試料)の調査結果

年度	分析項目	試料形態	回答数 (注1)	Grubbsの 検定による 棄却数	平均値 ( $\mu$ g/kg)	室間精度 (CV%)	目標検出下限 ( $\mu$ g/kg) (注2)
24	p, p'-DDT	海底質	16	2	26.4	46.5	5
	p, p'-DDE		24	1	31.0	27.5	5
	p, p'-DDD		19	0	19.6	39.4	5
25	p, p'-DDT	海底質	18	3	9.48	20.7	5
	p, p'-DDE		20	2	13.0	17.6	5
	p, p'-DDD		20	2	7.98	33.4	5

(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

今年度の底質試料における有機塩素化合物の調査は昨年度の追跡調査である。全体としてヒストグラムの形状は前回調査よりも良好であり、ばらつきも27.5%から17.6%に改善され、これまで同調査で実施してきた底質試料における有機汚染物質（ダイオキシン類及びPCBを除く）の結果と比べても良い室間精度を示した。

今回の底質試料も昨年と同様に硫黄や鉍物油などの夾雑成分を比較的高濃度に含んでおり、クリーンアップ操作はかなり難しかったと考えられる。昨年度と比べると、夾雑成分の量が若干少なかったこと、クリーンアップ方法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（と還元銅処理）だけでなく、硫酸処理（硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーを含む）等の方法を追加した機関の割合が42%から75%に増加したこと等によって、試料中の対象物質濃度が1/3程度であったものの、室間精度が改善されたものと推測される。

昨年度の調査において底質試料（有機塩素化合物）の回答数が他の調査項目と比べて非常に少なく、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つたため、追跡調査では回答数の増加を目指して報告書へのクリーンアップ操作における留意点等の記載や実施要領への他の推奨方法の提示などを行ったが、4減の20回答と参加数は全く増加しなかつた。調査項目であるDDT類は環境基準項目や要監視項目ではないため、多くの分析機関で常時測定を行っている物質ではない。そのため、標準試薬等を常備していないこと、各分析機関での分析のノウハウが蓄積されていないこと、さらにサロゲート標準物質を含む標準試薬が非常に高価であることが、回答数が増加しなかつた原因と考えられる。

### (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（有機塩素化合物）の回答数は24、そのうち22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20回答あり、「ND」はなく、平均値は11.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度（CV%）は103%、Grubbs検定の下限値及び上限値はそれぞれ0.924及び15.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。Grubbsの方法で棄却された回答は2で、すべてGrubbs検定の上限値を超えた測定値であった。Grubbsの検定による外れ値の棄却率は10.0%であり、棄却された2回答を除いた18回答の平均値は7.98  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度（CV%）は33.4%であった。なお、Grubbsの検定での外れ値の2回答のうち、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）及び溶媒抽出-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法（GC/HRMS法）のよる測定がそれぞれ1回答であった。

##### 2) 個別機関の外れ値等の評価

外れ値の2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分析結果報告書及び添付資料から個別に棄却原因を推定した結果を表2-2-3-5に示す。

機関Dへのアンケート調査では、「誤った濃度の標準原液を希釈して使用した。」との回答であった。提出されたGC/QMS法によるクロマトグラムを確認したところ、妨害成分と分離できておらず、ピークの分割が困難な状態であった。同時に測定していたp, p'-DDEでは妨害成分の重なりは問題になっていなかったが、p, p'-DDDの測定イオンではフロリジルカラムと還元銅のみではクリーンアップ不足であり、このことも原因の1つであると考えられる。このような場合は、本調査での実施要領にも記載している他のクリーンアップ操作を追加するなどして、良好なクロマトグラムを得られるように前処理方法を改善していただきたい。

機関Fの棄却原因として、アンケート調査では「分析中における共存物質の影響によるp, p'-DDTの分解及びp, p'-DDDの生成。」と回答していた。クリーンアップ方法としては、シリカゲルクロマトグラフィーのみを実施しており、精製不足のため、GC/MS測定の際にp, p'-DDTが分解し、p, p'-DDDが生成した可能性が高い。ただし、p, p'-DDTとp, p'-DDDの合計値は棄却後平均値の合計値の約1.7倍のため、他にも原因があると考えられるが、添付された資料からは推定できなかった。

表2-2-3-5 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	添付資料等から推定できる原因
D	Grubbs (大きい値)	GC/QMS	誤った濃度の標準原液を希釈して使用した。	回答のとおりであると推定される。報告値は棄却後平均値の約7.1倍である。ただし、提出されたクロマトグラムを見ると妨害成分と分離できておらず、ピークの取り方が困難であり、クリーンアップ不足も原因であると考えられる。なお、クリーンアップは、フロリジルカラムと還元銅のみである。
F	Grubbs (大きい値)	GC/HRMS	分析中における共存物質の影響によるp,p'-DDTの分解及びp,p'-DDDの生成。	回答どおりの可能性がある。報告値は棄却後平均値の約3.3倍である。クリーンアップはシリカゲルクロマトグラフィーのみであり、精製不足のためp,p'-DDTが分解し、p,p'-DDDが生成した可能性が高い。ただし、p,p'-DDTとp,p'-DDDの合計値は棄却後平均値の合計値の約1.7倍のため他にも原因があり得る。

(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、13回答（回答数の72.2%）から「有」の回答があった。「有」と「無」の各水準間で平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

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2水準間（50未満及び100以上500未満）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。10年以上の回答数が8と最も多く、2年未満が最も少なく2回答であった。回答数が3以上の2年以上5年未満、5年以上10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日以上に4水準に区分して検定した。6～10日及び11日以上の回答が多く、それぞれ7及び6回答であり、この2水準で全体の72.2%を

占めていた。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66.7%に当たる12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%未満が最も少なく、1回答であり、他の水準はほぼ同数であった。平均値及び  
室間精度について回答数3以上の3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つ  
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、10回答あり、溶媒抽出-GC/HRMS法の  
及び溶媒抽出-GC/MS/MS法の回答はそれぞれ7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つ  
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、18回答中8(44.4%)であった。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10以上の3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。

#### 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（15  
回答）、他にはアセトン/トルエン（ソックスレー）が2回答、10%アセトン含有トルエン  
（ソックスレー）が1回答あった。

振とう及び超音波によるアセトン抽出後、液液抽出に使用した溶媒はすべての回答にお  
いてヘキサンであった。

#### 10) クリーンアップの方法に関する解析

18回答中の15回答がフロリジルあるいはシリカゲルカラムによるクリーンアップを実施  
していた。硫黄処理は16回答が実施しており、還元銅による処理が12回答、亜硫酸テトラ  
ブチルアンモニウムによる処理が3回答、硝酸銀シリカゲルを含む多層シリカゲルによる処  
理が1回答であった。各クリーンアップ操作を行うか行わないかにより、平均値や室間精度  
に有意な差は見られなかった。また、実施した各クリーンアップ操作間でも平均値や室間  
精度に関して有意差は認められなかった。

#### 11) 濃縮方法に関する解析

18回答中16 (88.9%) 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。

#### 12) GC/MS装置の型式に関する解析

測定に用いたGC/MS装置の種類に関して検討したところ、10回答 (55.6%) が四重極型で、7回答が二重収束型で測定を行っていた。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、残りの1回答はトリプル四重極型で測定をしていた。

#### 13) GC/MSイオン検出法に関する解析

GC/MSイオン検出法について解析したところ、17回答 (94.4%) が選択イオンモニタリング法 (SIM)、1回答が選択反応イオンモニタリング法 (SRM) で測定を行っていた。

#### 14) 注入量に関する解析

GC/MSへの注入量について解析したところ、18回答中8 (44.4%) が1  $\mu$ L注入で、6回答が2  $\mu$ L注入で測定を行っており、1  $\mu$ L未満及び5  $\mu$ Lを超える回答はなかった。回答数3以上の1  $\mu$ L、2  $\mu$ L及び2~5  $\mu$ Lの3水準間で平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

#### 15) 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1回答では、「235>165」を使用していた。

#### 16) 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、3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。また、市販品の中で回答数が3以上の2メーカーの各水準間においても、平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

