

調査結果説明会

平成14年度環境測定分析統一精度管理調査結果説明会に係る参加者からの質問と回答

説明会会場での質問は、会場名を記載しています。会場名のない質問は、事前に受け付けたものです。

1. 土壌試料

1-1 カドミウム

(1) 分析結果の分布について

質問

本調査の結果（平成14年度の調査結果）の本編37ページのヒストグラムでは、カドミウムは鉛や水銀に比べて分布範囲が広い。75ページの分析方法別のヒストグラムでは、測定値／平均値の値が1より小さいところに分布している。この原因は、どのように考えられますか。

(2) カドミウム、鉛の定量方法について

質問

電気加熱原子吸光法ではJISにおいて、標準添加法による定量が推奨されているが、絶対検量線を用いても良いでしょうか。
今回の試料で比較したところ、絶対検量線の方が統計結果に近い値であった。

(3) パラジウム（Pd）以外のモディファイアーについて（福岡会場）

質問

電気加熱原子吸光法におけるモディファイアーとして、パラジウム（Pd）以外に何か良いものがありますか。

1-2 鉛

(1) カドミウム、鉛の定量方法について

カドミウム（2）と同じ。

(2) パラジウム（Pd）以外のモディファイアーについて（福岡会場）

カドミウム（3）と同じ。

1-3 水銀

(1) 分解法による相違について

質問

分解法による統計的な相違を教えてください。

1-4 その他（土壌試料全般）

(1) 含有量試験における酸分解の見極め方について

質問

土壌試料から事前に調べる方法がありますか。
分解が完全に行われたと思われる時点の見極めは、どのようにしますか。

(2) 溶出試験におけるろ過の方法について

質問

ろ紙は、一枚で全量をろ過しますか。こまめに交換してろ過しますか。

(3) 溶媒抽出後の溶媒揮散時の突沸を避けるための注意について

質問

溶媒抽出後の溶媒揮散時の突沸を避けるために、どのような注意がありますか。

2. 水質試料

2-1 フタル酸ジ-n-ブチル

(1) 法規制の動向について

質問

内分泌攪乱化学物質問題検討会において、ノニルフェノールとオクチルフェノールが魚類に対して内分泌攪乱作用を有することが確認されたと公表されましたが、環境ホルモン類に関する法規制はいつごろと見込まれていますか。

2-2 アルキルフェノール類（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）

(1) 法規制の動向について

フタル酸ジ-n-ブチル（1）と同じ。

2-3 エンドスルファン

なし

2-4 揮発性有機化合物（エチルベンゼン、塩化アリル、塩化ビニル）

なし

3. 大気試料：揮発性有機化合物（ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン）

(1) 試料の調製濃度について（要望）

質問

試料中の濃度は高かったもので、もう少し低い濃度に調製して欲しい。実際の調査試料程度の方が、通常の分析操作のチェックができると思います。

(2) 試料の希釈操作について（東京会場）

質問

試料中の濃度は高かったが、試料とともに送付された実施要領には希釈操作の必要性等は記載されていなかったのは不親切ではありませんか。

(3) ジクロロメタンの汚染について (東京会場)

質問

ジクロロメタンでは汚染 (試験室の雰囲気からの汚染) は考えられませんか。この点に関して、参加機関からの留意点等ではどのようなになっていますか。
また、平均値が大きな値となっているのはなぜでしょうか。

(4) パージガスについて (東京会場)

質問

パージガスの種類により分析結果に有意差がみられるが、その原因はどのように考えられますか。

(5) 試料量と分析結果について (大阪会場)

質問

試料量を少なくして分析したために分析結果が小さくなる (外れ値になることもある) ことについて、どのような理由が考えられますか。

4. ばいじん試料：ダイオキシン類及びコプラナーPCB

(1) 感度変動について

質問

感度変動は、面積値の変動を意味するのでしょうか。それとも、RRFの変動を意味するのでしょうか。

(2) ばらつき検討結果と参加機関の平均値との隔たりについて

質問

試料間のばらつき検討結果のうち、ばいじん試料CのOCDFの値が参加機関の平均値 (中央値) と2倍以上の隔たりがありますが、その要因を教えてください。当機関の分析結果は、ばらつき検討結果と一致していました。

また、OCDDも同じ傾向がみられますが、当機関の分析結果は参加機関の平均値 (中央値) に近い値でした。

(3) 設定濃度について

質問

ばいじん試料としては低濃度試料になると思われませんが、なぜ低濃度のばいじん試料を精度管理用の試料とされたのですか。

(4) ばいじん試料A、Cのばらつきについて

質問

ばいじん試料A、Cのばらつきは、B、Dに比べてヒストグラム上では大きく見えます。今回の調査結果以外の観点も含めて、どのようなことが原因と想定されますか。全体的にも、例年よりばらつきが大きいですが。

(5) ばいじん試料A、Bのヒストグラムについて (東京会場)

質問

ばいじん試料A、Bのヒストグラムでは2つの山のようになっていますが、その原因はどのように考えられますか。また、どちらの山の方が正しい値(試料中の濃度)を表していますか。

(6) 分析結果の表示「ND」について (東京会場)

