

平成15年度環境測定分析
統一精度管理調査結果
(本編)

平成16年6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、SO_x等を分析対象とした模擬排ガス吸収液試料に関する基本精度管理調査、ベンゼン等の揮発性有機化合物を分析対象とした模擬大気試料に関する高等精度管理調査、フタル酸ジエチルヘキシル（内分泌攪乱作用が疑われる物質）を分析対象とした底質試料に関する高等精度管理調査、鉛（重金属）を分析対象とした土壌試料に関する高等精度管理調査、ダイオキシン類を分析対象とした土壌試料に関する高等精度管理調査を実施した。本報告書は、これらの調査結果を取りまとめたものである。

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

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

平成16年6月

環境省環境管理局総務課環境管理技術室長 徳永 泉

目 次

本 編

第 1 章 調査の概要	1
1 . 調査の目的	1
2 . 調査方法の概要	1
3 . 分析の概要	2
4 . 参加機関数と回答機関数	8
5 . 外れ値等に関する調査	1 0
6 . その他	1 1
第 2 章 調査結果の概要	1 2
1 . 統計結果	1 2
(1) はじめに	1 2
(2) 外れ値等の棄却	1 3
(3) 統計量	1 8
(4) ヒストグラム	3 6
2 . 分析項目毎の結果	7 1
2 . 1 排ガス吸収液試料	7 1
(1) SO _x	7 1
(2) NO _x	7 5
2 . 2 大気試料	8 0
(1) ベンゼン	8 0
(2) トリクロロエチレン	8 5
(3) テトラクロロエチレン	8 8
(4) ジクロロメタン	9 1
2 . 3 底質試料	9 4
(1) フタル酸ジエチルヘキシル	9 4
2 . 4 土壌試料	1 0 1
(1) 鉛	1 0 1
(2) ダイオキシン類及びコプラナー P C B	1 0 6

本編

第1章 調査の概要

1. 調査の目的

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

なお、本調査の目的と趣旨は上記のとおりであり、各分析機関から提出された測定データをもとに、各分析機関の評価、格付け等を行うための調査ではない。

2. 調査方法の概要

(1) 方法

調査に関しては環境測定分析検討会において策定した「今後の環境測定分析統一精度管理調査のあり方について」に基づいて、基準値、公的な分析方法等が規定されている測定項目に関して調査する「基本精度管理調査」と、基準値、公的な分析方法等が確立されていない（または規定されて間もない）または高度な分析技術を要する等測定項目等に対して調査する「高等精度管理調査」に基づいて実施する。

(2) 調査の経過（予定を含む）

- | | |
|--|------------------------------|
| ・調査計画の立案 | 平成15年 6月 |
| ・実施方法の検討 | 平成15年 6～7月 |
| ・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領）の作成 | 平成15年 7～8月 |
| ・同上の送付
（大気試料） | 平成15年 8月
(平成15年 9～10月) |
| ・参加機関による分析実施 | 平成15年 8月～11月 |
| ・分析結果の回収（提出期限、括弧内は用紙による期限）
排ガス吸収液試料、底質試料及び土壌試料（鉛） | 平成15年10月17日
(平成15年10月10日) |
| 大気試料及び土壌試料（ダイオキシン類及びコブラナーPCB） | 平成15年11月28日
(平成15年11月21日) |
| ・分析結果の整理・集計・解析 | 平成15年10月
～平成16年2月 |
| ・外れ値等に関する調査 | 平成16年 1～3月 |
| ・中間報告書のとりまとめ | 平成16年 1～2月 |

- ・ 調査結果の考察
- ・ 最終的な報告書のとりまとめ

平成16年 2～3月

平成16年 3月以降

(3) 手順

- ・ 対象機関に調査への参加を募る。
- ・ 参加の連絡があった対象機関（「参加機関」という）に対象試料を送付する。
この際、分析対象項目の濃度は参加機関に示さない。
- ・ 参加機関が対象試料について分析対象項目の測定を行う。
- ・ 参加機関が分析結果及び関連する情報を返送する。
- ・ 環境省に設置する環境測定分析検討会及び同統一精度管理調査部会において解析・検討を行う。
- ・ 調査結果については、全国5か所にて調査結果説明会を実施しフィードバックを行うとともに、参加機関に報告書を送付する。地方自治体については、地域ブロックごとの会議にて報告を行う。

3. 分析の概要

(1) 分析対象項目

1) 基本精度管理調査

- ・ 模擬排ガス吸収液試料（SO_x分析用、NO_x分析用）については、各試料ごとに大気汚染物質のSO_x又はNO_xとする。

2) 高等精度管理調査

- ・ 模擬大気試料（揮発性有機化合物分析用）については、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及びジクロロメタン）の4項目とする。
- ・ 底質試料（内分泌攪乱作用が疑われる物質分析用）については、フタル酸ジエチルヘキシルとする。
- ・ 土壌試料（重金属分析用）については、鉛とする。
- ・ 土壌試料（ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用）については、ダイオキシン類及びコプラナーPCBとする。ダイオキシン類及びコプラナーPCBについては、次に示す異性体及び同族体を分析する。

：ダイオキシン類の異性体については、2,3,7,8-位塩素置換異性体（17異性体）とする。

17異性体とは、PCDD7項目（2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD及びOCDD）及びPCDF10項目（2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF及びOCDF）である。

：ダイオキシン類の同族体については、四塩素化物から八塩素化物の各同族体とそれらの総和とする。

：コプラナーPCBについては、ノンオルト及びモノオルト異性体（全体で12異性体）とする。

12異性体とは、ノンオルト4項目（3,3',4,4'-TeCB、3,4,4',5-TeCB、3,3',4,4',5-

-PeCB及び3,3',4,4',5,5'-HxCB)及びモノオルト8項目(2',3,4,4',5-PeCB、2,3',4,4',5-PeCB、2,3,3',4,4'-PeCB、2,3,4,4',5-PeCB、2,3',4,4',5,5'-HxCB、2,3,3',4,4',5-HxCB、2,3,3',4,4',5'-HxCB及び2,3,3',4,4',5,5'-HpCB)である。

なお、参加機関より報告された異性体の分析結果から、次の値を算出する。

：「ノンオルト」は、ノンオルトの4異性体濃度の和とする。

：「モノオルト」は、モノオルトの8異性体濃度の和とする。

：「コプラナーPCB」は、「ノンオルト」と「モノオルト」の和とする。

：「TEQ(毒性当量)」は、異性体の分析結果にTEF(毒性等価係数)を乗じた和とする。ただし、TEFについてはWHO/IPCS(1997)を用い、検出下限値未満の場合には分析結果を「0(ゼロ)」とする。

(2) 対象試料

参加機関に配布する試料は、SO_x分析用の共通試料1-1及びNO_x分析用の共通試料1-2(模擬排ガス吸収液試料)、揮発性有機化合物分析用の共通試料2(模擬大気試料)、内分泌攪乱作用が疑われている物質(フタル酸ジエチルヘキシル)分析用の共通試料3(底質試料)、並びに鉛分析用の共通試料4-1(土壌試料1)、ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用の共通試料4-2(土壌試料2)及び共通試料4-3(土壌試料3)の4区分、7試料とする。

表1-3-1に共通試料中の分析対象項目等とそれらの濃度を示す。試料の調製方法は、次のとおりである。

なお、ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用の共通試料4-2(土壌試料2)及び共通試料4-3(土壌試料3)については、A~Dの4種類の試料を調製し、参加機関には4種類のうちいずれかを共通試料4-2、共通試料4-3として送付する。

1) 共通試料1

試料ガス(排ガス)中の分析対象項目の濃度は、SO_xについては感度の良くない分析方法での定量下限値程度(SO_xとして200ppm程度)、NO_xについては排出基準値程度(NO_xとして250ppm程度)、他の物質として添加したHClも排出基準値程度(HClとして700mg/m³程度)を想定し、吸収液試料として調製する。

SO_xの場合には、試料ガス20リットルを過酸化水素水(1+9)の吸収液100mlに吸収させ、水で250ml定容としたものを想定しているため、吸収液試料は、過酸化水素水(1+25)の水溶液となっている(計算上で正確には過酸化水素水(1+24)である)。

