

平成12年度環境測定分析  
統一精度管理調査結果  
- 模擬水質試料 -

平成13年9月

環境省環境管理局総務課環境管理技術室

## ま え が き

環境測定分析は、環境の汚染状況を客観的に把握するための手段として、環境保全政策上重要であり、データの正確性とそれを実現するための的確な分析技術や適正な業務管理等が求められる。このため、環境省では環境測定分析の信頼性を確保し、精度の向上を図るための施策として、「環境測定分析統一精度管理調査」を昭和50年度より開始し、その時々ニーズ等を踏まえて対象項目を選定し、調査を実施してきた。

今年度は、アンチモン等の金属類、スチレン2量体、スチレン3量体、エストラジオール類を分析対象とした模擬水質試料、ダイオキシン類を分析対象とした標準液試料及び底質試料を調査対象として実施した。本報告書は、このうち模擬水質試料の調査結果を取りまとめたものである。

本調査が全国の環境測定分析機関における分析技術の一層の向上、業務管理の一層の適正化に寄与すれば幸いである。

最後に、本調査の実施に当たり、専門的な見地から助言をいただいた「環境測定分析検討会」及び「同統一精度管理調査部会」の学識経験者の方々並びに財団法人日本環境衛生センターその他の関係機関に対し、深く感謝の意を表する次第である。

平成13年9月

環境省環境管理局総務課環境管理技術室長 安藤 憲一

## 目 次

第 1 部 本編	1
第 1 章 調査計画	1
1. 調査の目的	1
2. 対象試料	1
3. 分析対象項目	1
4. 分析方法	3
5. 対象機関	3
6. 調査の手順	3
7. 調査の実施機関	3
第 2 章 調査結果	4
1. 調査の経過	4
2. 参加機関数と回答機関数	4
3. 結果の概要	5
4. アンチモン	9
5. ニッケル	13
6. 水銀	18
7. カドミウム	20
8. スチレン 2 量体	23
8.1 1,3-ジフェニルプロパン	23
8.2 シス-1,2-ジフェニルシクロブタン	30
8.3 トランス-1,2-ジフェニルシクロブタン	37
8.4 2,4-ジフェニル-1-ブテン	44
9. スチレン 3 量体	52
9.1 2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン	52
9.2 1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン	56
9.3 1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン	62
10. エストラジオール類	67
10.1 17 $\beta$ -エストラジオール	67
10.2 17 $\alpha$ -エストラジオール	73
10.3 エチニルエストラジオール	78
第 2 部 資料編	84
第 1 章 平成 12 年度環境測定分析統一精度管理調査実施要領 - 水質試料 -	84

第2章	調査の概要	1 2 3
1.	分析対象項目	1 2 3
2.	共通試料の概要	1 2 3
3.	試料	1 2 3
4.	分析方法	1 2 7
5.	分析結果	1 2 9
6.	分析項目別、分析方法別の回答数	1 5 0
第3章	調査の結果	1 5 4
1.	はじめに	1 5 4
2.	分析結果に関するヒストグラム	1 5 5
3.	異常値等の棄却	1 6 6
4.	分析結果の解析	1 7 3
4.1	アンチモン	1 7 4
4.2	ニッケル	1 8 1
4.3	水銀	1 8 8
4.4	カドミウム	1 9 3
4.5	1,3-ジフェニルプロパン	2 0 2
4.6	シス-1,2-ジフェニルシクロブタン	2 0 6
4.7	トランス-1,2-ジフェニルシクロブタン	2 1 0
4.8	2,4-ジフェニル-1-ブテン	2 1 4
4.9	2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン	2 1 8
4.10	1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン	2 2 2
4.11	1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン	2 2 6
4.12	17-エストラジオール	2 3 0
4.13	17'-エストラジオール	2 3 5
4.14	エチニルエストラジオール	2 4 0
第4章	参考資料	2 4 5
1.	分析機関の国際的な認証の取得状況	2 4 5
2.	分析結果の評価方法例	2 4 6
3.	過去の結果との比較	2 4 8
4.	分析実施にあたって留意した点及び問題と感じた点	2 4 9
第5章	調査協力機関の一覧	2 7 3
第6章	平成12年度環境測定分析検討会検討員名簿	2 8 5
第7章	平成12年度環境測定分析検討会統一精度管理調査部会検討員名簿	2 8 6

## 第 1 部 本編

### 第 1 章 調査計画

#### 1. 調査の目的

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

#### 2. 対象試料

参加機関に配布し、分析の対象とする試料は、金属類分析用の共通試料 1（模擬水質試料 1）並びに、スチレン 2 量体、スチレン 3 量体及びエストラジオール類分析用の共通試料 2（模擬水質試料 2）の 2 試料とする。それらの調製方法は、次のとおりである。

共通試料 1 は、超純水に化学分析用のアンチモン標準液（1000mg/l）、ニッケル標準液（1000mg/l）、水銀標準液（1000mg/l）、カドミウム標準液（1000mg/l）及び硫酸（75%）、特級の塩化ナトリウムの所定量を加えて、混合・均一化して調製し、100ml ガラス製の瓶に分注する。

共通試料 2 は、メタノールにスチレン 2 量体（1,3-ジフェニルプロパン、*シス*-1,2-ジフェニルシクロブタン、*トランス*-1,2-ジフェニルシクロブタン、2,4-ジフェニル-1-ブテン）及びスチレン 3 量体（2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン、1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン）の 7 項目、並びにエストラジオール類（17 $\beta$ -エストラジオール、17 $\alpha$ -エストラジオール、エチニルエストラジオール）の 3 項目の所定量を加えて、混合・均一化する。その後、20ml ガラス製のアンプルに分注する。

なお、スチレン 3 量体のうち、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリンは 4 異性体、1,3,5-トリフェニルシクロヘキサンは 2 異性体がある。調製に用いた 1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリンは 4 異性体の混合物である。1,3,5-トリフェニルシクロヘキサンは、1e,3e,5a-トリフェニルシクロヘキサン及び 1e,3e,5e-トリフェニルシクロヘキサンの 2 異性体の等量混合とする。

表 1 - 2 - 1 に共通試料中の分析対象項目等の濃度を示す。

#### 3. 分析対象項目

##### (1) 共通試料 1（金属類分析用）

アンチモン、ニッケル、水銀及びカドミウムの 4 項目とする。

(2) 共通試料 2

スチレン 2 量体 (4 項目)、スチレン 3 量体 (3 項目) 及びエストラジオール類 (3 項目) とする。内容は以下のとおり。

スチレン 2 量体 (4 項目)

- ・1,3-ジフェニルプロパン
- ・シス-1,2-ジフェニルシクロブタン
- ・トランス-1,2-ジフェニルシクロブタン
- ・2,4-ジフェニル-1-ブテン

スチレン 3 量体 (3 項目)

- ・2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン
- ・1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン
- ・1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン

エストラジオール類 (3 項目)

- ・17 -エストラジオール
- ・17 -エストラジオール
- ・エチニルエストラジオール

表 1 - 2 - 1 共通試料の設定濃度

区分	分析対象項目等	共通試料濃度 (添加量) (mg/l)	分析試料 *	
			希釈倍率	濃度 (設定濃度)
共通 試料 1	アンチモン	0.90	100	0.0090 mg/l
	ニッケル	1.2	100	0.012 mg/l
	水銀	0.065	100	0.00065mg/l
	カドミウム	0.85	100	0.0085 mg/l
	(NaCl) (硫酸)	(1500) (2mol/l)		(15mg/l) (0.02mol/l)
共通 試料 2	スチレン2量体 4項目			
	1,3-ジフェニルプロパン	0.85	10000	0.085 µg/l
	シス-1,2-ジフェニルシクロブタン	1.20	10000	0.12 µg/l
	トランス-1,2-ジフェニルシクロブタン	0.90	10000	0.090 µg/l
	2,4-ジフェニル-1-ブテン	1.10	10000	0.11 µg/l
	スチレン3量体 3項目			
	2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン	0.80	10000	0.080 µg/l
	1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン **	1.20	10000	0.12 µg/l
	1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン ***	0.80	10000	0.080 µg/l
	エストラジオール類 3項目			
	17 -エストラジオール	0.30	10000	30 ng/l
	17 -エストラジオール	0.25	10000	25 ng/l
	エチニルエストラジオール (メタノール)	0.40	10000	40 ng/l

注 1) \* : 分析試料は、参加機関が共通試料を水で希釈して調製する。

注 2) \*\* : 4 異性体の混合物を用いて調製する。濃度は、4 異性体の合計で示している。

注 3) \*\*\* : 2 異性体 (1e, 3e, 5a-トリフェニルシクロヘキサン及び1e, 3e, 5e-トリフェニルシクロヘキサン) を等量混合とする。濃度は、2 異性体の合計で示している。

#### 4．分析方法

共通試料1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。以下、「水質環境基準告示」という）に定める方法又は「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」（平成5年環水規121。以下、「要監視項目測定方法通知」という）に定める方法により分析する。

共通試料2については、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成10年環境庁水質保全局水質管理課。以下、「環境ホルモン測定方法通知」という）に定める方法又は「要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成11年環境庁水質保全局水質管理課。以下、「要調査項目等測定方法通知」という）に定める方法により分析する。

#### 5．対象機関

対象機関は、環境測定分析を実施している地方公共団体（公的機関）及び民間機関とする。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。

#### 6．調査の手順

ア．対象機関に調査への参加を募る。

イ．参加の連絡があった対象機関（「参加機関」という）に対象試料を送付する。

この際、分析対象項目の濃度は参加機関に示さない。

ウ．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。

エ．参加機関が分析結果及び関連する情報を返送する。

オ．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・評価を行う。

カ．調査結果については、地域ブロックごとに調査結果を検討するための会議を行うとともに、参加機関に報告書を送付し、そのフィードバックを行う。

#### 7．調査の実施機関

（財）日本環境衛生センターが環境省の委託を受けて実施する。

## 第 2 章 調査結果

### 1. 調査の経過

( 1 )	調査計画の立案	平成 1 2 年 7 月
( 2 )	実施方法の検討	平成 1 2 年 8 月
( 3 )	試料調製及び関係文書・用紙の作成	平成 1 2 年 8 月
( 4 )	同上の送付	平成 1 2 年 8 月
( 5 )	参加機関による分析実施	平成 1 2 年 8 月より 1 0 月
( 6 )	分析結果の回収 ( 提出期限 )	平成 1 2 年 1 0 月 2 日
( 7 )	分析結果の整理・集計・解析	平成 1 2 年 1 0、1 1 月
( 8 )	中間報告書のとりまとめ	平成 1 2 年 1 2 月
( 9 )	調査結果の考察	平成 1 2 年 1 2 月より 平成 1 3 年 2 月
( 10 )	最終的な報告書のとりまとめ	平成 1 3 年 2 月

### 2. 参加機関数と回答機関数

あらかじめアンケートによって本調査への参加の意志を確認したのち、共通試料を送付した機関数は 5 1 1 機関である。参加機関の内訳を示すと、表 2 - 2 - 1 のとおりである。上記の 5 1 1 機関のうち、所定の分析を行い、何らかの項目についての結果を回答してきた機関数は 4 7 6、回収率は全体で 9 3 . 2 % であった。

表 2 - 2 - 1 調査結果の回収状況

区分		参加申し込み機関数	回 答 機関数	回収率 ( % )
公的機関	都道府県	4 7	4 7	1 0 0 . 0
	市	3 9	3 9	1 0 0 . 0
民間機関		4 2 6	3 9 0 ( 3 9 1 )	9 1 . 5 ( 9 1 . 8 )
合計		5 1 1	4 7 6 ( 4 7 7 )	9 3 . 2 ( 9 3 . 3 )

( 注 ) 以降の集計・解析等の対象となっている回答数を示す。

ただし、( ) 内は遅着のために集計・解析等の対象となっていない回答を含めている。



### 3 . 結果の概要

#### 3 . 1 はじめに

昨年度までの調査では、明らかな計算間違いや記入間違いについては、指摘を行った上で回答機関の申し出に基づき修正を行ってきたが、今年度はこのような扱いを行わずに集計・解析を実施した。

また、各参加機関が分析結果を回答するに当たって、分析結果にチャート類（チャート、クロマトグラム等）及び検量線を添付することとしていたが、添付のない回答が多くみられた（資料編表3 - 1 - 1 参照）。なお、これらの回答も集計・解析の対象とした。

#### 3 . 2 分析結果に関するヒストグラム

分析結果を用いて全体、公的機関及び民間機関別にヒストグラムを作成した（資料編図3 - 2 - 1 ~ 資料編図3 - 2 - 1 4）。

##### （ 1 ）全体の傾向

1 4 の分析項目のヒストグラムからみた結果のばらつきについては、アンチモンを除く金属類（ニッケル、水銀及びカドミウム）の3項目が特に良好であり、次いでスチレン2量体（1,3-ジフェニルプロパン、*シス*-1,2-ジフェニルシクロブタン、*トランス*-1,2-ジフェニルシクロブタン及び2,4-ジフェニル-1-ブテン）の4項目が良好であった。アンチモン、スチレン3量体（2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン及び1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン）の3項目と続き、エストラジオール類（17-エストラジオール、17 $\beta$ -エストラジオール及びエチニルエストラジオール）の3項目は、著しくばらつきのあるヒストグラムとなっていた。

##### （ 2 ）金属類

ニッケル及びカドミウムの2項目はほぼ左右対称のヒストグラムを示し、平均値に対する相対値「0.95~1.05」の階級に最大度数があり、この階級における回答はニッケル39.3%、カドミウム41.2%となっていた。

水銀も、平均値に対する相対値「0.95~1.05」の階級に最大度数があるが（回答は32.9%）、若干高値側に分布する傾向がみられた。

アンチモンは、平均値に対する相対値「0.95~1.05」の階級に最大度数がなく（回答は19.5%）、最大度数は相対値「1.05~1.15」の階級にあり、全体としては水銀とは逆に低値側に分布するヒストグラムとなっていた。

##### （ 3 ）スチレン2量体、スチレン3量体及びエストラジオール類

スチレン2量体の4項目の平均値に対する相対値「0.95~1.05」の階級の回答は、1,3-ジフェニルプロパン23.4%、*シス*-1,2-ジフェニルシクロブタン23.0%、*トランス*-1,2-ジフェニルシクロブタン15.5%、2,4-ジフェニル-1-ブテン20.5%であり、いずれの項目も小さな値となった。これらの項目の中では、*トランス*-1,2-ジフェニルシクロブタン及び2,4-ジフェニル

-1-ブテンは、平均値に対する相対値「0.95～1.05」の階級が最大度数とならず、最大度数は相対値「0.85～0.95」の階級にあった。

スチレン 3 量体の 3 項目については、平均値に対する相対値「0.95～1.05」の階級の回答は、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン18.0%、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン13.7%、1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン17.5%であり、いずれの項目も小さな値となり、ばらつきが大きいと考えられた。

エストラジオール類（17 $\beta$ -エストラジオール、17 $\alpha$ -エストラジオール及びエチニルエストラジオール）の 3 項目については、いずれの項目とも平均値に対する相対値「0.95～1.05」の階級が最大度数とならず、ヒストグラムは山が存在しないような形であり、ばらつきは特に大きいと考えられた。

### 3.3 異常値等の棄却

各分析項目とも、

(イ) 結果が「ND」（注1）、「 $\leq$ 」以下」又は「0（ゼロ）」で示されているもの  
(以下、「ND等」という)

を除いた後、「JIS Z 8402-2:1999 (ISO 5725-2:1994)」に準じて、

(ロ) 結果が Grubbs の方法（注2）により、両側確率 5% で棄却されるもの  
(以下、「統計的異常値」という)

を異常値として棄却した。

以上の方法によって、異常値等として棄却された回答数を示すと資料編表 3-3-1 のとおりである。上記（ロ）による棄却の限界値は資料編表 3-3-2 のとおりである。

（注1）「ND」は、「検出されない」を示す。

（注2）「Grubbsの方法」は、数値的な異常値（外れ値）の検定方法である。JIS K 8402及び ISO 5725に規定されている一般的な方法である。

### 3.4 統計量の算出

分析結果が上記 3.3 の（イ）に該当するものを除いた全回答について、分析項目別に平均値及び室間精度（注3）をまとめ、結果を表 2-3-1 に示す。

なお、エストラジオール類の 3 回答（ただし、エチニルエストラジオールは 2 回答）は、単位間違いと想定される結果（1/1000のオーダー）であり、上記の手法では棄却されなかったため、上記（ロ）に該当する異常値として取り扱った結果も示した。

（注3）「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。

表 2 - 3 - 1 異常値棄却前後の平均値及び精度

区分	分析項目	棄却 1)	回答 数	平均値 2)	室間精度		平均値と 設定値の 比 3)
					S.D. 2)	CV %	
金属類	アンチモン	前後	261 254	0.0533 0.00830	0.663 0.00281	1243.8 33.9	5.92 0.92
		前後	382 362	0.0976 0.0120	1.45 0.00179	1480.7 15.0	8.13 1.00
	水銀	前後	393 377	0.00225 0.000682	0.0130 0.000107	577.1 15.8	3.46 1.05
		前後	459 442	0.0354 0.00854	0.497 0.00112	1404.7 13.1	4.17 1.00
スレン 2量 体	1,3-ジフェニルプロパン	前後	77 71	1.89 0.0825	14.8 0.0192	783.3 23.3	22.24 0.97
		前後	61 56	2.90 0.111	21.6 0.0230	745.4 20.8	24.17 0.93
	トランス-1,2-ジフェニルシクロプロパン	前後	71 66	2.12 0.0851	17.1 0.0189	806.6 22.2	23.56 0.95
		前後	73 68	2.48 0.103	20.2 0.0172	817.4 16.7	22.45 0.94
スレン 3量 体	2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン	前後	61 59	0.0952 0.0881	0.0516 0.0281	54.2 31.9	1.19 1.10
		前後	50 48	0.148 0.135	0.0837 0.0466	56.6 34.6	1.23 1.13
	前後	38 37	0.0847 0.0765	0.0554 0.0231	65.4 30.1	1.06 0.96	
イストラ ジ <sup>○</sup> オール 類	17 -イストラジ <sup>○</sup> オール	前後	31 30	26.8 24.8	18.7 15.1	69.6 60.9	0.89 0.83
		前後	32 31	21.4 20.1	12.9 10.9	60.3 54.2	0.86 0.80
	前後	27 26	37.6 34.3	24.7 18.2	65.6 52.9	0.94 0.86	
イストラ ジ <sup>○</sup> オール 類 4)	17 -イストラジ <sup>○</sup> オール	前後	31 27	26.8 27.6	18.7 13.3	69.6 48.1	0.89 0.92
		前後	32 28	21.4 22.3	12.9 9.10	60.3 40.8	0.86 0.89
	前後	27 24	37.6 37.2	24.7 15.8	65.6 42.3	0.94 0.93	

注 1) 「棄却前」には統計的異常値は含むが、結果が「ND」等で示されているものは含まない。

注 2) 平均値及びS.D.の単位は、金属類が「mg/l」、スレン2量体及びスレン3量体が「µg/l」、イストラジ<sup>○</sup>オール類が「ng/l」である。

注 3) 設定値(調製濃度)については、表 1 - 2 - 1を参照する。

注 4) 単位間違いと想定される結果(1/1000のオーダーの結果)を統計的異常値に含めている。

室間精度としては、カドミウムの変動係数（CV）が13.1%、ニッケルが15.0%、水銀が15.8%であり、これらの金属類は良好であったが、アンチモンは33.9%と大きかった。

スチレン2量体の4項目の室間精度は16.7~23.3%、スチレン3量体の3項目は30.1~34.6%であり、スチレン3量体に比べてスチレン2量体の方が良好であった。スチレン2量体の室間精度はカドミウム等と同程度であり、スチレン3量体はアンチモン程度であった。

エストラジオール類の3項目の室間精度は40.8~48.1%であり、金属類やスチレン2量体、スチレン3量体に比べて良くなかった。

平均値については、ニッケル及びカドミウムの2項目は試料調製時の設定値（調製濃度）と一致していた。水銀の平均値は調製濃度に比べて若干大きくなり、アンチモンは調製濃度よりも小さくなっていた。

スチレン2量体の4項目は、アンチモンと同様に、平均値は調製濃度よりも小さくなっていた。スチレン3量体については、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン及び1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリンの平均値は調製濃度に比べて大きくなっていたが、1,3,5-トリフェニルシクロヘキサンの平均値は、スチレン2量体と同様に、調製濃度よりも小さくなっていた。

エストラジオール類の3項目は、いずれの項目ともスチレン2量体と同様に、平均値は調製濃度よりも小さくなっていた。

## 4 . アンチモン

### 4 . 1 分析方法の概要

アンチモン測定用に作成された模擬水質試料 1 を正確に100倍に希釈した液を分析用試料とする。模擬水質試料 1 は硫酸酸性 (2mol/l) で、塩化ナトリウム1.5g/lが共存している。

分析試料中のアンチモンは、「水質汚濁に係わる人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」(平成5年環水規121)に定める方法により分析を行う。すなわち水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生ICP発光分析法により測定する。

### 4 . 2 調査結果の概要

#### (1) 分析機関区分及び結果の概要

回答数は全体で262機関、公的機関48機関、民間機関214機関であり、回答数の多さは今回対象とした分析項目の中で4番目であり、金属類の中では最も少なかった。回答率は全回答機関476中の45%とほぼ半数弱の機関がアンチモンの分析を選択している。分析結果について検出限界以下として棄却されたのは1機関で、統計的に異常値として棄却されたのは7機関であり、棄却された総数は全体で8機関、棄却率は3.1%であった。統計的に棄却されたのは水素化物発生原子吸光法が5機関、水素化物発生ICP発光分析法が2機関であり、いずれも高濃度側に大きくはずれている。異常値の主な原因は計算違いによるものと思われる。棄却後の平均値は公的機関0.00817mg/l、民間機関0.00833mg/l、全体で0.00830 mg/lであり、設定値0.0090 mg/lと比較してやや低い値となった。室間精度は公的機関30.8%、民間機関34.6%、全体で33.9%である。

ヒストグラム(資料編図3-2-1参照)は平均値に対する相対値「0.95~1.05」の階級に最大度数がなく(回答は19.5%)、最大度数は一つ上の「1.05~1.15」の階級にあり、やや低値側に裾を引くヒストグラムとなっている。

#### (2) 各種要因の解析

##### (ア) 分析者の経験度

昨年度の検体数及び経験年数とも、平均値、室間精度において、一部の水準間で差がみられたが一定の傾向は認められなかった。

##### (イ) 分析方法別の傾向

資料編表3-4-1-eに分析方法別の結果を示した。分析方法別には水素化物発生原子吸光法が191(75.2%)で最も多く、水素化物発生ICP発光分析法が51(20.1%)で、この2方法で95.3%と大半を占めた。その他の方法としてICP質量分析法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分析法があった。

水素化物発生原子吸光法と水素化物発生ICP発光分析法を比較すると、平均値は水素化物発生原子吸光法の方が設定値に近く、室間精度も水素化物発生原子吸光法の方が良かった。参考方法ではないが、ICP質量分析法は平均値が設定値に一番近く室間精度も20.6%と最も良かった。これは分析に特別な前処理を必要とせず操作が簡単であったために精度も良く