#### 17) 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16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。

#### 18) 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高濃度の指示値を超える (1.0以上) 回答は1回答であり、0.25未満の回答が12で最も多かった。平均値及び室間精度について回答数3以上の2水準間 (「0.25未満」及び「0.25以上0.50未満」) で有意な差はみられなかった。

#### 19) 分析方法別の定量方法に関する解析

分析方法別の定量方法について検討したところ、溶媒抽出-GC/QMS法では内標準法の回答が最も多く5回答あり、サロゲートを用いた内標準法も3回答あった。溶媒抽出-GC/HRMS法ではサロゲートを用いた内標準法の回答（5回答）が多かった。「溶媒抽出-GC/QMS法-内標準法」、「溶媒抽出-GC/QMS法-サロゲートを用いた内標準法」及び「溶媒抽出-GC/HRMS法-サロゲートを用いた内標準法」の3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。

#### 20) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

18回答中15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-d<sub>10</sub>」4回答、「p-ターフェニル-d<sub>14</sub>」が3回答、「フルオランテン-d<sub>10</sub>」及び「<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-TeCB(#70)」が各2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、種類についても回答数3以上の2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」としては、PCB(#79)、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PeCB(#101)、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1, 3, 6, 8-TeCDF及びピレン-d<sub>10</sub>の回答があった。

#### 21) サロゲート物質の使用に関する解析

18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<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-p, p'-DDDを、2回答が<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-p, p'-DDT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。前回の調査ではサロゲートの種類において、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-p, p'-DDDと<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-p, p'-DDTの水準間で室間精度に有意差がみられ、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-p, p'-DDDを使用した水準が、ばらつきが小さい結果となっていたが、今回の調査では<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-p, p'-DDTの回答数が少なく、統計的に比較を行うことはできなかった。

#### 22) 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、6回答が80～120%の範囲にあり、50～80%が2回答あった。

#### 23) その他

今回調査に使用した底質試料は、前回同様に硫黄や鉍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。そのため、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前回同様クリーンアップに関して記述していた。今回調査に使用した底質試料は、前回同様に硫黄や鉍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。そのため、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前回同様クリーンアップに関して記述していた。「通常のカラムによるクリーンアップでは不足したため、還元銅、油分分離用固相カラム及び硫酸による処理を行った。」といった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と還元銅処理以外のクリーンアップ操作の追加に関する記述があった。しかし、「ヘキサンでの液液抽出後に硫酸処理をし、次の硫酸シリカゲルカラム処理のために溶媒を濃縮すると硫黄の結晶が析出した。硫酸処理の前に硫黄除去の処理をした方が良かったかもしれない。」、「試料中のサロゲートの回収率が悪く、フロリジル（市販品2g）による精製がうまくいっ

ていないと考えられる。」、「硫黄処理が大分不十分だったように思う。NCIを用いた方が楽かもしれない。」といった今後の課題についても記載していた。一方、GC/HRMS法を採用した回答からは前回と同様に「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たが、操作方法にかかわらず、GC/MS測定自体に関する留意点等を記入した機関はなかった。

また、「内標準やサロゲート物質は高価で予算の関係で購入できませんでした。調査の実施にあたり、案内にこれら物質の標準的な価格等を記載して頂くと、申込みの際に参考になります。」とのコメントもあり、今後の同調査での改善点として考慮していく必要がある。

#### (c) 過去の結果との比較

底質試料の有機塩素化合物については、平成24年度の追跡調査であり、その結果と今回の調査結果を表2-2-3-6に示す。

前回の底質試料ではp, p'-DDDの室間精度は39.4%であり、かなりばらつきが大きな結果となっていた。今年度の調査では棄却数は増えたものの、室間精度は33.4%と昨年度より若干ばらつきは改善された。今回の底質試料も昨年と同様に硫黄や鉱物油などの夾雑成分を比較的高濃度に含んでおり、クリーンアップ操作はかなり難しかったと考えられる。しかし、昨年度と比べると夾雑成分の量は若干少なかった（強熱減量：平成25年度11.9%、平成24年度15.2%）ため、試料中の対象物質濃度が2/5程度であったものの、室間精度は改善されたものと推測される。さらに、前回調査に比べて、クリーンアップ方法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（と還元銅処理）だけでなく、硫酸処理（硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーを含む）等の他の操作を追加した機関の割合が42%から75%に増加したこともばらつきの改善につながったと考えられる。

表2-2-3-6 これまでの有機塩素化合物(底質試料)の調査結果

年度	分析項目	試料形態	回答数 (注1)	Grubbsの 検定による 棄却数	平均値 ( $\mu$ g/kg)	室間精度 (CV%)	目標検出下限 ( $\mu$ g/kg) (注2)
24	p, p'-DDT	海底質	16	2	26.4	46.5	5
	p, p'-DDE		24	1	31.0	27.5	5
	p, p'-DDD		19	0	19.6	39.4	5
25	p, p'-DDT	海底質	18	3	9.48	20.7	5
	p, p'-DDE		20	2	13.0	17.6	5
	p, p'-DDD		20	2	7.98	33.4	5

(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

今年度の底質試料における有機塩素化合物の調査は昨年度の追跡調査である。全体とし

てヒストグラムの形状は前回調査よりも良好であり、ばらつきも39.4%から33.4%に若干ではあるが改善され、これまで同調査で実施してきた底質試料における有機汚染物質（ダイオキシン類及びPCBを除く）の結果と比べても同等の室間精度を示した。

今回の底質試料も昨年と同様に硫黄や鉍物油などの夾雑成分を比較的高濃度に含んでおり、クリーンアップ操作はかなり難しかったと考えられる。昨年度と比べると、夾雑成分の量が若干少なかったこと、クリーンアップ方法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と還元銅処理だけでなく、硫酸処理（硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーを含む）等を追加した機関の割合が42%から75%に増加したこと等によって、試料中の対象物質濃度が2/5程度であったものの、室間精度が改善されたものと推測される。しかし、p,p'-DDTと比べると室間精度は良くない。統計的に有意差は示されていないものの、対応する安定同位体物質をサロゲート標準物質として使用しているかどうかの影響している傾向が見られた。

昨年度の調査において底質試料（有機塩素化合物）の回答数が他の調査項目と比べて非常に少なく、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ため、追跡調査では回答数の増加を目指して報告書へのクリーンアップ操作における留意点等の記載や実施要領への他の推奨方法の提示などを行ったが、1増の20回答とほとんど増加しなかった。調査項目であるDDT類は環境基準項目や要監視項目ではないため、多くの分析機関で常時測定を行っている物質ではない。そのため、標準試薬等を常備していないこと、各分析機関での分析のノウハウが蓄積されていないこと、さらにサロゲート標準物質を含む標準試薬が非常に高価であることが、回答数が増加しなかった原因と考えられる。

(4) 参照項目 ( $\alpha$ -HCH等)

(a) 外れ値等の棄却要因の解析

1) 全体の傾向

参照項目について、分析結果を報告した回答は12であった。各項目の回答数としてはHC H類が4と極端に少なく、一番多いDDT類でも9であった(すべての項目とも、詳細項目のp, p'-DDT等の半数以下と少なかった)。

参照項目に分類される16物質のうち、すべての16項目を分析したのが4回答であり、他の8回答は分析項目が限られ、いずれの回答も半数以下の項目となっていた。具体的には、8項目(クロルデン類及びDDT類)が1回答、5項目(クロルデン類の4項目及びDDT類の1項目)が1回答であり、それ以外では3項目が4回答(DDT類の3項目分析が3、ドリソ類の3項目分析が1)、1項目のみ測定した回答が2(HCB又はo, p'-DDD)であった。

表2-2-3-7 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	$\alpha$ -HCH	4	0	0	0
	$\beta$ -HCH	4	0	0	0
	$\gamma$ -HCH	4	0	0	0
	$\delta$ -HCH	4	0	0	0
ドリソ類	アルドリソ *	5	5	-	-
	ディルドリソ	5	1	0	0
	エンドリソ *	5	2	-	-
クロルデン類	cis-クロルデン	6	0	0	0
	trans-クロルデン	6	0	0	0
	オキシクロルデン *	5	5	-	-
	cis-ナクロル	6	0	0	0
	trans-ナクロル	6	0	0	0
HCB	ヘキサクロベンゼン	5	0	0	0
DDT類	o, p'-DDT	9	1	0	0
	o, p'-DDE	8	0	0	0
	o, p'-DDD	9	0	0	0