NO_xの場合には、試料ガス200mlを0.005mmol/l硫酸吸収液20mlに吸収させ、水で100mlとしたものを想定し、その10倍濃度で調製している。したがって、吸収液試料は、0.01mmol/l硫酸の水溶液となっている。

・ 共通試料1-1

超純水に特級の硫酸ナトリウム及び硝酸カリウム、イオンクロマトグラフ用の亜硝酸ナトリウム、容量分析用の塩化ナトリウム並びに特級の過酸化水素水の所定量を加えて、混合・均一化して調製し、200mlのポリエチレン製の瓶に分注する。

・ 共通試料1-2

超純水に特級の硝酸カリウム、イオンクロマトグラフ用の亜硝酸ナトリウム、容量分析用の塩化ナトリウム並びに特級の硫酸の所定量を加えて、混合・均一化して調製し、100ml

1)のガラス製の瓶に分注する。

2)共通試料 2

試料ガス中のベンゼン等の揮発性有機化合物の調製濃度としては、全国での平成13年度の環境濃度の平均値の1/2程度としている。ただし、分析対象である4項目(ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジクロロメタン)の人工空気中での安定性を考慮し、4項目以外も含めて、すべての項目とも0.2ppb程度以上としている。

調製方法は、容器に9成分(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、塩化ビニル、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、クロロホルム及び1,2-ジクロロエタン)のガスの所定量を充てんした後、酸素及び窒素を用いて所定の圧力まで充てんする。その後、各参加機関より送付された洗浄済みの試料採取容器(6リットルキャニスター)に分注する(キャニスターへの充てん圧力は、 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2(20)$ とする)。

3)共通試料 3

海域において底質を採取し、50 において乾燥後、夾雑物を除去する。その後、100メッシュのふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化し、50mlのガラス製の瓶に分注する(内側にアルミニウムを張った栓をする)。

4)共通試料 4

・共通試料 4 - 1

土壌(関東ローム土)を採取し、50 において乾燥後、夾雑物を除去する。その後、100メッシュのふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化し、50mlのガラス製の瓶に分注する。

・共通試料 4 - 2

土壌(関東ローム土)を採取し、風乾後、夾雑物を除去する。その後、100メッシュのふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化し、50mlのガラス製の瓶に分注する。

この試料としては、濃度の異なる試料A~Dの4種類を調製する。

・共通試料 4 - 3

共通試料 4 - 2と同様であり、A~Dの4種類の試料を調製する。

表 1 - 3 - 1 共通試料の調製及び設定濃度

区分		分析対象項目等	共通試料濃度(添加量)	分析試料中の濃度等
共通試料1-1	模擬排ガス吸収液試料1	SO _x : NaSO ₄	77mg-SO ₄ /l	SO ₂ としては51.4mg/l
		(KNO ₃) (NaNO ₂) (NaCl) (H ₂ O ₂)	10mg-N/l 2mg-N/l 50mg-Cl/l (1+25)	
共通試料1-2 *	模擬排ガス吸収液試料2	NO _x : KNO ₃ NaNO ₂	2.2mg-N/l 0.8mg-N/l	NO ₂ としては0.985mg/l * Nとしては0.30mgN/l * (共通試料中では、NO ₂ としては9.85mg/l、Nとしては3.0mg/l)
		(NaCl) (H ₂ SO ₄)	14mg-Cl/l 0.01mol/l	
共通試料2	模擬大気試料	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	0.308 ppb 0.220 ppb 0.272 ppb 0.435 ppb	1.00 μg/m ³ に相当 1.20 μg/m ³ に相当 1.88 μg/m ³ に相当 1.54 μg/m ³ に相当
		(塩化ビニル) (1,3-ブタジエン) (アクリロニトリル) (クロホルム) (1,2-ジクロロエタン) (酸素) ** (窒素) **	0.201 ppb 0.203 ppb 0.201 ppb 0.200 ppb 0.203 ppb 21 %	0.523 μg/m ³ に相当 0.457 μg/m ³ に相当 0.444 μg/m ³ に相当 0.993 μg/m ³ に相当 0.836 μg/m ³ に相当
共通試料3	底質試料	フタル酸ジエチルヘキシル	-	(含まれている濃度) (海域の底質)
共通試料4-1	土壌試料1	鉛	-	(含まれている濃度)
共通試料4-2	土壌試料2	ダイオキシン類及びコプラ -PCB ***	-	(含まれている濃度)
共通試料4-3	土壌試料3	ダイオキシン類及びコプラ -PCB ***	-	(含まれている濃度)

注1) * : 共通試料1-2については、分析試料は参加機関が共通試料を水で10倍希釈して調製する。

注2) **: 共通試料2については、酸素と窒素を用いた人工空気ベースのガスである。

注3) ***: 共通試料4-2、4-3については、それぞれ濃度の異なるA～Dの4種類がある。

(3) 分析方法

共通試料1-1については、「排ガス中の硫黄酸化物分析方法 (JIS K 0103) 」に定める方法により分析する。ただし、試料ガス (排ガス) を吸収液に吸収させた溶液を想定した試料 (模擬排ガス吸収液試料) であり、この溶液を用いて定量操作を行う。

共通試料1-2について、「排ガス中の窒素酸化物分析方法 (JIS K 0104) 」に定める方法により分析する。共通試料1-1と同様、模擬排ガス吸収液試料であり、定量操作を行う。

共通試料2については、「ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について」 (平成 9 年環境庁告示第 4 号。以下、「大気環境基準告示」という) に定める「容器 (キャスター) 採取 - ガスクロマトグラフ質量分析法」により分析する。なお、ベンゼン等のこれらの揮発性有機化合物は、昨年度に調査した項目であり、昨年度の調査結果を踏まえ、表 1 - 3 - 3 (2) のように限定した調査とする。

共通試料3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 1 0 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。

共通試料4-1については、「土壌汚染対策法施行規則第 5 条第 4 項第 2 号の環境大臣が定める土壌含有調査に係る測定方法」 (平成 1 5 年環境省告示第 1 9 号。以下、「土壌含有量告示」という) に定める方法により分析する。

共通試料4-2及び4-3については、「ダイオキシン類による大気汚染、水質の汚濁 (水底の底質の汚染を含む。) 及び土壌の汚染に係る環境基準について」 (平成 1 0 年環境庁告示第 6 8 号。以下、「土壌環境基準告示」という) に定める方法により分析する。

以上が今年度調査の「推奨方法」であり、それらの概要を表 1 - 3 - 2 ~ 表 1 - 3 - 5 に示す。

表 1 - 3 - 2 共通試料 1 (模擬排ガス吸収液試料) に関する分析方法の概要

分析方法	S0x	N0x
沈殿滴定法 (アルセナゾ 法)		
イオンクロマトグラフ法		
沈殿滴定法 (トリン法)		
中和滴定法		
比濁法 (光散乱法)		
亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (Zn-NEDA法)		
フェノールジスルホン酸吸光光度法 (PDS法)		

注) : JIS K 0103 (S0x) 又は JIS K 0104 (N0x)

表 1 - 3 - 3 (1) 共通試料 2 (模擬大気試料) に関する分析方法の概要

分析方法	揮発性有機化合物
容器 (キャニスター) 採取 - ガスクロマトグラフ質量分析法	
捕集管採取 (固体吸着) - ガスクロマトグラフ質量分析法	*
容器 (キャニスター) 採取 - ガスクロマトグラフ法 (FID)	* (ベンゼン)
捕集管採取 (固体吸着) - ガスクロマトグラフ法 (ECD)	* (トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン)

注) : 大気環境基準告示
* : 今年度の調査では適用しない。

表 1 - 3 - 3 (2) 共通試料 2 (模擬大気試料) に関する分析方法の概要
(追跡調査の概要)

項目	追跡調査の概要
揮発性有機化合物	<ul style="list-style-type: none"> ・ 試料中の分析対象項目は、昨年度よりも低濃度となっている。 ・ 人工空気バランスの試料である (昨年度は窒素バランスであった)。 ・ 参加機関が準備した試料採取容器 (キャニスター) の圧力を記録し、減圧不足であっても試料を充てんする (昨年度は、減圧不足の場合、参加機関に連絡し、再度減圧したキャニスターの準備を可能としていた)。