なったと思われる。電気加熱原子吸光法は回答数が少ないので明確なことはいえないが、室間精度は良くなかった。また、ICP発光分析法は1回答あったが、統計的な異常値として棄却された。

測定波長は水素化物発生原子吸光法では217.6nm がほとんどであり（187機関）、その他は231.2nmが3機関、206.8nmが1機関であった。水素化物発生ICP発光分析法では206.8nmが35機関、217.58nmが14機関、231.1nmが1機関であった（表2 - 4 - 1）。206.8nmと217.58nmを比較するとどちらもかなりばらついており、どちらがよいとはいえない。電気加熱原子吸光法はすべて217.6nmであった。

表2 - 4 - 1 ICP発光分析法における測定波長の違いによる結果

測定波長	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D.	CV%
206.833 nm	35	0.00775	0.0040	51.7
217.581 nm	14	0.00713	0.0022	30.4

図2 - 4 - 1に分析方法別にみたヒストグラムを示した。この図から水素化物発生原子吸光法はやや低濃度側に裾を引いているが、ほぼ左右対称のきれいなヒストグラムを示している。しかしながら水素化物発生ICP発光分析法はやや低濃度側に裾を引いて非対称な分布となっており、平均値が低くなっていることがヒストグラムからもわかる。ICP質量分析法は比較的中心によく集まっており精度が高いことがわかる。

予備還元の方法としては、通常、水素化物発生原子吸光法では「チオ尿素を用いる方法」、水素化物発生ICP発光分析法では「臭化カリウムを用いる方法」が用いられる。資料編表3 - 4 - 5 - fに分析方法別の結果を示した。水素化物発生原子吸光法においては「臭化カリウムを用いる方法」の回答数が少ないため明確ではないが、通常用いる「チオ尿素を用いる方法」の平均値がより設定値に近かったが、室間精度は悪かった。また、水素化物発生原子吸光法においては通常用いる「臭化カリウムを用いる方法」は平均値も低く、室間精度も悪かった。通常法であるチオ尿素を用いる水素化物発生原子吸光法と臭化カリウムを用いるICP発光分析法とを比較すると、平均値、室間精度ともチオ尿素を用いる水素化物発生原子吸光法の方が良かった。臭化カリウムを用いるICP発光分析法の平均値は設定値を下回り、室間精度も悪かった。

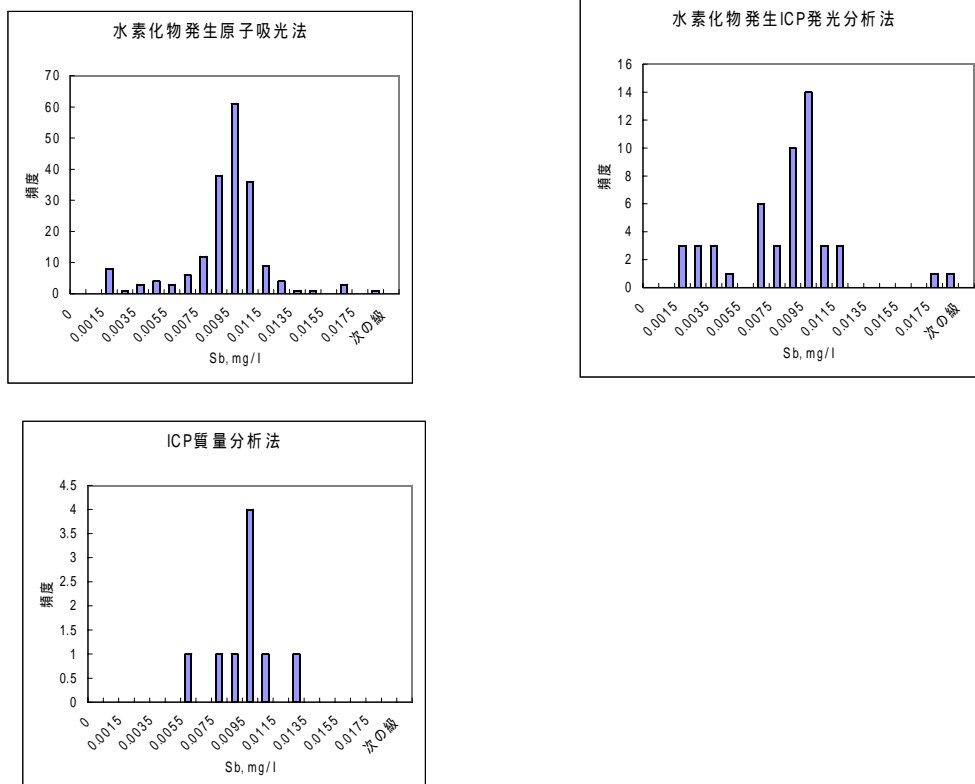


図 2 - 4 - 1 分析方法別のヒストグラム

#### (ウ) 水素化物発生原子吸光法における水素化物の導入に関する解析

水素化物発生原子吸光法における水素化物の導入法には連続式と貯圧式がある。一般には貯圧式の方が精度が高いといわれている。資料編表 3 - 4 - 5 - g に水素化物の導入法による解析を示した。回答のほとんど(97%)が連続式であり、貯圧式は6機関に過ぎないが、貯圧式は平均値は設定値とほとんど一致し、室間精度も非常に良かった。したがって、今回の試料では貯圧式が良い結果であったといえる。

#### (エ) 分析方法別の定量法に関する解析

水素化物発生原子吸光法と水素化物発生ICP発光分析法における定量法としては検量線法と標準添加法がある。今回、標準添加法で定量を行ったのは水素化物発生原子吸光法の1機関のみであり、他はすべて検量線法であった(しかもその値は高濃度側に大きくはずれていた)。

### 4.3 まとめ

回答数は262機関であり、金属類の中では最も少なかった。分析結果について棄却された総数は全体で8機関であり、棄却後の平均値は全体で0.00830 mg/lであり、設定値0.0090 mg/lと比較してやや低い値となった。室間精度は全体で33.9%である。ヒストグラムはやや低値側に裾を引くヒストグラムとなっている。

分析方法別には水素化物発生原子吸光法が最も多く、水素化物発生ICP発光分析法との2方法で大半を占めた。その他の方法としてICP質量分析法、電気加熱原子吸光法、ICP発光

分析法があった。水素化物発生原子吸光法と水素化物発生ICP発光分析法を比較すると、平均値は水素化物発生原子吸光法の方が設定値に近く、室間精度も水素化物発生原子吸光法の方が良かった。参考方法ではないが、ICP質量分析法は平均値が設定値に一番近く室間精度も最も良かった。これは分析に特別な前処理を必要としないため操作が簡単であり精度も良くなったと思われる。

予備還元の方法としては、通常法であるチオ尿素を用いる水素化物発生原子吸光法と臭化カリウムを用いるICP発光分析法とを比較すると、平均値、室間精度ともチオ尿素を用いる水素化物発生原子吸光法の方が良かった。水素化物発生原子吸光法における水素化物の導入法については、回答のほとんどが連続式であり、貯圧式は6機関に過ぎないが、貯圧式が平均値は設定値とほとんど一致し良い結果であった。定量法についてはほとんどが検量線法であった。



## 5 . ニッケル

### 5 . 1 分析方法の概要

ニッケル測定用に作成された模擬水質試料 1 を正確に100倍に希釈した液を分析用試料とする。模擬水質試料 1 は硫酸酸性（2mol/l）で、塩化ナトリウム1.5g/lが共存している。

分析用試料中のニッケルは、「水質汚濁に係わる人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」（平成5年環水規121）に定める方法により分析を行う。すなわち電気加熱原子吸光法、ICP発光分析法及びICP質量分析法により測定する。

### 5 . 2 調査結果の概要

#### （1）分析機関区分及び結果の概要

回答数は全体382機関、公的機関66機関、民間機関316機関であり、回答数の多さは今回対象とした分析項目の中で3番目であり、全参加機関476中の66%の機関がニッケルの分析を選択している。分析結果について検出限界以下として棄却された機関はなく、統計的に異常値として棄却されたのは20機関であった。したがって、棄却率は5.2%であった。棄却されたのは電気加熱原子吸光法が9機関、ICP発光分析法が9機関、ICP質量分析法が1機関、フレイム原子吸光法が1機関であり、ほとんどが高濃度側に大きくはずれている（17機関）。棄却後の平均値は公的機関0.0119mg/l、民間機関0.0120mg/l、全体で0.0120mg/lであり、設定値0.012 mg/lと一致した。室間精度は公的機関14.6%、民間機関15.1%、全体で15.0%である。

ヒストグラム（資料編図3-2-2参照）は左右対称の正規分布を示すヒストグラムで、平均値に対する相対値「0.95～1.05」の階級に39.3%の度数がある。

#### （2）各種要因の解析

##### （ア）分析者の経験度

昨年度の検体数及び経験年数とも、平均値、室間精度において、一部の水準間で差がみられたが一定の傾向は認められなかった。

##### （イ）室内測定精度に関する解析

回答の8割以上が室内測定精度5%未満であり、平均値については水準間で有意な差は認められなかったが、全体として室内測定精度が悪くなると室間精度も悪くなる傾向がみられた。

##### （ウ）分析方法別の傾向

分析方法別にはICP発光分析法が142機関（39.2%）で最も多く、電気加熱原子吸光法が129機関（35.7%）、ICP質量分析法が74機関（20.4%）であり、この3方法で95.2%となった。参考方法以外のその他の方法としてフレイム原子吸光法が16機関、定電流ストリッピング法が1機関あった。ICP発光分析法が最も多かったのは操作の簡便性と装置の普及率の高さによっていると考えられる。一方、ICP質量分析法は感度の高さと操作の簡便性により選択

されたと考えられ、装置を所有していればICP質量分析法を選択した機関が多かったものと思われる。

資料編表 3 - 4 - 2 - e に分析方法別の結果を示した。平均値については電気加熱原子吸光法の平均値がやや大きく、ICP発光分析法の値がやや低かった。ICP質量分析法の平均値は設定値に最も近かった。室間精度は電気加熱原子吸光法、ICP発光分析法、フレーム原子吸光法とも約15%であったが、ICP質量分析法は9.8%と他の方法よりも室間精度が良かった。

過去の例をみると平成5年度に模擬環境水についてニッケルの分析を行っているが、その結果を表 2 - 5 - 1 に示した。分析方法別にみると溶媒抽出フレーム原子吸光法が最も多く、電気加熱原子吸光法、溶媒抽出ICP発光分析法と続きICP質量分析法はわずかである。試料が類似で設定濃度も近い本年度と比較すると参考方法の違いが分析方法の違いに現れていることがわかる。本年度はICP発光分析法とICP質量分析法が主要な方法となっており、フレーム原子吸光法はその他の分析方法に分類されている。特にICP質量分析法は装置が大きく普及して格段に増えていることがわかる。

表 2 - 5 - 1 平成5年度の試料の分析方法別の結果（模擬環境水）

分析方法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D.	CV%
溶媒抽出フレーム原子吸光法	92	0.0150	0.00270	18.0
電気加熱原子吸光法	34	0.0160	0.00401	25.1
溶媒抽出ICP発光分析法	27	0.0139	0.00267	19.2
ICP質量分析法	5	0.0162	0.00385	23.8

図 2 - 5 - 1 に分析方法別にみたヒストグラムを示した。電気加熱原子吸光法は両側に裾を引いたやや幅広い分布になっている。これに対してICP発光分析法とICP質量分析法は鋭くて中央に集中した分布を示しており、これらの二つの方法がより精度の高い分析法であることがわかる。

測定波長は電気加熱原子吸光法では232nm が126機関、213nmが1機関であった。ICP発光分析法では221.6nmが62機関、231.6nmが63機関、341.4nmが8機関、232.0nmが4機関、216.5nmが2機関であった。ICP発光分析法では測定波長がばらついたのは指定波長である221.6nm付近に干渉ピークがあるため他の波長を用いたとする機関が多かったためである。しかしながら、表 2 - 5 - 2 に示したように測定結果を比較してみると回答数の多い221.6nmと231.6nmは平均値、室間精度ともほとんど同じであった。他の波長では232.003nmの平均値が小さい値であったが、回答数が少ないので有意かどうか不明である。

また、ICP質量分析法の質量数は58が6機関、60が64機関、62が2機関であった。58と60の結果を比較すると平均値はほぼ同じであるが、室間精度は60の方が良かった。今回の試料

は関係ないが58は60と比べて感度は高いが鉄の同重体の干渉がある可能性があるので注意が必要である。

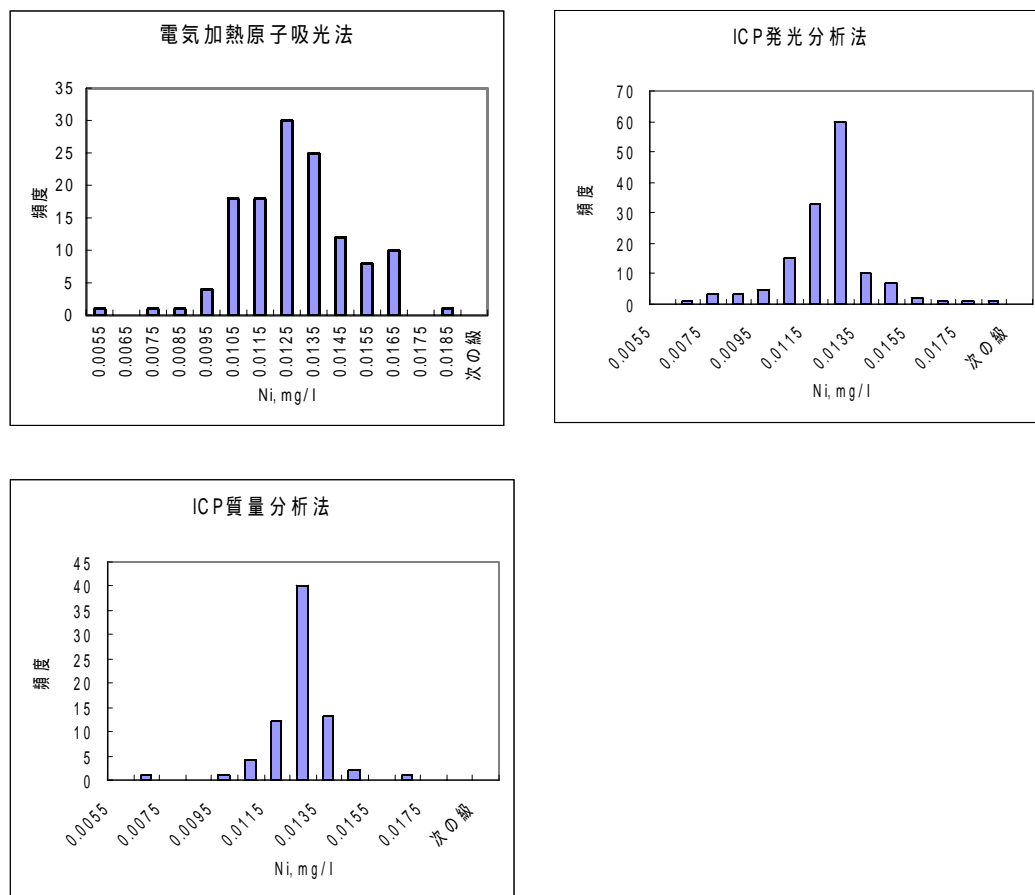


図 2 - 5 - 1 分析方法別のヒストグラム

表 2 - 5 - 2 ICP発光・質量分析法における測定波長及び質量数の違いによる結果

測定波長・質量数	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D.	CV%
221.647 nm	62	0.0116	0.00165	14.2
231.604 nm	63	0.0117	0.00183	15.6
232.003 nm	4	0.00984	0.000874	8.9
341.476 nm	8	0.0110	0.00108	9.8
質量数58	6	0.0116	0.00193	16.6
60	64	0.0119	0.00112	9.4

(エ) 電気加熱原子吸光法におけるモディファイアーの種類に関する解析

電気加熱原子吸光法におけるモディファイアーの使用の有無、使用しているモディファ

イアーの種類に関して解析結果を資料編表 3 - 4 - 2 - g に示す。回答数としては78.9%がモディファイアーを使用していなかった。モディファイアーを使用している回答数のうち77.8%はパラジウムであった。モディファイアーの使用の有無、使用しているモディファイアーの種類に関しては平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

(オ) 分析方法別の定量法に関する解析

分析方法別の定量法に関する解析(資料編表 3 - 4 - 2 - h 参照)については、電気加熱原子吸光法では絶対検量線法(以下、「検量線法」という)が83.2%、標準添加法が26.8%であり、内標準法はなかった。平均値、室間精度ともに検量線法と標準添加法間に有意な差はなかった。ICP発光分析法では検量線法が69.2%、内標準法が27.8%、標準添加法が3.0%であった。平均値については定量方法間に有意な差は認められなかったが、室間精度は内標準法の方が明らかに良かった。ICP質量分析法では内標準法が多く70.8%で、検量線法が29.2%で、標準添加法はなかった。平均値については定量方法間に有意な差は認められなかったが、室間精度はICP発光分析法と同様に内標準法の方が明らかに良かった。

ICP質量分析法における内標準法について使用した内標準元素による結果を表 2 - 5 - 3 に示した。参考方法には内標準元素としてY又はInが示されているが、内標準法では目的元素になるべく近い質量数の元素を用いるのが原則で、ニッケルにより近い元素としてCoを選択したとする回答が最も多かった。実際、NiとInでは挙動が異なったとする報告もあったが、今回の試料についてはいずれの元素についても平均値及び室間精度に大きな差はなかった(大きくはずれたCoの1機関の回答を除いた)。

表 2 - 5 - 3 質量分析法における内標準物質の違いによる結果

内標準物質の種類	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D.	CV%
Y	19	0.0121	0.00080	6.6
In	6	0.0118	0.00036	3.0
Co	20	0.0122	0.00056	4.6
Sc	4	0.0116	0.00096	8.2

5 . 3 まとめ

回答数は382機関であり、全参加機関476中の66%の機関がニッケルの分析を選択している。分析結果について検出限界以下として棄却された機関はなく、統計的に異常値として棄却されたのは20機関であった。棄却後の平均値は全体で0.0120mg/lであり、設定値0.012 mg/lと一致した。室間精度は全体で15.0%である。ヒストグラムは左右対称の正規分布を示すヒストグラムである。

分析方法別にはICP発光分析法が最も多く、電気加熱原子吸光法、ICP質量分析法の順で、

この3方法で95.2%となった。分析方法別の結果は平均値については電気加熱原子吸光法の平均値がやや大きく、ICP発光分析法の値がやや低かった。ICP質量分析法の平均値は設定値に最も近かった。室間精度はICP質量分析法が良かった。

電気加熱原子吸光法におけるモディファイアーとしては78.9%がモディファイアーを使用していなかった。モディファイアーを使用している回答数のうち77.8%はパラジウムであった。分析方法別の定量法については電気加熱原子吸光法では検量線法が多く、次いで標準添加法の順であり、内標準法はなかった。ICP発光分析法では検量線法が多く、内標準法、標準添加法の順であり、室間精度は内標準法の方が明らかに良かった。ICP質量分析法では内標準法が多く、次いで検量線法の順であり、室間精度はICP発光分析法と同様に内標準法の方が明らかに良かった。

## 6 . 水銀

### 6 . 1 分析方法の概要

水銀の分析は、「水質汚濁に係わる環境基準について」（昭和46年環境庁告示第59号）に定める方法により分析することとし、分析方法は還元気化原子吸光法である。

### 6 . 2 調査結果の概要

回答数は全体で395機関、公的機関75機関、民間機関320機関であり、回答数の多さは今回対象とした分析項目の中で2番目であり、金属類の中でもカドミウムに次いで多い。回答率は全回答機関の83%という高率である。分析結果について検出限界以下として棄却されたのは2機関で、統計的に異常値として棄却されたのは16機関であり、棄却された総数は全体で18機関、棄却率は4.6%である（資料編表3 - 3 - 1）。統計的に棄却された機関の分析値は、いずれも高濃度側に大きくずれていた。異常値の主な原因は計算違いによるものと思われる。棄却後の平均値は、公的機関0.000668mg/l、民間機関0.000685mg/l、全体で0.000682mg/lであり、設定値0.00065mg/lと比較してやや高い値となった。室間精度(CV%)は公的機関12.7%、民間機関16.3%、全体で15.8%である（資料編表3 - 3 - 3）。ヒストグラム（資料編図3 - 2 - 3）は、平均値に対する相対値（0.95～1.05）の階級に最大度数があるが（回答は32.9%）、若干高値側に分布する傾向がある。

### 6 . 3 各種要因の解析

#### （1）分析者の経験度

昨年度の検体数及び経験年数とも、平均値については有意な差は認められなかった。室間精度については、検体数について一部の水準間で有意な差が認められたが、検体数、経験年数とも一定の傾向は認められなかった（資料編表3 - 4 - 3）。室内測定精度については、測定回数が3回以上の結果を対象とし、解析対象となった回答の8割以上が室内測定精度5%未満であった。室内測定精度が高くなると平均値、室間精度も大きくなる傾向があるように思われる（資料編表3 - 4 - 3）。

#### （2）分析方法別の傾向

分析方法に関する解析結果は、還元気化原子吸光法が98.1%と大部分であった。その他の方法として金アマルガムで捕集する方法、還元気化吸光光度法があった。分析方法と分析結果の関係については、平均値、室間精度ともに有意な差は認められないが、金アマルガムで捕集する方法では、平均値が小さい傾向がある（資料編表3 - 4 - 3）。

還元気化原子吸光法における測定方式に関する解析では、密閉循環式と開放通気式では、平均値、室間精度ともに有意な差は認められない。

分析方法別の定量法に関する解析については、98.1%と大部分を占める還元気化原子吸光法のうち、98.9%が検量線法を採用していた。

### 6 . 4 まとめ

回答数は全体で395機関、回答数の多さは今回対象とした分析項目の中で2番目であり、

金属類の中でもカドミウムに次いで多い。回答率は全回答機関の83%という高率である。棄却後の平均値は、全体で0.000682mg/lであり、設定値0.00065mg/lと比較してやや高い値となった。室間精度は、全体で15.8%である。

ヒストグラム（資料編図3 - 2 - 3）は平均値に対する相対値（0.95～1.05）の階級に最大度数があるが（回答は32.9%）、若干高値側に分布する傾向がある。

分析方法別では、還元気化原子吸光法が98.1%と大部分を占めた。その他の方法として、金アマルガムで捕集する方法、還元気化吸光光度法があった。還元気化原子吸光法と比較して、いずれの方法も平均値が低くなる傾向があり、設定値も下回っていた。還元気化原子吸光法の測定方式については、密閉循環式と開放通気式ともに差は認められなかった。しかし、公的機関と民間機関では室間精度において公的機関が優れている傾向が認められた。

## 7. カドミウム

### 7.1 分析方法の概要

カドミウムの分析は、「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）に定める方法によることとし、以下の分析方法が規定されている。