(注)\*:アルドリソ (5/5、5回答のうち5回答がND)、エンドリソ (2/5)、オキシクロルデン (5/5) については、多くの回答が「ND等」であり、棄却検定を行っていない。

外れ値等としては、すべてがND等であり、Grubbsの方法で棄却される大きい値や小さい値はなかった。

アルドリソ、エンドリソ及びオキシクロルデンについては、ND等の回答数は多く、アルドリソが5/5 (5回答のうち5回答がND等)、エンドリソが2/5、オキシクロルデンが5/5であった(このため、棄却検定を行っていない)。これらの3項目以外では、ND等であった回答はディルドリソ及びo, p'-DDTであり、各1回答であった。なお、以上の5項目を除く11項目については、ND等の外れ値等はなかった。

表2-2-3-8 分析項目別の外れ値等の回答（ND等の回答）と検出下限値

区分	分析項目	検出下限値 ( $\mu\text{g/kg}$ )	回答数		参考 (試料中の濃度)
ドリン類	アルドリン	0.004	1	5	検出下限値等から低濃度 ( $0.1\mu\text{g/kg}$ 以下)と想定される
		0.0125	1		
		0.01	1		
		0.2	1		
		5	1		
ディルドリン	5	1	1	参加機関の平均値は $1.19\mu\text{g/kg}$	
ドリン類	エンドリン	0.009	1	2	検出下限値等から低濃度 ( $0.1\mu\text{g/kg}$ 以下)と想定される
		5	1		
クロルデン類	オキシクロルデン	0.003	1	5	検出下限値等から低濃度 ( $0.1\mu\text{g/kg}$ 以下)と想定される
		0.06	1		
		0.01	1		
		0.0452	1		
		0.09	1		
DDT類	o,p'-DDT	0.08	1	1	参加機関の平均値は $1.36\mu\text{g/kg}$

外れ値等を除いた後の平均値と室間精度については、HCH類の4項目では平均値 $0.0666\sim 0.497\mu\text{g/kg}$ 、室間精度(CV) $28.7\sim 42.8\%$ であった。

ドリン類の3項目では、いずれもND等の回答があり、アルドリンはすべてがND等の回答であった。ディルドリンは、平均値 $1.19\mu\text{g/kg}$ 、室間精度(CV) $19.6\%$ であり、HCH類よりばらつきは小さかった。エンドリンは3回答がND等でなかったが、それらの値は $1.02$ 、 $0.0398$ 、 $0.0954\mu\text{g/kg}$ と著しいばらつきがあった。なお、アルドリン及びエンドリンは、報告された検出下限値又は分析結果をみると、他の項目に比べて低濃度と想定された。

クロルデン類の5項目では、すべてがND等の回答であったオキシクロルデン（低濃度と想定される）を除くと、平均値 $1.13\sim 2.54\mu\text{g/kg}$ 、室間精度(CV) $15.1\sim 25.7\%$ であり、HCH類よりばらつきは小さかった。

HCBは平均値 $3.99\mu\text{g/kg}$ 、室間精度(CV) $53.5\%$ であり、ばらつきは大きかった。

DDT類では、平均値 $1.36\sim 4.41\mu\text{g/kg}$ 、室間精度(CV) $22.7\sim 64.0\%$ であり、ばらつきは項目により異なっており、HCH類程度であった。

## 2) 個別機関の外れ値等の評価

参照項目について分析測定結果を報告した12回答のうち、検出下限未満による外れ値等で報告した6回答について、その棄却の要因を解析する。

表2-2-3-9 ND等として棄却されたデータの原因

機 関	NDの項目 (検出下限値 $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	NDの項目数 /分析項目数	分析方法	推測される原因等
A	アルドリ(0.0125) オキシクロルデン(0.0452)	2/16	GC/HRMS	これらの項目は分析したすべての回答(5回答とも)が検出下限未満としており、低濃度であったためと想定される。
G	クロルデン(0.09) $\alpha, \text{p}'$ -DDT(0.08)	2/8	GC/QMS	クロルデン類5項目及びDDT類3項目を分析しており、クロルデンについては、この項目を分析した他の4回答(GC/HRMS)も検出下限未満と報告しており、低濃度であったためと考えられる。 $\alpha, \text{p}'$ -DDTについては、全体で9回答があり、8回答は0.506~2.92 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であり、この機関ではGC/QMSであり、検出力不足が原因でND(0.08)となったと考えられる。
H	アルドリ(5) ディアルドリ(5) エンドリン(5)	3/3	GC/QMS	アルドリについては、すべての回答(5回答とも)が検出下限未満と報告しており、GC/QMSに対しては低濃度であったためと考えられる。エンドリンについても、GC/HRMSでは検出されているが、GC/QMSに対しては低濃度であったためと考えられる。ディアルドリについては、全体で5回答があり、4回答は0.926~1.49 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であり、検出されなかった原因としては、アセトン振とう抽出30分1回は抽出不十分、もしくはGC/QMSの1 $\mu\text{L}$ 注入では検出力不足の可能性がある。
I	アルドリ(0.01) オキシクロルデン(0.01)	2/16	GC/HRMS	これらの項目は分析したすべての回答(5回答とも)が検出下限未満としており、低濃度であったためと想定される。
J	アルドリ(0.004) エンドリン(0.003) オキシクロルデン(0.006)	3/16	GC/HRMS	アルドリ及びクロルデンについては、すべての回答(5回答)が検出下限未満と報告しており、低濃度であったためと想定される。エンドリンについても、GC/HRMSで分析した他の回答は検出されており、検出下限未満(0.003)の原因は不明である。
K	アルドリ(0.2) オキシクロルデン(0.003)	2/16	GC/HRMS	これらの項目は分析したすべての回答(5回答とも)が検出下限未満としており、低濃度であったためと想定される。

機関Aは、16項目(すべての項目)をGC/HRMSにより分析しており、アルドリ及びオキシクロルデンの2項目が検出下限未満であった。検出下限未満となった2項目は、分析したすべての機関が同様の報告しており、今回の底質試料中の濃度が他の項目に比べて低かったと考えられる。

機関Gは、クロルデン類の5項目及びDDT類の3項目をGC/QMSにより分析しており、オキシクロルデン及び $\alpha, \text{p}'$ -DDTの2項目が検出下限未満であった。オキシクロルデンについては、機関Aと同様であり、試料中の濃度が他の項目に比べて低かったと考えられる。オキシクロルデンを分析した他の4回答は、GC/HRMSで検出下限未満と報告しており、この機関ではGC/QMSであり、検出は難しいと考えられる。 $\alpha, \text{p}'$ -DDTについては、全体で9回答があり、8回答は0.506~2.92  $\mu\text{g}/\text{kg}$ であり、この機関のみ検出下限未満(0.08  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 未満)となってい

た。これは、GC/QMSによるため、検出力不足が原因とも考えられる。

機関Hは、ドリン類の3項目をGC/QMSにより分析していたが、3項目とも検出下限未満(5 $\mu$ g/kg未満)であった。アルドリンについては、すべての回答(5回答とも)が検出下限未満と報告しており、GC/QMSに対しては低濃度であったためと考えられる。エンドリンについても、他の機関ではGC/HRMSで検出されているが、GC/QMSに対しては低濃度であったためと考えられる。ディルドリンについては、全体で5回答があり、他の4回答は0.926~1.49 $\mu$ g/kgであり、検出されなかった原因としては、試料量は5gを扱っていたが、アセトン振とう抽出30分1回は抽出不十分かも知れない。また、GC/QMSの1 $\mu$ L注入では検出力不足の可能性がある。

機関Iは、機関Aと同様であり、すべての項目をGC/HRMSにより分析しており、アルドリン及びオキシクロルデンの2項目が検出下限未満であった。検出下限未満となった2項目は、分析したすべての機関が同様の報告しており、今回の底質試料中の濃度が他の項目に比べて低かったと考えられる。

機関Jは、すべての項目をGC/HRMSにより分析しており、アルドリン、エンドリン及びオキシクロルデンの3項目が検出下限未満であった。アルドリン及びオキシクロルデンについては、すべての回答(5回答)が検出下限未満と報告しており、今回の底質試料中の濃度が他の項目に比べて低かったと考えられる。エンドリンについては、他の機関ではGC/HRMSで検出されており、ND(0.003未満)の原因は不明である。