質問

異性体によっては検出不足のために「ND」(検出下限未満)としている結果もありますが、今回の結果では数値を出すべきでしょうか。また、ばいじんの基準は3ng-TEQ/gであり、今回のような濃度では「ND」で良いと考えられませんか。

(7) クリーンアップスパイクの添加箇所について (東京会場)

質問

クリーンアップスパイクの添加箇所によって結果は、どのようになりましたか。

(8) 外れ値の原因究明のための調査について (東京会場)

質問

多くの異性体では、Grubbsの方法による棄却の下限値が「0(ゼロ)」となっています。ゼロに近い分析結果は外れ値となっていないために、外れ値の原因究明のためのアンケート調査対象となっていないのでは。質問(5)、(6)に示されている小さい山の原因を知ることにも必要と考えられますが。

5. その他

(1) ホームページからの入力について

質問

LOD、LOQ入力の桁数不足、GC測定条件の入力フォーマットの不備があり、これらは改善されるのでしょうか。分析フローチャート等は今後どのようになりますか。

(2) 分析結果報告書の提出後の訂正について (大阪会場)

質問

この調査では、一旦受領した報告については計算間違いや記入間違い等のケアレスミスであっても訂正の申し出を受け付けない(訂正できない)ことになっていますが、単純なものについては訂正可能とできませんか。例えば、提出後一日以内は可能とする。

説明会会場での質問は、会場名を記載しています。会場名のない質問は、事前に受け付けたものです。

1. 土壌試料

1-1 カドミウム

(1) 分析結果の分布について

質問

本調査の結果（平成14年度の調査結果）の本編37ページのヒストグラムでは、カドミウムは鉛や水銀に比べて分布範囲が広い。75ページの分析方法別のヒストグラムでは、測定値／平均値の値が1より小さいところに分布している。この原因は、どのように考えられますか。

回答

カドミウムのヒストグラムが鉛や水銀に比べて分布範囲が広がったのは、今回の試料のカドミウム濃度が低かったためフレイム原子吸光法及びICP発光分析法の感度が十分でなかったことと、共存元素による干渉が大きかったことが主な原因であると考えられます。

方法別に見るとフレイム原子吸光法の平均値がやや小さく、ICP発光分析法の平均値がやや大きくなりました。また、フレイム原子吸光法のヒストグラムはやや低濃度側に偏っているようにみえます。この原因については必ずしも明確ではありませんが、一般には溶媒抽出の際のロス、バックグラウンド吸収の補正、分光干渉などの問題が考えられます。

フレイム原子吸光法では溶媒抽出を行わずに直接測定した機関のばらつきが大きく、棄却された割合も高く回答数も少ないため、溶媒抽出した機関の結果との比較がどの程度意味があるか明確ではありませんが、試験溶液の調製方法に関する解析（資料編表1-1-1-9）によると溶媒抽出の有無による大きな差はないようにみえます。しかしながら今回は共存成分が多量にあったためそのようなロスが多少なりともあったのかもしれませんが、また、溶媒抽出が適切にされていれば問題ないと思われませんが共存成分が多いためバックグラウンド吸収による補正がきちんとなされていなかった場合も考えられます。カドミウムのフレイム原子吸光法における分光干渉については大きな問題ではなかったと思われれます。

また、ICP発光分析法の平均値が主に分光干渉の問題でやや大きい方に振れたため、全体の平均値が多少引き上げられて、相対的にフレイム原子吸光法の平均値が低くみえてしまっているのかも知れません。

表1-1-1-9 試験溶液の調製方法に関する解析（カドミウム）

分析方法 (試料g/定容量ml)	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.	CV %
7μm原子吸光法(直接測定)				
1. 0.01未満	0	-	-	-
2. 0.01以上0.02未満	1	0.207	-	-
3. 0.02以上0.05未満	2	0.131	-	-
4. 0.05以上	9	0.171	0.0221	12.9
5. 7μm原子吸光法(溶媒抽出)	81	0.175	0.0596	34.0
ICP発光分光分析法(直接測定)				
1. 0.01未満	0	-	-	-
2. 0.01以上0.02未満	2	0.220	-	-
3. 0.02以上0.05未満	3	0.215	0.0287	13.4
4. 0.05以上	3	0.216	0.102	47.4
5. ICP発光分光分析法(溶媒抽出)	31	0.194	0.0694	35.8

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

精度: 7μm原子吸光法の4と5

注2) 検定は同じ方法間で行っている。

(2) カドミウム、鉛の定量方法について

質問

電気加熱原子吸光法ではJISにおいて、標準添加法による定量が推奨されているが、絶対検量線を用いても良いでしょうか。

今回の試料で比較したところ、絶対検量線の方が統計結果に近い値であった。

回答

電気加熱原子吸光法では共存成分の影響、検量線の直線性の問題などがあり、JISにおいて推奨されておりますように標準添加法により定量した方が良いと考えられます。個別の差はありますが、全体としてみれば実際に今回の試料では、分析方法別の定量方法に関する解析(資料編表1-1-1-13等)にみられるように平均値、室間精度ともに標準添加法の方が絶対検量線法よりも顕著に良いという結果が得られています。