- (1) フレーム原子吸光法
- (2) 電気加熱原子吸光法
- (3) ICP発光分析法
- (4) ICP質量分析法

### 7.2 調査結果の概要

回答数は全体で461機関、公的機関86機関、民間機関375機関であり、回答数の多さは今回対象とした分析項目の中で最大である。回答率は全回答機関の97%という高率である。分析結果について検出限界以下として棄却されたのは2機関で、統計的に異常値として棄却されたのは17機関であり、棄却された総数は全体で19機関、棄却率は4.1%である。統計的に棄却された機関の分析結果は、いずれも高濃度側に大きくずれていた。異常値の主な原因は計算違いによるものと思われる。棄却後の平均値は、公的機関0.00850mg/l、民間機関0.00855mg/l、全体で0.00854mg/lであり、設定値0.0085mg/lと比較してほとんど同じである（資料編表3-3-1）。室間精度(CV%)は公的機関16.1%、民間機関12.3%、全体で13.1%である（資料編表3-3-3）。ヒストグラム（資料編図3-2-3）は平均値に対する相対値（0.95～1.05）の階級に最大度数があり（回答は41.2%）、ほぼ左右対称のヒストグラムを示し、設定値と平均値はほぼ一致していた。

### 7.3 各種要因の解析

#### (1) 分析者の経験度

昨年度の検体数及び経験年数とも、平均値については有意な差は認められなかった。室間精度については、検体数について一部の水準間で有意な差が認められたが、検体数、経験年数とも一定の傾向は認められなかった（資料編表3-4-4）。室内測定精度については、測定回数が3回以上の結果を対象とし、解析対象となった回答の8割以上が室内測定精度5%未満であった。室内測定精度が高くなると平均値は小さくなり、室間精度は大きくなる傾向がある。

#### (2) 分析方法別の傾向

分析方法に関する解析結果は、ICP発光分析法が29.4%、フレーム原子吸光法が27.6%、電気加熱原子吸光法が27.6%、ICP質量分析法が15.2%であった。その他の方法としてポテンシオメトリックストリップピング法が1回答あった。分析方法と分析結果の関係については、分析結果の平均値について一部の水準間で差が認められた。ICP発光分析法が小さく、電気加熱原子吸光法では大きくなる傾向が認められた。室間精度については、フレーム原子吸光法及びICP発光分析法が良く、電気加熱原子吸光法では悪い傾向が認められた（資料編表3-4-4）。



前処理方法による解析では、「硝酸による煮沸」35.4%、「硝酸による分解」28.2%が多く、その他の各種の前処理が行われていた。全体として88.8%が何らかの前処理を行っていた。分析結果との関係では、平均値は、「硝酸と塩酸による分解」による前処理が他の処理法に比べ小さな値となる傾向があった。室間精度については、「塩酸による分解」が精度が悪くなる傾向が認められた（資料編表3-4-4）。

電気加熱原子吸光法におけるモディファイアーの種類に関する解析では、82.4%がモディファイアーを使用して測定していた。使用している回答数のうち90.9%はパラジウムであった。しかし、モディファイアーの有無又は種類と分析結果の関係については、平均値及び室間精度とも一部の水準間に有意の差が認められたが、一定の傾向はなかった（資料編表3-4-4）。

分析方法別の定量法に関する解析では、フレイム原子吸光法の場合、標準添加法である1回答を除き、絶対検量線法（以下、「検量線法」という）であった。電気加熱原子吸光法の場合、回答数は検量線法54.6%、標準添加法43.4%、内標準法はなかった。平均値について差が認められ、検量線法に比べ標準添加法は大きな値となったが、室間精度については差が認められなかった。この原因として検量線の直線範囲が正しく使用されなかったために、平均値が大きくなったと考えられる。ICP発光分析法の場合、回答数は検量線法67.7%、内標準法29.0%であった。平均値については有意な差は認められなかったが、室間精度については差が認められた。ICP質量分析法の場合、回答数は内標準法72.3%、検量線法27.7%であり、標準添加法はなかった。平均値については有意な差は認められなかったが、室間精度については差が認められ、ICP発光分析法の場合と同様に検量線法が悪い傾向であった。内標準法の効果が顕著に現れていると考えられ、その使用の必要性が認められる。

カドミウムをフレイム原子吸光法及びICP発光分析法で測定する場合、試料中のカドミウム濃度は低く、溶媒抽出又は濃縮をしない測定では、機器によっては感度不足となる場合が考えられる。そこでこれらの2方法について、前処理による溶媒抽出又は濃縮倍率に関する解析を行った（資料編表3-4-4-i）。フレイム原子吸光法、ICP発光分析法とも、平均値及び室間精度は、同じ分析方法内では水準間に有意な差は認められなかったが、フレイム原子吸光法では、「低い倍率（10倍未満）の濃縮」の平均値が「高い倍率（10倍以上）の濃縮」又は「溶媒抽出」に比べて小さい傾向が認められた。「低い倍率（10倍未満）の濃縮」では、感度不足によって分析値が小さくなった可能性がある。フレイム原子吸光法では、溶媒抽出又は高濃縮の必要性が伺われる。ICP発光分析法では、「高い倍率（10倍以上）の濃縮」又は「溶媒抽出」の平均値が「低い倍率（10倍未満）の濃縮」の平均値に比べて小さい傾向が認められた。分析方法別の解析で明らかとなったICP発光分析法の平均値が他の方法に比べて小さかったことは、「溶媒抽出」又は「高い倍率の濃縮」を行った分析結果が平均値を小さくしていたと考えられる。

#### 7.4 まとめ

回答数は全体で461機関、公的機関86機関、民間機関375機関であり、回答数の多さは今回対象とした分析項目の中で、最大である。回答率は全回答機関の97%という高率である。異常値棄却後の平均値は、全体で0.00854mg/lであり、設定値0.0085mg/lと比較してほとん

ど同じである。室間精度(CV%)は、全体で13.1%である。ヒストグラムは平均値に対する相対値(0.95~1.05)の階級に最大度数があり、ほぼ左右対称のヒストグラムを示し、設定値と平均値はほぼ一致していた。検体数、経験年数とも一定の傾向は認められなかった。

室内測定精度については、解析対象となった回答の8割以上が室内測定精度5%未満であった。室内測定精度が高くなると平均値は小さくなり、室間精度は大きくなる傾向がある。

分析方法と分析結果の関係については、分析結果の平均値について一部の水準間で差が認められた。ICP発光分析法が小さく、電気加熱原子吸光法では大きくなる傾向が認められた。室間精度については、フレイム原子吸光法及びICP発光分析法が良く、電気加熱原子吸光法では悪い傾向が認められた。

前処理方法による解析では、全体として88.8%が何らかの前処理を行っていた。分析結果との関係では、平均値は、「硝酸と塩酸による分解」による前処理が他の処理法に比べ小さな値となる傾向があった。室間精度については、「塩酸による分解」が精度が悪くなる傾向が認められた。塩化カドミウムによる揮散の影響があるのかもしれない。

モディファイアの有無又は種類と分析結果の関係については、平均値及び室間精度とも一部の水準間に有意の差が認められたが、一定の傾向はなかった。

分析方法別の定量法に関する解析では、電気加熱原子吸光法の場合、平均値について差が認められ、検量線法に比べ標準添加法は大きな値となったが、室間精度については差が認められなかった。この原因として検量線の直線範囲が正しく使用されなかったために、平均値が大きくなったと考えられる。ICP発光分析法及びICP質量分析法の場合、検量線法が悪い傾向が認められ、内標準法の効果が顕著に現れていると考えられ、その使用の必要性が認められる。

前処理による溶媒抽出又は濃縮倍率に関する解析では、フレイム原子吸光法で、「低い倍率(10倍未満)の濃縮」の平均値が小さい傾向が認められた。「低い倍率(10倍未満)の濃縮」では、感度不足によって分析値が小さくなった可能性がある。フレイム原子吸光法では、溶媒抽出又は高濃縮の必要性が伺われる。ICP発光分析法では、「高い倍率(10倍以上)の濃縮」又は「溶媒抽出」の平均値が「低い倍率(10倍未満)の濃縮」の平均値に比べて小さい傾向が認められた。分析方法別の解析で明らかとなったICP発光分析法の平均値が他の方法に比べて小さかったことは、「溶媒抽出」又は「高い倍率の濃縮」を行った分析結果が平均値を小さくしていたと考えられる。

## 8 . スチレン 2 量体

### 8 . 1 1,3-ジフェニルプロパン

#### 8.1.1 分析方法の概要

1,3-ジフェニルプロパンは、「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年環境庁水質保全局水質管理課）の環境ホルモン測定方法通知に定める測定方法を参考にして分析することとした。基本的には、配布された模擬水質試料に塩化ナトリウムを加えて、ヘキサンにより溶媒抽出し、ガスクロマトグラフ質量分析法（以下GC/MSと省略）により分析する方法である。

基準値又は指針値は設定されず、目標検出限界が0.01 µg/lとされている。配布された試料を10000倍希釈した分析用模擬試料水中の濃度の設定値は、0.085 µg/lである。

#### 8.1.2 調査結果の概要

回答数は公的機関14、民間機関63、全体で77機関であった。用いられた分析方法は、民間機関の固相抽出 - GC/MS法を用いた1機関を除いて、76機関が溶媒抽出 - GC/MS法であった（資料編表 2 - 6 - 5 参照）。

報告された分析結果のうち、「N.D.」等の検出能力が不足したために棄却された回答は1件もなく、Grubbsの方法により両側確率5%で棄却された回答が6機関あった（資料編表 3 - 3 - 1 参照）。分析結果について異常値として棄却されたのは、公的機関1（7.1%）、民間機関5（7.9%）、総計6（7.8%）であった。棄却の上限値は0.144 µg/lであり、下限値は0.0212 µg/lであった（資料編表 3 - 3 - 2 参照）。

測定を複数回行った機関は58（82.9%）であり、1回の測定で分析値を出している機関は12（17.1%）であった。測定回数により一定の傾向は認められなかったが、より正確な分析値を出すに当たっては複数回の測定を行うのが望ましいと考えられる。

表 2 - 8 - 1 測定回数に関する解析

測定回数	回答数	平均値 ( µ g / l )	室間精度		回収率 ( % )
			S.D.	CV%	
1	12	0.0818	0.0145	17.7	96.2
2	20	0.0860	0.0185	21.5	101.2
3	24	0.0787	0.0209	26.6	92.6
4	6	0.0799	0.0098	12.3	94.0
5	7	0.0897	0.0235	26.2	105.5
6	1	0.1060	-	-	124.7

注) 回収率は、平均値の設定値に対する割合(%)を示す。

異常値棄却後の平均値については、公的機関0.0746 µg/l、民間機関0.0841 µg/lであり、公的機関の値は民間機関に比べて小さかった。室間精度 (CV%) は、公的機関17.6%、民間機関23.7%であった。棄却後の全体の平均値は0.0825 µg/l、標準偏差は0.0192 µg/lで、室間変動係数は23.3%であった (資料編表 3 - 3 - 3 参照)。分析結果のヒストグラムの最大度数階級は「0.95 ~ 1.05」で、その回答数は23.4%であった。ヒストグラムの最大度数階級は平均値を含む階級と一致していたが、平均値は設定値よりも小さかった。最大度数階級の回答数は21.3%であり、全体の分布は広がっていた (資料編図 3 - 2 - 5 参照)。

#### 8.1.3 異常値などの棄却原因

棄却された回答6件は、1機関が棄却の下限値以下であり、5機関が上限値を超えていた。この中の1機関は記載の際の濃度単位を誤っていた。また、上限値を超えていた5機関のうち、3機関は分析したスチレン2量体のすべての分析結果、1機関は4物質のうち3物質の分析結果が棄却値の上限を超えていた。

#### 8.1.4 分析結果に影響した要因

##### (1) 分析者の昨年度の検体数との関係

分析者が昨年1,3-ジフェニルプロパンの分析を行った検体数で4階層に分類し、解析を行った (資料編表 3 - 4 - 5 - b 参照)。回答機関のほとんどが、検体数50未満の検体数を取り扱った機関であった。階層の間で、平均値及び室間精度において有意差はみられず、全体として一定の傾向は認められなかった。

##### (2) 分析者の経験年数との関係

分析者の分析業務経験年数で4階層に分類し、解析を行った (資料編表 3 - 4 - 5 - c 参照)。階層の間で有意差はみられず、検体数の分類と平均値、室間精度の間には一定の傾向は認められなかった。

##### (3) 室内測定精度に関する解析

全体を室内精度の変動係数 (CV) の値で4群に分けると、室内測定精度5%未満の回答数が76.9%であった。室内測定精度2%以内には48.7%が入っており、10%未満では89.7%が入り、良好の結果であった。室内測定精度と平均値の関係については、一部の水準間では有意な差が認められたが、一定の傾向はみられなかった (資料編表 3 - 4 - 5 - d 参照)。

##### (4) 分析方法に関する解析

回答数としては、固相抽出 - GC/MS法で分析した1機関を除き76機関が溶媒抽出 - GC/MS法により分析を行っていた。したがって、分析結果と分析方法との関係についてはわからなかった (資料編表 3 - 4 - 5 - e 参照)。分析装置の型式は、四重極型が60機関 (89.6%)、イオントラップ型が5機関 (7.5%)、二重収束型が2機関 (2.9%) であった。イオン検出法では、SIM法が63機関 (90.0%)、マスクロマトグラフ法が7機関 (10%) であった。分析装置の型式及びイオン検出法との間では、分析結果において一部の水準間に差がみられたが、一定の傾向は認められなかった。測定質量数は、88.6%の機関が「92」を用いて分

析を行っていた。

表 2 - 8 - 2 分析装置の型式に関する解析

分析装置型式	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
二重収束型	2	0.0883	0.0025	2.8	103.9
四重極型	60	0.0833	0.0200	24.0	98.6
イオントラップ型	5	0.0754	0.0079	10.5	88.7

表 2 - 8 - 3 イオン検出法に関する解析

イオン検出法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
SIM法	63	0.0825	0.0183	22.2	97.1
マスクロマトグラフ法	7	0.0864	0.0254	29.4	101.6

表 2 - 8 - 4 測定質量数に関する解析

測定質量数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
91	1	0.0725	-	-	85.3
92	62	0.0832	0.0193	23.2	97.9
92, 196	1	0.1180	-	-	138.8
196	5	0.0740	0.0081	10.9	87.1
196, 125	1	0.0865	-	-	101.8

(5) 濃縮方法に関する解析

ロータリーエバポレータにより濃縮を行った機関が84.1%あった。室内測定精度と平均値の関係については、一部の水準間では有意な差が認められたが、一定の傾向はみられなかった。

表 2 - 8 - 5 濃縮方法に関する解析

濃縮方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
K D	7	0.0775	0.0229	29.5	91.2
ロ-タリ-エハ <sup>o</sup> レ-ター	53	0.0819	0.0195	23.8	96.4
その他	3	0.0848	0.0142	16.7	99.8

( 6 ) 最終定容量に関する解析

参考操作方法として示されている0.3mlを境に、0.2~0.3ml、0.3~0.6ml及び1.0~2.0mlの3階層に区分して解析を行った。0.2~0.3mlに定量した機関は28(40.6%)、0.3~0.6mlに定量した機関は15(21.7%)及び1.0~2.0mlに定量した機関は26(37.7%)であった。

最終定容量と平均値及び室間精度の間に一定の傾向はみられなかった。

表 2 - 8 - 6 最終定容量に関する解析

最終定容量	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
0.2~0.3ml	28	0.0821	0.0178	21.7	96.6
0.3~0.6ml	15	0.0857	0.0227	26.5	100.8
1.0~2.0ml	26	0.0835	0.0175	21.0	98.2

( 7 ) 溶媒抽出に使用する溶媒の種類に関する解析

ジクロロメタンを使用した1機関(1.4%)を除き、残りの69機関(98.6%)ではヘキサンを使用していた。溶媒の種類と分析結果の関係についてはわからなかった(資料編表3-4-5-g参照)。

( 8 ) クリーンアップの方法に関する解析

今回送付した模擬水質試料2には、特に測定に妨害を及ぼす物質を添加していなかったことから、大部分(83.1%)の機関がクリーンアップを行っていないことがわかった。資料編表3-4-5-fに解析結果を示すが、クリーンアップを行っている回答数は16.9%であり、シリカゲルカラムを使用した回答が14.1%、フロリジルカラムを使用した回答が2.8%であった。今回の調査では回答数が少ないこともあるが、クリーンアップの方法と分析結果との関係については、平均値及び室間精度とも水準間に有意な差がみられなかった。

( 9 ) 分析方法別の定量法に関する解析

溶媒抽出 - GC/MS法の場合、絶対検量線法（以下、「検量線法」という）によるものが7.5%、内標準法によるものが92.5%であり、標準添加法の回答はなかった。平均値及び室間精度は検量線法と内標準法との間に有意な差はみられなかった。固相抽出 - GC/MS法では内標準法が1回答のみであり、検量線法、標準添加法の回答はなかった（資料編表3 - 4 - 5 - h参照）。検量線の作成には3点以上の作成を行った機関が97.1%あった。複数の作成点数を取っても、その濃度設定範囲が測定試料の濃度からはずれる場合がみられた。分析試料の濃度が検量線の直線性からはずれる場合は、改めて検量線を作成して濃度を算出することが重要である。

表 2 - 8 - 7 検量線作成点数に関する解析

作成点数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
1	1	0.0731	-	-	86.0
2	1	0.0966	-	-	113.6
3	5	0.0752	0.0133	17.7	88.4
4	19	0.0886	0.0153	17.3	104.2
5	20	0.0808	0.0237	29.3	95.1
6	14	0.0799	0.0160	20.0	94.0
7	10	0.0841	0.0220	26.2	98.9

( 10 ) 注入量による影響に関する解析

注入量  $1\mu\text{l}$ 、 $2\mu\text{l}$ 及び $2\mu\text{l}$ を超える量の3階層に区分して解析を行った。装置に $1\mu\text{l}$ 注入して解析を行った機関は47(67.1%)、 $2\mu\text{l}$ 注入して解析を行った機関は19(27.2%)、 $2\mu\text{l}$ を超える量を注入して解析を行った機関は4(5.7%)であった。 $2\mu\text{l}$ 注入して解析を行った機関の平均値が小さかったが、平均値及び室間精度に一定の傾向は認められなかった。

表 2 - 8 - 8 注入量に関する解析

注入量 $\mu\text{l}$	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
1	47	0.0836	0.0205	24.4	98.4
2	19	0.0789	0.0165	20.9	92.8
2を超える	4	0.0852	0.0170	20.0	100.2

( 1 1 ) サロゲート物質の使用に関する解析

サロゲートを使用した機関が40.0%、使用しなかった機関が60.0%であった。サロゲートの使用の有無と分析結果との関係について、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられなかった(資料編表3-4-5-i参照)

( 1 2 ) 標準原液の調製方法に関する解析

使用されたサロゲート及び内標準物質は1,2-ジフェニルエタン-d14、フェナントレン-d10などが多かった。標準原液を自作したか購入したかの相違と分析結果の平均値、室間精度との間には一定の傾向はみられなかった。

表 2 - 8 - 9 試薬に関する解析

試薬	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
購入	33	0.0828	0.0183	22.1	97.4
自作	33	0.0823	0.0183	22.2	96.8



表 2 - 8 - 1 0 サロゲート及び内標準物質

物質名	回答数
1,2-ジフェニルエタン - d14	14
ナフタレン - d8	7
フルオレン - d10	1
フェナントレン - d10	17
p-ターフェニル - d14	3
HCB - 13C6	1
その他	16

( 1 3 ) 分析に要した日数に関する解析

スチレン2量体は溶解溶媒や保存方法により分解する恐れがあるので、分析に要した日数で区分して解析を行った。分析を1日で行った機関は4 ( 5.8% )、2 ~ 5日で行った機関は42 ( 60.0% )、6 ~ 10日で行った機関は12 ( 17.1% )、11日以上かけた機関は12 ( 17.1% ) であった。今回の調査では、分析に要した期間による平均値及び室間精度に一定の傾向は認められなかった。

表 2 - 8 - 1 1 分析に要した日数に関する解析

日数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 ( % )
			S.D.	CV%	
1	4	0.0800	0.0199	24.9	94.1
2 ~ 5	42	0.0842	0.0199	23.6	99.1
6 ~ 10	12	0.0724	0.0137	18.9	85.2
11以上	12	0.0908	0.0193	21.3	106.8

8.1.5 まとめ

全体の平均値は $0.0825 \mu\text{g/l}$ であり、設定値の97.1%であった。分析結果のヒストグラムの最大度数階級は平均値の階級と一致していた。結果のばらつきは比較的良好であった。

異常値であった機関は比較的限られており、平均値より大きくずれている機関については、分析操作を十分検討する必要があると考えられる。原因の一つは、検量線の濃度設定が分析試料濃度に比べ高く設定されている不適切さにより、精確な濃度の算出ができなかった可能性が指摘できる。また、試料注入口への吸着により検量線用の試料における低濃度の分析値が実際の濃度よりも低く見積もられた結果、測定試料の分析値が高く算出され

た可能性もある。分析対象試料として低濃度の測定となることから、基本的な分析操作の確認や分析装置の分析精度の確保には十分に配慮をして測定することが望まれる。

## 8.2 シス-1,2-ジフェニルシクロブタン

### 8.2.1 分析方法の概要

シス-1,2-ジフェニルシクロブタンは、「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年環境庁水質保全局水質管理課）の環境ホルモン測定方法通知に定める測定方法を参考にして分析することとした。基本的には、配布された模擬水質試料に塩化ナトリウムを加えて、ヘキサンにより溶媒抽出し、ガスクロマトグラフ質量分析法（以下GC/MSと省略）により分析する方法である。

基準値又は指針値は設定されず、目標検出限界が0.01 µg/lとされている。配布された試料を10000倍希釈した分析用模擬試料水中の濃度の設定値は、0.120 µg/lである。

### 8.2.2 調査結果の概要

回答数は公的機関9、民間機関52、全体で61機関であった。用いられた分析方法は、すべての機関が溶媒抽出 - GC/MS法であった（資料編表2 - 6 - 6参照）。

報告された分析結果のうち、「N.D.」等の検出能力が不足したために棄却された回答は1件もなく、Grubbsの方法により両側確率5%で棄却された回答が5機関あった（資料編表3 - 3 - 1参照）。分析結果について異常値として棄却されたのは、公的機関1（11.1%）、民間機関4（7.7%）、総計5（8.2%）であった。棄却の上限値は0.180 µg/lであり、下限値は0.0410 µg/lであった（資料編表3 - 3 - 2参照）。

測定を複数回行った機関は50（89.3%）であり、1回の測定で分析値を出している機関は6（10.7%）であった。測定回数により一定の傾向は認められなかったが、より正確な分析値を出すに当たっては複数回の測定を行うのが望ましいと考えられる。

表2 - 8 - 12 測定回数に関する解析

測定回数	回答数	平均値 (µg/l)	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
1	6	0.1201	0.0182	15.2	100.1
2	17	0.1193	0.0306	25.6	99.4
3	23	0.1016	0.0184	26.6	84.7
4	3	0.1080	0.0085	7.9	90.0
5	6	0.1083	0.0108	10.0	90.3
6	1	0.1330	-	-	110.8