表 1 - 3 - 4 共通試料 3 (底質試料) に関する分析方法の概要

分析方法	フタル酸ジエチルキシル
溶媒抽出 - ガスクロマトグラフ質量分析法	

注 1) : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル

表 1 - 3 - 5 (1) 共通試料 4 - 1 (土壌試料) に関する分析方法の概要

分析方法	鉛
フレイム原子吸光法	
電気加熱原子吸光法	
ICP発光分光分析法	
ICP質量分析法	

注) : 土壌含有量告示

表 1 - 3 - 5 (2) 共通試料 4 - 2 及び 4 - 3 (土壌試料) に関する分析方法の概要

分析方法	ダイキソ類及びコプラ-PCB
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	

注 1) : 土壌環境基準告示

(4) 測定回数

共通試料 1 の大気汚染物質 (SO_x 及び NO_x) の分析 (基本精度管理調査) については、測定回数を 3 回とする。すなわち、同量の試料を 3 個採り、併行測定を行う。

共通試料 2 ~ 4 の分析 (高等精度管理調査) については、原則として測定回数を 1 回とする。なお、2 回以上の測定を行った場合には、平均値とする。また、3 回以上の測定を行った場合には、標準偏差 (室内測定精度) を求める。

(注) 「測定回数」とは、分析用試料のはかり取りから吸光度等の測定までの一連の操作を行った回数である。

(5) 分析結果等の回答方法

分析結果等の回答は、ホームページに記入して作成することとする。なお、ホームページによる作成が難しい場合には、用紙に記入して郵送による回答も可能とする。

ただし、提出期限については、用紙に記入して作成する場合、ホームページに比べて 1 週間早くなっている。

4 . 参加機関数と回答機関数

対象機関は、環境測定分析を実施している地方公共団体 (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。

あらかじめ本調査への参加の意志を対象機関に確認したのち、共通試料を送付した機関 (参加機関) は 4 9 3 機関である。参加機関の内訳を示すと、表 1 - 4 - 1 のとおりである。これらの参加機関のうち、所定の分析を行い、何らかの項目についての結果を回答してきた機関数は 4 8 4、回収率は 9 8 . 2 % であった。

なお、試料別の参加機関数と回答機関数は、表 1 - 4 - 2 に示す。

表 1 - 4 - 1 調査結果の回収状況

区分		参加機関数	回答機関数	回収率 (%)
公的機関	都道府県	53	53	100.0
	市	45	44	97.8
民間機関		395	387 (388)	98.0 (98.2)
合計		493	484 (485)	98.2 (98.4)

(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。

表 1 - 4 - 2 (1) 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料1-1 (排ガス吸収液試料)		共通試料1-2		共通試料2 (大気試料)		共通試料3 (底質試料)	
		参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数
公的機関	都道府県	24	23 (8)	24	20 (8)	35	34 (1)	16	14 (1)
	市	18	15 (5)	18	15 (5)	15	15 (3)	12	8 (3)
民間機関		279	261 (52)	279	254 (53)	73	62 (11)	116	66 (13)
合計		321	299 (65)	321	289 (66)	123	111 (15)	144	88 (17)

(注1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、()内は用紙による回答数を示す。
 (注2) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、ひとつがホームページによる報告であった場合には、ホームページによる回答としている(ホームページへは、ひとつの回答を可能としている)。

表 1 - 4 - 2 (1) 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料4-1 (土壌試料:鉛)		共通試料4-2 (土壌試料:ダイオキシン類及びコプラナーPCB)		共通試料4-3		備考
		参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	
公的機関	都道府県	4 4	4 3 (8)	2 5	2 5 (2)	2 5	2 5 (2)	共通試料4-2、4-3には、A～Dの4種類の土壌試料がある。種類別の回収状況(内訳)は、表1-4-2(2)に示す。
	市	3 7	3 6 (9)	7	7 (2)	7	7 (2)	
民間機関		3 5 1	3 3 1 (6 5)	1 4 3	1 4 3 (2 8)	1 4 3	1 4 3 (2 8)	
合計		4 3 2	4 1 0 (8 2)	1 7 5	1 7 5 (3 2)	1 7 5	1 7 5 (3 2)	

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

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

表 1 - 4 - 2 (2) 試料別の調査結果の回収状況(共通試料4-2、4-3の内訳)

区分		土壌試料:ダイオキシン類及びコプラナーPCB							
		試料A		試料B		試料C		試料D	
		参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数
公的機関	都道府県	1 2	1 2	1 2	1 2	1 4	1 4	1 2	1 2
	市	3	3	2	2	4	4	5	5
民間機関		7 2	7 2	7 4	7 4	7 0	7 0	7 0	7 0
合計		8 7	8 7	8 8	8 8	8 8	8 8	8 7	8 7

5 . 外れ値等に関する調査

(1) アンケート調査

極端な分析結果(外れ値等)を示した機関及び測定項目を対象として、その原因又は想定される原因を調査するために、アンケート調査を実施する。極端な分析結果としては、排ガス吸収液、大気、底質及び土壌試料(鉛)では、Grubbsの方法による外れ値(棄却限界の下限を下回る値、上限を超える値)、不検出(ND)等とする。土壌試料(ダイオキシン類及びコプラナーPCB)では、異性体、TEQに関するGrubbsの方法による外れ値

とする（詳細は第2章1（2）参照）。

アンケート調査の実施状況は、表1-5-1のとおりであり、外れ値の多い排ガス吸収液試料（NO_x）、項目（異性体）の多い土壌試料（ダイオキシン類及びコプラナーPCB）のアンケート数が多くなっている。

表1-5-1 アンケート調査の実施状況

試料と項目		アンケート数	回収数(回収率)
排ガス吸収液試料	SO _x	14	10
	NO _x	51	33
	計	65	43 (66.2)
大気試料	ベンゼン	1	0
	トリクロロエチレン	0	0
	テトラクロロエチレン	0	0
	ジクロロメタン	1	0
	計	2	0 (0.0)
底質試料	フタル酸ジエチルヘキシル	7	6 (85.7)
土壌試料	鉛	19	11 (57.9)
土壌試料	ダイオキシン類及びコプラナー-PCB	67	50 (74.6)

（2）現地調査

上記（1）のアンケート調査において、外れ値等が示された原因又は想定される原因が不明であり、希望があった場合にはその分析機関を訪問し、原因究明のための調査（聞き取り及び施設等の観察）を行う。

ただし、今年度は現地調査を希望する機関はなかったために実施していない。

6．その他

本調査は、（財）日本環境衛生センターが環境省からの請負を受けて実施する。

本調査結果の他に、別冊として解析結果等をより詳細に記載した「資料編」がある。

第 2 章 調査結果の概要

1. 統計結果

(1) はじめに

各参加機関が分析結果を回答するに当たって、報告書にクロマトグラム及び検量線等を添付することとしていたが、表 2 - 1 - 1 に示すように添付のない回答があった（添付のない回答数は項目により異なる）。以降の集計・解析においては、クロマトグラム及び検量線の添付がない回答も含めた。

また、所定の期日に遅れて提出された回答数は、表 2 - 1 - 1 のとおりであり、これらの回答も集計・解析の対象とした。

なお、本調査では海外施設に分析操作を委託する機関も対象としているが、該当する回答はなかった（表 2 - 1 - 1 を参照）。

表 2 - 1 - 1 クロマトグラム及び検量線の添付がない回答数、所定の期日に遅れる回答数及び海外施設に分析操作を委託する回答数

報告書	分析項目	回答数		
		検量線等の添付がない	所定の期日に遅れる	海外施設に委託する
[1]排ガス吸収液試料	SO _x	55	3	0
[2]排ガス吸収液試料	NO _x	59	3	0
[3]大気試料	揮発性有機化合物	16	0	0
[4]底質試料	フタル酸ジエチル	7	0	0
[5]土壌試料	鉛	63	2	0
[6]土壌試料	ダイオキシン類及びコプラ-PCB	10	0	0
[7]土壌試料	ダイオキシン類及びコプラ-PCB	10	0	0

(2) 外れ値等の棄却

各分析項目とも、

(イ) 結果が「ND」(注1)、「 以下」又は「0(ゼロ)」で示されているもの
(以下、「ND等」と示す)