機関Kは、機関A及び機関Iと同様であり、すべての項目をGC/HRMSにより分析しており、アルドリン及びオキシクロルデンの2項目が検出下限未満であった。検出下限未満となった2項目は、分析したすべての機関が同様の報告しており、今回の底質試料中の濃度が他の項目に比べて低かったと考えられる。

各分析対象項目について、検出下限未満と報告した機関の検出下限値は、機関Hが5 $\mu$ g/kg、機関Gが0.08~0.09 $\mu$ g/kg、機関Aが0.0125~0.0452 $\mu$ g/kg、機関Iが0.01 $\mu$ g/kg、機関Jが0.003~0.0062 $\mu$ g/kg、機関Kが0.2~0.003 $\mu$ g/kgであった。検出下限値に影響する要因として、①試料分取量と最終検液(試験液)の液量、②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。

試料分取量と最終試験液の液量の関係について、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」や「底質調査方法」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/試験液の値(GC/MS測定用の試験液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G、Hの試料/試験液はそれぞれ5、6g/mLであり、低い検出下限値を報告した機関A、I、J、Kの比はそれぞれ20、80、100、60g/mLであった。以上から、試料/試験液が大きい値の回答は検出下限値が小さ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(GC/HRMS)を使用した回答が7、四重極型(GC/QMS、GC/MS/MSの1回答を含む)を使用した回答が5であった。検出下限未満の報告のあった6機関では、A、I、J、Kが二重収束型、またG、Hが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A、I、J、Kで低い検出下限値、四重極型を使用した機関G、Hで高い検出下限値を報告している。また、二重収束型を使用した機関A、I、J、Kの試料/試験

液(g/mL)の値は、四重極型を使用した機関G、Hより大きくなっており、二重収束型の方が濃縮された試験液で分析していたことになる。

表2-2-3-10 ND等として棄却されたデータの検出下限値、  
試料/試験液(g/mL)及び分析方法

機関	検出下限値( $\mu$ g/kg)	試料/試験液(g/mL)	分析方法
A	0.0125~0.0452	20	GC/HRMS
G	0.08~0.09	6	GC/QMS
H	5	5	GC/QMS
I	0.01	80	GC/HRMS
J	0.003~0.006	100	GC/HRMS
K	0.2~0.003	60	GC/HRMS

(b) 過去の結果との比較

参照項目に指定された16項目は、いずれも24年度に初めて調査対象となったものであり、その結果との比較を表2-2-3-11に示し、その概要を以下に示す。

回答数については、25年度が参照項目4~9（詳細項目の3物質18~20）、24年度が5~9（詳細項目の3物質19~24）であり、大きく変わっていない（いずれの年度とも回答数は少ない）。

外れ値等の回答数（ND等）については、24年度に比べて25年度は減っている。いずれの年度もアルドリン、エンドリン及びオキシクロルデンの多くはND等であったが、それらの項目を除くと、24年度ではほとんどの項目にND等の回答があったが、25年度ではディルドリン及びo,p'-DDTの各1回答と少なかった。外れ値等の回答数（Grubbs）についても、24年度に比べて25年度は減っている。24年度では（アルドリン、エンドリン及びオキシクロルデンを除き）ほとんどの項目にGrubbsによる外れ値（極端に大きい値又は小さい値）が1又は2回答あったが、25年度ではなかった。

分析結果の平均値については、各項目ともオーダー的には似ていたが、24年度の方が高濃度であった。アルドリン、エンドリン及びオキシクロルデンの3項目は、低濃度のためかND等の回答が多かったためにこれらの3項目を除くと、平均値は25年度が0.0666~4.41  $\mu$ g/kg、24年度が0.130~12.2  $\mu$ g/kgであった。

分析結果の室間精度（CV）については、項目により異なっており、24年度が2.1~43.9%、25年度が15.1~64.0%であった。24年度の方が良さそうに見えるが、24年度は外れ値（Grubbs）を棄却した値、25年度は外れ値（Grubbs）がなかったため、年度による違いははっきりしないと考えられる。

表2-2-3-11 過去の結果との比較（底質試料中の有機塩素化合物：参照項目）

項目	年度	回答数	外れ値等による棄却数			平均値 (外れ値等を除く) μg/kg	室間精度(CV) (外れ値等を除く) %
			ND等	Grubbs検定	計		
α-HCH	H24	7	2	2	4	0.611	14.6
	H25	4	0	0	0	0.282	40.4
β-HCH	H24	7	2	2	4	0.897	22.7
	H25	4	0	0	0	0.388	42.8
γ-HCH (リンデン)	H24	7	2	2	4	0.706	29.9
	H25	4	0	0	0	0.497	28.7
δ-HCH	H24	7	2	2	4	0.130	20.1
	H25	4	0	0	0	0.0666	33.9
アルドリン	H24	6	5	-	-	-	-
	H25	5	5	-	-	-	-
デイルドリン	H24	7	2	1	3	2.82	15.0
	H25	5	1	0	1	1.19	19.6
エンドリン	H24	6	5	-	-	-	-
	H25	5	2	-	-	-	-
cis-クロルデン	H24	7	2	1	3	5.39	13.5
	H25	6	0	0	0	1.74	25.7
trans-クロルデン	H24	7	1	1	2	6.37	10.5
	H25	6	0	0	0	2.54	15.1
オキシクロルデン	H24	5	3	-	-	-	-
	H25	5	5	-	-	-	-
cis-ナクロル	H24	7	2	2	4	3.02	2.1
	H25	6	0	0	0	1.13	25.3
trans-ナクロル	H24	7	2	1	3	4.61	13.5
	H25	6	0	0	0	1.62	16.8
ヘキサクロベンゼン (HCB)	H24	9	1	1	2	12.2	43.9
	H25	5	0	0	0	3.99	53.5
o, p'-DDT	H24	8	1	1	2	2.18	9.8
	H25	9	1	0	1	1.36	64.0
o, p'-DDE	H24	8	1	2	3	1.91	21.3
	H25	8	0	0	0	1.37	35.7
o, p'-DDD	H24	7	0	1	1	8.10	12.7
	H25	9	0	0	0	4.41	22.7

(注)アルドリン、エンドリン及びオキシクロルデンについては、H24、H25とも回答の多くが「ND等」であり、これらの項目については棄却検定を行っていない（表には「ND等」の回答数は示しているが、「平均値」、「室間精度」等は示していない）。

### (c) 総括評価・今後の課題

底質試料中の有機塩素化合物については、24年度に調査した項目の追跡調査である。24年度の結果では、参照項目においては5～9と回答数が少なく、精度の実態が明らかとはいえなかった（項目により室間精度は大きく異なっており、全体的に室間精度は良くなかった）。その理由としては、「夾雑物（硫黄等）を多く含み、クリーンアップ操作がうまくいかなかった」、「サロゲート等の標準品が購入できなかった」等があげられ、それらに対処した内容として25年度に調査したが、それにも関わらず（クリーンアップ操作が難しいためと思われるが）、回答数は参照項目4～9（詳細項目18～20）と少なく、回答数の増加とはならなかった。

このように限られた結果ではあるが、外れ値等の回答（ND等の検出下限値未満とした結果

及びGrubbsの方法による極端に大きい値又は小さい値)は24年度に比べて減っており、この点では精度は良くなったと考えられる。

室間精度(CV)については、24年度と同様に、項目により大きく異なった結果(25年度ではCV15.1~64.0%)であった。回答数が少ないことは、得られた分析結果を統計的に解析ことにはかなりの無理があり、この室間精度の値を含めて、精度の実態の適切な把握は難しいと考えられる。

## 2. 4 底質試料（重金属類）

### （1）砒素

#### （a）外れ値等の棄却原因の解析

##### 1) 全体の傾向

底質試料の砒素は、平成24年度の農用地土壌試料中の砒素調査のフォローアップという位置づけで行われた。回答数は218であり、本年度の水質の砒素の回答数384に比較すると少なかった。218回答のうち、棄却された回答は11（棄却率5.0%）で、すべてGrubbs検定で外れ値とされたものであり、NDとして棄却されたものはなかった。外れ値は11回答中9回答が小さい値側（棄却限界：2.24 mg/kg）で、高い値側（棄却限界：9.80 mg/kg）は水素化物発生ICP発光法（HGICP）の2回答だけであった。この11回答を棄却した後の207回答の平均値は6.02 mg/kg、室間精度は17.4%と、平成24年度の31.2%よりは改善していたが、その原因の一端は濃度レベルが異なる（平成24年度0.817 mg/kg）ことにあると考えられる。しかし、ヒストグラム（図2-1-5参照）をみると、低い値側に裾を引く傾向があった。