表1-1-1-13 分析方法別の定量方法に関する解析（カドミウム）

定量方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.	CV %
7-λ原子吸光法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	93 0 0	0.174 - -	0.0573 - -	33.0 - -
電気加熱原子吸光法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	39 51 0	0.161 0.202 -	0.0754 0.0534 -	46.9 26.5 -
ICP発光分光分析法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	28 2 14	0.198 0.208 0.218	0.0694 - 0.0722	35.1 - 33.2
ICP質量分析法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	7 2 35	0.114 0.183 0.189	0.0622 - 0.0561	43.2 - 29.6

注1) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に認められる（両側危険率5%）。

平均値：電気加熱原子吸光法の1と2

精度：電気加熱原子吸光法の1と2

注2) 検定については、同じ分析方法中の定量方法間で行っている。

表1-1-2-13 分析方法別の定量方法に関する解析（鉛）

定量方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.	CV %
7-λ原子吸光法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	225 2 0	117 128 -	13.7 - -	11.7 - -
電気加熱原子吸光法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	9 15 0	113 132 -	28.9 21.0 -	25.6 15.9 -
ICP発光分光分析法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	66 7 28	107 111 112	18.9 25.7 14.5	17.6 23.1 12.9
ICP質量分析法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	4 0 29	112 - 121	17.9 - 10.6	14.7 - 8.8

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

精度：ICP発光分光分析法の2と3

注2) 検定については、同じ分析方法中の定量方法間で行っている。

(3) パラジウム（Pd）以外のモディファイアーについて（福岡会場）

質問

電気加熱原子吸光法におけるモディファイアーとして、パラジウム（Pd）以外に何か良いものがありますか。

回答

モディファイアーに関する解析結果は、資料編表1-1-1-1等に示しています。その結果は、項目により傾向は若干異なっています。大部分の回答は、Pdを使用しており、このものに優るものはないと考えられます。

なお、Pd以外としては、回答数は少ないですが、Mg（硝酸マグネシウム）を使用している例がみられます。

表1-1-1-1 電気加熱原子吸光法におけるモディファイアーの使用に関する解析（カドミウム）

モディファイアー	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.	CV %
1.使用しない	16	0.165	0.0884	53.5
2.Pdを使用	69	0.187	0.0613	32.8
3.Pd以外の使用	8	0.153	0.0619	40.3

注) 偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる（両側危険率5%）。
精度：1と2

表1-1-2-1 電気加熱原子吸光法におけるモディファイアーの使用に関する解析（鉛）

モディファイアー	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.	CV %
1.使用しない	3	111	16.6	15.0
2.Pdを使用	18	130	26.1	20.2
3.Pd以外の使用	2	122	-	-

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

1-2 鉛

(1) カドミウム、鉛の定量方法について

カドミウム（2）と同じ。

(2) パラジウム（Pd）以外のモディファイアーについて（福岡会場）

カドミウム（3）と同じ。

1-3 水銀

(1) 分解法による相違について

質問

分解法による統計的な相違を教えてください。

回答 水銀分析における固体試料の分解法として、硝酸一過マンガン酸カリウム加熱分解、硝酸一硫酸一過マンガン酸カリウム加熱分解、硝酸一食塩加熱分解、硝酸一硫酸加熱分解などがあるが、分解法の選択は、試料の性状で判断されます。試料の性状に適した分解法を選択すれば、分解法による統計的な相違は生じません。今回の調査結果からも分析方法に関する解析からは統計的な相違は認められていません（資料編表1-1-3-8）。

なお、硝酸一食塩加熱分解を行い、還元気化原子吸光法で分析する場合には、標準液も同様にしないと気液平衡が異なり、密閉循環式では低値となる傾向があるといわれているので注意しなければなりません。

表1-1-3-8 分析方法に関する解析（水銀）

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.	CV %
1. 硝酸・過マンガン酸カリウム過流分解-還元気化原子吸光法	120	0.0481	0.0102	21.3
2. 硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解-還元気化原子吸光法	170	0.0482	0.0102	21.1
3. 硝酸・塩化カリウム分解-還元気化原子吸光法	3	0.0482	0.0121	25.2
4. その他-2の変法	2	0.0636	-	-
5. 平沼水銀計の使用	1	0.0416	-	-
6. マイクロウェーブ分解	3	0.0495	0.00119	2.4
7. 加熱分解	4	0.0534	0.0128	23.9
8. 金アマルガム法	4	0.0437	0.00756	17.3

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

精度：1と6、2と6、3と6、6と7、6と8

1-4 その他（土壌試料全般）

（1）含有量試験における酸分解の見極め方について

質問

土壌試料から事前に調べる方法がありますか。
分解が完全に行われたと思われる時点の見極めは、どのようにしますか。

回答

土壌試料から事前に調べる方法がありますか。
分解が完全に行われたと思われる時点の見極めは、どのようにしますか。

[回答]（無機成分は分解できませんので）分解できるのは有機成分だけです。一般に有機物含量の大きい試料は黒い色をしており、黒色の程度が濃いのは分解に時間がかかると考えて下さい。