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、「統計的外れ値(Grubbs)」と示す)

を外れ値として棄却した。

なお、排ガス吸収液試料中のSOx及びNOx分析(基本精度管理調査)については、室内の併行測定回数を3回としており、2回以下の結果は外れ値等として取り扱った(以下、「n 3」と示す)。

以上の方法によって、外れ値等として棄却された回答数及び上記(ロ)による棄却の限界値を試料別に表にまとめた。排ガス吸収液試料については表2-1-2、大気試料については表2-1-3、底質試料については表2-1-4、土壌試料(鉛)については表2-1-5、土壌試料(A~D:ダイオキシン類及びコプラナーPCB)については表2-1-6に示す。

(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。

表2-1-2(1) 外れ値等により棄却した回答数(排ガス吸収液試料)

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 %
		n 3	ND等	Grubbs	計	
SOx	299	1	0	14	15	5.0(4.7)
NOx	289	1	2	48	51	17.7(16.7)

注1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

注2) ()内は統計的外れ値(Grubbsの方法による外れ値)の棄却率を示す。

表2-1-2(2) 棄却限界値(排ガス吸収液試料)

分析項目	Grubbsの方法		(参考) 外れ値棄却 後の平均値	(参考) 調製濃度 (設定値)
	下限値	上限値		
SOx	41.6	59.3	50.4	51.4
NOx	0.628	1.24	0.936	0.985

注) 単位は「mg/l」である。

表 2 - 1 - 3 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (大気試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率
		N D 等	Grubbs	計	%
ベンゼン	109	0	1	1	0.9(0.9)
トリクロエチレン	109	0	0	0	0.0(0.0)
テトラクロエチレン	110	0	0	0	0.0(0.0)
ジクロロメタン	107	0	1	1	0.9(0.9)

注 1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

注 2) () 内は統計的外れ値 (Grubbsの方法による外れ値) の棄却率を示す。

表 2 - 1 - 3 (2) 棄却限界値 (大気試料)

分析項目	Grubbsの方法		(参考) 外れ値棄却 後の平均値	(参考) 調製濃度 (設定値)
	下限値	上限値		
ベンゼン	0.443	1.61	1.02	1.00
トリクロエチレン	0.462	1.79	1.13	1.20
テトラクロエチレン	0.840	2.91	1.88	1.88
ジクロロメタン	0.650	2.46	1.56	1.54

注) 単位は「 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 」である。

表 2 - 1 - 4 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (底質試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率
		N D 等	Grubbs	計	%
フタル酸ジエチルヘキシル	88	1	2	3	3.4(2.3)

注 1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

注 2) () 内は統計的外れ値 (Grubbsの方法による外れ値) の棄却率を示す。

表 2 - 1 - 4 (2) 棄却限界値 (底質試料)

分析項目	Grubbsの方法		(参考) 外れ値棄却 後の平均値
	下限値	上限値	
フタル酸ジエチルヘキシル	0	24.3	10.4

注) 単位は「 $\mu\text{g}/\text{g}$ 」である。

表 2 - 1 - 5 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (土壌試料 : 鉛)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率
		N D 等	Grubbs	計	%
鉛	415	1	18	19	4.6(4.3)

注 1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 1 0 0 。

注 2) () 内は統計的外れ値 (Grubbsの方法による外れ値) の棄却率を示す。

表 2 - 1 - 5 (2) 棄却限界値 (土壌試料 : 鉛)

分析項目	Grubbsの方法		(参考) 外れ値棄却 後の平均値
	下限値	上限値	
鉛	10.1	47.6	28.8

注) 単位は「 mg/kg 」である。

表 2 - 1 - 6 (1) 外れ値等により棄却した回答数

(土壌試料 A ~ D : ダイオキシン類及びコプラナー PCB)

区分	分析項目	試料 A					試料 B					試料 C					試料 D				
		回答棄却数			棄却率 %		回答棄却数			棄却率 %		回答棄却数			棄却率 %		回答棄却数			棄却率 %	
		数	ND等	Grubbs計	(Grubbs)		数	ND等	Grubbs計	(Grubbs)		数	ND等	Grubbs計	(Grubbs)		数	ND等	Grubbs計	(Grubbs)	
異性体 PCDD	2,3,7,8-TeCDD	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	1	0	1	1.1 (1.1)	87	1	0	1	1.1 (1.1)
	1,2,3,7,8-PeCDD	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	87	0	0	0	0.0 (0.0)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	87	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	2	2	2.3 (2.3)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
	OCDD	87	0	6	6	6.9 (6.9)	88	0	7	7	8.0 (8.0)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
PCDF	2,3,7,8-TeCDF	87	0	2	2	2.3 (2.3)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	2	2	2.3 (2.3)	87	0	0	0	0.0 (0.0)
	1,2,3,7,8-PeCDF	87	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	87	0	0	0	0.0 (0.0)
	2,3,4,7,8-PeCDF	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	2	2	2.3 (2.3)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	87	0	2	2	2.3 (2.3)
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	87	0	2	2	2.3 (2.3)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	2	2	2.3 (2.3)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	87	0	4	4	4.6 (4.6)	88	0	4	4	4.5 (4.5)	88	2	5	7	8.0 (5.7)	87	1	10	11	2.6 (11.5)
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	87	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	87	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	88	0	2	2	2.3 (2.3)	87	0	0	0	0.0 (0.0)
	1,2,3,4,6,7,8,9-HpCDF	87	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	87	0	0	0	0.0 (0.0)
	OCDF	87	0	3	3	3.4 (3.4)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
	同族体	TeCDDs	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	87	0	0	0
PeCDDs		87	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
HxCDDs		87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	87	0	0	0	0.0 (0.0)
HpCDDs		87	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	2	2	2.3 (2.3)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
OCDD		87	0	6	6	6.9 (6.9)	88	0	7	7	8.0 (8.0)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
PCDDs		87	0	6	6	6.9 (6.9)	88	0	4	4	4.5 (4.5)	88	0	2	2	2.3 (2.3)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
TeCDFs		87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	2	2	2.3 (2.3)	87	0	0	0	0.0 (0.0)
PeCDFs		87	0	2	2	2.3 (2.3)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	2	2	2.3 (2.3)	87	0	0	0	0.0 (0.0)
HxCDFs		87	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	87	0	0	0	0.0 (0.0)
HpCDFs		87	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	87	0	0	0	0.0 (0.0)
OCDF		87	0	2	2	2.3 (2.3)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
PCDFs		87	0	2	2	2.3 (2.3)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	87	0	0	0	0.0 (0.0)
PCDDs+PCDFs		87	0	4	4	4.6 (4.6)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	87	0	2	2	2.3 (2.3)
CoPCB ノノ体 異性体	3,4,4',5'-TeCB	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	2	2	2.3 (2.3)	87	0	0	0	0.0 (0.0)
	3,3',4,4'-TeCB	87	0	2	2	2.3 (2.3)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
	3,3',4,4',5'-PeCB	87	0	2	2	2.3 (2.3)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	87	0	3	3	3.4 (3.4)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	87	0	3	3	3.4 (3.4)
ノノ体 異性体	2',3,4,4',5'-PeCB	87	0	2	2	2.3 (2.3)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	87	0	6	6	6.9 (6.9)
	2,3',4,4',5'-PeCB	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	2	2	2.3 (2.3)	87	0	2	2	2.3 (2.3)
	2,3,3',4,4'-PeCB	87	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	2	2	2.3 (2.3)	87	0	2	2	2.3 (2.3)
	2,3,4,4',5'-PeCB	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	2	2	2.3 (2.3)	88	0	2	2	2.3 (2.3)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	87	0	5	5	5.7 (5.7)	88	0	4	4	4.5 (4.5)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	87	0	3	3	3.4 (3.4)
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	87	0	2	2	2.3 (2.3)
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	88	0	2	2	2.3 (2.3)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	87	0	3	3	3.4 (3.4)	88	0	4	4	4.5 (4.5)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
CoPCB その他	ノノ体	87	0	3	3	3.4 (3.4)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
	ノノ体	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	87	0	2	2	2.3 (2.3)
	コプラナーPCB	87	0	3	3	3.4 (3.4)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	87	0	2	2	2.3 (2.3)
TEQ	PCDD+PCDF	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	87	0	3	3	3.4 (3.4)
	CoPCB	87	0	2	2	2.3 (2.3)	88	0	1	1	1.1 (1.1)	88	0	3	3	3.4 (3.4)	87	0	1	1	1.1 (1.1)
	TEQ(Total)	87	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	88	0	0	0	0.0 (0.0)	87	0	3	3	3.4 (3.4)