異常値棄却後の平均値については、公的機関0.107 µg/l、民間機関0.111 µg/lであり、公的機関の値は民間機関に比べて小さかった。室間精度 (CV%) は、公的機関21.3%、民間機関20.9%であった。棄却後の全体の平均値は0.111 µg/l、標準偏差は0.0230 µg/lで、室間変動係数は20.8%であった (資料編表 3 - 3 - 3 参照)。分析結果のヒストグラムの最大度数階級は「0.95 ~ 1.05」で、その回答数は23.0%であった。ヒストグラムの最大度数階級は平均値を含む階級と一致していたが、平均値は設定値よりも小さかった (資料編図 3 - 2 - 6 参照)。

#### 8.2.3 異常値などの棄却原因

棄却された回答5件は、すべて棄却の上限値を超えていた。この中の1機関は記載の際の濃度単位を誤っていた。また、5機関のうち1機関は、分析したスチレン2量体のすべての分析結果が棄却値の上限を超えていた。

#### 6.2.4 分析結果に影響した要因

##### (1) 分析者の昨年度の検体数との関係

分析者が昨年シス1,2-ジフェニルシクロブタンの分析を行った検体数で4階層に分類し、解析を行った(資料編表 3 - 4 - 6 - b 参照)。回答機関の77.8% (42機関) が、検体数50未満の検体数を取り扱った機関であった。階層の間で、平均値及び室間精度において有意差はみられず、全体として一定の傾向は認められなかった。

##### (2) 分析者の経験年数との関係

分析者の分析業務経験年数で4階層に分類し、解析を行った(資料編表 3 - 4 - 6 - c 参照)。階層の間で有意差はみられず、検体数の分類と平均値、室間精度の間には一定の傾向は認められなかった。

##### (3) 室内測定精度に関する解析

全体を室内精度の変動係数(CV)の値で4群に分けると、室内測定精度5%未満の回答数が75.8%であった。室内測定精度2%以内には45.5%が入っており、10%未満では93.9%が入り、良好の結果であった。室内測定精度と平均値の関係については、一部の水準間では有意な差が認められたが、一定の傾向はみられなかった(資料編表 3 - 4 - 6 - d 参照)。

##### (4) 分析方法に関する解析

すべての機関が溶媒抽出 - GC/MS法により分析を行っていた。したがって、分析結果と分析方法との間関係についてはわからなかった(資料編表 3 - 4 - 6 - e 参照)。分析装置の型式は、四重極型が48機関 (88.9%)、イオントラップ型が5機関 (9.3%)、二重収束型が1機関 (1.8%) であった。イオン検出法では、SIM法が48機関 (88.9%) マスクロマトグラフ法が6機関 (1.1%) であった。分析装置の型式及びイオン検出法と分析結果との間で、一部の水準間に差がみられたが、一定の傾向は認められなかった。測定質量数は、94.6%の機関が「104」を用いて分析を行っていた。

表 2 - 8 - 1 3 分析装置の型式に関する解析

分析装置型式	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
二重収束型	1	0.1145	-	-	95.4
四重極型	48	0.1094	0.0226	20.7	91.2
イオントラップ型	5	0.1233	0.0315	25.5	102.8

表 2 - 8 - 1 4 イオン検出法に関する解析

イオン検出法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
SIM法	48	0.1093	0.0235	21.5	91.1
マスクロマトグラフ法	6	0.1092	0.0070	6.4	91.0

表 2 - 8 - 1 5 測定質量数に関する解析

測定質量数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
91	1	0.0967	-	-	80.6
104	53	0.1120	0.0232	20.7	93.3
208	2	0.1024	0.0264	25.8	85.3

(5) 濃縮方法に関する解析

ロータリーエバポレータにより濃縮を行った機関が82.7%であった。室内測定精度と平均値の関係については、一部の水準間では有意な差が認められたが、一定の傾向はみられなかった。

表 2 - 8 - 1 6 濃縮方法に関する解析

濃縮方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
K D	5	0.1167	0.0183	15.7	97.3
ロータリーエバポレーター	43	0.1086	0.0219	20.2	90.5
その他	4	0.1115	0.0409	36.7	92.9

( 6 ) 最終定容量に関する解析

参考操作方法として示されている最終定容量の0.3mlを境に、0.2~0.3ml、0.3~0.6ml及び1.0~2.0mlの3階層に区分して解析を行った。0.2~0.3mlに定量した機関は24(42.9%)、0.3~0.6mlに定量した機関は9(16.0%)及び1.0~2.0mlに定量した機関は23(41.1%)であった。

最終定容量と平均値及び室間精度の間に一定の傾向は見られなかった。

表 2 - 8 - 1 7 最終定容量に関する解析

最終定容量	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
0.2~0.3ml	24	0.114	0.0251	22.0	95.0
0.3~0.6ml	9	0.106	0.0217	20.5	88.3
1.0~2.0ml	23	0.108	0.0215	19.9	90.0

( 7 ) 溶媒抽出に使用する溶媒の種類に関する解析

ジクロロメタンを使用した1機関(1.8%)を除き、残りの55機関(98.2%)ではヘキサンを使用していた。溶媒の種類と分析結果の関係についてはわからなかった(資料編表3-4-6-g参照)。

( 8 ) クリーンアップの方法に関する解析

今回送付した模擬水質試料2には、特に測定に妨害を及ぼす物質を添加していなかったことから、大部分(82.1%)の機関がクリーンアップを行っていないことがわかった。資料編表3-4-6-fに解析結果を示すが、クリーンアップを行っている回答数は17.9%であり、シリカゲルカラムを使用した回答が14.3%、フロリジルカラムを使用した回答が3.6%であった。今回の調査では回答数が少ないこともあるが、クリーンアップの方法と分析結果との関係につ

いては、平均値及び室間精度とも水準間に有意な差がみられなかった。

( 9 ) 分析方法別の定量法に関する解析

溶媒抽出 - GC/MS法の場合、検量線法によるものが5.7%、内標準法によるものが94.3%であり、標準添加法の回答はなかった。平均値及び室間精度は検量線法と内標準法との間に有意な差はみられなかった(資料編表3 - 4 - 6 - h参照)。検量線の作成には3点以上の作成を行った機関が98.2%あった。複数の作成点数を取っても、その濃度設定範囲が測定試料の濃度からはずれる場合がみられた。分析試料の濃度が検量線の直線性からはずれる場合は、改めて検量線を作成して濃度を算出することが重要である。

表 2 - 8 - 1 8 検量線作成点数に関する解析

作成点数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
1	0	-	-	-	-
2	1	0.1460	-	-	121.7
3	5	0.0977	0.0192	19.7	81.4
4	14	0.1168	0.0137	11.7	97.3
5	13	0.1174	0.0261	22.2	97.8
6	16	0.1012	0.0206	20.4	84.3
7	6	0.1184	0.0273	23.1	98.7

( 1 0 ) 注入量による影響に関する解析

注入量1 $\mu\text{l}$ 、2 $\mu\text{l}$ 及び2 $\mu\text{l}$ を超える量の3階層に区分して解析を行った。装置に1 $\mu\text{l}$ 注入して解析を行った機関は37(66.1%)、2 $\mu\text{l}$ 注入して解析を行った機関は16(28.6%)、2 $\mu\text{l}$ を超える量を注入して解析を行った機関は3(5.3%)であった。

注入量と平均値及び室間精度の間には一定の傾向は認められなかった。

表 2 - 8 - 1 9 注入量に関する解析

注入量 $\mu\text{l}$	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
1	37	0.113	0.0247	21.9	94.2
2	16	0.106	0.0200	18.9	88.3
2を超える	3	0.107	0.0162	15.1	89.2

( 1 1 ) サロゲート物質の使用に関する解析

サロゲートを使用した機関が44.5%、使用しなかった機関が54.5%であった。サロゲートの使用の有無と分析結果との関係について、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられなかった(資料編表3-4-6-i参照)

( 1 2 ) 標準原液の調製方法に関する解析

使用されたサロゲート及び内標準物質は、1,2-ジフェニルエタン-d14、フェナントレン-d10などが多かった。標準原液を自作したか購入したかの相違と分析結果の平均値、室間精度との間には一定の傾向はみられなかった。

表 2 - 8 - 2 0 試薬に関する解析

試薬	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
購入	20	0.1136	0.0267	23.5	94.7
自作	32	0.1088	0.0198	18.2	90.7

表 2 - 8 - 2 1 サロゲート及び内標準物質

物質名	回答数
1,2-ジフェニルエタン - d14	10
ナフタレン - d8	4
フルオレン - d10	1
フェナントレン - d10	14
p-ターフェニル - d14	3
HCB - 13C6	2
その他	14

( 1 3 ) 分析に要した日数に関する解析

スチレン2量体は溶解溶媒や保存方法により分解する恐れがあるので、分析に要した日数で区分して解析を行った。分析を1日で行った機関は4 ( 7.3% )、2 ~ 5日で行った機関は36 ( 65.5% )、6 ~ 10日で行った機関は9 ( 16.4% )、11日以上かけた機関は6 ( 10.8% )であった。今回の調査では、分析に要した期間と平均値及び室間精度との間には一定の傾向は認められなかった。

表 2 - 8 - 2 2 分析に要した日数に関する解析

日数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 ( % )
			S.D.	CV%	
1	4	0.103	0.011	10.7	85.8
2 ~ 5	36	0.108	0.022	20.4	90.0
6 ~ 10	9	0.118	0.030	25.4	98.3
11以上	6	0.120	0.023	19.2	100.0

8.2.5 まとめ

全体の平均値は $0.111\mu\text{g/l}$ であり、設定値の92.5%であった。分析結果のヒストグラムの最大度数階級は平均値の階級と一致していた。結果のばらつきは比較的良好であった。

異常値であった機関は比較的限られており、平均値より大きくずれている機関については、分析操作を十分検討する必要があると考えられる。原因の一つは、検量線の濃度設定が分析試料濃度に比べ高く設定されている不適切さが指摘できる。また、試料注入口への吸着により検量線用の試料における低濃度の分析値が実際の濃度よりも低く見積もられた結果、測定試料の分析値が高く算出された可能性もある。分析対象試料として低濃度の測



定となることから、基本的な分析操作の確認や分析装置の分析精度の確保には十分に配慮をして測定することが望まれる。

### 8.3 トランス-1,2-ジフェニルシクロブタン

#### 8.3.1 分析方法の概要

トランス-1,2-ジフェニルシクロブタンは、「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年環境庁水質保全局水質管理課）の環境ホルモン測定方法通知に定める測定方法を参考にして分析することとした。基本的には、配布された模擬水質試料に塩化ナトリウムを加えて、ヘキサンにより溶媒抽出し、ガスクロマトグラフ質量分析法（以下GC/MSと省略）により分析する方法である。

基準値又は指針値は設定されず、目標検出限界が0.01 µg/lとされている。配布された試料を10000倍希釈した分析用模擬試料水中の濃度の設定値は、0.090 µg/lである。

#### 8.3.2 調査結果の概要

回答数は公的機関11、民間機関59、全体で70機関であった。用いられた分析方法は、すべての機関が溶媒抽出 - GC/MS法であった（資料編表2 - 6 - 7参照）。

報告された分析結果のうち、「N.D.」等の検出能力が不足したために棄却された回答は1件もなく、Grubbsの方法により両側確率5%で棄却された回答が5機関あった（資料編表3 - 3 - 1参照）。分析結果について異常値として棄却されたのは、公的機関2（18.2%）、民間機関3（5.0%）、総計5（7.0%）であった。棄却の上限値は0.149 µg/lであり、下限値は0.0209 µg/lであった（資料編表3 - 3 - 2参照）。

測定を複数回行った機関は54（83.1%）であり、1回の測定で分析値を出している機関は11（16.9%）であった。測定回数により一定の傾向は認められなかったが、より正確な分析値を出すに当たっては複数回の測定を行うのが望ましいと考えられる。

異常値棄却後の平均値については、公的機関0.0814 µg/l、民間機関0.0857 µg/lであり、公的機関の値は民間機関に比べて小さかった。室間精度（CV%）は、公的機関12.4%、民間機関23.2%であった。棄却後の全体の平均値は0.0851 µg/l、標準偏差は0.0189 µg/lで、室間変動係数は22.2%であった（資料編表3 - 3 - 3参照）。分析結果のヒストグラムの最大度数階級は「0.85～0.95」で、その回答数は15.5%であった。ヒストグラムの最大度数階級は平均値を含む階級と一致せず、相対階級「0.75～0.85」と「1.05～1.15」が「0.95～1.05」よりも高く、双ピークの形状となっていた（資料編図3 - 2 - 7参照）。

表 2 - 8 - 2 3 測定回数に関する解析

測定回数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
1	11	0.0883	0.0176	21.1	98.1
2	19	0.0870	0.0212	24.4	96.7
3	24	0.0820	0.0204	24.9	91.1
4	4	0.0914	0.0079	8.6	101.6
5	6	0.0831	0.0092	11.1	92.3
6	1	0.0961	-	-	106.8

### 8.3.3 異常値などの棄却原因

棄却された回答5件は、1機関が棄却の下限値以下であり、4機関が上限値を超えていた。この中の1機関は記載の際の濃度単位を誤っていた。また、上限値を超えていた4機関のうち、3機関は分析したスチレン2量体のすへての分析結果、1機関は4物質のうち3物質の分析結果が棄却値の上限を超えていた。

### 8.3.4 分析結果に影響した要因

#### (1) 分析者の昨年度の検体数との関係

分析者が昨年トランス-1,2-ジフェニルシクロブタンの分析を行った検体数で4階層に分類し、解析を行った(資料編表3-4-7-b参照)。回答機関の76.6%(49機関)が、検体数50未満の検体数を取り扱った機関であった。階層の間で、平均値及び室間精度において有意差はみられず、全体として一定の傾向は認められなかった。

#### (2) 分析者の経験年数との関係

分析者の分析業務経験年数で4階層に分類し、解析を行った(資料編表3-4-7-c参照)。階層の間で有意差はみられず、検体数の分類と平均値、室間精度の間には一定の傾向は認められなかった。

#### (3) 室内測定精度に関する解析

全体を室内精度の変動係数(CV)の値で4群に分けると、室内測定精度5%未満の回答数が72.2%であった。室内測定精度2%以内には36.1%が入っており、10%未満では88.9%が入り、良好の結果であった。室内測定精度と平均値の関係については、一部の水準間では有意な差が認められたが、一定の傾向はみられなかった。室間精度では、5%以上の水準が悪かった(資料編表3-4-7-d参照)。

#### (4) 分析方法に関する解析

固相抽出 - GC/MS法で分析した1機関を除き、65機関が溶媒抽出 - GC/MS法により分析を行っていた。したがって、分析結果と分析方法との間の関係についてはわからなかった（資料編表3 - 4 - 7 - e参照）。分析装置の型式は、四重極型が55機関（88.7%）、イオントラップ型が5機関（8.1%）、二重収束型が2機関（3.2%）であった。イオン検出法では、SIM法が60機関（92.3%）、マスクロマトグラフ法が5機関（7.7%）であった。分析装置の型式及びイオン検出法と分析結果との間で、一部の水準間に差がみられたが、一定の傾向は認められなかった。測定質量数は、95.4%の機関が「104」を用いて分析を行っていた。

表 2 - 8 - 2 4 分析装置の型式に関する解析

分析装置型式	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
二重収束型	2	0.0879	0.0023	2.6	97.7
四重極型	55	0.0855	0.0194	22.7	95.0
イオントラップ型	5	0.0911	0.0164	18.0	101.2

表 2 - 8 - 2 5 イオン検出法に関する解析

イオン検出法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
SIM法	60	0.0852	0.0190	22.3	94.7
マスクロマトグラフ法	5	0.0908	0.0124	13.7	100.9

表 2 - 8 - 2 6 測定質量数に関する解析

測定質量数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
91	2	1.0180	0.0526	5.2	1131.1
104	62	0.0851	0.0175	20.6	94.6
208	1	0.0891	-	-	99.0

( 5 ) 濃縮方法に関する解析

ロータリーエバポレータにより濃縮を行った機関が84.7%あった。室内測定精度と平均値の関係については、一部の水準間では有意な差が認められたが、一定の傾向はみられなかった。

表 2 - 8 - 2 7 濃縮方法に関する解析

濃縮方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
K D	5	0.0944	0.0214	22.7	104.9
ロータリーエバポレータ	50	0.0861	0.0184	21.4	95.7
その他	4	0.0688	0.0237	34.4	76.4

( 6 ) 最終定容量に関する解析

参考操作方法として示されている最終定容量0.3mlを境に、0.2~0.3ml、0.3~0.6ml及び1.0~2.0mlの3階層に区分して解析を行った。0.2~0.3mlに定量した機関は26(40.0%)、0.3~0.6mlに定量した機関は14(21.5%)及び1.0~2.0mlに定量した機関は25(38.5%)であった。

最終定容量と平均値及び室間精度の間に一定の傾向は見られなかった。

表 2 - 8 - 2 8 最終定容量に関する解析

最終定容量	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
0.2~0.3ml	26	0.0828	0.0142	17.1	92.0
0.3~0.6ml	14	0.0831	0.0243	29.2	92.3
1.0~2.0ml	25	0.0901	0.0188	20.9	100.1

( 7 ) 溶媒抽出に使用する溶媒の種類に関する解析

ジクロロメタンを使用した1機関(1.5%)を除き、残りの65機関(98.5%)ではヘキサンを使用していた。溶媒の種類と分析結果の関係についてはわからなかった(資料編表3-4-7-g参照)。

( 8 ) クリーンアップの方法に関する解析

今回送付した模擬水質試料 2 には、特に測定に妨害を及ぼす物質を添加していなかったことから、大部分(84.9%)の機関がクリーンアップを行っていないかった。資料編表 3 - 4 - 7 - f に解析結果を示すが、クリーンアップを行っている回答数は15.1%であり、シリカゲルカラムを使用した回答が12.1%、フロリジルカラムを使用した回答が3.0%であった。今回の調査では回答数が少ないこともあるが、クリーンアップの方法と分析結果との関係については、平均値及び室間精度とも水準間に有意な差がみられなかった。

( 9 ) 分析方法別の定量法に関する解析

溶媒抽出 - GC/MS法の場合、検量線法によるものが9.7%、内標準法によるものが90.3%であり、標準添加法の回答はなかった。平均値及び室間精度は検量線法と内標準法との間に有意な差はみられなかった。固相抽出 - GC/MS法では内標準法が1回答のみであり、検量線法、標準添加法の回答はなかった(資料編表 3 - 4 - 7 - h 参照)。検量線の作成には3点以上の作成を行った機関が96.9%あった。複数の作成点数を取っても、その濃度設定範囲が測定試料の濃度からはずれる場合がみられた。分析試料の濃度が検量線の直線性からはずれる場合は、改めて検量線を作成して濃度を算出することが重要である。

表 2 - 8 - 2 9 検量線作成点数に関する解析

作成点数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
1	1	0.0646	-	-	71.8
2	1	0.1160	-	-	128.9
3	6	0.0773	0.0181	23.4	85.9
4	14	0.0897	0.0104	11.6	99.7
5	17	0.0911	0.0192	21.1	101.2
6	16	0.0790	0.0171	21.6	87.8
7	10	0.0856	0.0245	28.6	95.1

( 1 0 ) 注入量による影響に関する解析

注入量 1  $\mu\text{l}$ 、2  $\mu\text{l}$ 及び2  $\mu\text{l}$ を超える量の3階層に区分して解析を行った。装置に1  $\mu\text{l}$ 注入して解析を行った機関は44(67.7%)、2  $\mu\text{l}$ 注入して解析を行った機関は17(26.2%)、2  $\mu\text{l}$ を超える量を注入して解析を行った機関は4(6.1%)であった。2  $\mu\text{l}$ を超える量を注入して解析を行った機関の平均値が小さかったが、注入量と平均値及び室間精度との間には一定の傾向は認められなかった。

表 2 - 8 - 3 0 注入量に関する解析

注入量 $\mu\text{l}$	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
1	44	0.0855	0.0205	24.0	95.0
2	17	0.0859	0.0146	17.0	95.4
2を超える	4	0.0800	0.0189	23.6	88.9

( 1 1 ) サロゲート物質の使用に関する解析

サロゲートを使用した機関が41.5%、使用しなかった機関が58.5%であった。サロゲートの使用の有無と分析結果との関係について、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられなかった(資料編表3-4-7-i参照)

( 1 2 ) 標準原液の調製方法に関する解析

使用されたサロゲート及び内標準物質は、1,2-ジフェニルエタン-d14、フェナントレン-d10などが多かった。標準原液を自作したか購入したかの相違と分析結果の平均値、室間精度との間には一定の傾向はみられなかった。

表 2 - 8 - 3 1 試薬に関する解析

試薬	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
購入	31	0.0859	0.0190	22.1	95.4
自作	30	0.0840	0.0171	20.4	93.3

表 2 - 8 - 3 2 サロゲート及び内標準物質

物質名	回答数
1,2-ジフェニルエタン - d14	11
ナフタレン - d8	5
フルオレン - d10	1
フェナントレン - d10	17
p-ターフェニル - d14	3
HCB - 13C6	1
その他	16

( 1 3 ) 分析に要した日数に関する解析

スチレン2量体は溶解溶媒や保存方法により分解する恐れがあるので、分析に要した日数で区分して解析を行った。分析を1日で行った機関は4 ( 7.3% )、2 ~ 5日で行った機関は36 ( 65.5% )、6 ~ 10日で行った機関は9 ( 16.4% )、11日以上かけた機関は6 ( 10.8% )であった。今回の調査では、1日で分析を終了した機関の回答の平均値が低くなったが、室間精度は良かった。今回の結果からでは、分析に要した期間と平均値及び室間精度の間にはに一定の傾向を示すことは難しいと考えられる。

表 2 - 8 - 3 3 分析に要した日数に関する解析

日数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 ( % )
			S.D.	CV%	
1	4	0.0776	0.0114	14.7	86.2
2 ~ 5	39	0.0838	0.0198	23.6	93.1
6 ~ 10	11	0.0856	0.0153	17.9	95.1
11以上	10	0.0972	0.0184	18.9	108.0

8.3.5 まとめ

全体の平均値は0.0851  $\mu\text{g/l}$ であり、設定値の94.6%であった。分析結果のヒストグラムの最大度数階級は平均値の階級と一致していなかった。他の3種のスチレン2量体と異なり分析値の分布が大きくなっていた。

異常値であった機関は比較的限られており、平均値より大きくずれている機関については、分析操作を十分検討する必要があると考えられる。原因の一つは、検量線の濃度設定が分析試料濃度に比べ高く設定されている不適切さが指摘できる。また、試料注入口への

吸着により検量線用の試料における低濃度の分析値が実際の濃度よりも低く見積もられた結果、測定試料の分析値が高く算出された可能性もある。分析対象試料として低濃度の測定となることから、基本的な分析操作の確認や分析装置の分析精度の確保には十分に配慮をして測定することが望まれる。

## 8.4 2,4-ジフェニル-1-ブテン

### 8.4.1 分析方法の概要

2,4ジフェニル-1-ブテンは、「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年環境庁水質保全局水質管理課）の環境ホルモン測定方法通知に定める測定方法を参考にして分析することとした。基本的には、配布された模擬水質試料に塩化ナトリウムを加えて、ヘキサンにより溶媒抽出し、ガスクロマトグラフ質量分析法（以下GC/MSと省略）により分析する方法である。