ただし、有機物含量が大きいといっても一部例外を除いて10%以下ですので、分解にそんなに長時間を要することはありません。最初の激しい反応が終了したら、突沸を避けつつなるべく温度を上げて（120℃前後まで）加熱を続け添加した酸の大部分が揮散し、内容物がシロップ状態になったら分解は終了です。この段階で内容物は茶褐色ないし灰色となっており、有機物に由来する黒色は消失しています。なお、シロップ状の内容物は放冷後は固まってケーキ状となりますが、この時点でピーカーの底に接した部分が茶褐色になって焦げ付いている場合には加熱のし過ぎであり、一部元素の溶解が不完全になる可能性があります。したがって、この段階まで加熱を続けるのは得策ではありません。

（2）溶出試験におけるろ過の方法について

質問

ろ紙は、一枚で全量をろ過しますか。こまめに交換してろ過しますか。

回答

まず、振とう終了後しばらく静置して土壌の大部分が沈降するのを待ちます。次いで上澄み液だけをなるべく土壌粒子が混入しないよう注意して、遠心管に移します。遠心分離は回転数に注意してください（遠心力は回転数の二乗に比例します）。なお、上澄み液に濁りが認められない場合には遠心分離は省略することも可能です。

このような処理を行えば多くの場合には、ろ過はスムーズに進み短時間で終了し、ろ紙（メンブランフィルター）の交換も不用です。ろ過速度が遅い場合には、減圧ろ過を行うと良いでしょう。どうしてもろ過に長時間を要する場合にはろ紙の交換を行う必要があります。

最初のろ液20～50ml程度は廃棄した方が良いでしょう（ただし、公定法では最初のろ液の廃棄の必要性は規定されていません）。

(3) 溶媒抽出後の溶媒揮散時の突沸を避けるための注意について

質問

溶媒抽出後の溶媒揮散時の突沸を避けるために、どのような注意がありますか。

回答

突沸は必要以上に温度を上げるのが原因です。有機溶媒の沸点は水のそれよりはるかに低く、かつ液量もそれ程多くはありませんので、温度を上げなくても揮散は短時間で終了します。

なお、熟練を要しますが、原子吸光法での定量であれば、有機溶媒を直接噴霧することも可能です。前処理時間の大幅な短縮が可能の上に、多くの場合感度の上昇もみられ、使い方によっては極めて有効な方法です。

2. 水質試料

2-1 フタル酸ジ-n-ブチル

(1) 法規制の動向について

質問

内分泌攪乱化学物質問題検討会において、ノニルフェノールとオクチルフェノールが魚類に対して内分泌攪乱作用を有することが確認されたと公表されましたが、環境ホルモン類に関する法規制はいつごろと見込まれていますか。

回答

本調査に関するというより、環境省に対する質問のようです。環境省内の内分泌攪乱化学物質及び法規制に関連する部署に問い合わせを実施したところ、「現在リスク評価を行っている段階であり、まだ具体的に法規制についてご説明できる段階ではない」とのことでした。

なお、詳細については、直接、所管部署にお問い合わせ下さい。

2-2 アルキルフェノール類（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）

(1) 法規制の動向について

フタル酸ジ-n-ブチル（1）と同じ。

2-3 エンドスルファン

なし

2-4 揮発性有機化合物（エチルベンゼン、塩化アリル、塩化ビニル）

なし

3. 大気試料：揮発性有機化合物（ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン）

（1）試料の調製濃度について（要望）

質問

試料中の濃度は高かったのですが、もう少し低い濃度に調製して欲しい。実際の調査試料程度の方が、通常的分析操作のチェックができると思います。

回答

大気試料中のベンゼン等の分析対象項目の濃度は、10～25ppb（44～190 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）となっています。環境基準が3～200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、ほぼ環境基準程度としています。ただし、ベンゼンだけが環境基準3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に対してほぼ10倍の濃度となっています。

試料ガスについては、窒素バランスとして清浄なキャニスターに充填して安定であることが確認されている濃度で調査しています。この濃度が、5～10ppb程度（ガス製造メーカーによると）です。

今回の調査では、実大気濃度より高いと思われませんが、安定である濃度（環境基準程度）を基本とし、環境基準が大きい値である場合には、若干濃度を高くして、項目により濃度を変化させています。

なお、今年度（15次年度）の追跡調査では、より低濃度（実際の調査試料程度）であり、空気バランスのガス試料とします。ほぼ要望にあったものと考えています。

（2）試料の希釈操作について（東京会場）

質問

試料中の濃度は高かったが、試料とともに送付された実施要領には希釈操作の必要性等は記載されていなかったのは不親切ではありませんか。

回答

実施要領中の推奨方法では、「試料の濃縮量は分析対象物質の濃度及び分析機器の感度によって決定する」程度の表現となっています。一般の環境よりも高濃度であり、「高濃度である」又は「希釈操作の必要性」等の記載がなく、ご迷惑をかけ、申し訳ありませんでした。

なお、前回の説明会においては、濃度は環境基準値程度と説明していました。

（3）ジクロロメタンの汚染について（東京会場）

質問

ジクロロメタンでは汚染（試験室の雰囲気からの汚染）は考えられませんか。この点に関して、参加機関からの留意点等ではどのようになっていますか。

また、平均値が大きな値となっているのはなぜでしょうか。

回答 ジクロロメタンの平均値 $69.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ は、設定値 $63.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ よりも大きな値となっています（本編の表2-1-12参照）。この結果は、これまでの有機物の調査結果等から、それほど大きな値になっているとは考えていません。資料編1-3-4-13の空試験と試料量の指示値との比に関する解析より、空試験の割合が0.05未満が97.9%であることから試験室の雰囲気からの汚染はほとんどないと考えられます。