表 2 - 1 - 6 (2) 棄却限界値

(土壌試料 A ~ D : ダイオキシン類及びコプラナー PCB)

区分	分析項目	試料 A			試料 B			試料 C			試料 D			
		Grubbsの方法		(参考)	Grubbsの方法		(参考)	Grubbsの方法		(参考)	Grubbsの方法		(参考)	
		下限値 (pg/g)	上限値 (pg/g)	平均値 (pg/g)	下限値 (pg/g)	上限値 (pg/g)	平均値 (pg/g)	下限値 (pg/g)	上限値 (pg/g)	平均値 (pg/g)	下限値 (pg/g)	上限値 (pg/g)	平均値 (pg/g)	
異性体 PCDD	2,3,7,8-TeCDD	0.433	5.90	3.16	0.553	5.26	2.90	0.389	4.39	2.39	0.127	3.63	1.85	
	1,2,3,7,8-PeCDD	6.14	51.9	29.0	5.91	46.9	26.4	3.86	41.2	22.5	3.16	33.5	18.3	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	6.36	59.5	32.9	8.16	51.8	30.0	3.34	47.4	25.4	5.44	34.3	19.9	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	14.4	91.2	52.8	13.8	80.4	47.1	10.4	67.3	38.8	9.15	51.1	29.9	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	9.25	102	55.8	9.82	95.7	52.8	5.50	86.2	45.8	7.47	68.1	37.6	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	95.2	796	496	233	663	448	209	559	384	140	519	328	
	OCDD	3850	9680	6770	4250	9000	6620	3980	8310	6150	2960	8400	5670	
PCDF	2,3,7,8-TeCDF	5.93	28.9	17.4	4.75	23.6	14.2	2.62	14.7	8.65	0.836	8.86	4.85	
	1,2,3,7,8-PeCDF	11.0	57.8	34.4	7.20	50.9	29.0	4.64	33.5	19.1	1.41	23.0	12.2	
	2,3,4,7,8-PeCDF	11.6	64.0	37.8	11.7	52.1	31.9	6.63	36.1	21.4	2.42	25.9	14.1	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	20.3	86.7	53.5	17.7	72.4	45.1	11.4	54.9	33.2	7.25	38.7	23.0	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	25.6	82.6	54.1	18.1	72.1	45.1	12.0	51.7	31.8	5.87	37.3	21.6	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.625	6.70	3.66	0.424	6.27	3.34	0	5.32	2.49	0	3.65	1.77	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	30.1	108	68.9	23.2	91.6	57.3	14.5	66.7	40.6	9.30	44.0	26.6	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	129	395	262	116	338	227	95.7	260	178	70.7	205	138	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	11.4	51.3	31.3	11.3	42.7	27.0	9.65	33.9	21.8	5.44	28.9	17.1	
		OCDF	176	442	309	177	443	310	206	449	328	176	473	325
		PCDFs	1200	3580	2390	873	3330	2100	845	2380	1610	450	2020	1230
		PCDDs+PCDFs	5900	16900	11400	5840	15300	10600	5740	13000	9350	4070	12200	8110
同族体	TeCDDs	78.1	494	286	69.8	400	235	47.2	284	166	12.7	206	109	
	PeCDDs	89.9	640	365	85.4	541	313	62.1	407	234	8.97	326	167	
	HxCDDs	169	996	582	161	876	518	94.0	725	410	67.2	543	303	
	HpCDDs	382	1460	920	426	1220	824	377	1050	713	276	962	617	
		OCDD	3850	9680	6770	4250	9000	6620	4040	8280	6150	2960	8400	5670
		PCDDs	4970	12800	8900	4990	11800	8410	4820	10600	7720	3550	10200	6880
CoPCB ノゾルト 異性体	TeCDFs	152	765	458	115	634	374	84.5	404	244	22.5	282	152	
	PeCDFs	215	846	530	155	749	452	118	478	298	30.9	351	191	
	HxCDFs	252	959	606	180	837	508	158	565	361	51.1	445	248	
	HpCDFs	254	758	506	201	709	455	195	556	376	145	491	316	
		OCDF	176	442	309	177	443	310	206	449	328	177	473	325
		PCDFs	1200	3580	2390	873	3330	2100	845	2380	1610	450	2020	1230
		PCDDs+PCDFs	5900	16900	11400	5840	15300	10600	5740	13000	9350	4070	12200	8110
		CoPCB	3,4,4',5'-TeCB	2.63	17.6	10.1	2.50	14.5	8.52	1.23	10.9	6.07	0.974	7.55
	ノゾルト	3,3',4,4'-TeCB	63.1	178	121	54.2	165	110	42.7	119	80.7	26.0	77.4	51.7
	異性体	3,3',4,4',5'-PeCB	19.9	73.5	46.7	15.6	59.3	37.5	8.62	35.7	22.2	3.72	19.0	11.4
		3,3',4,4',5,5'-HxCB	7.33	20.9	14.1	4.37	18.0	11.2	2.87	10.5	6.69	1.56	5.59	3.57
モノゾルト 異性体	2',3,4,4',5'-PeCB	10.3	41.7	26.0	8.47	34.8	21.6	4.37	21.1	12.7	2.6	9.12	5.86	
	2,3',4,4',5'-PeCB	270	870	570	232	730	481	159	491	325	114	293	204	
	2,3,3',4,4'-PeCB	150	464	307	118	386	252	72.1	248	160	46.2	139	92.5	
	2,3,4,4',5'-PeCB	4.87	19.4	12.1	4.19	16.7	10.4	2.68	13.4	8.05	1.79	9.79	5.75	
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	49.9	104	77.1	35.6	83.5	59.6	17.5	45.4	31.4	7.46	17.8	12.6	
	2,3,3',4,4',5-HxCB	79.3	234	157	69.2	169	119	34.5	93.2	63.8	13.6	36.3	25.0	
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	29.5	89.3	59.4	26.9	64.6	45.7	13.2	35.5	24.3	4.89	13.6	9.27	
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	14.1	39.4	26.7	12.4	30.1	21.3	5.80	17.5	11.7	2.37	8.61	5.49
		CoPCB	110	275	192	83.3	250	167	58.7	173	116	35.8	106	71.0
その他	モノゾルト体	618	1860	1240	516	1500	1010	353	923	638	208	513	361	
	コプラナー-PCB	838	2040	1440	608	1740	1180	422	1090	754	250	613	432	
	TEQ	PCDD+PCDF	31.2	160	95.5	30.1	138	84.0	18.9	113	66.1	16.4	82.1	49.3
	CoPCB	2.20	7.86	5.03	1.73	6.34	4.04	0.963	3.82	2.39	0.427	2.04	1.23	
	TEQ(Total)	33.9	167	101	32.3	144	88.0	20.3	117	68.5	17.1	83.9	50.5	

(注) 「平均値」は、外れ値等を棄却後の値を示す。

(3) 統計量

前記(2)で統計的外れ値となった分析結果の棄却前後の統計量を算出し、試料別に表にまとめた。排ガス吸収液試料は表 2 - 1 - 7、大気試料は表 2 - 1 - 8、底質試料は表 2 - 1 - 9 に示す。土壌試料については、鉛は表 2 - 1 - 10、ダイオキシン類及びコブラー PCB は試料 A ~ D 別に表 2 - 1 - 11 ~ 表 2 - 1 - 14 に示す。

各分析項目とも、統計量としては平均値、室間精度(標準偏差及び変動係数)(注1)、最小値、最大値を示す。また、排ガス吸収液試料及び大気試料については設定値(調製濃度)、底質試料及び土壌試料については中央値を併記する。また、排ガス吸収液試料については、3回の室内併行測定を行っており、室内精度(注2)も併記する。