基準値又は指針値は設定されず、目標検出限界が0.01 µg/lとされている。配布された試料を10000倍希釈した分析用模擬試料水中の濃度の設定値は、0.110 µg/lである。

### 8.4.2 調査結果の概要

回答数は公的機関14、民間機関58、全体で72機関であった。用いられた分析方法は、民間機関の固相抽出 - GC/MS法を用いた1機関を除いて、71機関が溶媒抽出 - GC/MS法であった（資料編表2 - 6 - 6参照）。

報告された分析結果のうち、「N.D.」等の検出能力が不足したために棄却された回答は1件もなく、Grubbsの方法により両側確率5%で棄却された回答が5機関あった（資料編表3 - 3 - 1参照）。分析結果について異常値として棄却されたのは、公的機関1（7.1%）、民間機関4（6.8%）、総計5（6.8%）である。棄却の上限値は0.158 µg/lであり、下限値は0.0468 µg/lであった（資料編表3 - 3 - 2参照）。

測定を複数回行った機関は56（83.6%）であり、1回の測定で分析値を出している機関は11（16.4%）であった。測定回数により一定の傾向は認められなかったが、より正確な分析値を出すに当たっては複数回の測定を行うのが望ましいと考えられる。

異常値棄却後の平均値については、公的機関0.101 µg/l、民間機関0.103 µg/lであり、公的機関の値は民間機関に比べて小さかった。室間精度（CV%）は、公的機関8.8%、民間機関18.1%であった。棄却後の全体の平均値は0.103 µg/l、標準偏差は0.0172 µg/lで、室間変動係数は16.7%であった（資料編表3 - 3 - 3参照）。分析結果のヒストグラムの最大度数階級は「0.85～0.95」で、その回答数は20.5%であった。ヒストグラムの最大度数階級は平均値を含む階級と一致せず、分析値は低濃度よりの回答が多い傾向がみられた（資料編図3 - 2 - 9参照）。



表 2 - 8 - 3 4 測定回数に関する解析

測定回数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
1	11	0.1134	0.0177	15.6	103.1
2	19	0.1028	0.0145	14.1	93.5
3	24	0.0991	0.0182	18.4	90.1
4	6	0.1039	0.0079	7.6	94.5
5	6	0.1019	0.0102	10.0	92.6
6	1	0.1080	-	-	98.2

#### 8.4.3 異常値などの棄却原因

棄却された回答5件は、1機関が棄却の下限値以下であり、4機関が上限値を超えていた。この中の1機関は記載の際の濃度単位を誤っていた。また、上限値を超えるえていた4機関のうち、2機関は分析したスチレン2量体のすべての分析結果、1機関は4物質のうち3物質の分析結果が棄却値の上限を超えていた。

#### 8.4.4 分析結果に影響した要因

##### (1) 分析者の昨年度の検体数との関係

分析者が昨年2,4ジフェニル-1-ブテンの分析を行った検体数で4階層に分類し、解析を行った(資料編表3-4-9-b参照)。回答機関の76.9%(50機関)が、検体数50未満の検体数を取り扱った機関であった。階層の間で、平均値及び室間精度において有意差はみられず、全体として一定の傾向は認められなかった。

##### (2) 分析者の経験年数との関係

分析者の分析業務経験年数で4階層に分類し、解析を行った(資料編表3-4-9-c参照)。階層の間で有意差はみられず、検体数の分類と平均値、室間精度の間には一定の傾向は認められなかった。

##### (3) 室内測定精度に関する解析

全体を室内精度の変動係数(CV)の値で4群に分けると、室内測定精度5%未満の回答数が71.1%であった。室内測定精度2%以内には34.2%が入っており、10%未満では89.5%が入り、良好の結果であった。室内測定精度と平均値の関係については、一定の傾向はみられなかった。(資料編表3-4-9-d参照)。

##### (4) 分析方法に関する解析

固相抽出-GC/MS法で分析を行った1機関を除き、67機関が溶媒抽出-GC/MS法により分析

を行っていた。したがって、分析結果と分析方法との間の関係についてはわからなかった。(資料編表3-4-9-e参照)。分析装置の型式は、四重極型が56機関(87.5%)、イオントラップ型が4機関(6.3%)、二重収束型が4機関(6.3%)であった。イオン検出法では、SIM法が62機関(92.5%)、マスクロマトグラフ法が5機関(7.5%)であった。分析装置の型式及びイオン検出法と分析結果との間で、一定の傾向は認められなかった。測定質量数は、83.6%の機関が「91」を用いて分析を行っていた。

表2-8-35 分析装置の型式に関する解析

分析装置型式	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
二重収束型	4	0.1003	0.0164	16.4	91.2
四重極型	56	0.1036	0.0160	15.4	94.2
イオントラップ型	4	0.0991	0.0104	10.5	90.1

表2-8-36 イオン検出法に関する解析

イオン検出法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
SIM法	62	0.1038	0.0165	15.9	94.4
マスクロマトグラフ法	5	0.0975	0.0045	4.6	88.6

表2-8-37 測定質量数に関する解析

測定質量数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
91	56	0.1024	0.0160	15.6	93.1
104	2	0.1105	0.0417	37.7	100.5
130	2	0.1155	0.0092	8.0	105.0
208	6	0.1058	0.0103	9.7	96.2
208, 125	1	0.1020	-	-	92.7

( 5 ) 濃縮方法に関する解析

ロータリーエバポレータにより濃縮を行った機関が85.0%であった。室内測定精度と平均値の関係については、一定の傾向はみられなかった。

表 2 - 8 - 3 8 濃縮方法に関する解析

濃縮方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
K D	5	0.1066	0.0197	18.5	96.9
ロータリーエバポレータ	51	0.1028	0.0153	14.9	93.5
その他	4	0.0974	0.0277	28.4	88.5

( 6 ) 最終定容量に関する解析

参考操作方法として示されている最終定容量の0.3mlを境に、0.2~0.3ml、0.3~0.6ml及び1.0~2.0mlの3階層に区分して解析を行った。0.2~0.3mlに定量した機関は27(40.3%)、0.3~0.6mlに定量した機関は14(20.9%)及び1.0~2.0mlに定量した機関は26(38.2%)であった。

最終定容量と平均値及び室間精度の間に一定の傾向は見られなかった。

表 2 - 8 - 3 9 最終定容量に関する解析

最終定容量	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
0.2~0.3ml	27	0.102	0.0157	15.4	92.7
0.3~0.6ml	14	0.101	0.0154	15.2	91.8
1.0~2.0ml	26	0.106	0.0167	15.8	96.4

( 7 ) 溶媒抽出に使用する溶媒の種類に関する解析

ジクロロメタンを使用した1機関(1.5%)を除き、残りの55機関(98.5%)ではヘキサンを使用していた。溶媒の種類と分析結果の関係についてはわからなかった(資料編表3-4-9-g参照)。

( 8 ) クリーンアップの方法に関する解析

今回送付した模擬水質試料2には、特に測定に妨害を及ぼす物質を添加していなかった

ことから、大部分(83.9%)の機関がクリーンアップを行っていなかった。資料編表3-4-9-fに解析結果を示すが、クリーンアップを行っている回答数は16.1%であり、シリカゲルカラムを使用した回答が13.2%、フロリジルカラムを使用した回答が2.9%であった。今回の調査では回答数が少ないこともあるが、クリーンアップの方法と分析結果との関係については、平均値及び室間精度とも水準間に有意な差がみられなかった。

(9) 分析方法別の定量法に関する解析

溶媒抽出-GC/MS法の場合、検量線法によるものが7.9%、内標準法によるものが96.1%であり、標準添加法の回答はなかった。平均値及び室間精度は検量線法と内標準法との間に有意な差はみられなかった。固相抽出-GC/MS法では、内標準法が1回答であり、検量線法及び標準添加法の回答はなかった(資料編表3-4-9-h参照)。検量線の作成には3点以上の作成を行った機関が97.0%あった。複数の作成点数を取っても、その濃度設定範囲が測定試料の濃度からはずれる場合がみられた。分析試料の濃度が検量線の直線性からはずれる場合は、改めて検量線を作成して濃度を算出することが重要である。

表2-8-40 検量線作成点数に関する解析

作成点数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
1	1	0.1090	-	-	99.1
2	1	0.1320	-	-	120.0
3	6	0.1063	0.0140	13.2	96.6
4	18	0.1050	0.0097	9.2	95.5
5	17	0.1020	0.0140	13.7	92.7
6	15	0.1028	0.0212	20.6	93.5
7	8	0.0976	0.0227	23.3	88.7

(10) 注入量による影響に関する解析

注入量1 $\mu\text{l}$ 、2 $\mu\text{l}$ 及び2 $\mu\text{l}$ を超える量の3階層に区分して解析を行った。装置に1 $\mu\text{l}$ 注入して解析を行った機関は44(65.7%)、2 $\mu\text{l}$ 注入して解析を行った機関は19(28.3%)、2 $\mu\text{l}$ を超える量を注入して解析を行った機関は4(6.0%)であった。2 $\mu\text{l}$ を超える量を注入した回答の室間精度が他の場合と比べて悪かったが、注入量と平均値及び室間精度に一定の傾向は認められなかった。

表 2 - 8 - 4 1 注入量に関する解析

注入量 $\mu\text{l}$	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
1	44	0.102	0.0159	15.6	92.7
2	19	0.104	0.0141	13.6	94.5
2を超える	4	0.112	0.0270	24.1	101.8

( 1 1 ) サロゲート物質の使用に関する解析

サロゲートを使用した機関が40.3%、使用しなかった機関が59.7%であった。サロゲートの使用の有無と分析結果との関係について、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられなかった(資料編表3-4-9-i参照)

( 1 2 ) 標準原液の調製方法に関する解析

使用されたサロゲート及び内標準物質は、1,2-ジフェニルエタン-d14、フェナントレン-d10などが多かった。標準原液を自作したか購入したかの相違と分析結果の平均値、室間精度との間には一定の傾向はみられなかった。

表 2 - 8 - 4 2 試薬に関する解析

試薬	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 (%)
			S.D.	CV%	
購入	34	0.1024	0.0137	13.4	93.1
自作	33	0.1043	0.0182	17.4	94.8

表 2 - 8 - 4 3 サロゲート及び内標準物質

物質名	回答数
1,2-ジフェニルエタン - d14	11
ナフタレン - d8	7
フルオレン - d10	1
フェナントレン - d10	17
p-ターフェニル - d14	3
HCB - 13C6	1
その他	15

( 1 3 ) 分析に要した日数に関する解析

スチレン2量体は溶解溶媒や保存方法により分解する恐れがあるので、分析に要した日数で区分して解析を行った。分析を1日で行った機関は5 ( 7.6% )、2 ~ 5日で行った機関は40 ( 60.6% )、6 ~ 10日で行った機関は11 ( 16.7% )、11日以上かけた機関は10 ( 15.1% )であった。今回の調査では、分析に要した期間と平均値及び室間精度との間には一定の傾向は認められなかった。

表 2 - 8 - 4 4 分析に要した日数に関する解析

日数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		回収率 ( % )
			S.D.	CV%	
1	5	0.111	0.0065	5.9	100.9
2 ~ 5	40	0.103	0.0183	17.8	93.6
6 ~ 10	11	0.097	0.0144	14.8	88.2
11以上	10	0.107	0.0092	8.6	97.3

8.4.5 まとめ

全体の平均値は $0.103\mu\text{g/l}$ であり、設定値の93.4%であった。分析結果のヒストグラムの最大度数階級は平均値の階級と一致せず、低濃度の分析値を回答してきた機関が多い傾向がみられた。

異常値であった機関は比較的限られており、平均値より大きくずれている機関については、分析操作を十分検討する必要があると考えられる。原因の一つは、検量線の濃度設定が分析試料濃度に比べ高く設定されている不適切さが指摘できる。また、試料注入口への吸着により検量線用の試料における低濃度の分析値が実際の濃度よりも低く見積もられた

結果、測定試料の分析値が高く算出された可能性もある。分析対象試料として低濃度の測定となることから、基本的な分析操作の確認や分析装置の分析精度の確保には十分に配慮をして測定することが望まれる。

## 9 . スチレン 3 量体

### 9 . 1 2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン

#### 9.1.1 分析法の概要

今回の分析対象としたスチレン3量体の3項目は、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン、1,3,5-トリフェニルシクロヘキササンであり、分析方法は「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年環境庁水質保全局水質管理課)に定める方法により分析する。

スチレンの分析方法は、2量体、3量体ともに溶媒抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法が用いられ、測定用試料溶液の調製、GC/MS測定は共通であり、7物質は同時に測定することができる。

各分析機関に配布した外因性内分泌攪乱物質分析用、模擬水質試料2(約20ml)は、残留農薬試験用のメタノールに溶解したもので、10,000倍希釈したとき、スチレン2量体(1,3-ジフェニルプロパン0.085 µg/l、シス-1,2-ジフェニルシクロブタン0.12 µg/l、トランス-1,2-ジフェニルシクロブタン0.090 µg/l、2,4-ジフェニル-1-ブテン0.11 µg/l)、スチレン3量体(2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン0.080 µg/l、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン0.121 µg/l、1,3,5-トリフェニルシクロヘキササン0.080 µg/l)及びエストラジオール類(17β-エストラジオール30ng/l、17α-エストラジオール25ng/l、エチニルエストラジオール40ng/l)となるように、混合・均一化した後、20mlガラス製のアンブルに封入したものである。

2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセンの濃度は、目標検出限界濃度の8倍の濃度である。

#### 9.1.2 調査結果の概要

##### (1) 参加機関

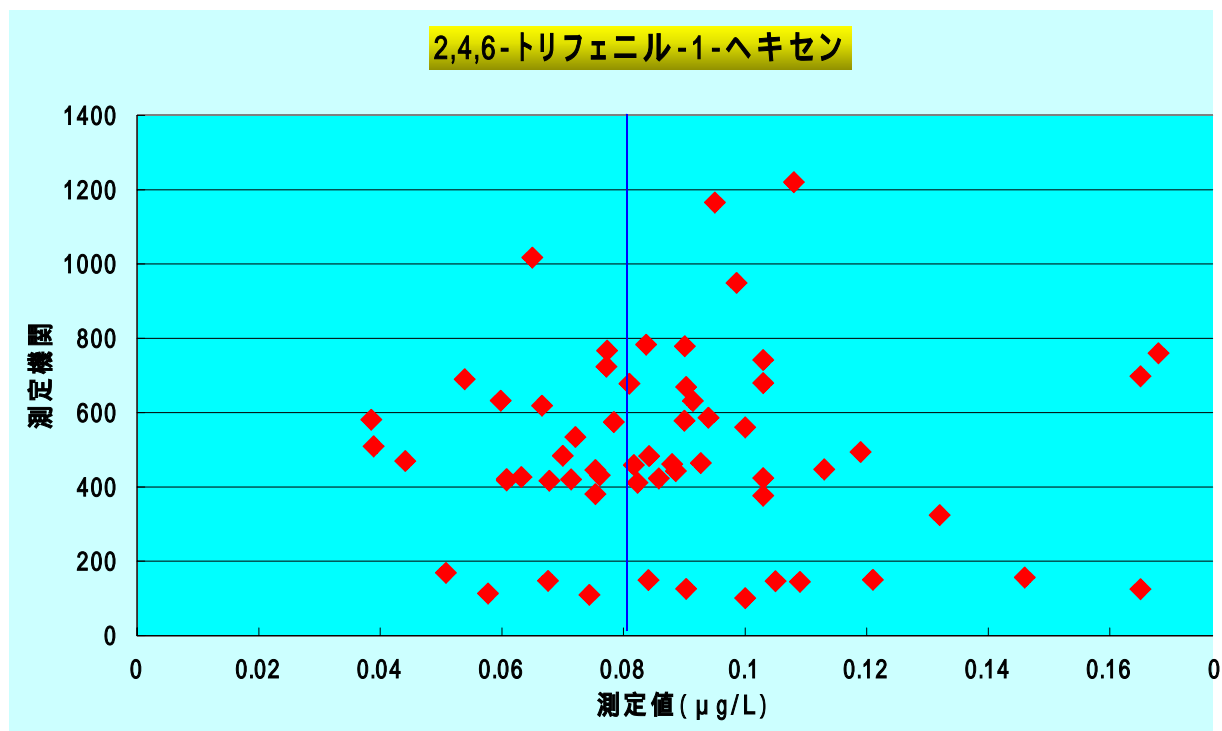
2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセンの回答機関数は61機関、今回の全回答数476機関の12.8%、3量体中最も多い回答数であったが、エストラジオール類の5.7~6.7%に次ぐ低い回答数であった。これは、まだ業務として分析している機関が少ないためではないかと考えられる。

##### (2) 調査結果のとりまとめ及び概要

調査結果のとりまとめにあたり、棄却データの点検を行った。その結果、統計的異常値での棄却が2件で、2件とも上限値での棄却であった。

図2-9-1に分析結果の分布を示した。全体の平均値は異常値棄却後0.0881 µg/l、設定値の110%で室間精度はCV%で30.5%であった(資料編表3-4-9-a)。





設定値 (0.080  $\mu\text{g/l}$ )

図 2 - 9 - 1 分析結果の分布  
(分析機関コードと分析結果)

(3) 分析結果に及ぼす要因

ア．経験年数、昨年度の検体数、室内測定精度

機関数も少なく、一定の関係は認められなかった(資料編表 3 - 4 - 9 - b, c, d)。

イ．分析方法

分析方法は 1 機関を除いて、すべて溶媒抽出-GC/MSであった。このため分析方法による比較はできないが、固相抽出-GC/MS法は設定値の半分以下の値であった(資料編表 3 - 4 - 9 - e)。

ウ．分析に要した日数

スチレンの2量体、3量体には不安定なものがあるため、速やかに分析する事が望ましい。今回の分析では、最も短いもので1日、最も長いもので38日であったが、2日から3日で分析を行った機関が多かった。分析に要した日数については、特に2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセンでは、1日で分析した3機関の室間精度が飛び抜けて良い値を示し、各項目とも分析日数が多くなるほど平均値が大きくなる傾向を示したが、全体的に平均値、室間精度とも有意な差は認められなかった。

表 2 - 9 - 1 分析に要した日数に関する解析

測定に要した日数	回答数 <sup>1)</sup>	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する割合 <sup>2)</sup>
1日	3	0.0850	0.00847	9.97	106
2～5日	36	0.0848	0.0255	30.1	106
6～10日	8	0.0970	0.0349	36.0	121
11日以上	11	0.0979	0.0312	31.9	122

注 1) 固相抽出 - GC/MS法は除く。

注 2) 平均値の設定値に対する割合 (%) を示す。

#### エ．クリーンアップ

クリーンアップ操作を必要としない試料の場合は、省略して良いとされているため、クリーンアップ処理を行った機関は2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセンでは9であり、85.7%の機関は実施しなかった。クリーンアップ操作としては、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、フロリジルカラムクロマトグラフィー及び両者の併用があるが、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセンでは、シリカゲルカラムクロマトグラフィー7機関、フロリジルカラムクロマトグラフィー2機関で、回答数が少ないこともあり、クリーンアップ操作の有無と分析結果の関係については、平均値、室間精度とも有意な差は認められなかった(資料編表3-4-9-f)。

#### オ．試料量と最終定容量

試料1000mlをヘキサン抽出したものについて、最終定容量の違いによる影響を検討した。参考方法では最終的に0.3mlに定容するようになっているが、1.0mlに定容している機関が最も多く、次いで0.3ml、0.5mlであった。この結果では有意な差はみられない。

表 2 - 9 - 2 最終定容量に関する解析

最終定容量	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する割合
0.2～0.3ml	23	0.0878	0.0296	33.7	110
0.4～0.6ml	12	0.0948	0.0292	30.8	119
1.0～2.0ml	23	0.0870	0.0253	29.1	109

#### カ．濃縮方法

測定用試料液を調製する過程で溶液の濃縮に用いる機器の影響を検討した。エバポレーターによる濃縮が各項目では91.8%であった。KD濃縮器による濃縮は、回答数は少ないが、エバポレーターでの濃縮に比べ平均値が高く、ばらつきも大きくなる傾向を示した。

表 2 - 9 - 3 濃縮方法に関する解析

濃縮方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する 割合
K.D	4	0.104	0.0489	47.0	130
エレクトロネガティブ	45	0.0876	0.0237	27.1	110
その他	5	0.0826	0.0544	64.3	103

キ . GC/MS条件

試料の注入方法はスプリットレス方式が多く、スプリット及びコールドオンカラム方式は各項目 1 機関づつ程度である。

試料注入量は約65%が  $1\mu\text{l}$  であり、約29%は  $2\mu\text{l}$  注入していた。最高注入量は  $4\mu\text{l}$  であった。表 2 - 9 - 4 に示すように、 $1\mu\text{l}$  の注入に比較して、 $2\mu\text{l}$  注入した場合平均値が約 2 割増加する傾向がみられた。

イオン化法は全てEI法であった。イオン検出法は大部分はSIM法であるが、5 機関はマスクロマトグラム法で、各項目の 5 機関は同じ機関であった。SIM法に比較してマスクロマトグラム法は約 2 割平均値が高めに出る傾向を示した。

表 2 - 9 - 4 注入量に関する解析

注入量 $\mu\text{l}$	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する 割合
1	38	0.0837	0.0215	25.7	105
2	17	0.103	0.0366	35.5	129
2を超える	4	0.0674	0.0193	28.6	84

表 2 - 9 - 5 イオン検出法に関する解析

イオン検出法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する 割合
SIM法	52	0.0855	0.0259	30.3	107
クロマトグラム法	5	0.103	0.0408	39.7	129

ク . 定量方法

91%の機関は内標準法であり、絶対検量線法（以下、「検量線法」という）が6.7%の機関、標準添加法が2.2%の機関にすぎず、定量方法間の比較はできなかった（資料編表 3 - 4 - 9 - h）。

表 2 - 9 - 6 は内標準法で用いられた内標準物質別の解析を行ったものである。2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセンでは、内標準物質1,2-ジフェニルエタン-d14はフェナントレン-d10と比較して、平均値が高くなる傾向を示している。

その他の内標準物質としては、フルオランテン-d10、クリセン-d12等が用いられていた。

表 2 - 9 - 6 内標準物質に関する解析

内標準物質	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する 割合
ジフェニルエタン-d14	12	0.0929	0.0352	37.9	116
ナフタレン-d8	3	0.0933	0.0373	40.0	117
フルオレン-d10	1	0.1050			131
フェナントレン-d10	16	0.0853	0.0218	25.6	107
p-ターフェニル-d14	3	0.0770	0.00481	6.2	96.3
HCB-13C6	1	0.109			136
その他	14	0.0751	0.0166	22.1	93.9