さらに、参加機関からの留意点等には、ジクロロメタンの汚染に関するコメントはありませんでした。

表2-1-12の抜粋 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（大気試料）

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %			
ジクロロメタン	前後	101	70.7	25.4	35.9	0.247	222	63.2
		100	69.2	20.4	29.5	0.247	134	

表1-3-4-13 空試験と試料の指示値の比に関する解析（ジクロロメタン）

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D.	CV %
1. 0.05未満	94	70.0	20.1	28.7
2. 0.05以上0.1未満	2	81.0	-	-
3. 0.1 以上0.2未満	0	-	-	-
4. 0.2 以上	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（両側危険率5%）。

(4) パージガスについて（東京会場）

質問

パージガスの種類により分析結果に有意差がみられるが、その原因はどのように考えられますか。

回答 確かにパージガスがヘリウムか窒素により、テトラクロロエチレンを除き分析結果に有意差がみられています。例えば、ベンゼン及びトリクロロエチレンでは平均値、ジクロロメタンでは室間精度に有意差がみられます（資料編の表1-3-1-12、表1-3-2-12、表1-3-3-12及び表1-3-4-12）。

これらは、統計上の検定結果ですが、その理由は明らかではありません。

表1-3-1-12 パージガスの種類に関する解析（ベンゼン）

パージガス	回答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D.	CV %
1.窒素	20	47.3	10.6	22.4
2.ヘリウム	74	41.4	9.91	23.9
3.その他	2	55.1	-	-

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（両側危険率5%）。
平均値：1と2

表 1-3-2-1 2 パージガスの種類に関する解析（トリクロロエチレン）

パージガス	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D.	CV %
1.窒素	19	128	24.2	18.9
2.ヘリウム	75	115	27.8	24.1
3.その他	2	151	-	-

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（両側危険率5%）。
平均値：1と2

表 1-3-3-1 2 パージガスの種類に関する解析（テトラクロロエチレン）

パージガス	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D.	CV %
1.窒素	18	192	36.1	18.8
2.ヘリウム	74	184	40.6	22.1
3.その他	1	174	-	-

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

表 1-3-4-1 2 パージガスの種類に関する解析（ジクロロメタン）

パージガス	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D.	CV %
1.窒素	22	71.6	32.3	45.1
2.ヘリウム	73	67.7	14.1	20.8
3.その他	2	94.5	-	-

注) 偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる（両側危険率5%）。
精度：1と2

(5) 試料量と分析結果について（大阪会場）

質問

試料量を少なくして分析したために分析結果が小さくなる（外れ値になることもある）ことについて、どのような理由が考えられますか。

回答

試料の希釈を行わなかったために大きな値となったと考えられますが、その理由は明らかではありません。

（バックグラウンドの影響が考えられますが、そのことだけではないと思います。試料がキャニスターから低温濃縮装置内に目的量が正確にトラップされるためには、リークがないことはもちろんのこと、低温濃縮装置のマスフローメーター及びダイヤフラムポンプが正確に作動している必要があります。一般に、マスフローメーターの設定流量には10～200ml/minの幅があり、通常は100ml/min程度に設定して、4～5分間濃縮することが多いと考えられます。少量の試料を濃縮する場合は、設定流量を小さくし（流量が正確であることを確認すること）4～5分間程度濃縮することが望ましいと思います。条件設定を変えた場合には、標準ガスを用いて正確に測定されることを確認する必要があります。）

(1) 感度変動について

質問

感度変動は、面積値の変動を意味するのでしょうか。それとも、RRFの変動を意味するのでしょうか。

回答

感度変動はダイオキシン類の各塩素置換体と対応する内標準物質の相対感度の変動、すなわち、RRFの変動を示します。なお、各塩素置換体あるいは内標準物質の面積値の変動を表す場合は、絶対感度の変動という表現が使われています。

JIS K 0311(1999)の7.3.5 試料の測定 c) 感度変動の確認 によれば、「・・中間程度の濃度のものを選び、7.3.3の測定操作に従って測定し、7.3.4と同様にして各異性体のそれに対応したクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度(RRF_{es})を求める。この値がaで求めた値に対して±20%以内であることを確認し、・・」、また、JIS K 0311(1999)の9.2.3 同定及び定量 b) 装置の感度変動 によれば、「・・中間程度の濃度の標準液を測定して、内標準物質の感度が検量線作成時に比べ大きく変動していないことを確認する。また、ダイオキシン類及びコプラナーPCBの各塩素置換体と内標準物質の相対感度の変動が、検量線作成時の相対感度に比べて±20%以内であることを確認し、・・」となっております。感度変動はRRFの値の変動を示します。

しかしながら、下線部分は、必ずしもRRFの変動を求めているとも思われません。所定濃度の標準物質の面積が検量線作成時の同濃度の内標準物質の面積に比べ大きく変動していないこととも読みとれます。