用いられた分析方法は、水素化物発生原子吸光法（HGAAS）が122回答（棄却前の218回答の56%）と最も多く、HGICP（48回答、22%）とICP質量分析法（ICP/MS、45回答、21%）がほぼ同数、ジエチルジチオカルバミド吸光光度法が1回答、本調査の推奨方法ではなかったが、水素化物発生でないICP発光分光分析法が2回答であった。平成24年度の農用地土壌の砒素の調査（HGAAS、HGICP、ICP/MSがそれぞれ56、21、21%）の時とほぼ同じ分析方法の分布であった。なお、分析方法ごとの棄却率は、HGAAS 3.3%（4回答/122回答）、HGICP 10.4%（5/48）、ICP/MS 4.4%（2/45）で、HGICPがやや多めであった。

##### 2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された11回答へのアンケート結果の概要を表2-2-4-1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6で、残りの5（「不明」の1回答を含む）は回答なしであった。

棄却された回答のうちICP/MSを使用した2回答は、内部標準元素の選択ミスが疑われた。水素化物発生法を使用して棄却された9回答のうち、実に7回答で溶出液の酸分解や予備還元を行っていない（あるいは不適切な予備還元条件）という、公定法で規定されている手順に従っていないことが原因の一端であるということが判明した。それに対し、例年よく見られる計算ミス等の不注意ミスは今回あまりなかった。

表2-2-4-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料等から推定できる原因
A	Grubbs (小さい値)	ICP/MS	ろ過に時間をかけすぎ、砒素が底質に再吸着したと考えられる。	回答の点の関与も除外できない。内標準元素にCeを使用しているが、底質試料中には多量のCeが存在する。不適切な内標準元素選択も原因の可能性はある。
B	Grubbs (大きい値)	HGICP	農用地土壌汚染防止法の方法と異なり、試料1gで溶出操作を行ったため、単位試料当たりの溶出量が増加したと考えられる。	回答のとおりの可能性が高い。
C	Grubbs (小さい値)	HGAAS	水素化用のペリスタポンプの回転数が少なくなっていた。	回答のとおりの可能性は否定できない。報告書から他の原因は見いだせなかった。
D	Grubbs (小さい値)	HGAAS	分解操作を行っていなかった。予備還元を行っていなかった。	回答のとおりの可能性が高い。
E	Grubbs (小さい値)	HGAAS	回答なし	溶出液の酸分解を行っていないことが関係している可能性がある。
F	Grubbs (小さい値)	ICP/MS	回答なし	内標準元素としてGaを使用しているが、 $m/z=69$ を使用しているとすればBaの二価イオンの干渉があり不正確な補正になっていると考えられる。
G	Grubbs (小さい値)	HGAAS	回答なし	溶出液の酸分解も予備還元も行っていないことが原因であると考えられる。
H	Grubbs (小さい値)	HGICP	回答なし	溶出液の酸分解を行っていないことが原因の一つであると考えられる。
I	Grubbs (小さい値)	HGAAS	1mol/L塩酸による溶出を実施しなかった(土壌分析法に準じて溶出、調製した)。	回答の「土壌分析法」が何を意味するか不明。塩酸による溶出は行っている(量・濃度不詳)。予備還元による化カリウムなどの還元剤を使用していないことも低い値の原因の一つである。
J	Grubbs (小さい値)	HGICP	試料液の調製の操作がまずかったと思う。	溶出液に塩酸のみを添加し、硝酸・硫酸等による酸分解を行っていない。
K	Grubbs (大きい値)	HGICP	不明(回答なし)	報告書のデータから計算しても報告値(10.2 mg/kg)の1/10程度の1 mg/kg付近にしかない。計算間違いの可能性はある。ただし、定量値が低い(~1 mg/kg)のは、予備還元に臭化カリウムを使用しているためと考えられる。

## (b) 要因別の解析

### 1) 分析全般—分析担当者以外の確認

分析結果について分析担当者以外の確認を受けた回答（回答数166）の方が、確認を受けなかった回答（回答数39）よりも有意に室間精度が良好であった（16.2% vs 21.8%）。第三者の目を通すことで、ミスが是正されることがあるためにばらつきが小さくなるのかもしれない。

### 2) 分析全般—室内併行精度

外れ値棄却後の207回答のうち、196回答が2以上の併行測定の結果を回答してきた。196回答について、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。室内併行精度と砒素定量値の平均値の間には関連がなかった。

### 3) 分析全般—その他

分析担当者の経験年数、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見られなかった。

### 4) 試料液の調製—容器、試料、溶媒量

農用地土壌の砒素分析の公定法は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回答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、溶媒量の回答があった。今回の結果では、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見られなかったが、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回答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していたが、ガラス瓶を用いた回答も少なからず（21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回答の平均値（6.22 mg/kg）は他と比べてやや高かったが、統計的に有意ではなかった。

### 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（ただちに）は公定法で規定されている。これらについては多くの回答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回答でも砒素濃度の回答に影響は見られていない。

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種の組み合わせの回答があった。縦/水平が横/水平に比べて室間精度がやや劣っていた（20.1% vs 15.5%）以外は砒素の回答に有意な差はなかった。

一般に溶出試験で振とう後そのまま試料液を放置すると、液相に溶出した成分の固相（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ただちにろ過すること

となっている。今回多くの回答がただちにろ過（回答数166）していたが、ごく少数ながら1時間以上2時間未満（回答数3）、2時間以上（回答数2）放置した回答があった。回答の平均値は「ただちに」の6.04 mg/kgから、1時間以上が5.55 mg/kg、2時間以上が5.08 mg/kgと低値となっていた。長時間放置の回答数が少ないためか、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。この傾向は平成24年度の土壌の時にも見られていたものである。

#### 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2種類のろ紙（メンブランフィルターとGFP）をそれぞれ1回答が使用していたが、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（ $6.07 \pm 0.97$  mg/kg）は吸引ろ過（ $5.58 \pm 1.49$  mg/kg）より有意に高値であり、室間変動が小さかった。この原因は明確ではない。

ろ過後、前処理までの時間は、回答によって「ただちに」から720時間までばらつきがあったが、ろ過後の時間による砒素の回答の違いは見られなかった。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。これは平成24年度の結果と一致している。

#### 7) 検定の操作—分析方法

HGAAS、HGICP、ICP/MSそれぞれによる回答の平均値には有意な差は見られなかった。平成24年度の土壌試料では、ICP/MSによる回答の平均値がHGAASやHGICPに比べて30%程度高値を示したが、今回の調査ではそうした結果は見られなかった。

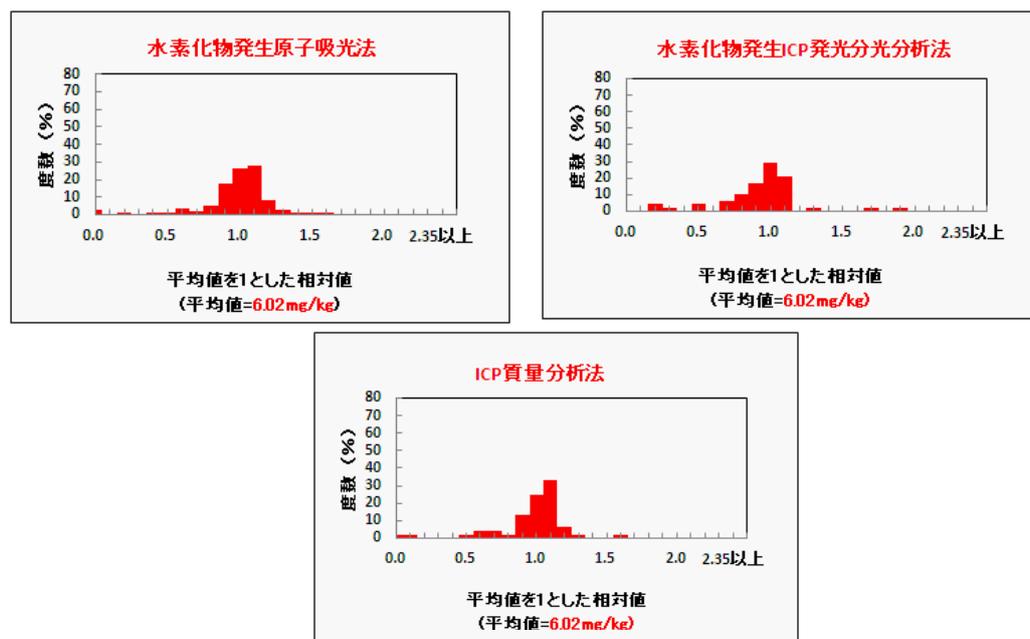


図2-2-4-1 分析方法別のヒストグラム

## 8) 検定の操作—前処理法

ろ過した試験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るため、JIS (JIS K 0102) では試料液を硝酸・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(V)まで完全に酸化することが求められている。