#### ケ．サロゲート物質の使用に関する解析

スチレン 2 量体、3 量体の分析は83機関が 1 項目以上回答している。このうちサロゲート物質を使用した機関は30機関であり、27機関は1,2-ジフェニルエタン-d14を用いていた。また、3 量体のサロゲート物質として、1e,3e,5a-トリフェニルシクロヘキサン-d5、1e,3e,5e-トリフェニルシクロヘキサン-d5、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン-d5を使用した機関もみられた。2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセンではサロゲート物質を使用することにより平均値に差はみられないが、室間精度に有意の差がみられた（資料編表 3 - 4 - 9 - i）。

#### 9.1.3 まとめ

2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセンの分析方法はヘキサンで溶媒抽出し測定試料を調製、GC/MSで測定するもので方法自体、特に難しいものではないが、環境ホルモン物質の測定はまだ全国規模での測定とは言えず、回答数が少ない原因の一つと考えられる。今回の結果は、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセンは平均値が設定値に対して約10%大きく、室間精度は30.5%であり、スチレン 2 量体に比較すると室間精度が多少劣るが、平成11年度のノニルフェノール等のフェノール類とほぼ同様の結果と言える。

今回の分析結果で平均値、室間精度に影響を与えたと考えられる点は、分析に要した日数が長くなるほど平均値が大きくなり、6日以上要した場合、約2割の平均値の増加がみられた。最終定容量が少量となるほど、室間精度が悪くなる傾向がみられた。これは、0.3mlに正確に定容する事は難しく、定容量が少なくなるほど誤差が大きくなるものと考えられる。GCへの注入量では、1  $\mu\text{l}$  に比較して、2  $\mu\text{l}$  注入した場合、平均値が2割程度大きくなる傾向を示した。内標準物質、サロゲート物質の使用については、サロゲート物質を用いることにより室間精度が有意に良くなる結果を示し、サロゲート物質を用いることにより、分析精度の改善に大きく役立つものと考えられる。

## 9.2 1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン

### 9.2.1 分析法の概要

今回の分析対象としたスチレン3量体の3項目は、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン、1-フ

エニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン、1,3,5-トリフェニルシクロヘキサンであり、分析方法は「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年環境庁水質保全局水質管理課)に定める方法により分析する。

スチレンの分析方法は、2量体、3量体ともに溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法が用いられ、測定用試料溶液の調製、GC/MS測定は共通であり、7物質は同時に測定することができる。

各分析機関に配布した外因性内分泌攪乱物質分析用、模擬水質試料2(約20ml)は、残留農薬試験用のメタノールに溶解したもので、10,000倍希釈したとき、スチレン2量体(1,3-ジフェニルプロパン0.085 µg/l、シス-1,2-ジフェニルシクロブタン 0.12 µg/l、トランス-1,2-ジフェニルシクロブタン 0.090 µg/l、2,4-ジフェニル-1-ブテン 0.11 µg/l)、スチレン3量体(2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン 0.080 µg/l、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン0.121 µg/l、1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン0.080 µg/l)及びエストラジオール類(17-β-エストラジオール 30ng/l、17-α-エストラジオール 25ng/l、エチニルエストラジオール 40ng/l)となるように、混合・均一化した後、20mlガラス製のアンプルに封入したものである。

また、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリンには4異性体があるため、1a-フェニル-4a-(1'-フェニルエチル)テトラリン、1e-フェニル-4e-(1'-フェニルエチル)テトラリン、1a-フェニル-4e-(1'-フェニルエチル)テトラリン、1e-フェニル-4a-(1'-フェニルエチル)テトラリンの4異性体の混合物を用いて調製した。

1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリンの濃度は目標検出限界濃度の12倍の濃度である。

## 9.2.2 調査結果の概要

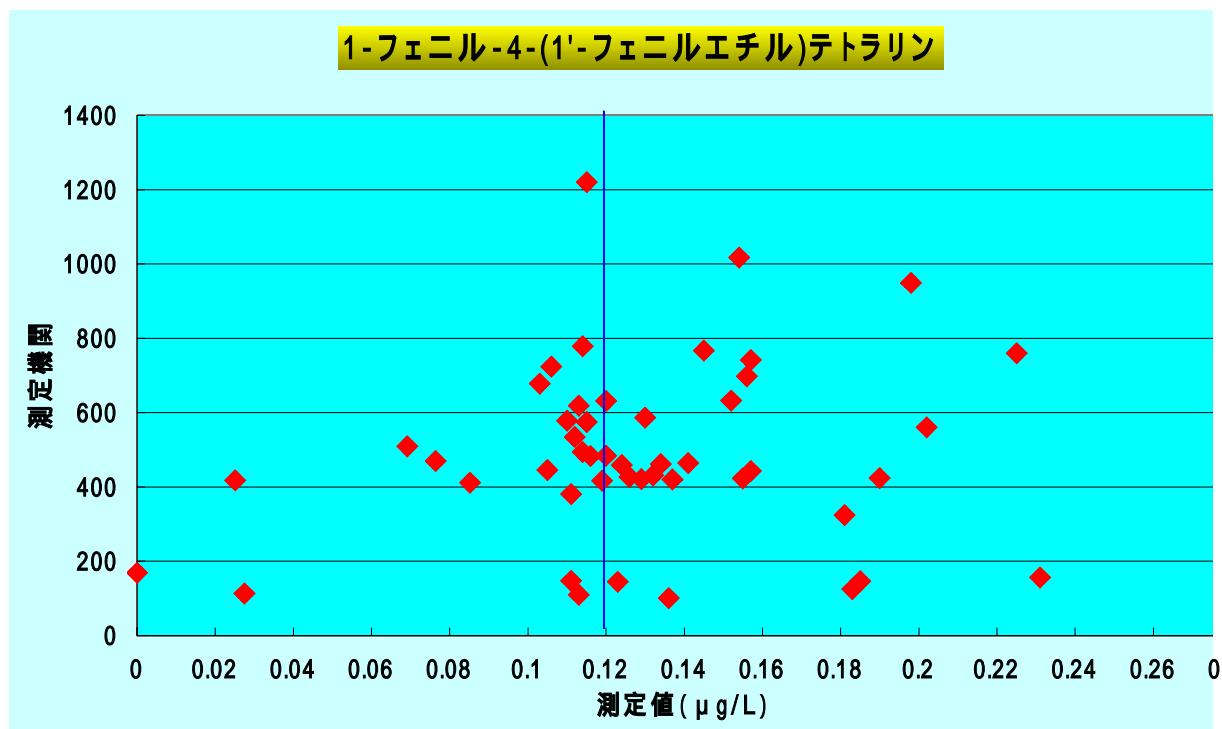
### (1) 参加機関

1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリンの回答機関数は50、今回の全回答数476機関の10.5%、エストラジオール類の5.7~6.7%に次ぐ低い回答数であった。これは、まだ業務として分析している機関が少なく、異性体が存在するためではないかと考えられる。

### (2) 調査結果のとりまとめ及び概要

調査結果のとりまとめにあたり、棄却データの点検を行った。その結果、NDでの棄却が1件、統計的異常値での棄却が2件で、2件とも上限値での棄却であった。これらの原因としては異性体の取り扱いが不適切、ブランクが高い等が考えられた。

図2-9-2に分析結果の分布を示した。全体の平均値は異常値棄却後0.135 µg/l、設定値の113%で室間精度はCV%で34.6%であった(資料編表3-4-10-a)。



設定値 (0.12 µg/l)

図 2 - 9 - 2 分析結果の分布  
(分析機関コードと分析結果)

( 3 ) 分析結果に及ぼす要因

ア．経験年数、昨年度の検体数、室内測定精度

機関数も少なく、一定の関係は認められなかった(資料編表 3 - 4 - 10 - b, c, d)。

イ．分析方法

分析方法は 1 機関を除いて、すべて溶媒抽出-GC/MSであった。このため分析方法による比較はできないが、固相抽出-GC/MS法は設定値の半分程度の値であった(資料編表 3 - 4 - 10 - e)。

ウ．分析に要した日数

スチレンの 2 量体、3 量体には不安定なものがあるため、速やかに分析する事が望ましい。今回の分析では、最も短いもので 1 日、最も長いもので 38 日であったが、2 日から 3 日で分析を行った機関が多かった。分析に要した日数については、1 日で分析した 3 機関の室間精度が良い値を示し、各項目とも分析日数が多くなるほど平均値が大きくなる傾向を示したが、全体的に平均値、室間精度とも有意な差は認められなかった。

表 2 - 9 - 7 分析に要した日数に関する解析

測定に要した日数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する割合
1日	2	0.118	-	-	98
2～5日	28	0.130	0.0460	35.5	108
6～10日	6	0.153	0.0412	27.0	128
11日以上	11	0.146	0.0518	35.5	122

固相抽出-GC/MS法は除く

#### エ．クリーンアップ

クリーンアップ操作を必要としない試料の場合は、省略して良いとされているため、クリーンアップ処理を行った機関は1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリンでは7であり、83.0%の機関は実施しなかった。クリーンアップ操作としては、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、フロリジルカラムクロマトグラフィー及び両者の併用があるが、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセンでは、シリカゲルカラムクロマトグラフィー6機関、フロリジルカラムクロマトグラフィー1機関であり、回答数が少ないこともあり、クリーンアップ操作の有無と分析結果の関係については、平均値、室間精度とも有意な差は認められなかった(資料編表3-4-10-f)。

#### オ．試料量と最終定容量

試料1000mlをヘキサン抽出したのについて、最終定容量の違いによる影響を検討した。参考方法では最終的に0.3mlに定容するようになっているが、1.0mlに定容している機関が最も多く、次いで0.3ml、0.5mlであった。この結果では有意な差はみられない。

表 2 - 9 - 8 最終定容量に関する解析

最終定容量	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する割合
0.2～0.3ml	16	0.126	0.0628	49.8	105
0.4～0.6ml	10	0.143	0.0398	27.8	119
1.0～2.0ml	21	0.140	0.0329	23.5	117

#### カ．濃縮方法

測定用試料液を調製する過程で溶液の濃縮に用いる機器の影響を検討した。エバポレーターによる濃縮が各項目では91.8%であった。KD濃縮器による濃縮は、回答数は少ないが、エバポレーターでの濃縮に比べ平均値が高く、ばらつきも大きくなる傾向を示した。

表 2 - 9 - 9 濃縮方法に関する解析

濃縮方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する 割合
K.D	3	0.209	0.0782	37.4	174
エバポレーター	37	0.130	0.0366	28.2	108
その他	3	0.115	0.0436	37.9	95.8

キ . GC/MS条件

試料の注入方法はスプリットレス方式が多く、スプリット及びコールドオンカラム方式は各項目 1 機関づつ程度である。試料注入量は約65%が 1  $\mu\text{l}$ であり、約29%は 2  $\mu\text{l}$ 注入していた。最高注入量は 4  $\mu\text{l}$ であった。表 2 - 9 - 10 に示すように、1  $\mu\text{l}$ の注入に比較して、2  $\mu\text{l}$ 注入した場合平均値が約 2 割増加する傾向がみられた。

イオン化法は全てEI法であった。イオン検出法は大部分はSIM法であるが、5 機関はマスクロマトグラム法で、各項目の 5 機関は同じ機関であった。SIM法に比較してマスクロマトグラム法は約 2 割平均値が高めに出る傾向を示した。

表 2 - 9 - 10 注入量に関する解析

注入量 $\mu\text{l}$	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する 割合
1	31	0.127	0.0485	38.2	106
2	14	0.154	0.0422	27.4	128
2を超える	3	0.124	0.0186	15.0	103

表 2 - 9 - 11 イオン検出法に関する解析

イオン検出法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する 割合
SIM法	42	0.130	0.0449	34.5	108
クロマトグラム法	5	0.150	0.0447	29.8	125

ク . 定量方法

91%の機関は内標準法であり、検量線法が6.7%の機関、標準添加法が2.2%の機関にすぎず、定量方法間の比較はできなかった(資料編表 3 - 4 - 10 - h)。

表 2 - 9 - 12 は内標準法で用いられた内標準物質別の解析を行ったものである。1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリンでは、内標準物質1,2-ジフェニルエタン-d14はフェナントレン-d10と比較して、平均値が高くなる傾向を示している。

その他の内標準物質としては、フルオランテン-d10、クリセン-d12等が用いられていた。



表 2 - 9 - 1 2 内標準物質に関する解析

内標準物質	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する 割合
ジフェニルエタン-d14	7	0.1460	0.0447	30.6	122
ナフタレン-d8	3	0.1075	0.0770	71.6	89.6
フルオレン-d10	1	0.185			154
フェナントレン-d10	14	0.127	0.0383	30.2	106
p-ターフェニル-d14	3	0.127	0.0167	13.1	106
HCB-13C6	1	0.123			103
その他	11	0.128	0.0288	22.5	107

#### ケ．サロゲート物質の使用に関する解析

スチレン 2 量体、3 量体の分析は、83機関が 1 項目以上回答している。このうちサロゲート物質を使用した機関は30機関であり、27機関は1,2-ジフェニルエタン-d14を用いていた。また、3 量体のサロゲート物質として、1e,3e,5a-トリフェニルシクロヘキサン-d5、1e,3e,5e-トリフェニルシクロヘキサン-d5、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン-d5を使用した機関もみられた。1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリンではサロゲート物質を使用することにより平均値に差はみられないが、室間精度に有意の差がみられた(資料編表 3 - 4 - 1 0 - i)。

#### 9.2.3 まとめ

1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリンの分析方法はヘキサンで溶媒抽出し測定試料を調製、GC/MSで測定するもので方法自体、特に難しいものではないが、環境ホルモン物質の測定はまだ全国規模での測定とは言えず、また異性体の存在も回答数が少ない原因の一つと考えられる。今回の結果は、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリンは約10%大きく、室間精度は34.6%であり、スチレン 2 量体に比較すると室間精度が多少劣るが、平成11年度のノニルフェノール等のフェノール類とほぼ同様の結果と言える。

今回の分析結果で平均値、室間精度に影響を与えたと考えられる点は、分析に要した日数が長くなるほど平均値が大きくなり、6日以上要した場合、約2割の平均値の増加がみられた。最終定容量が少量となるほど、室間精度が悪くなる傾向がみられた。これは、0.3mlに正確に定容する事は難しく、定容量が少なくなるほど誤差が大きくなるものと考えられる。GCへの注入量では、1 $\mu\text{l}$ に比較して、2 $\mu\text{l}$ 注入した場合、平均値が2割程度大きくなる傾向を示した。内標準物質、サロゲート物質の使用については、サロゲート物質を用いることにより室間精度が有意に良くなる結果を示し、サロゲート物質を用いることにより、分析精度の改善に大きく役立つものと考えられる。1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリンは4つの異性体からなる物質で、これらの異性体をまとめて又は一つの物質で代表させて分析した場合と、個々の物質毎に検量線を作成し測定した場合は、表 2 - 9 - 1 3 に示すとおり、個々に測定した方が設定値にほぼ等しく、まとめて測定した方が設定値よりも約2割大きな値となった。

表 2 - 9 - 1 3 検量の方法

ピーク測定法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する 割合
個々に測定	27	0.125	0.0407	32.6	104
まとめて測定	20	0.148	0.0527	35.6	123

### 9 . 3 1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン

#### 9.3.1 分析法の概要

今回の分析対象としたスチレン3量体の3項目は、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン、1,3,5-トリフェニルシクロヘキサンであり、分析方法は「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年環境庁水質保全局水質管理課)に定める方法により分析する。

スチレンの分析方法は、2量体、3量体ともに溶媒抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法が用いられ、測定用試料溶液の調製、GC/MS測定は共通であり、7物質は同時に測定することができる。

各分析機関に配布した外因性内分泌攪乱物質分析用、模擬水質試料2(約20ml)は、残留農薬試験用のメタノールに溶解したもので、10,000倍希釈したとき、スチレン2量体(1,3-ジフェニルプロパン $0.085\mu\text{g/l}$ 、シス-1,2-ジフェニルシクロブタン $0.12\mu\text{g/l}$ 、トランス-1,2-ジフェニルシクロブタン $0.090\mu\text{g/l}$ 、2,4-ジフェニル-1-ブテン  $0.11\mu\text{g/l}$ )、スチレン3量体(2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン $0.080\mu\text{g/l}$ 、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン $0.121\mu\text{g/l}$ 、1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン $0.080\mu\text{g/l}$ )及びエストラジオール類(17 $\beta$ -エストラジオール $30\text{ng/l}$ 、17 $\alpha$ -エストラジオール $25\text{ng/l}$ 、エチニルエストラジオール $40\text{ng/l}$ )となるように、混合・均一化した後、20mlガラス製のアンプルに封入したものである。また、トリフェニルシクロヘキサンには2異性体があるため、1e,3e,5a-トリフェニルシクロヘキサンと1e,3e,5e-トリフェニルシクロヘキサンの等量混合とした。

1,3,5-トリフェニルシクロヘキサンの濃度は、目標検出限界濃度の8倍の濃度である。

#### 9.3.2 調査結果の概要

##### (1) 参加機関

1,3,5-トリフェニルシクロヘキサンの回答機関数は38、今回の全回答数476機関の8.0%、3量体中で最も少ない回答数であり、エストラジオール類の5.7~6.7%に次ぐ低い回答数であった。これは、まだ業務として分析している機関が少なく、異性体が存在し、また標準試薬の入手が困難であった等の理由が考えられる。

##### (2) 調査結果のとりまとめ及び概要

調査結果のとりまとめにあたり、棄却データの点検を行った。その結果、統計的異常値での棄却が1件で、上限値での棄却であった。

図 2 - 9 - 3 に分析結果の分布を示した。全体の平均値は異常値棄却後 0.0765  $\mu\text{g/l}$ 、設定値の95.6%で室間精度はCV%で30.2%であった（資料編表 3 - 4 - 1 1 - a）。

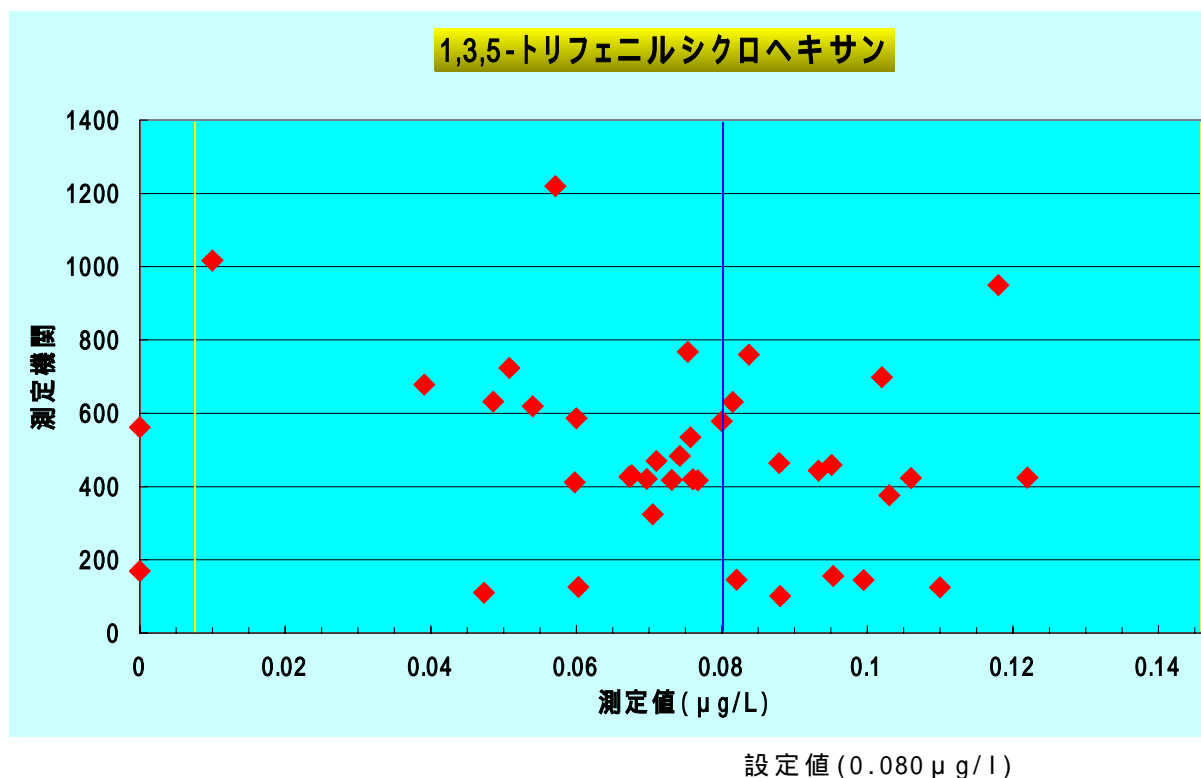


図 2 - 9 - 3 分析結果の分布  
（分析機関コードと分析結果）

（ 3 ）分析結果に及ぼす要因

ア．経験年数、昨年度の検体数、室内測定精度

機関数も少なく、一定の関係は認められなかった（資料編表 - 4 - 1 1 - b , c , d）。

イ．分析方法

分析方法は全て溶媒抽出-GC/MSであった。このため分析方法による比較はできない（資料編表 3 - 4 - 1 1 - e）。

ウ．分析に要した日数

スチレンの 2 量体、3 量体には不安定なものがあるため、速やかに分析する事が望ましい。今回の分析では、最も短いもので 1 日、最も長いもので 38 日であったが、2 日から 3 日で分析を行った機関が多かった。分析に要した日数については、分析日数が多くなるにつれ平均値が大きくなる傾向を示したが、平均値、室間精度とも有意な差は認められなかった。

表 2 - 9 - 1 4 分析に要した日数に関する解析結果

測定に要した 日数	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する 割合
1日	2	0.0554	-	-	69.3
2～5日	24	0.0720	0.0210	29.1	90.0
6～10日	4	0.0993	0.0350	35.3	124
11日以上	7	0.0853	0.0146	17.1	107

#### エ．クリーンアップ

クリーンアップ操作を必要としない試料の場合は、省略して良いとされているため、クリーンアップ処理を行った機関は1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリンでは7であり、83.0%の機関は実施しなかった。クリーンアップ操作としては、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、フロリジルカラムクロマトグラフィー及び両者の併用があるが、1,3,5-トリフェニルシクロヘキサンでは、シリカゲルカラムクロマトグラフィー4機関、フロリジルカラムクロマトグラフィー1機関で、回答数が少ないこともあり、クリーンアップ操作の有無と分析結果の関係については、平均値、室間精度とも有意な差は認められなかった(資料編表3-4-11-f)。

#### オ．試料量と最終定容量

試料1000mlをヘキサン抽出したものについて、最終定容量の違いによる影響を検討した。参考方法では最終的に0.3mlに定容するようになっているが、1.0mlに定容している機関が最も多く、次いで0.3ml、0.5mlであった。この結果では有意な差はみられない。

表 2 - 9 - 1 5 最終定容量に関する解析

最終定容量	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する 割合
0.2～0.3ml	11	0.0813	0.0212	26.1	102
0.4～0.6ml	8	0.0632	0.0119	18.8	79
1.0～2.0ml	18	0.0798	0.0268	33.6	100

#### カ．濃縮方法

測定用試料液を調製する過程で溶液の濃縮に用いる機器の影響を検討した。エバポレーターによる濃縮は88.2%であった。KD濃縮器による濃縮は、回答数は少ないが、エバポレーターでの濃縮に比べ平均値が高くなる傾向を示した。