明らかなこととしては、RRFを算出する時は必ず面積計算はしなければならないということです。

(2) ばらつき検討結果と参加機関の平均値との隔たりについて

質問

試料間のばらつき検討結果のうち、ばいじん試料CのOCDFの値が参加機関の平均値(中央値)と2倍以上の隔たりがありますが、その要因を教えてください。当機関の分析結果は、ばらつき検討結果と一致していました。

また、OCDDも同じ傾向がみられますが、当機関の分析結果は参加機関の平均値(中央値)に近い値でした。

回答

本編表 2-1-13 (1)、14 (1)、15 (1)、16 (1) の外れ値棄却後の O C D F の結果は、以下に示したとおりです。

(O C D F の結果)

試料	平均値 ng/g	中央値 ng/g	室間精度 C V %
ばいじん試料 A	0.00642	0.0061	56.5
ばいじん試料 B	0.00537	0.0052	57.1
ばいじん試料 C	0.00915	0.0080	55.0
ばいじん試料 D	0.0200	0.018	49.6

O C D F は低塩素化物に比べて共存物の影響は小さい（ほとんどない）が、低塩素化物よりもばらつきは大きく、室間の C V は 50~60% 程度と大きいものでした（ばらつきが大きいことは、ヒストグラムをみても分かります）。

この大きなばらつきの原因は、濃度が比較的低いために、ブランク（空試験値）の影響が大きかったことによると考えられます（一般に、8 塩素化物は空試験値は他のものよりも大きく、空試験値の問題とも感じられます）。また、ソックスレー抽出時の O C D F の脱塩素反応の結果（※1）もしくは実験室内での光分解（※2）の結果かも知れません。

ばらつきが大きいため、ばいじん試料 C では棄却限界は下限値がゼロ（0）、上限値が 0.0263ng/g であり、上限値は平均値（中央値）の 3 倍程度となり、平均値（中央値）が正しい値か、どのような値を示しているか判断できないと考えられます。したがって、2 倍程度の隔たりについては、許容できるばらつきの範囲内と考えられます。このことは、ばいじん試料 C に限ったことでなく、他の試料も同様なこととなります。

試料間のばらつき検討結果は、あくまでも試料間にばらつきがない（調査試料として許容できる範囲内である）ことを示すものであり、参照値等を示しているものではありません。

O C D D についても、O C D F と同様です。

なお、ばらつきの比較的小さい低塩素化物については、試料間のばらつき検討結果（分析結果）は参加機関の多くが示した値程度（ヒストグラムの山、最大度数を示す程度の値）となっていますが、O C D D や O C D F はばらつきが大きく（ヒストグラムでは山がなく）、結果としては参加機関の平均値と隔たりがありました。

※1：ソックスレー抽出による 2378-位塩素置換ダイオキシン類の消失（1）、ソックスレー抽出による 2378-位塩素置換ダイオキシン類の消失（2） 門脇伶、内藤宏孝：第 10 回環境化学討論会講演要旨集、89、90、(192~195p) 2001

※2：ダイオキシン類の光による分解 鈴木滋、他 7 名：第 11 回環境化学討論会講演要旨集、10、(28~29p) 2002

(3) 設定濃度について

質問

ばいじん試料としては低濃度試料になると思われませんが、なぜ低濃度のばいじん試料を精度管理用の試料とされたのですか。

回答 ばいじん試料の外れ値を除いた平均値は、試料A～Dで若干異なりますが、TEQが0.0133～0.0288ng/gであり、低濃度試料と考えられます。

本編の表1-3-5(2)に示すように追跡調査であり、昨年度は高濃度であり結果が良好であったために、今回は低濃度の試料としました。

ばいじんについては処分基準が設定されており、燃焼(焼却)方法の改良、発生したばいじんの処理等が行われる場合が多く、ばいじん試料は低濃度化しています。今回の試料も、焼却によって発生したばいじんを脱塩素処理等を行ったものであり、低濃度でしたが、このような処理したものとしては通常のばいじんと考えられ、今後はこのような濃度の分析が多くなると考えられます。

なお、処分基準の値は今回の濃度よりも大きいためか、アンケート調査では低濃度試料としての扱いをせずに分析した機関が多く、ばらつきが大きくなった原因のひとつも考えられます。

表1-3-5(2) 共通試料4及び5(ばいじん試料)に関する分析方法の概要
(追跡調査の概要)

昨年度実施した項目	追跡調査の概要
ダイオキシン類及びコブラナーPCB	<ul style="list-style-type: none">・クロマトグラムのピークの同定を間違わないように注意する。特に、コブラナーPCBに注意する(昨年度の結果では、同定の間違いと想定されるコブラナーPCB異性体の結果が多かった)。・共通試料4、5とも低濃度である(昨年度は高濃度であり、結果は良好であった)。

(4) ばいじん試料A、Cのばらつきについて

質問

ばいじん試料A、Cのばらつきは、B、Dに比べてヒストグラム上では大きく見えます。今回の調査結果以外の観点も含めて、どのようなことが原因と想定されますか。全体的にも、例年よりばらつきが大きいですが。