なお、分析結果に「ND等」が含まれている場合には、平均値、室間精度等の算出に当たっては、「ND等」の結果を除いている。

(注1)「室間精度」は、試験所間のばらつきの程度であり、標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。

(注2)「室内精度」は、試験所内のばらつきの程度であり、室間精度と同様に標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。

表 2 - 1 - 7 外れ値棄却前後の平均値及び精度等(排ガス吸収液試料)
(室間精度等)

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (mg/l)	室間精度		最小値 (mg/l)	最大値 (mg/l)	調製濃度 (設定値) (mg/l)
				S.D. (mg/l)	CV %			
SOx	前後	298	60.2	149	246.9	5.28	2610	51.4
		284	50.4	2.38	4.7	43.7	57.7	
NOx	前後	286	5.97	56.2	940.6	0.0990	931	0.985
		238	0.936	0.0857	9.2	0.668	1.23	

(室内精度)

分析項目	棄却 *	室内 測定 回数 n	回答 数	室内併行測定精度		室内併行測定精度 CV %		
				S.D. (mg/l)	CV %	最小値	最大値	中央値
SOx	後	3	284	0.685	1.4	0	8.5	0.5
NOx	後	3	238	0.0274	2.9	0	14.0	1.2

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

表 2 - 1 - 8 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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %			
ベンゼン	前後	109	1.04	0.218	21.0	0.602	2.45	1.00
		108	1.02	0.171	16.7	0.602	1.50	
トリクロロエチレン	前後	109	1.13	0.196	17.4	0.628	1.73	1.20
		109	1.13	0.196	17.4	0.628	1.73	
テトラクロロエチレン	前後	110	1.88	0.304	16.2	1.01	2.52	1.88
		110	1.88	0.304	16.2	1.01	2.52	
ジクロロメタン	前後	107	1.57	0.312	19.8	0.881	3.24	1.54
		106	1.56	0.267	17.1	0.881	2.35	

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

表 2 - 1 - 9 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料）

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{g}$)
				S.D. ($\mu\text{g}/\text{g}$)	CV %			
フタル酸ジエチルヘキシル	前後	87	11.2	6.92	61.9	0.0624	57.3	11.0
		85	10.4	4.17	40.2	0.0624	21.3	10.9

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

表 2 - 1 - 10 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（土壌試料：鉛）

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
				S.D. (mg/kg)	CV %			
鉛	前後	414	30.1	23.0	76.4	0.0256	450	29.2
		396	28.8	4.94	17.1	10.3	45.8	29.2

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

表 2 - 1 - 1 1 (1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 A : ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
PCDD 異性体	2,3,7,8-TeCDD	前	87	3.16	0.818	25.9	1.2	5.5	3.2
		後	87	3.16	0.818	25.9	1.2	5.5	3.2
	1,2,3,7,8-PeCDD	前	87	29.0	6.85	23.6	13	50	29
		後	87	29.0	6.85	23.6	13	50	29
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	87	32.9	7.96	24.2	14	53	32
		後	87	32.9	7.96	24.2	14	53	32
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	87	52.8	11.5	21.8	25	82	51
後		87	52.8	11.5	21.8	25	82	51	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	87	55.8	14.0	25.0	23	96	53	
	後	87	55.8	14.0	25.0	23	96	53	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前	87	500	95.2	19.0	270	800	480	
	後	86	496	89.9	18.1	270	750	480	
OCDD	前	87	7150	1740	24.3	4200	16000	6800	
	後	81	6770	879	13.0	4200	9100	6800	
PCDF 異性体	2,3,7,8-TeCDF	前	87	17.7	3.86	21.8	7.8	30	17
		後	85	17.4	3.44	19.8	7.8	25	17
	1,2,3,7,8-PeCDF	前	87	34.7	7.43	21.4	16	58	35
		後	86	34.4	7.03	20.4	16	48	35
	2,3,4,7,8-PeCDF	前	87	37.8	7.86	20.8	18	61	38
		後	87	37.8	7.86	20.8	18	61	38
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	87	53.5	9.94	18.6	24	83	53
		後	87	53.5	9.94	18.6	24	83	53
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	87	54.1	9.73	18.0	21	84	55
		後	85	54.1	8.56	15.8	35	79	55
1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	87	4.03	2.32	57.6	1.6	22	3.6	
	後	83	3.66	0.914	25.0	1.6	5.9	3.5	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	87	69.4	12.4	17.8	35	110	70	
	後	86	68.9	11.6	16.9	35	98	70	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	前	87	263	42.3	16.0	170	400	260	
	後	86	262	39.8	15.2	170	370	260	
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前	87	31.6	6.48	20.5	14	55	31	
	後	86	31.3	6.00	19.1	14	49	31	
OCDF	前	87	310	49.5	16.0	120	460	310	
	後	84	309	40.0	12.9	210	410	310	

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

表 2 - 1 - 1 1 (2) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 A : ダイオキシン類同族体)

区分	分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
PCDD 同族体	TeCDDs	前	87	286	62.3	21.8	140	480	290
		後	87	286	62.3	21.8	140	480	290
	PeCDDs	前	87	369	90.4	24.5	180	720	360
		後	86	365	82.5	22.6	180	610	355
	HxCDDs	前	87	582	124	21.3	270	900	580
		後	87	582	124	21.3	270	900	580
	HpCDDs	前	87	928	176	19.0	530	1600	920
後		86	920	161	15.5	530	1400	915	
OCDD	前	87	7150	1740	24.3	4200	16000	6800	
後	81	6770	879	13.0	4200	9100	6800		
PCDDs	前	87	9330	2050	22.0	5600	19000	9000	
	後	81	8900	1180	13.3	5600	11000	8800	
PCDF 同族体	TeCDFs	前	87	458	91.8	20.0	250	730	460
		後	87	458	91.8	20.0	250	730	460
	PeCDFs	前	87	539	108	20.1	250	900	540
		後	85	530	94.7	17.8	250	710	540
	HxCDFs	前	87	601	112	18.6	250	910	610
		後	86	606	106	17.5	290	910	615
	HpCDFs	前	87	509	79.9	15.7	330	760	510
後		86	506	75.6	14.9	330	720	505	
OCDF	前	87	309	47.2	15.3	120	460	310	
後	85	309	40.0	12.9	210	410	310		
PCDFs	前	87	2420	401	16.6	1400	3700	2400	
	後	85	2390	358	15.0	1400	3200	2400	
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		前	87	11800	2400	20.4	7100	23000	12000
		後	83	11400	1660	14.5	7100	16000	11000

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

表 2 - 1 - 1 1 (3) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 A : コプラナー P C B)

区分	分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
ノン オル ト 異 性 体	3,4,4',5-TeCB	前	87	10.1	2.24	22.2	4.9	17	9.8
		後	87	10.1	2.24	22.2	4.9	17	9.8
	3,3',4,4'-TeCB	前	87	121	19.4	16.0	61	180	120
		後	85	121	17.3	14.3	71	170	120
3,3',4,4',5-PeCB	前	87	46.5	9.73	20.9	2.4	74	47	
	後	85	46.7	8.05	17.2	22	70	47	
3,3',4,4',5,5' -HxCB	前	87	14.1	2.47	17.6	7.0	23	14	
	後	84	14.1	2.04	14.5	11	20	14	
モノ オル ト 異 性 体	2',3,4,4',5-PeCB	前	87	26.7	7.06	26.4	14	73	26
		後	85	26.0	4.71	18.1	14	38	26
	2,3',4,4',5-PeCB	前	87	570	89.8	15.8	330	820	560
		後	87	570	89.8	15.8	330	820	560
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	87	309	50.0	16.2	170	470	310
		後	86	307	47.1	15.4	170	420	305
	2,3,4,4',5-PeCB	前	87	12.1	2.18	17.9	8.0	18	12
		後	87	12.1	2.18	17.9	8.0	18	12
2,3',4,4',5,5' -HxCB	前	87	79.4	23.2	29.2	45	270	76	
	後	82	77.1	8.20	10.6	62	100	76	
2,3,3',4,4',5-HxCB	前	87	157	23.1	14.8	87	210	160	
	後	87	157	23.1	14.8	87	210	160	
2,3,3',4,4',5' -HxCB	前	87	59.4	8.95	15.1	36	83	59	
	後	87	59.4	8.95	15.1	36	83	59	
2,3,3',4,4',5,5' -HpCB	前	87	27.2	4.53	16.7	15	42	26	
	後	84	26.7	3.80	14.2	15	35	26	
そ の 他	ノンオルト **	前	87	191	30.2	15.7	98.4	294	190
		後	84	192	24.9	12.9	149	264	190
	モノオルト **	前	87	1240	186	15.0	710	1790	1220
後		87	1240	186	15.0	710	1790	1220	
計 ** (コプラナーPCB)	前	87	1430	212	14.8	815	2080	1410	
	後	84	1440	180	12.5	1030	1960	1410	