表 2 - 9 - 1 6 濃縮方法に関する解析

濃縮方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する 割合
K.D.	2	0.0894	-	-	112
エバポレーター	30	0.0720	0.0217	30.1	90.0
その他	2	0.0894	-	-	112

キ . GC/MS条件

試料の注入方法はスプリットレス方式が多く、スプリット及びコールドオンカラム方式は各項目 1 機関づつ程度である。試料注入量は65%が 1  $\mu\text{l}$ であり、32.4%は 2  $\mu\text{l}$ 注入していた。最高注入量は 4  $\mu\text{l}$ であった。表 2 - 9 - 1 7 に示すように、1  $\mu\text{l}$ の注入に比較して、2  $\mu\text{l}$ 注入した場合平均値が約 2 割増加する傾向がみられた。

イオン化法は全てEI法であった。イオン検出法は大部分はSIM法であるが、5 機関はマスクロマトグラム法で、各項目の 5 機関は同じ機関であった。1,3,5-トリフェニルシクロヘキサンではSIM法に比較してマスクロマトグラム法はばらつきが大きくなる傾向を示した。

表 2 - 9 - 1 7 注入量に関する解析

注入量 $\mu\text{l}$	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する 割合
1	24	0.0703	0.0214	30.4	87.9
2	12	0.0891	0.0230	25.8	111
2を超える	1	0.0753	-	-	94.1

表 2 - 9 - 1 8 イオン検出法に関する解析

イオン検出法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する 割合
SIM法	31	0.0767	0.0213	27.8	96
クロマトグラム法	5	0.0714	0.0354	49.6	89

ク . 定量方法

91.2%の機関は内標準法であり、検量線法が5.9%の機関、標準添加法が2.9%の機関にすぎず、定量方法間の比較はできなかった(資料編表 3 - 4 - 1 1 - h)。

表 2 - 9 - 1 9 は内標準法で用いられた内標準物質別の解析を行ったものである。1, 3, 5-トリフェニルシクロヘキサンでは、内標準物質1,2-ジフェニルエタン-d14はフェナントレン-d10と比較して、ばらつきが小さい傾向を示している。

その他の内標準物質としては、フルオランテン-d10、クリセン-d12等が用いられていた。

表 2 - 9 - 1 9 内標準物質に関する解析

内標準物質	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	S.D.	CV%	設定値に対する 割合
ジフェニルエタン-d14	6	0.0800	0.0192	24.0	100
ナフタレン-d8	1	0.0705			88.1
フルオレン-d10	1	0.0820			103
フェナントレン-d10	9	0.0800	0.0258	32.3	100
p-ターフェニル-d14	3	0.0820	0.0113	13.8	103
HCB-13C6	1	0.0995			124
その他	8	0.0660	0.0157	23.8	82.5

#### ケ．サロゲート物質の使用に関する解析

スチレン 2 量体、3 量体の分析は、83機関が 1 項目以上回答している。このうちサロゲート物質を使用した機関は30機関であり、27機関は1,2-ジフェニルエタン-d14を用いていた。また、3 量体のサロゲート物質として、1e,3e,5a-トリフェニルシクロヘキサン-d5、1e,3e,5e-トリフェニルシクロヘキサン-d5、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン-d5を使用した機関もみられた。2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリンではサロゲート物質の使用による平均値、室間精度に差はみられなかった(資料編表 3 - 4 - 1 1 - i)。

#### 9.3.3 まとめ

スチレン 2 量体、3 量体の分析方法はヘキサンで溶媒抽出し測定試料を調製、GC/MSで測定するもので、方法自体特に難しいものではないが、環境ホルモン物質の測定はまだ全国規模での測定とは言えず、標準試料の入手も困難なものがあり回答数が少ない原因の一つと考えられる。1,3,5-トリフェニルシクロヘキサンは平均値が設定値に対して約 4 % 小さく、室間精度30.2%であり、平成11年度のノニルフェノール等のフェノール類とほぼ同様の結果といえる。

平均値、室間精度に影響を与えたと考えられる点は、分析に要した日数が長くなるほど平均値が大きくなる傾向を示し、6 日以上要した場合、2 ~ 5 日に比較して 2 割以上の平均値の増加がみられた。GCへの注入量では、1  $\mu\text{l}$ に比較して、2  $\mu\text{l}$ 注入した場合、平均値が27%大きくなる傾向を示した。内標準物質、サロゲート物質の使用については、一部の機関にみられたように、項目毎にその物質と性状が最も近い内標準物質を用いての分析が理想的であり、1,3,5-トリフェニルシクロヘキサンの場合、分析結果は他の 3 量体と異なり平均値が設定値よりも低くに出る傾向を示したことは内標準物質に一因があるのかも知れない。また、サロゲート物質を用いることは、分析精度の改善に大きく役立つものと考えられる。

## 10 . エストラジオール類

### 10 . 1 17 -エストラジオール

#### 10.1.1 分析方法の概要

17 -エストラジオールは人畜由来ホルモンであり、外因性内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン物質)の一つである。環境中の基準値、指針値は設定されていないが、その内分泌攪乱能の影響を考慮して、環境中での汚染状況の調査が早急に望まれている。本調査では配布試料(共通試料2)に含まれる17 -エストラジオールを「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成11年環境庁水質保全局水質管理課。以下、「要調査項目等測定方法通知」という)に定める方法により分析することとした。

配布された模擬水質試料をメタノール及び水で10,000倍に希釈したものを分析用試料とし、含まれる17 -エストラジオールを固相抽出し、濃縮する。この試料液をフロリジルカラムでクリーンアップを行った後にメチル誘導体化して、あるいはペンタフルオロベンジル誘導体化した後にシリカゲルカラムによるクリーンアップを行い、最終的にガスクロマトグラフ質量分析計(以下、「GC/MS」という)により測定する。分析用試料中の17 -エストラジオールの濃度は30ng/lに設定した。なお、要監視項目等測定方法通知に定める方法での目標検出限界は0.1ng/lである。

#### 10.1.2 調査結果の概要

回答数は公的機関7、民間機関24、全体では31であった。回答のあった機関数は、他の2つのエストラジオール類とはほぼ等しいが、他の環境ホルモン物質よりも少ない回答数となった。用いられた分析方法は固相抽出-メチル誘導体化-GC/MSが26機関、固相抽出-ペンタフルオロベンジル誘導体化-GC/MSが2機関、その他に固相抽出の後にトリメチルシリル誘導体化又はエチル誘導体化を行ってGC/MSによるものが各1機関、固相抽出の後に電気化学検出器を用いてHPLCで測定するものが1機関であった(資料編表2-6-12)。

各機関からの回答のうちで、2機関からのものは所定の期限に遅れていたが、今回の調査ではこれらも含めて統計処理を行うこととした。分析結果について異常値の検定を行い、明らかに異常値と思われる回答の棄却を行った。「N.D.」等の検出能力が不足したために棄却されたものはなく、Grubbsの方法により両側確率5%で統計的異常値と判定されたものが1件(棄却率3.2%)あった。一方、回答された分析結果には明らかに濃度計算の間違い(単位間違い)と考えられるものが3件含まれていた。これらの値はGrubbsの方法による異常値の検定では棄却されなかったが、単位の訂正等を行うことはせず、異常値として統計処理から省くこととした。これにより全体の棄却件数は4件(棄却率12.9%)となった(資料編表3-3-1)。

回答された分析結果のヒストグラムは著しくばらつきのあるものとなり、平均値に対する相対値「0.95~1.05」の階級が最大度数とならなかったが、最大頻度の階級と設定値は一致した(資料編図3-2-12)。

#### 10.1.3 調査結果に及ぼす個別要因の考察

#### ( 1 ) 分析機関区分に関する解析

分析機関を公的機関と民間機関に区分して、それぞれについて分散分析を行った結果を資料編表 3 - 4 - 1 2 - a に示す。異常値棄却後の平均値は公的機関では31.4ng/l、民間機関が26.2ng/lであり、民間機関の値は幾らか小さめとなった。室間精度(CV%)については、公的機関25.2%、民間機関55.7%であり、民間機関の精度は悪かった。

#### ( 2 ) 分析者の昨年度の検体数との関係

分析者の昨年度の17 - エストラジオールの分析検体数を50未満、50以上100未満、100以上500未満及び500以上の4階層に分別して、分析経験と分析結果との相関を検討した。解析結果を資料編表 3 - 4 - 1 2 - b に示す。回答数が少ないため、50以上100未満と500以上の階層が平均値から大きく外れるものの有意な差はみられなかった。

#### ( 3 ) 分析者の経験年数との関係

分析者の分析業務経験年数を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階層に分別し、分析経験と分析結果の相関を検討した(資料編表 3 - 4 - 1 2 - c)。2年未満の階層で平均値が幾らか低くなっているが、危険率5%で有意な差はみられなかった。

#### ( 4 ) 室内測定精度に関する解析

測定回数が3回以上の結果を対象として、室内測定精度に関する解析を行った(資料編表 3 - 4 - 1 2 - d)。解析対象の回答の46.7%が室内測定精度5%未満であった。室内測定精度と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも、水準間に有意な差はみられなかったが、室内測定精度(CV%)が大きくなると室間精度(CV%)も大きくなる傾向がみられた。

#### ( 5 ) 分析方法に関する解析

分析方法に関する解析結果を資料編表 3 - 4 - 1 2 - e に示す。試料の抽出・濃縮操作はすべての機関で固相抽出法を使用していた。定量操作は、メチル誘導体化-GC/MSが85.2%、ペンタフルオロベンジル誘導体化-GC/MSが7.4%、その他の方法が7.4%であり、大部分は固相抽出-メチル誘導体化-GC/MSを用いていた。このように大部分が固相抽出-メチル誘導体化-GC/MSであったため、分析方法と分析結果との関係についてはわからなかった。

#### ( 6 ) クリーンアップの方法に関する解析

クリーンアップの方法に関する解析結果を資料編表 3 - 4 - 1 2 - f に示す。クリーンアップ操作を行っている回答が59.3%であり、残りの40.7%はクリーンアップを行っていなかった。クリーンアップ操作の方法としては、シリカゲルクロマトグラフの1回答を除いて、フロリジルクロマトグラフであった。なお、TLC及びHPLCによるクリーンアップ操作を行っている回答はなかった。クリーンアップ操作の有無と分析結果の関係については、平均値、室間精度とも水準間に有意な差は認められなかった。

#### ( 7 ) 固相抽出法に使用する固相の種類に関する解析

固相抽出用の固相の種類に関する解析を行った(表 2 - 1 0 - 1)。使用した固相はカ



ラム型が21機関、ディスク型が5機関であった。平均値に大きな差はなかった。室間精度はディスク型がやや劣っているが有意差はなかった。充填剤の種類は、コラム型、ディスク型とも固相剤はC18系が大部分であった。したがって、充填剤の種類と分析結果との関係についてはわからなかった(表2-10-2)。

表2-10-1 固相抽出用固相の形式と分析結果の関係

固相の形式	回答数	平均値	S.D.	CV(%)
コラム型	21	26.9	12.4	46.1
ディスク型	5	28.3	18.6	65.7

表2-10-2 固相抽出の充填剤の種類と分析結果の関係

充填剤の種類	回答数	平均値	S.D.	CV%
C18	23	27.5	13.2	48.1
ポリスチレン	2	18.1	-	-
ポリメタクリレート	1	37.0	-	-

#### (8) 分析方法別の定量法に関する解析

分析方法別の定量法に関する解析結果を資料編表3-4-12-hに示す。回答数について、メチル誘導体化-GC/MSの場合は1回答を除き、内標準法であった。したがって、分析結果との関係はわからなかった。ペンタフルオロベンジル誘導体化-GC/MSの場合は、すべての回答が内標準法であった。

#### (9) サロゲート物質の使用に関する解析

サロゲート物質の使用の有無と分析結果の関係について解析を行った(資料編表3-4-12-i)。回答数としてはサロゲート物質を使用している方法が81.5%、使用していない方法が18.5%であった。サロゲート物質の使用の有無と分析結果の関係については、平均値、室間精度とも有意な差は認められなかったが、サロゲート物質を使用していない場合の平均値は小さく、室間精度(CV%)は大きくなっていた。サロゲートの添加量についても検討したが、一定の傾向は観察されなかった。

#### (10) 測定に要した日数と分析結果との関係

報告書に記載された分析開始日と分析終了日から測定に要した日数を求めて、3階層に分類し、結果との関係を検討した。分類は2日以内(7機関)、3日~7日(9機関)、8日以上(10機関)とした。それぞれの階層毎の平均値と室間精度を表2-10-3に示す。平均値、室間

精度ともに幾らかのばらつきはあるが、特に傾向は示していない。

表 2 - 1 0 - 3 測定に要した日数と分析結果の関係

必要日数	回答数	平均値	S.D.	CV %
1～2日	7	28.9	13.8	47.8
3～7日	9	24.6	10.2	41.5
8日以上	10	28.3	16.4	58.0

( 1 1 ) 試料の濃縮倍率と分析結果との関係

エストラジオール類等、環境試料中の目的物質濃度が微量と考えられるものは、分析操作の中に濃縮操作が含まれている。本調査においても、1リットルの試料水を固相抽出により濃縮し、最終試料量をメチル誘導体化法では0.01～0.05ml、ペンタフルオロベンジル誘導体化法では0.1mlとすることになっている。報告書に記載された試料量と最終試料量から計算した濃縮倍率は機関によって様々であったので、この濃縮率と分析結果との関係について検討した(表 2 - 1 0 - 4)。濃縮倍率は1,000倍から100,000倍まで様々であったが、最も回答数が多かった10,000倍を中心として3階層に分類した。濃縮倍率が10,000倍よりも小さい場合(1,000倍から6,667倍)には、分析値は設定値よりも幾らか高めの値となった。10,000倍濃縮を行った場合には、設定値よりも幾らか低い値となった。一方、濃縮率が10,000倍を超える(20,000倍～100,000倍)場合には、設定値の70%程度の低値を示した。今回使用した要調査項目等測定方法通知の方法では目標検出限界が0.1ng/lであり、試料濃度(30 ng/l)が検出限界より300倍の値であるため、濃縮倍率が所定の値よりも低くても十分に測定範囲に到達したこと、高倍率の濃縮操作では抽出、回収などの操作において十分な回収率が得られなかったためこのような結果となったものと考えられる。

表 2 - 1 0 - 4 濃縮倍率と分析結果との関係

濃縮倍率	回答数	平均値	S.D.	CV%
10,000倍未満	10	33.3	12.0	35.9
10,000倍	7	25.9	12.9	49.7
10,000倍超	9	21.4	13.7	64.3

( 1 2 ) 最終試料量と分析結果の関係

本調査で用いた操作では、最終的な試料量が非常に微量となっている。報告書の自由記述欄にこの点について液量の調整が難しいことを記載した機関が幾つかみられたので、この点について検討した(表 2 - 1 0 - 5)。回答の中で最も多数を占めた最終試料量は0.1m

1であったため、0.1ml以上(0.1ml~1ml)と0.1ml未満(0.01ml~0.05ml)の2階層に区分して解析した。最終試料量が0.1ml以上では分析結果は30.3ng/lとほぼ設定値と一致しているのに対して、0.1ml未満では平均値が21.4ng/lと設定値の70%程度の値を示した。最終試料量を微量にすることは濃縮効率の点では有利であるが、操作上の誤差を含みやすいこと、特に今回の操作では最終的な溶解操作を行う前の乾固が不十分な場合には低い値がでやすいことが考えられる。

表 2 - 1 0 - 5 最終試料量と分析結果の関係

最終試料量	回答数	平均値	S.D.	CV %
0.1ml以上	17	30.3	12.5	41.4
0.1ml未満	9	21.4	13.7	64.3

( 1 3 ) GCに関する解析

測定に使用するGCについて、メーカー、注入方法、カラムの長さ、カラムの内径、カラムの液相の種類について検討を行ったが、一定の傾向は観察されなかった。報告書に添付されたクロマトグラムをみると、カラムの状態が悪い、あるいは昇温条件の設定が悪い等の理由でピークの状態が悪いものがあった。一部には17 体と17 体のピークが分離していないものもあった(図 2 - 1 0 - 1 )。

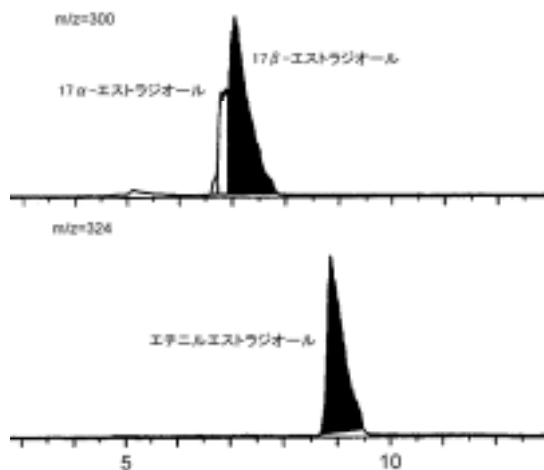


図 2 - 1 0 - 1 17 体と17 体が分離していないクロマトグラムの例

( 1 4 ) MSの形式に関する解析

測定に使用するMSの形式に関して解析を行った(表 2 - 1 0 - 6 )。MSの形式は四重極型が最も多く(21機関)、次いで二重収束型(4機関)、イオントラップ型(1機関)の順であった。分析結果の平均値は、イオントラップ型でやや低かった。室間精度は二重収束型が四重極型より悪いように見えるが、有意差はなかった。なお、二重収束型は1機関を除き高分解能

測定に使用された。

表 2 - 1 0 - 6 MSの形式と分析結果との関係

MSの形式	回答数	平均値	S.D.	CV %
イオンラップ型	1	19.1	-	-
四重極型	21	27.1	12.1	44.8
二重収束型	4	29.8	22.0	73.7

( 1 5 ) その他

自由記述欄には次のようなコメントがあった。

- ・ 試料希釈水及びブランクにHPLC用純水を使用した。
- ・ 乾固操作に注意が必要であった。
- ・ 最終試料量を0.01～0.05mlとする操作が難しかった。
- ・ 乾固試料を一晩五酸化リンのデシケータに放置した。
- ・ 乾燥には水浴を使わずアルミブロックヒータを使用した。
- ・ 固相抽出後に脱水が必要ではないかと感じた。
- ・ ヘキサンは揮発しやすいのでデカンを使用した。
- ・ メチル誘導体化の操作が難しいと感じた。
- ・ 器具をアセトン、メタノールで洗浄して使用した。
- ・ 最終容量に乾固物が溶解しきれぬのか疑問が残った。
- ・ 誘導体化の収率はどのくらいか疑問が残った。
- ・ 底質や生物試料への応用性はあるのか疑問が残った。

10.1.4 まとめ

異常値棄却後(単位間違いと思われる3件も異常値に含む)の分析結果の平均値は27.6ng/lであり、設定値30ng/lの92%となった。CV値は48.1%となり、今回調査対象となったスチレン2量体や3量体よりも大きい値となった。本調査では複数の分析方法を参考方法としており、分析担当者が任意に選択して分析を行うようになっている。さらに、参考外の方法で分析が行われている例もあり、誤差要因が多岐にわたって特定が困難になっている。しかし、幾つか分析結果に影響を与えられると思われる要因を指摘することができる。例えば、(1)サロゲート物質を用いることで分析結果が改善される可能性がある、(2)試料液の最終液量を0.1mlよりも小さくすることは測定値を低下させ、誤差を大きくする要因となっている可能性がある、(3)今回のような目標検出下限よりもかなり高濃度の試料では、測定できる範囲内で濃縮比を高くしすぎないように設定することで分析結果が改善される可能性がある、などが挙げられる。また、17 体と17 体はGCでの保持時間が接近しているので、カラムの状態が悪い場合や、昇温条件の設定が悪い場合には分離が完全ではなくなることがあり、十分注意する必要がある。

## 10.2 17 -エストラジオール

### 10.2.1 分析方法の概要

17 -エストラジオールは人畜由来ホルモンであり、外因性内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン物質)の一つである。環境中の基準値、指針値は設定されていないが、その内分泌攪乱能の影響を考慮して、環境中での汚染状況の調査が早急に望まれるものの一つである。本調査では配布試料(共通試料2)に含まれる17 -エストラジオールを要調査項目等測定方法通知に定める方法により分析することとした。

配布された模擬水質試料をメタノールと水で10,000倍に希釈したものを分析用試料とし、含まれる17 -エストラジオールを塩酸性下で固相抽出し濃縮する。この試料をフロリジルカラムでクリーンアップを行った後にメチル誘導体化して、あるいはペンタフルオロベンジル誘導体化した後にシリカゲルカラムによるクリーンアップを行い、最終的にGC/MSにより測定する。分析用試料中の17 -エストラジオールの濃度は25ng/lに設定した。なお、要監視項目等測定方法通知に定める方法での目標検出限界は0.1ng/lである。

### 10.2.2 調査結果の概要

回答数は公的機関7、民間機関25、全体では32であった。回答のあった機関数は他の2つのエストラジオール類とはほぼ等しいが、他の環境ホルモン物質よりも少ない回答数となった。用いられた分析方法は固相抽出-メチル誘導体化-GC/MSが27機関、固相抽出-ペンタフルオロベンジル誘導体化-GC/MSが2機関、その他に固相抽出の後にTMS誘導体化又はエチル誘導体化を行ってGC/MSによるものが各1機関、固相抽出の後にECD検出器を用いてHPLCで測定するものが1機関であった(資料編表2-6-13)。

各機関からの回答のうちで、2機関からのものは所定の期限に遅れていたが、今回の調査ではこれらも含めて統計処理を行うこととした。分析結果について異常値の検定を行い、明らかに異常値と思われる回答の棄却を行った。「N.D.」等の検出能力が不足したために棄却されたものはなく、Grubbsの方法により両側確率5%で統計的異常値と判定されたものが1件(棄却率3.2%)あった。一方、回答された分析結果には明らかに濃度計算の間違いと考えられるものが3件含まれていた。これらの値はGrubbsの方法による異常値の検定では棄却されなかったが、単位の訂正等を行うことはせず、異常値として統計処理から省くこととした。これにより全体の棄却件数は4件(棄却率12.5%)となった(資料編表3-3-1)。

回答された分析結果のヒストグラムは著しくばらつきのあるものとなり、平均値に対する相対値「0.95~1.05」の階級が最大度数とならず、「0.90~0.95」と「1.05~1.10」の二つの階級が最大となるヒストグラムを示していた(資料編図3-2-13)。

### 10.2.3 調査結果に及ぼす個別要因の考察

#### (1) 分析機関区分に関する解析

分析機関を公的機関と民間機関に区分して、それぞれについて分散分析を行った結果を資料編表3-4-13-aに示す。異常値棄却後の平均値は公的機関では24.4ng/l、民間機関が21.6ng/lであり、民間機関の値は幾らか小さめとなった。室間精度(CV%)については、公的機関17.4%、民間機関47.3%であり、民間機関の精度は悪かった。

( 2 ) 分析者の昨年度の検体数との関係

分析者の昨年度の17 - エストラジオールの分析検体数を50未満、50以上100未満、100以上500未満及び500以上の4階層に分別して、分析経験と分析結果との相関を検討した。解析結果を資料編表3 - 4 - 13 - bに示す。回答数が少ないため、50以上100未満と500以上の階層が平均値から大きく外れるものの有意な差はみられなかった。