回答 試料A～Dでは、Aが平均値0.0288ng/g、Bが平均値0.0206ng/g、Cが平均値0.0147ng/g、Dが平均値0.0133ng/gと濃度は低くなっていますが、ヒストグラムにおいては試料A～Cは平均値よりも大きな値に最大度数があり(調査結果の本編48、56、64ページ)、低値側に尾を引き(A、Bでは平均値の1.1～1.2倍程度で山があり、0.6～0.7倍程度にも小さな山があるように見え)、精度としては良くない状況となっています。試料Dは平均値程度に最大度数があり(調査結果の本編72ページ)、それなりの分布となっています。こ

のように、低濃度の方が良い傾向がみられ、一般的な傾向（高濃度の方が良い）と逆のようになっていますが、その原因は明らかではありません。

全体的に例年よりもばらつきが大きい点については、例年よりも濃度が低いこと（ばいじん試料であるために低濃度試料としての扱いをせずに分析した機関が多い）が主な原因と考えられます。また、試料の配布方法を従来と変えた（濃度の異なる試料4種類からランダムに参加機関へ2種類配布した）ことも考えられます。

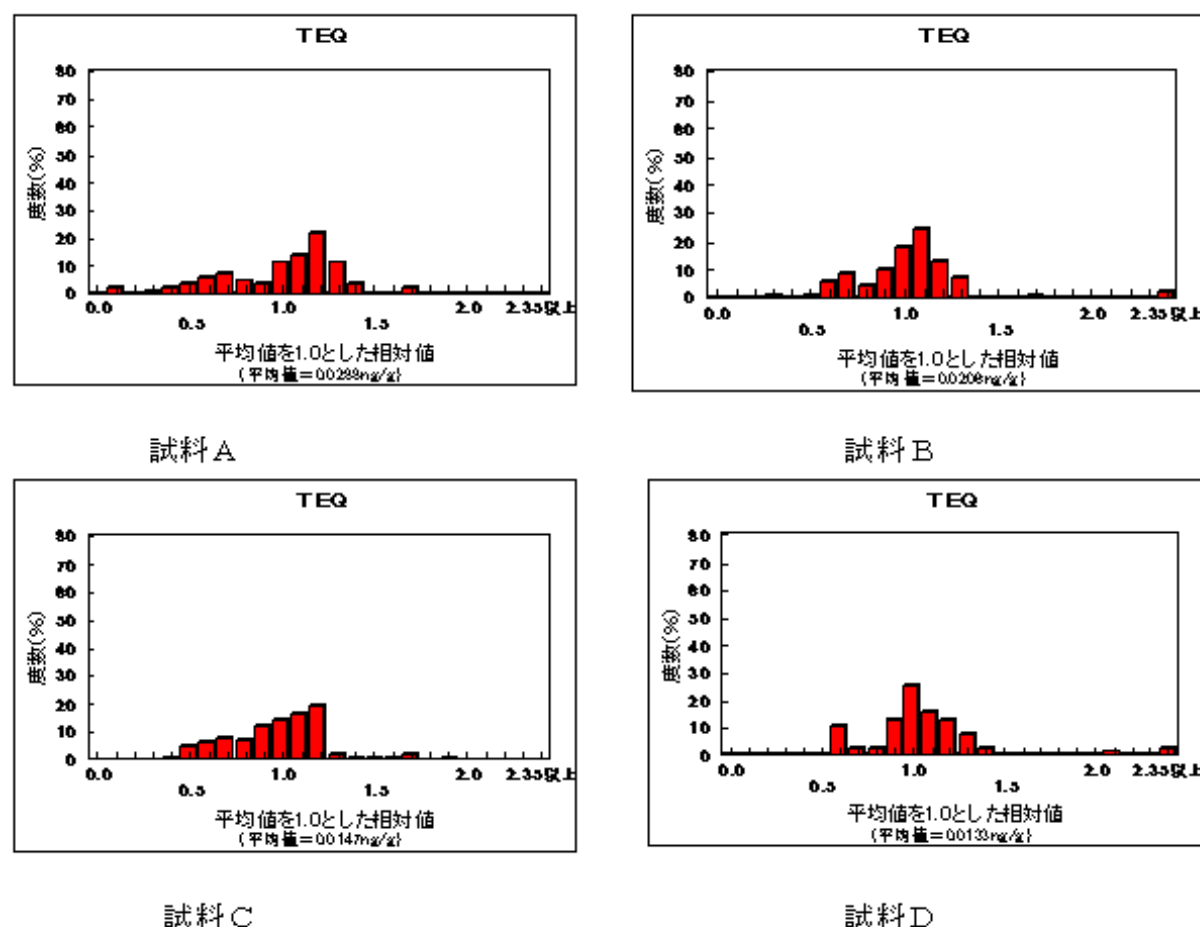


図 TEQに関するヒストグラム

(5) ばいじん試料A、Bのヒストグラムについて（東京会場）

質問

ばいじん試料A、Bのヒストグラムでは2つの山のようになっていますが、その原因はどのように考えられますか。また、どちらの山の方が正しい値（試料中の濃度）を表していますか。

回答

ヒストグラム（前問の図参照）が示すように、ばいじん試料A、Bのヒストグラムでは2つの山のようになっています。明らかな原因はわかりませんが、ばいじん試料としては低濃度であり、ブランク（空試験値）を引きすぎたために平均値の0.6～0.7倍程度に小さな山ができたとも考えられます。