しかしながら今回は、水素化物発生法を採用した回答のうち約1/3が前処理を行わずに砒素を定量していた。前処理を行っても行わなくても砒素の結果には違いがなかったものの、JISで規定された手順を省くことは勧められない。平成24年度の土壌、本年度の水質とも、有意ではないものの前処理を行わなかった回答の平均値は行った回答に比べて低めの値であった。今回の底質試料ではたまたまそういう傾向が見られなかっただけかもしれない。前述したように、JISに定められており、しかも原理的に必要な手順は順守すべきである。

前処理を行った113回答では、酸の種類、酸の組合せなどで、合計で11種類の前処理法が用いられていた。水素化物発生法として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最も一般的な前処理法であった。

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。硝酸単独による前処理がほぼすべての回答で行われていた。前処理の有無はICP/MSによる砒素の定量値に影響がなかった。

## 9) 検定の操作—予備還元 (HGAAS・HGICP)

HGAAS、HGICPを使用した外れ値でなかった回答ではよう化カリウム単独あるいはアスコルビン酸との混合還元剤による予備還元が行われていた。低い値の外れ値として棄却された回答には予備還元を行わなかった回答が高い頻度で含まれることを見ても分かるように、予備還元は必須であり、棄却されないすべての回答はその重要性を認識しているものと考えられる。

予備還元を用いた試薬は2013年9月改正以前のJIS K 0102 (旧JIS) で規定されていたよう化カリウム単独か、改正後のJIS K 0102 (新JIS) で規定されているよう化カリウム+アスコルビン酸であった。アスコルビン酸併用の有無による砒素濃度の回答に有意な差はみられなかったが、これは平成24年度の土壌でも同様であった。予備還元時間 (旧JIS 30分、新JIS 60分) も砒素の回答に影響がなかった。

予備還元の際、塩酸濃度が高い方が水素化物生成への共存成分からの干渉が少ないことが知られており、新JISでは予備還元時の塩酸濃度を、旧JISの約0.9mol/Lから2倍の濃度に修正した経緯がある。今回、予備還元剤とともに塩酸を添加しなかった少数の回答 (HGAASで10、HGICPで6) では、砒素の平均値が有意に低い結果が得られている (HGAASのみ: HGICPでも有意でないがその傾向) が、これは塩酸濃度の不足による可能性がある。溶出液が1mol/L塩酸であっても、溶出過程で塩酸が消費され濃度が低下していること、共存物質の種類や量が多いことなどを考慮すると、JIS法とおり塩酸も添加する必要があったと考えられる。ただし、塩酸量は新旧JISどちらでも、砒素の結果にはほとんど影響が見られていない。HGAASにおいてのみ、塩酸濃度が0.9 mol/L (旧JIS条件) 付近の回答が、1.8 mol/L (新JIS条件) 付近の回答に比べて室間変動が大きい、という結果が出たが、HGICPには見られておらず、また回答の平均値には有意差がみられない。この結果が塩酸濃度が低い方が水素化物発生の際の干渉を受けやすいことと関連があるのか、今後詳細に検討すべきと

考える。

なお、HGICPの予備還元に臭化カリウムを使用している回答があったが、水質の項（第1章3参照）でも指摘したとおり、臭化カリウムの使用は2009年以降認められていないことに注意が必要である。

#### 10) 検定の操作—検出（HGAAS・HGICP）

アルシン（水素化物）への還元にすべての回答が採用していたテトラヒドロほう酸ナトリウムの濃度（JISでは10 g/Lを規定）による砒素の回答への影響は見られなかった。すべての回答で連続式のアルシン発生が採用されていた。主な砒素の原子化法（加熱石英セルと水素アルゴンフレーム）による砒素の回答への影響はなかった。また、HGAAS、HGICPともバックグラウンド補正の有無あるいは補正法も砒素の回答に影響を及ぼさなかったが、これは干渉を与える可能性のある共存マトリクスから砒素がアルシンとして分離されているためであろう。

1回答の例外を除き、すべての回答は検量線の濃度範囲内で定量されたものであり、検量線のどの濃度範囲で定量されたかによる定量値の違いはなかった。空試験値はほとんどが試料中砒素濃度の10%未満であったが、ごく少数（HGAAS 7、HGICP 3）が10~30%の範囲内にあり、HGAASのみ、回答の平均値が有意に低かった。空試験用試料のみにみられた汚染による空試験値を試料の定量値から差し引くことによる過補正の可能性はある。

#### 11) 検定の操作—ICP/MSについて

本年の調査で水質（第1章3参照）の砒素分析には参加機関の39%がICP/MSを使用した。底質では21%とあきらかに割合が少なくなっている。これは水質でICP/MSを使用していた回答が、底質ではあえて他の分析方法を選択したことを示すものかもしれない。その理由は調査していないので明らかではないが、底質の砒素分析にICP/MSを適用することの困難さを知っている機関があったからではないかと推察される。

底質中砒素分析にICP/MSを用いたすべての回答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・補正をしなければならない。今回ICP/MSで回答を寄せた43回答すべてでコリジョン・リアクションセルを使用してスペクトル干渉除去を行っていた。そのうち2回答では補正式による補正も併用していたが、回答数が少ないので統計的な解析の対象にはならなかった。43回答中34ではヘリウムガスによるコリジョンモード、4回答は水素ガス、1回答がメタンガスによるリアクションモード、4回答がヘリウム+水素の混合ガスを採用していたが、ガスの種類による砒素の回答への影響はなかった。本年度の水質（第1章3参照）ではICP/MSによる回答が調製値よりも約5%高く、これは塩化物によるスペクトル干渉が除去しきれなかったためであると推測したが、底質試料でも同じことがあると考えられる。しかし、底質試料は砒素濃度が高いために、塩化物イオンからの干渉のわずかな残存分が見えにくくなっているだけである可能性が高い。ちなみに水質では砒素0.0075 mg/Lに対し塩化物イオン1.9 g/L、底質試料では溶出液中濃度1.2 mg/Lの砒素に対し、塩化物イオンは35 g/L（=1 mol/L塩酸）であり、底質のAs:C1は水質の約1/8倍であった。参考までに平成24年度の土壌試料は砒素0.16 mg/Lに対し塩化物イオン35 g/Lであり、As:C1は本年度の水質とほぼ同等であった。

非スペクトル干渉の補正法として多くの回答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、回答数が多い順にガリウム（11）、ロジウム（8）、インジウム（7）であり、その他に6種類の元素が内標準として用いられていた。内部標準元素の選択によって砒素の回答にはやや差が見られたが、元素ごとの回答数が少ないこともあって統計的な有意性が出なかった可能性がある。底質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、内部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が、ガリウムを内部標準とした回答の平均値は5.70 mg/kgと統計的には有意でないものの、他と比べると低い値である。平成24年度の土壌の際にも内部標準の選択に注意が必要な旨指摘したが、ガリウムやイットリウム、セリウムなど土壌中に比較的高濃度に検出される、あるいは二価イオンによる干渉のありうる元素の選択がなされ、しかも他に比べて統計的に有意ではないものの、低い平均値となっていることは、あらためて内部標準の選択に注意を払うべきことを示している。昨年度はこうした試料の砒素分析に標準添加法の適用を示唆したのであるが、今回の調査で標準添加法を採用した回答は1つに限られた。