( 3 ) 分析者の経験年数との関係

分析者の分析業務経験年数を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階層に分別し、分析経験と分析結果の相関を検討した(資料編表3 - 4 - 13 - c)。2年未満の階層で平均値が幾らか低くなっているが、危険率5%で有意な差はみられなかった。

( 4 ) 室内測定精度に関する解析

測定回数が3回以上の結果を対象として、室内測定精度に関する解析を行った(資料編表3 - 4 - 13 - d)。解析対象の回答の62.5%が室内測定精度5%未満であった。室内測定精度と分析結果との関係については、平均値には水準間に有意な差はみられなかった。室間精度は、室内測定精度(CV%)と分析結果の関係は、一部の水準間で有意差がみられたが、全体的には一定の傾向は示していない。

( 5 ) 分析方法に関する解析

分析方法に関する解析結果を資料編表3 - 4 - 13 - eに示す。試料の抽出・濃縮操作は、すべての機関で固相抽出法を使用していた。定量操作は、メチル誘導体化-GC/MSが85.8%、ペンタフルオロベンジル誘導体化-GC/MSが7.1%、その他の方法が7.1%であり、大部分は固相抽出-メチル誘導体化-GC/MSを用いていた。このように大部分が固相抽出-メチル誘導体化-GC/MSであったため、分析方法と分析結果との関係についてはわからなかった。

( 6 ) クリーンアップの方法に関する解析

クリーンアップの方法に関する解析結果を資料編表3 - 4 - 13 - fに示す。クリーンアップ操作を行っている回答が60.7%であり、残りの39.3%はクリーンアップを行ってなかった。クリーンアップ操作の方法としては、シリカゲルクロマトグラフの1回答を除いて、フロリジルクロマトグラフであった。なお、TLC及びHPLCによるクリーンアップ操作を行っている回答はなかった。クリーンアップ操作の有無と分析結果の関係については、平均値、室間精度とも水準間に有意な差は認められなかった。

( 7 ) 固相抽出法に使用する固相の種類に関する解析

固相抽出用の固相の種類に関する解析を行った(資料編表3 - 4 - 13 - g)。使用した固相はカラム型が77.8%、ディスク型が22.2%であった。カラム型、ディスク型とも固相剤はC18系が大部分であった。固相の種類と分析結果については平均値、室間精度共に水準間に有意差は認められなかった。

( 8 ) 分析方法別の定量法に関する解析

分析方法別の定量法に関する解析結果を資料編表 3 - 4 - 13 - h に示す。回答数について、メチル誘導体化-GC/MS の場合は1回答を除きすべて内標準法であった。したがって、分析結果との関係はわからなかった。ペンタフルオロベンジル誘導体化-GC/MS の場合はすべての回答が内標準法であった。

( 9 ) サロゲート物質の使用に関する解析

サロゲート物質の使用の有無と分析結果の関係について解析を行った(資料編表 3 - 4 - 13 - i )。回答数としてはサロゲート物質を使用している方法が82.1%、使用していない方法が17.9%であった。サロゲート物質の使用の有無と分析結果の関係については、平均値でサロゲート物質を使用していない群が有意に低かった。室間精度は有意な差は認められなかったが、サロゲート物質を使用していない群で室間精度(CV%)は大きくなっていった。

( 10 ) 測定に要した日数と分析結果との関係

報告書に記載された分析開始日と分析終了日から測定に要した日数を求めて、3階層に分類し、結果との関係を検討した。分類は2日以内(8機関)、3日～7日(9機関)、8日以上(10機関)とした。それぞれの階層毎の平均値と室間精度を表 2 - 10 - 7 に示す。8日以上の階層において室間精度がやや低い値となった。

表 2 - 10 - 7 測定に要した日数と分析結果の関係

必要日数	回答数	平均値	S.D.	CV %
1～2日	8	23.8	6.32	26.6
3～7日	9	20.2	7.22	35.7
8日以上	10	22.9	12.8	55.9

( 11 ) 試料の濃縮倍率と分析結果との関係

エストラジオール類等、環境試料中の目的物質濃度が微量と考えられるものは、分析操作の中に濃縮操作が含まれている。本調査においても、1リットルの試料水を固相抽出により濃縮し、最終試料量をメチル誘導体化法では0.01～0.05ml、ペンタフルオロベンジル誘導体化法では0.1mlとすることになっている。報告書に記載された試料水量と最終試料量から計算した濃縮倍率は機関によって様々であったので、この濃縮率と分析結果との関係について検討した(表 2 - 10 - 8 )。濃縮倍率は1,000倍から100,000倍まで様々であったが最も回答数が多かった10,000倍を中心として3階層に分類した。濃縮倍率が10,000倍よりも小さい場合(1,000倍から6,667倍)には分析値は設定値よりも幾らか高めの値となった。10,000倍濃縮を行った場合には設定値よりも幾らか低い値となった。一方、濃縮率が10,000倍を超える(20,000倍～100,000倍)場合には設定値の70%程度の低値を示した。今回使用した要調査項目等測定方法通知の方法では目標検出限界が0.1ng/lであり、今回の試料濃度(25

ng/l)が検出限界より250倍の値であるため、濃縮倍率が所定の値よりも低くても十分に測定範囲に到達したこと、高倍率の濃縮操作では抽出、回収などの操作において十分な回収率が得られなかったためこのような結果となったものと考えられる。

表 2 - 1 0 - 8 濃縮倍率と分析結果との関係

濃縮倍率	回答数	平均値	S.D.	CV %
10,000倍未満	11	26.1	7.73	29.7
10,000倍	7	22.0	7.23	33.0
10,000倍超	9	17.8	11.1	62.3

( 1 2 ) 最終試料量と分析結果の関係

本調査で用いた操作では、最終的な試料量は0.1ml以下の微量となる。報告書の自由記述欄にこの点について液量の調整が難しいことを記載した機関が幾つかみられたので、この点について検討した(表 2 - 1 0 - 9)。回答の中で最も多数を占めた最終試料量は0.1mlであったため、0.1ml以上(0.1ml~1ml)と0.1ml未満(0.01ml~0.05ml)の2階層に区分して解析した。最終試料量が0.1ml以上では分析結果は24.5ng/lとほぼ設定値と一致しているのに対して、0.1ml未満では平均値が17.8ng/lと設定値の70%程度の値を示した。最終試料量を微量にすることは濃縮効率の点では有利であるが、操作上の誤差を含みやすいこと、特に今回の操作では最終的な溶解操作を行う前の乾固が不十分な場合には低い値がでやすいことが考えられる。

表 2 - 1 0 - 9 最終試料量と分析結果の関係

最終試料量	回答数	平均値	S.D.	CV %
0.1ml以上	18	24.5	7.61	31.1
0.1ml未満	9	17.8	11.1	62.3

( 1 3 ) GCに関する解析

測定に使用するGCについて、製造メーカー、注入方法、カラムの長さ、カラムの内径、カラムの液相の種類について検討を行ったが、一定の傾向は観察されなかった。報告書に添付されたクロマトグラムをみると、カラムの状態が悪い、あるいは昇温条件の設定が悪い等の理由でピークの状態が悪いものがあった。一部には17 体と17 体のピークが分離していないものもあった(前記の図 2 - 1 0 - 1 参照)。



#### ( 1 4 ) MSの形式に関する解析

測定に使用するMSの形式に関して解析を行った。MSの形式は四重極型が最も多く(22機関)、次いで二重収束型(4機関)、イオントラップ型(1機関)の順であった。分析結果の平均値はイオントラップ型でやや低かった。室間精度は二重収束型が四重極型より有意に悪かった。なお、二重収束型は1機関を除き高分解能測定に使用された。

表 2 - 1 0 - 1 0 MSの形式と分析結果との関係

MSの形式	回答数	平均値	S.D.	CV %
イオントラップ型	1	19.9	-	-
四重極型	22	21.8	7.83	35.9
二重収束型	4	25.1	17.36	69.2

#### ( 1 5 ) その他

自由記述欄には次のようなコメントがあった。

- ・ 試料希釈水及びブランクにHPLC用純水を使用した。
- ・ 乾固操作に注意が必要であった。
- ・ 最終試料量を0.01~0.05mlとする操作が難しかった。
- ・ 乾固試料を一晩五酸化リンのデシケータに放置した。
- ・ 乾燥には水浴を使わずアルミブロックヒータを使用した。
- ・ 固相抽出後に脱水が必要ではないかと感じた。
- ・ ヘキサンは揮発しやすいのでデカンを使用した。
- ・ メチル誘導体化の操作が難しいと感じた。
- ・ 器具をアセトン、メタノールで洗浄して使用した。
- ・ 最終容量に乾固物が溶解しきれぬのか疑問が残った。
- ・ 誘導体化の収率はどのくらいか疑問が残った。
- ・ 底質や生物試料への応用性はあるのか疑問が残った。

#### 10.2.4 まとめ

異常値棄却後(単位間違いと思われる3件も異常値に含む)の分析結果の平均値は22.3ng/lであり、設定値25ng/lの89%となった。CV値は40.8%となり、今回調査対象となったスチレン2量体や3量体よりも大きい値となった。本調査では複数の分析方法を参考方法としており、分析担当者が任意に選択して分析を行うようになっている。さらに、参考外の方法で分析が行われている例もあり、誤差要因が多岐にわたって特定が困難になっている。しかし、幾つか分析結果に影響を与えると思われる要因を指摘することができる。例えば、(1)サロゲート物質を用いることで分析結果が改善される可能性がある、(2)試料液の最終液量を0.1mlよりも小さくすることは測定値を低下させ、誤差を大きくする要因となっている可能性がある、(3)今回のような目標検出下限よりもかなり高濃度の試料では、測定でき

る範囲内で濃縮比を高くしすぎないように設定することで分析結果が改善される可能性がある、などが挙げられる。また、17 体と17 体はGCでの保持時間が接近しているので、カラムの状態や昇温条件の設定などの条件によっては分離しないことがあり、十分注意する必要がある。

## 10.3 エチニルエストラジオール

### 10.3.1 分析方法の概要

エチニルエストラジオールは経口避妊薬等に使用される合成ホルモンであって、外因性内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン物質)の一つである。環境中の基準値、指針値は設定されていないが、その内分泌攪乱能の影響を考慮して、環境中での汚染状況の調査が早急に望まれている。本調査では配布試料(共通試料2)に含まれるエチニルエストラジオールを要調査項目等測定方法通知に定める方法により分析することとした。

配布された模擬水質試料をメタノールと水で10,000倍に希釈したものを分析用試料とし、含まれるエチニルエストラジオールを塩酸酸性下で固相抽出し、濃縮する。この試料をフロリジルカラムでクリーンアップを行った後にメチル誘導体化して、あるいはペンタフルオロベンジル誘導体化した後にシリカゲルカラムによるクリーンアップを行い、最終的にGC/MSにより測定する。分析用試料中のエチニルエストラジオールの濃度は40ng/lに設定した。なお、要監視項目等測定方法通知に定める方法での目標検出限界は0.1ng/lである。

### 10.3.2 調査結果の概要

回答数は公的機関5、民間機関22、全体では27であった。回答のあった機関数は他の2つのエストラジオール類とはほぼ等しいが、他の環境ホルモン物質よりも少ない回答数となった。用いられた分析方法は固相抽出-メチル誘導体化-GC/MSが22機関、固相抽出-ペンタフルオロベンジル誘導体化-GC/MSが2機関、その他に固相抽出の後にTMS誘導体化又はエチル誘導体化を行ってGC/MSによるものが各1機関、固相抽出の後にECD検出器を用いてHPLCで測定するものが1機関であった(資料編表2-6-13)。

各機関からの回答のうちで、1機関からのものは所定の期限に遅れていたが、今回の調査ではこれらも含めて統計処理を行うこととした。分析結果について異常値の検定を行い、明らかに異常値と思われる回答の棄却を行った。「N.D.」等の検出能力が不足したために棄却されたものはなく、Grubbsの方法により両側確率5%で統計的異常値と判定されたものが1件(棄却率3.7%)あった。一方、回答された分析結果には明らかに濃度計算の間違いと考えられるものが2件含まれていた。これらの値はGrubbsの方法による異常値の検定では棄却されなかったが、単位の訂正等を行うことはせず、異常値として統計処理から省くこととした。これにより全体の棄却件数は3件(棄却率11.1%)となった(資料編表3-3-1)。

回答された分析結果のヒストグラムは著しくばらつきのあるものとなり、平均値に対する相対値「0.95~1.05」の階級が最大度数とならなかったが、最大頻度の階級と設定値は一致した(資料編図3-2-13)。

### 10.3.3 調査結果に及ぼす個別要因の考察

#### (1) 分析機関区分に関する解析

分析機関を公的機関と民間機関に区分して、それぞれについて分散分析を行った結果を資料編表3-4-14-aに示す。異常値棄却後の平均値は公的機関では45.4ng/l、民間機関が35.0ng/lであり、民間機関の値は幾らか小さめとなった。室間精度(CV%)については、公的機関18.3%、民間機関47.6%であり、民間機関の精度は悪かった。

#### (2) 分析者の昨年度の検体数との関係

分析者の昨年度のエチニルエストラジオールの分析検体数を50未満、50以上100未満、100以上500未満及び500以上の4階層に分別して、分析経験と分析結果との相関を検討した。解析結果を資料編表3-4-14-bに示す。回答数が少ないため、500以上の階層が平均値から大きく外れるものの有意な差はみられなかった。

#### (3) 分析者の経験年数との関係

分析者の分析業務経験年数を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階層に分別し、分析経験と分析結果の相関を検討した(資料編表3-4-14-c)。平均値は、経験年数が短いほど低くなる傾向にあったが、有意差はなかった。室間精度は10年以上の水準で有意に良好であったが、全体としては特定の傾向は示していない。

#### (4) 室内測定精度に関する解析

測定回数が3回以上の結果を対象として、室内測定精度に関する解析を行った(資料編表3-4-14-d)。解析対象の回答の28.6%が室内測定精度5%未満であった。室内測定精度と分析結果との関係については、平均値には水準間に有意な差はみられなかった。室間精度は、室内測定精度(CV%)が大きくなると室間精度(CV%)も大きくなる傾向がみられたが有意差はなかった。

#### (5) 分析方法に関する解析

分析方法に関する解析結果を資料編表3-4-14-eに示す。試料の抽出・濃縮操作は全ての機関で固相抽出法を使用していた。定量操作は、メチル誘導体化-GC/MSが83.3%、ペンタフルオロベンジル誘導体化-GC/MSが8.3%、その他の方法が8.3%であり、大部分は固相抽出-メチル誘導体化-GC/MSを用いていた。このように大部分が固相抽出-メチル誘導体化-GC/MSであったため、分析方法と分析結果との関係についてはわからなかった。

#### (6) クリーンアップの方法に関する解析

クリーンアップの方法に関する解析結果を資料編表3-4-14-fに示す。クリーンアップ操作を行っている回答が62.5%であり、残りの37.5%はクリーンアップを行ってなかった。クリーンアップ操作の方法としては、シリカゲルクロマトグラフの1回答を除いて、フロリジルクロマトグラフであった。なお、TLC及びHPLCによるクリーンアップ操作を行っている回答はなかった。クリーンアップ操作の有無と分析結果の関係については、平均値、室間精度とも水準間に有意な差は認められなかった。

( 7 ) 固相抽出法に使用する固相の種類に関する解析

固相抽出用の固相の種類に関する解析を行った(資料編表 3 - 4 - 1 4 - g)。使用した固相はカラム型が82.6%、ディスク型が17.4%であった。カラム型、ディスク型とも固相剤はC18系が大部分であった。固相の種類と分析結果については平均値、室間精度共に水準間に有意差は認められなかった。

( 8 ) 分析方法別の定量法に関する解析

分析方法別の定量法に関する解析結果を資料編表 3 - 4 - 1 4 - h に示す。回答数について、メチル誘導体化-GC/MSの場合は1回答を除きすべて内標準法であった。したがって、分析結果との関係はわからなかった。ペンタフルオロベンジル誘導体化-GC/MSの場合は、すべての回答が内標準法であった。

( 9 ) サロゲート物質の使用に関する解析

サロゲート物質の使用の有無と分析結果の関係について解析を行った(資料編表 3 - 4 - 1 4 - i)。回答数としてはサロゲート物質を使用している方法が79.2%、使用していない方法が20.8%であった。サロゲート物質の使用の有無と分析結果の関係については、平均値、室間精度とも水準間に有意な差は認められなかったが、サロゲート物質を使用していない群で平均値は小さく、室間精度(CV%)は大きくなっていた。

( 1 0 ) 測定に要した日数と分析結果との関係

報告書に記載された分析開始日と分析終了日から測定に要した日数を求めて、3階層に分類し、結果との関係を検討した。分類は2日以内(7機関)、3日～7日(9機関)、8日以上(7機関)とした。それぞれの階層毎の平均値と室間精度を表 2 - 1 0 - 1 1 に示す。室間精度は8日以上の階層で劣っていた。

表 2 - 1 0 - 1 1 測定に要した日数と分析結果の関係

必要日数	回答数	平均値	S.D.	CV %
1～2日	7	38.3	11.5	30.0
3～7日	9	35.4	11.5	32.5
8日以上	7	36.8	24.7	67.1

( 1 1 ) 試料の濃縮倍率と分析結果との関係

エストラジオール類等、環境試料中の目的物質濃度が微量と考えられるものは、分析操作の中に濃縮操作が含まれている。本調査においても、1リットルの試料水を固相抽出により濃縮し、最終試料量を0.01mlとすることになっている。報告書に記載された試料水量と最終試料量から計算した濃縮倍率は機関によって様々であったので、この濃縮率と分析結果との関係について検討した(表 2 - 1 0 - 1 2)。濃縮倍率は1,000倍から100,000倍まで

様々であったが最も回答数が多かった10,000倍を中心として3階層に分類した。濃縮倍率が10,000倍よりも小さい場合(1,000倍から6,667倍)には分析値は設定値よりも幾らか高めの値となった。10,000倍濃縮を行った場合には設定値よりも幾らか低い値となった。一方、濃縮率が10,000倍を超える(20,000倍～100,000倍)場合には設定値の70%程度の低値を示した。今回使用した要調査項目等測定方法通知の方法では目標検出限界が0.1ng/lであり、今回の試料濃度(40ng/l)が検出限界より400倍の値であるため、濃縮倍率が所定の値よりも低くても十分に測定範囲に到達したこと、高倍率の濃縮操作では抽出、回収などの操作において十分な回収率が得られなかったためこのような結果となったものと考えられる。

表 2 - 1 0 - 1 2 濃縮倍率と分析結果との関係

濃縮倍率	回答数	平均値	S.D.	CV %
10,000倍未満	8	44.7	9.50	21.2
10,000倍	6	37.1	13.2	35.6
10,000倍超	9	29.3	19.5	66.6

( 1 2 ) 最終試料量と分析結果の関係

本調査で用いた操作では、最終的な試料量を0.01～0.05mlとすることになっている。報告書の自由記述欄にこの点について液量の調整が難しいことを記載した機関が幾つかみられたので、この点について検討した(表 2 - 1 0 - 1 3)。回答の内で最も多数を占めた最終試料量は0.1mlであったため、0.1ml以上(0.1ml～1ml)と0.1ml未満(0.01ml～0.05ml)の2階層に区分して解析した。最終試料量が0.1ml以上では分析結果は41.4ng/lとほぼ設定値と一致しているのに対して、0.1ml未満では平均値が29.3ng/lと設定値の70%程度の値を示した。最終試料量を微量にすることは濃縮効率の点では有利であるが、操作上の誤差を含みやすいこと、特に今回の操作では最終的な溶解操作を行う前の乾固が不十分な場合には低い値がでやすいことが考えられる。

表 2 - 1 0 - 1 3 最終試料量と分析結果の関係

最終試料量	回答数	平均値	S.D.	CV %
0.1ml以上	14	41.4	11.5	27.6
0.1ml未満	9	29.3	19.5	66.6

( 1 3 ) GCに関する解析

測定に使用するGCについて、製造メーカー、注入方法、カラムの長さ、カラムの内径、カラムの液相の種類について検討を行ったが、一定の傾向は観察されなかった。報告書に

添付されたクロマトグラムをみると、カラムの状態が悪い、あるいは昇温条件の設定が悪い等の理由でピークの状態が悪いものがあった。

#### ( 1 4 ) MSの形式に関する解析

測定に使用するMSの形式に関して解析を行った(表 2 - 1 0 - 1 4)。MSの形式は四重極型が最も多く(19機関)、次いで二重収束型(3機関)、イオントラップ型(1機関)の順であった。分析結果の平均値はイオントラップ型が高かった。室間精度は二重収束型が四重極型より悪かったが、有意差はなかった。なお、二重収束型は1機関を除き高分解能測定に使用された。

表 2 - 1 0 - 1 4 MSの形式と分析結果との関係

MSの形式	回答数	平均値	S.D.	CV %
イオントラップ型	1	56.7	-	-
四重極型	19	37.0	14.9	40.4
二重収束型	3	28.2	21.6	76.5

#### ( 1 5 ) その他

自由記述欄には次のようなコメントがあった。

- ・ 試料希釈水及びブランクにHPLC用純水を使用した。
- ・ 乾固操作に注意が必要であった。
- ・ 最終試料量を0.01～0.05mlとする操作が難しかった。
- ・ 乾固試料を一晩五酸化リンのデシケータに放置した。
- ・ 乾燥には水浴を使わずアルミブロックヒータを使用した。
- ・ 固相抽出後に脱水が必要ではないかと感じた。
- ・ ヘキサンは揮発しやすいのでデカンを使用した。
- ・ メチル誘導体化の操作が難しいと感じた。
- ・ 器具をアセトン、メタノールで洗浄して使用した。
- ・ 最終容量に乾固物が溶解しきれぬのか疑問が残った。
- ・ 誘導体化の収率はどのくらいか疑問が残った。
- ・ 底質や生物試料への応用性はあるのか疑問が残った。

#### 10.3.4 まとめ

異常値棄却後(単位間違いと思われる2件も異常値に含む)の分析結果の平均値は37.2ng/lであり、設定値40ng/lの93%となった。CV値は42.3%となり、今回調査対象となったスチレン2量体や3量体よりも大きい値となった。本調査では複数の分析方法を参考方法としており、分析担当者が任意に選択して分析を行うようになっている。さらに、参考外の方法で分析が行われている例もあり、誤差要因が多岐にわたって特定が困難になっている。しか

し、幾つか分析結果に影響を与えられる要因を指摘することができる。例えば、(1)サロゲート物質を用いることで分析結果が改善される可能性がある、(2)試料液の最終液量を0.1mlよりも小さくすることは測定値を低下させ、誤差を大きくする要因となっている可能性がある、(3)今回のような目標検出下限よりもかなり高濃度の試料では、測定できる範囲内で濃縮比を高くしすぎないように設定することで分析結果が改善される可能性がある、などが挙げられる。また、カラムの状態が悪い、あるいは昇温条件の設定が悪いとピークの状態が悪くなり、積分値が変動する可能性があるので十分注意する必要がある。