また、明らかではありませんが、平均値の1.1～1.2倍程度の大きな山が試料中の濃度を示しているとも考えられます。なお、ばらつきの検討のために行った分析結果では、大きな山程度の値でした。

(6) 分析結果の表示「ND」について（東京会場）

質問

異性体によっては検出不足のために「ND」（検出下限未満）としている結果もありますが、今回の結果では数値を出すべきでしょうか。また、ばいじんの基準は3ng-TEQ/gであり、今回のような濃度では「ND」で良いと考えられませんか。

回答 今回のばいじん試料の場合には、整備された機器（GC/MS）であれば数値を出すことは困難ではありません。ただし、妨害等があれば、数値を出せないことも考えられます。

ばいじんは高濃度試料として扱うことが多く、調査結果程度のばらつき程度はしかたないと考えられます。質問（3）でも示しましたが、ばいじんについては処分基準が設定されており、燃焼（焼却）方法の改良、発生したばいじんの処理（脱塩素処理）等が行われる場合が多く、ばいじん試料は低濃度化しています。今後はこのような低濃度の分析が多くなると考えられます。低濃度としての扱いとなれば、費用等も大きくなりますが、数値としての結果が得られ、数値としての結果の方が良いのは当然です。

（7）クリーンアップスパイクの添加箇所について（東京会場）

質問

クリーンアップスパイクの添加箇所によって結果は、どのようになりましたか。

回答 クリーンアップスパイクの添加箇所としては、「抽出前（試料に添加）」、「抽出後（抽出液に添加）」があります。今回の調査では8割近くが「抽出後（抽出液に添加）」でした。

分析結果との関連については、TEQ（ダイオキシン類）とTEQ（コプラナーPCB）について解析した結果があり、調査結果の資料編の表1-4-3-7に示しています。室精度としては、「抽出前（試料に添加）」の方が良い傾向がみられます。

（8）外れ値の原因究明のための調査について（東京会場）

質問

多くの異性体では、Grubbsの方法による棄却の下限値が「0（ゼロ）」となっています。ゼロに近い分析結果は外れ値となっていないために、外れ値の原因究明のためのアンケート調査対象となっていないのでは。質問（5）、（6）に示されている小さい山の原因を知ることにも必要と考えられますが。

回答 調査結果の本編の表2-1-9の棄却限界値のとおり、外れ値は下限値を下回る結果又は上限値を上回る結果としています。したがって、質問（5）、（6）に示されているヒストグラムの小さい山の結果は、アンケートの対象となっていません。

外れ値は統計的な処理によって決めるものと考えられ、そのように行っています。小さい山の原因の重要性もわかりませんが、ダイオキシン類及びコプラナーPCBには多くの異性体があるために、全体としては外れ値を含む回答が多くなることも（調査結果の本編の表2-2-4-1）、アンケートの対象としていない理由のひとつです。

なお、ダイオキシン類及びコプラナーPCB以外のカドミウム等の項目では、「ND」、平均値の0.1132倍以下の小さい値も対象としています（調査結果の資料編の2ページ⑤又は資料編第2部第1章2のアンケート用紙を参照する）。

(1) ホームページからの入力について

質問

LOD、LOQ入力の桁数不足、GC測定条件の入力フォーマットの不備があり、これらは改善されるのでしょうか。分析フローチャート等は今後どのようにになりますか。

回答

このことに関するアンケート結果では、用紙とホームページからの入力では、今後ホームページとなっても良いとの回答が多かったが、今回のホームページからの入力時では表に示すような問題点等が示されました。

指摘のとおり、桁数制限の不備等があり、今年度（15年度）の調査においてはこれらの問題点は改善して実施する予定です。

ただし、チャート類(クロマトグラム、フローチャート等)は、容量の点等から送付側・受け取り側とも難しい面があり、郵送等とする予定です。このことは、今後の課題と考えています。

表 作成時に悪い主な内容（アンケート調査結果：作成者の意見）

- ・桁数、単位、昇温条件等の不備がある、入力制限がある
- ・複数の分析結果が記入できない、その他の分析方法ができない
- ・システムエラーがある、ログアウト、タイムアウトがある、途中で中断する
- ・計算式の記入は不向きである、記入が難しい
- ・自由にかける欄がない、用紙では欄外に記入できる
- ・別にチャート類の送付が必要である
- ・複数の人のチェックが難しい
- ・印刷機能がない

(2) 分析結果報告書の提出後の訂正について（大阪会場）

質問

この調査では、一旦受領した報告については計算間違いや記入間違い等のケアレスミスであっても訂正の申し出を受け付けない（訂正できない）ことになっていますが、単純なものについては訂正可能とできませんか。例えば、提出後一日以内は可能とする。

回答

事前に十分確認していただき、提出をお願いしたいと考えています。提出後の取扱いについては、一定の規則が必要であり、提出後は訂正できないこととしています。

過去（平成11年度まで）に訂正を可能としていたときには、再郵送、ファックス、電話等による訂正や再分析による修正等がありました（特に、ダイオキシン類に多くみられました）。どの時点まで訂正を受け付けるか、受付後の不平等が生じないか、その他いろいろな問題があることから平成12年度以降、現在のようになっています。