注1) *: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。
注2) **: 「ノンオルト」はノンオルトの4異性体濃度の和、「モノオルト」はモノオルトの8異性体濃度の和、「コプラナーPCB」は「ノンオルト」と「モノオルト」の和を示す。

表 2 - 1 - 1 1 (4) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 A : 毒性当量)

区分	分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
T E Q	ダイオキシン類 (PCDD + PCDF)	前	87	95.5	19.3	20.2	44.9	154	94.3
		後	87	95.5	19.3	20.2	44.9	154	94.3
	コプラナー P C B (CoPCB)	前	87	5.02	1.01	20.2	0.688	7.94	5.04
		後	85	5.03	0.851	16.9	2.30	7.50	5.04
	(PCDD + PCDF) + (CoPCB)	前	87	101	19.9	19.8	47.6	162	99.0
		後	87	101	19.9	19.8	47.6	162	99.0

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

表 2 - 1 - 1 2 (1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 B : ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
PCDD 異性体	2,3,7,8-TeCDD	前	88	2.90	0.701	24.1	0.80	4.8	2.9
		後	88	2.90	0.701	24.1	0.80	4.8	2.9
	1,2,3,7,8-PeCDD	前	88	26.4	6.11	23.1	9.4	45	25
		後	88	26.4	6.11	23.1	9.4	45	25
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	88	30.3	7.22	23.8	13	60	30
		後	87	30.0	6.55	21.7	13	48	29.5
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	88	47.1	9.92	21.1	19	73	48
後		88	47.1	9.92	21.1	19	73	48	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	88	52.8	12.8	24.2	19	90	52	
	後	88	52.8	12.8	24.2	19	90	52	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前	88	447	81.7	18.0	85	740	440	
	後	88	448	64.4	14.3	250	590	440	
OCDD	前	88	6630	1300	19.7	1400	13000	6600	
	後	81	6620	712	10.8	4700	8400	6650	
PCDF 異性体	2,3,7,8-TeCDF	前	88	14.2	2.81	19.8	6.6	20	14
		後	88	14.2	2.81	19.8	6.6	20	14
	1,2,3,7,8-PeCDF	前	88	29.0	6.56	22.7	14	48	29
		後	88	29.0	6.56	22.7	14	48	29
	2,3,4,7,8-PeCDF	前	88	31.9	6.03	18.9	14	49	32
		後	88	31.9	6.03	18.9	14	49	32
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	88	45.1	8.15	18.1	20	66	46
		後	88	45.1	8.15	18.1	20	66	46
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	88	45.1	8.05	17.9	20	65	45
		後	88	45.1	8.05	17.9	20	65	45
1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	88	3.71	2.19	59.1	1.5	20	3.2	
	後	84	3.34	0.875	26.2	1.5	6.0	3.2	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	88	57.3	10.2	17.8	26	87	58	
	後	88	57.3	10.2	17.8	26	87	58	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	前	88	228	42.1	18.5	45	350	230	
	後	85	227	33.3	14.7	140	310	230	
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前	88	27.1	5.72	21.1	5.5	44	27	
	後	85	27.0	4.68	17.3	13	37	27	
OCDF	前	88	307	52.8	17.2	67	460	320	
	後	85	310	40.0	12.8	190	400	320	

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

表 2 - 1 - 1 2 (2) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 B : ダイオキシン類同族体)

区分	分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
PCDD 同族体	TeCDDs	前	88	235	49.2	21.0	110	380	230
		後	88	235	49.2	21.0	110	380	230
	PeCDDs	前	88	313	67.9	21.7	140	520	310
		後	88	313	67.9	21.7	140	520	310
	HxCDDs	前	88	518	107	20.6	240	800	520
		後	88	518	107	20.6	240	800	520
	HpCDDs	前	88	823	151	18.3	160	1400	810
後		86	824	120	14.4	470	1100	810	
OCDD	前	88	6630	1300	19.7	1400	13000	6600	
	後	81	6620	713	10.8	4700	8400	6650	
PCDDs	前	88	8520	1580	18.5	2200	16000	8500	
	後	84	8410	1030	12.2	5300	10000	8500	
PCDF 同族体	TeCDFs	前	88	374	77.2	20.6	180	580	380
		後	88	374	77.2	20.6	180	580	380
	PeCDFs	前	88	452	88.5	19.6	200	690	440
		後	88	452	88.5	19.6	200	690	440
	HxCDFs	前	88	508	97.8	19.3	230	730	510
		後	88	508	97.8	19.3	230	730	510
	HpCDFs	前	88	451	84.5	18.7	94	680	460
後		87	455	75.7	16.6	290	680	460	
OCDF	前	88	307	52.8	17.2	67	460	320	
	後	85	310	40.0	12.8	190	400	320	
PCDFs	前	88	2100	366	17.4	1100	3200	2100	
	後	88	2100	366	17.4	1100	3200	2100	
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		前	88	10600	1920	18.1	3300	19000	11000
		後	85	10600	1680	15.7	6600	14000	11000

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

表 2 - 1 - 1 2 (3) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 B : コプラナー P C B)

区分	分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
ノン オル ト 異 性 体	3,4,4',5-TeCB	前 後	88	8.43	1.98	23.5	0.48	14	8.3
			87	8.52	1.80	21.1	3.2	14	8.3
	3,3',4,4'-TeCB	前 後	88	108	19.5	18.0	11	150	110
			87	110	16.5	15.1	65	150	110
3,3',4,4',5-PeCB	前 後	88	37.1	7.48	20.2	2.5	56	38	
		87	37.5	6.52	17.4	18	56	38	
3,3',4,4',5,5' -HxCB	前 後	88	11.0	2.33	21.1	0.25	17	11	
		87	11.2	2.03	18.2	5.1	17	11	
モノ オル ト 異 性 体	2',3,4,4',5-PeCB	前 後	88	22.4	7.78	34.7	3.7	74	22
			85	21.6	3.97	18.3	11	32	22
	2,3',4,4',5-PeCB	前 後	88	478	79.8	16.7	200	700	480
			87	481	74.5	15.5	280	700	480
	2,3,3',4,4'-PeCB	前 後	88	250	43.7	17.5	83	350	250
			87	252	40.0	15.9	140	350	250
	2,3,4,4',5-PeCB	前 後	88	10.6	2.14	20.2	5.3	18	11
			86	10.4	1.88	18.0	5.3	15	11
2,3',4,4',5,5' -HxCB	前 後	88	58.1	9.92	17.1	11	81	58	
		84	59.6	7.17	12.0	43	81	59	
2,3,3',4,4',5-HxCB	前 後	88	117	19.5	16.7	28	160	120	
		85	119	15.0	12.6	82	160	120	
2,3,3',4,4',5' -HxCB	前 後	88	44.8	7.65	17.1	7.4	61	45	
		85	45.7	5.63	12.3	30	61	45	
2,3,3',4,4',5,5' -HpCB	前 後	88	20.9	3.84	18.3	0.95	31	21	
		84	21.3	2.71	12.7	14	27	21	
そ の 他	ノンオルト **	前 後	88	165	29.6	18.0	14	230	170
			87	167	24.9	14.9	91	230	170
	モノオルト **	前 後	88	1000	163	16.3	340	1380	1010
87			1010	147	14.9	568	1380	1010	
計 ** (コプラナーPCB)	前 後	88	1170	190	16.3	354	1600	1190	
		87	1180	170	14.4	659	1600	1190	

注1) *: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。
注2) **: 「ノンオルト」はノンオルトの4異性体濃度の和、「モノオルト」はモノオルトの8異性体濃度の和、「コプラナーPCB」は「ノンオルト」と「モノオルト」の和を示す。