一方、絶対検量線法による回答が5つあった。底質の塩酸抽出溶液であるから、マトリクス元素が大量に共存するため、なんらかの非スペクトル干渉補正が必須であることは自明であろう。実際に、統計的に有意ではないものの絶対検量線法による回答の平均値は5.84 mg/kgと低い傾向にある。

空試験値、試料中濃度が検量線の範囲内であることなどについては問題がなかった。ICP/MSはダイナミックレンジが $10^5$ ～ $10^8$ あるので、検量線の範囲内での定量に神経質になる必要はない。

#### （c）過去の結果との比較

過去10年間で土壌・廃棄物等の試料中砒素が対象となったのは、表2-2-4-2のとおりである。

平成16～20年度までの土壌・廃棄物等の砒素分析の結果は、ほとんどが水素化物発生に基づく方法（HGAAS、HGICP）で行われており、前処理や予備還元的重要性が認識されるに伴い、徐々に室間精度が良くなる傾向にあった。しかし、昨年度また30%台に落ち込んでしまった最大の原因は、JISへの採用により、昨年度大幅に使用機関が増加したICP/MSと水素化物発生法との間に大きな平均値の差が見られたことであり、このことは昨年の本調査報告書でも詳細に述べたところである。

本年度はICP/MSと水素化物発生に基づく方法による回答の間に差が見られず、結果として室間精度が17.4%と、昨年度に比べて改善が見られた。しかし、参加機関での砒素分析方法等を詳細に検討すると、試料の砒素濃度が高くなったことが室間精度改善の主な理由であり、昨年度の経験を踏まえて分析上の改善が図られたためであるとは考えられなかった。

表2-2-4-2 土壌・廃棄物等の試料中砒素が項目となった過去の調査

年度	試料	砒素濃度（平均値）	室間精度	前処理方法等
16	下水汚泥焼却残さ	16.0 mg/kg	32.8%	底質調査法
18	土壌	4.27 mg/kg	26.2%	底質調査法
20	廃棄物（ばいじん）溶出液	0.0392 mg/L	13.3%	
24	土壌	0.817 mg/kg	31.2%	農用地土壌
25	底質	6.02 mg/kg	17.4%	農用地土壌

（d）総括評価・今後の課題

底質中の砒素について、平成24年度の農用地土壌とは異なり、水素化物発生法（HGAAS、HGICP）とICP/MSで回答の平均値に有意差がなく、その結果室間精度は昨年度の31.2%から17.4%に改善をした。

昨年度、HGAASあるいはHGICPとICP/MSとで農用地土壌の分析法による土壌中砒素濃度の分析値に差ができた（ICP/MSが大）ことには、①HGAAS、HGICPで1 mol/L塩酸溶出液の硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム等による前処理（酸分解）を行わない回答があることによる低値への偏り、②ICP/MSでスペクトル干渉の除去が徹底できていないことによる高値への偏り、③ICP/MSで非スペクトル干渉補正のための内部標準の不適切な選択による低値への偏り、の3つが絡んでいるものと推察した。平成24年度調査の追跡調査として行った本年度の調査では、参加機関が上記要因を認識して適宜分析方法の改善を行うことを期待したのであるが、報告を詳細に検討しても分析上の改善が図られたようには見えなかった。本年度の底質試料は昨年度の土壌に比べて砒素濃度が高かったために、上記②の影響が見えにくくなったことが、分析方法間の差を小さくしただけであると考えられた。昨年度指摘した①～③の問題は依然として存在すると言わざるを得ない。

公定法で規定されている操作を省いていることを意味する①の問題は今後是正されなければならない。土壌や底質などのHGAAS、HGICPによる砒素の分析値が低値側に裾を引く分布となることが指摘されて久しく、徐々に改善されてきているとはいうものの、依然としてその傾向はなくなる。また、ICP/MSによって、より簡便に砒素の分析ができるようになったといっても、②や③などにかかる基礎的な知識や理解は不可欠であり、十分な検討の後に適用することが必要である。

### 3. 参考

#### (1) 調査結果から自己技術レベルの把握手法例

調査結果から自己技術レベルの把握方法としては、外れ値棄却後の平均値や中央値があり、その値に近いかどうかで分析結果のレベルを把握できる（特に離れていれば、外れ値となる）。また、Zスコアを算出し、その値から分析結果を評価できる。

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

#### (a) 参照値との差による評価

- ・分析結果と参照値との差を算出

$$\text{差} = x - X$$

ここで、 $x$ ：参加機関の分析結果

$X$ ：参照値（外れ値棄却後の平均値又は中央値、または調製濃度等）

- ・評価

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

#### (b) Zスコアによる評価（調査結果からの算出による）

- ・Zスコア(注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。

$$|Z| \leq 2 \quad : \text{満足できる} \quad (\text{注2})$$

$$2 < |Z| < 3 \quad : \text{疑わしい} \quad (\text{注2})$$

$$|Z| \geq 3 \quad : \text{満足できない} \quad (\text{注2})$$

(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。

(2) ノニルフェノール異性体の結果

ノニルフェノールの結果（13異性体濃度の和）については、外れ値等により棄却した回答数、統計量及びヒストグラムを作成し、前記1の（2）～（4）において示している。13異性体のそれぞれの結果も参考値で報告されていることから、参考として、異性体ごとに外れ値等により棄却した回答数、統計量及びヒストグラムを同様に作成し以下に示す。

参考表2-3-1(1) 外れ値等により棄却した回答数（模擬水質試料2:ノニルフェノール異性体）

異性体番号/分析項目		回答数	棄却数			棄却率 %
			ND等	Grubbs	計	
1	4-(2,4-ジメチルヘプトン-4-イル)フェノール	94	2	3	5	5.3(3.2)
2	4-(2,4-ジメチルヘプトン-2-イル)フェノール	94	0	6	6	6.4(6.4)
3	4-(3,6-ジメチルヘプトン-3-イル)フェノール	94	1	4	5	5.3(4.3)
4	4-(3,5-ジメチルヘプトン-3-イル)フェノール	94	2	6	8	8.5(6.4)
5	4-(2,5-ジメチルヘプトン-2-イル)フェノール	94	4	8	12	12.8(8.5)
6	4-(3,5-ジメチルヘプトン-3-イル)フェノール	94	1	7	8	8.5(7.4)
7	4-(3-エチル-2-メチルヘキサ-2-イル)フェノール	94	4	5	9	9.5(5.3)
8	4-(3,4-ジメチルヘプトン-4-イル)フェノール	94	2	4	6	6.4(4.3)
9	4-(3,4-ジメチルヘプトン-3-イル)フェノール	94	4	3	7	7.4(3.2)
10	4-(3,4-ジメチルヘプトン-4-イル)フェノール	94	4	6	10	10.6(6.4)
11	4-(2,3-ジメチルヘプトン-2-イル)フェノール	94	2	6	8	8.5(6.4)
12	4-(3-メチルオクタ-3-イル)フェノール	94	9	8	17	18.1(8.5)
13	4-(3,4-ジメチルヘプトン-3-イル)フェノール	94	4	6	10	10.6(6.4)

(注1) 異性体番号4と6、8と10、9と13は、それぞれ立体異性体である。

異性体番号は、保持時間の順である。

(注2) 「ND等」には、不明な結果（「記載がない」、「ふたつの異性体を合算している」等）も含む。

参考表2-3-1(2) 棄却限界値（模擬水質試料2:ノニルフェノール異性体）

異性体番号/分析項目		Grubbsの検定		(参考)
		下限値 ( $\mu\text{g/L}$ )	上限値 ( $\mu\text{g/L}$ )	外れ値等棄却後の平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	4-(2,4-ジメチルヘプトン-4-イル)フェノール	0.00558	0.0760	0.0408
2	4-(2,4-ジメチルヘプトン-2-イル)フェノール	0.0144	0.158	0.0861
3	4-(3,6-ジメチルヘプトン-3-イル)フェノール	0.0327	0.205	0.119
4	4-(3,5-ジメチルヘプトン-3-イル)フェノール	0.00743	0.0946	0.0510
5	4-(2,5-ジメチルヘプトン-2-イル)フェノール	0.0153	0.0861	0.0507
6	4-(3,5-ジメチルヘプトン-3-イル)フェノール	0.00880	0.0917	0.0503
7	4-(3-エチル-2-メチルヘキサ-2-イル)フェノール	0.00223	0.0873	0.0448
8	4-(3,4-ジメチルヘプトン-4-イル)フェノール	0.00385	0.0522	0.0280
9	4-(3,4-ジメチルヘプトン-3-イル)フェノール	0.00770	0.111	0.0592
10	4-(3,4-ジメチルヘプトン-4-イル)フェノール	0.00511	0.0527	0.0289
11	4-(2,3-ジメチルヘプトン-2-イル)フェノール	0.0236	0.149	0.0863
12	4-(3-メチルオクタ-3-イル)フェノール	0	0.0587	0.0243
13	4-(3,4-ジメチルヘプトン-3-イル)フェノール	0.0143	0.0786	0.0464

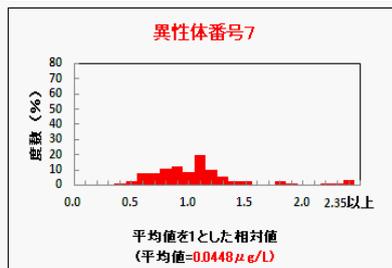
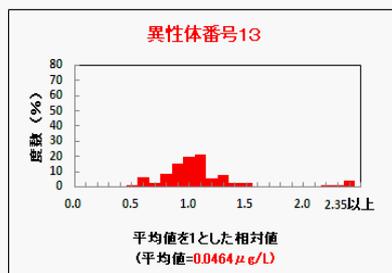
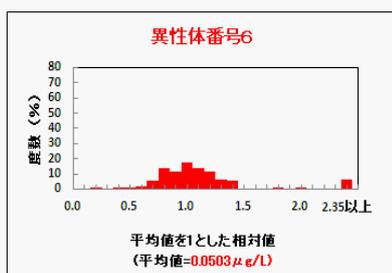
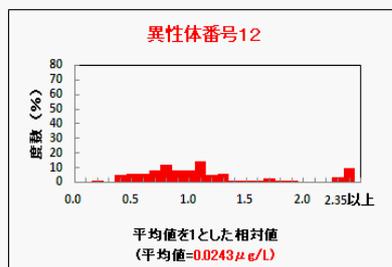
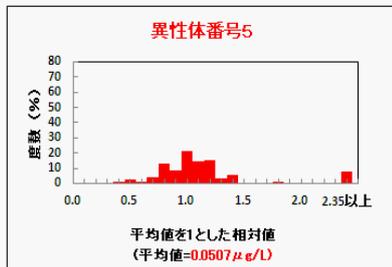
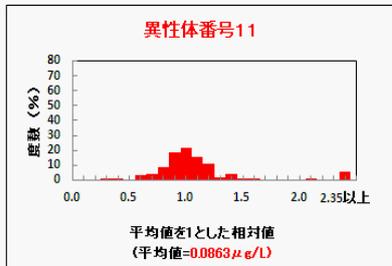
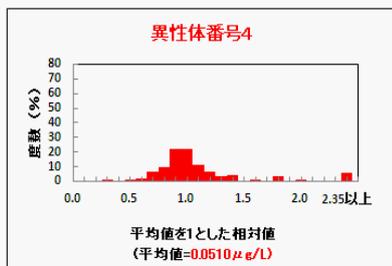
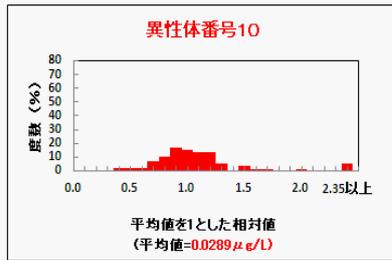
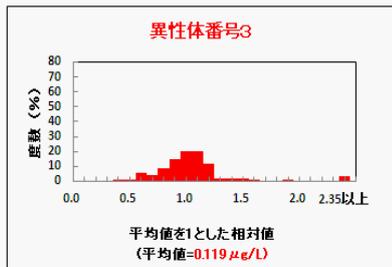
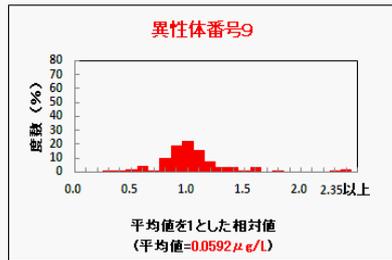
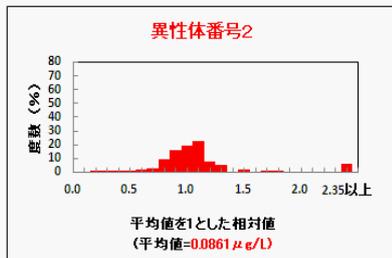
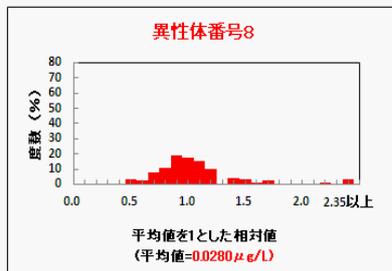
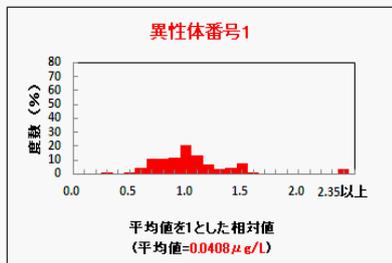
参考表2-3-2 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬水質試料2: ノニルフェノール異性体)

異性体 番号	棄 却	回 答 数	平均値 ( $\mu$ g/L)	室間精度		最小値 ( $\mu$ g/L)	最大値 ( $\mu$ g/L)	中央値 ( $\mu$ g/L)
				S. D. ( $\mu$ g/L)	CV %			
1	前	92	0.226	1.70	753	0.0141	16.4	0.0399
	後	89	0.0408	0.0105	25.8	0.0141	0.0670	0.0397
2	前	94	0.451	3.41	757	0.0163	33.2	0.0878
	後	88	0.0861	0.0215	25.0	0.0163	0.152	0.0863
3	前	93	0.599	4.54	758	0.0423	44.0	0.121
	後	89	0.119	0.0258	21.7	0.0423	0.191	0.120
4	前	92	0.278	2.06	740	0.0170	19.8	0.0512
	後	86	0.0510	0.0131	25.7	0.0170	0.0943	0.0508
5	前	90	0.265	1.91	721	0.0188	18.2	0.0524
	後	82	0.0507	0.0107	21.1	0.0188	0.0701	0.0511
6	前	93	0.271	2.02	743	0.0123	19.5	0.0511
	後	86	0.0503	0.0125	24.8	0.0123	0.0887	0.0504
7	前	90	0.248	1.85	748	0.0190	17.6	0.0461
	後	85	0.0448	0.0128	28.6	0.0190	0.0830	0.0450
8	前	92	0.152	1.12	740	0.0128	10.8	0.0283
	後	86	0.0280	0.00723	25.8	0.0128	0.0488	0.0276
9	前	90	0.309	2.31	746	0.0150	22.0	0.0588
	後	87	0.0592	0.0154	26.1	0.0150	0.108	0.0584
10	前	90	0.181	1.36	753	0.0107	13.0	0.0293
	後	84	0.0289	0.00716	24.8	0.0107	0.0503	0.0288
11	前	92	0.426	3.13	736	0.0300	30.2	0.0862
	後	86	0.0863	0.0188	21.8	0.0300	0.135	0.0848
12	前	85	0.152	1.09	715	0.00430	10.0	0.0246
	後	77	0.0243	0.0105	43.1	0.00430	0.0563	0.0229
13	前	90	0.250	1.85	741	0.0218	17.6	0.0477
	後	84	0.0464	0.00968	20.8	0.0218	0.0694	0.0465

(注)異性体番号4と6、8と10、9と13は、それぞれ立体異性体である。

異性体番号は、保持時間の順である。

異性体名については参考表2-3-1を参照する。



参考図2-3-1 模擬水質試料2（ノニルフェノール異性体）に関するヒストグラム  
(異性体名については参考表2-3-1を参照)