表 2 - 1 - 1 2 (4) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 B : 毒性当量)

区分	分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
T E Q	ダイオキシン類 (PCDD + PCDF)	前	88	84.0	16.1	19.1	36.4	132	83.3
		後	88	84.0	16.1	19.1	36.4	132	83.3
	コプラナー P C B (CoPCB)	前	88	3.99	0.791	19.8	0.303	6.00	4.08
		後	87	4.04	0.689	17.1	1.95	6.00	4.09
	(PCDD + PCDF) + (CoPCB)	前	88	88.0	16.6	19.0	38.3	138	87.2
		後	88	88.0	16.6	19.0	38.3	138	87.2

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

表 2 - 1 - 1 3 (1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 C : ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
P C D D 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	前	87	2.39	0.600	25.1	0.81	4.0	2.4
		後	87	2.39	0.600	25.1	0.81	4.0	2.4
	1,2,3,7,8-PeCDD	前	88	22.5	5.59	24.8	9.4	35	23
		後	88	22.5	5.59	24.8	9.4	35	23
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	88	25.4	6.59	26.0	12	44	25
		後	88	25.4	6.59	26.0	12	44	25
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	88	39.2	9.07	23.1	19	69	38
後		87	38.8	8.53	22.0	19	58	38	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	88	45.8	12.1	26.3	19	78	44	
	後	88	45.8	12.1	26.3	19	78	44	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前	88	385	68.6	17.8	67	580	380	
	後	85	384	52.5	13.7	270	540	380	
OCDD	前	88	6150	923	15.0	1300	9300	6100	
	後	85	6150	651	10.6	4800	7800	6100	
P C D F 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	前	88	8.87	2.38	26.8	4.5	22	8.9
		後	86	8.65	1.81	20.9	4.5	13	8.8
	1,2,3,7,8-PeCDF	前	88	19.3	4.70	24.4	9.1	37	19
		後	87	19.1	4.32	22.7	9.1	32	19
	2,3,4,7,8-PeCDF	前	88	21.8	5.04	23.1	11	39	22
		後	86	21.4	4.42	20.7	11	33	21
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	88	33.2	6.51	19.6	14	52	34
		後	88	33.2	6.51	19.6	14	52	34
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	88	32.4	7.00	21.6	17	59	33
		後	86	31.8	5.95	18.7	17	45	32
1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	86	2.80	1.69	60.5	0.97	14	2.4	
	後	81	2.49	0.856	34.4	0.97	5.1	2.3	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	88	40.6	7.80	19.2	20	63	41	
	後	88	40.6	7.80	19.2	20	63	41	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	前	88	178	30.9	17.4	34	280	180	
	後	86	178	24.7	13.9	120	230	180	
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前	88	21.6	4.09	19.0	3.7	31	22	
	後	87	21.8	3.63	16.7	14	31	22	
OCDF	前	88	325	46.0	14.2	62	400	330	
	後	87	328	36.4	11.1	240	400	330	

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

表 2 - 1 - 1 3 (2) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 C : ダイオキシン類同族体)

区分	分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
PCDD 同族体	TeCDDs	前	88	166	35.5	21.4	79	270	170
		後	88	166	35.5	21.4	79	270	170
	PeCDDs	前	88	234	51.6	22.0	120	380	230
		後	88	234	51.6	22.0	120	380	230
	HxCDDs	前	88	410	94.5	23.1	200	670	400
		後	88	410	94.5	23.1	200	670	400
	HpCDDs	前	88	715	131	18.3	130	1100	715
後		85	713	101	14.2	510	1000	710	
OCDD **	前	88	6160	914	14.8	1300	9300	6100	
後	85	6160	637	10.3	4800	7800	6100		
PCDDs	前	88	7690	1120	14.6	1800	11000	7650	
	後	86	7720	869	11.3	5900	10000	7650	
PCDF 同族体	TeCDFs	前	88	249	56.7	22.8	120	480	250
		後	86	244	47.9	19.6	120	370	250
	PeCDFs	前	88	303	64.2	21.2	170	560	290
		後	86	298	54.0	18.1	170	430	290
	HxCDFs	前	88	366	79.8	21.8	150	730	370
		後	85	361	61.1	16.9	200	510	370
	HpCDFs	前	88	372	62.7	16.8	73	530	380
後		87	376	54.0	14.4	260	530	380	
OCDF	前	88	325	46.0	14.2	62	400	330	
	後	87	328	36.4	11.1	240	400	330	
PCDFs	前	88	1620	275	17.0	670	2400	1600	
	後	85	1610	230	14.3	1000	2200	1600	
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		前	88	9270	1300	14.0	2500	12000	9300
		後	87	9350	1080	11.6	6900	12000	9300

注 1) * : 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

注 2) ** : 1 機関の分析結果が表 2 - 1 - 1 3 (1) と異なっているため、表 2 - 1 - 1 3 (1) と一致しない統計量がある。

表 2 - 1 - 1 3 (3) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 C : コプラナー P C B)

区分	分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
ノン オル ト異 性体	3,4,4',5-TeCB	前	88	6.25	1.92	30.7	2.7	17	5.8
		後	86	6.07	1.45	23.9	2.7	10	5.8
	3,3',4,4'-TeCB	前	88	81.2	12.1	14.9	49	120	81
		後	87	80.7	11.4	14.1	49	110	81
3,3',4,4',5-PeCB	前	88	22.5	5.97	26.5	1.7	51	22.5	
	後	85	22.2	4.07	18.3	10	31	22	
3,3',4,4',5,5' -HxCB	前	88	6.88	1.57	22.7	3.9	15	6.7	
	後	85	6.69	1.15	17.1	3.9	10	6.7	
モノ オル ト異 性体	2',3,4,4',5-PeCB	前	88	15.4	18.8	122.0	7.1	180	13
		後	85	12.7	2.51	19.7	7.1	18	13
	2,3',4,4',5-PeCB	前	88	323	62.9	19.5	8.8	510	320
		後	86	325	49.8	15.3	170	470	320
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	88	164	37.2	22.7	86	360	160
		後	86	160	26.3	16.5	86	240	160
	2,3,4,4',5-PeCB	前	88	8.37	2.67	31.9	4.6	25	7.9
		後	86	8.05	1.61	20.0	4.6	13	7.85
2,3',4,4',5,5' -HxCB	前	88	32.7	8.15	24.9	19	80	32	
	後	85	31.4	4.19	13.3	19	40	32	
2,3,3',4,4',5-HxCB	前	88	64.0	12.8	20.1	30	140	62	
	後	85	63.8	8.81	13.8	42	86	62	
2,3,3',4,4',5' -HxCB	前	88	24.9	5.29	21.2	15	60	24	
	後	86	24.3	3.34	13.7	15	34	24	
2,3,3',4,4',5,5' -HpCB	前	88	11.8	2.12	18.0	6.9	23	12	
	後	87	11.7	1.76	15.1	6.9	16	12	
そ の 他	ノンオルト **	前	88	117	19.4	16.6	65.8	203	117
		後	87	116	17.1	14.8	65.8	152	117
	モノオルト **	前	88	644	112	17.3	343	1170	642
後		85	638	85.6	13.4	423	850	642	
計 ** (コプラナーPCB)	前	88	761	129	17.0	409	1380	758	
	後	85	754	99.8	13.2	493	1000	755	

注1) *: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。
注2) **: 「ノンオルト」はノンオルトの4異性体濃度の和、「モノオルト」はモノオルトの8異性体濃度の和、「コプラナーPCB」は「ノンオルト」と「モノオルト」の和を示す。

表 2 - 1 - 1 3 (4) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 C : 毒性当量)

区分	分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
T E Q	ダイオキシン類 (PCDD + PCDF)	前	88	66.1	14.1	21.3	29.0	104	65.8
		後	88	66.1	14.1	21.3	29.0	104	65.8
	コプラナー P C B (CoPCB)	前	88	2.43	0.624	25.7	0.378	5.46	2.42
		後	85	2.39	0.429	17.9	1.10	3.33	2.38
	(PCDD + PCDF) + (CoPCB)	前	88	68.5	14.4	21.0	30.7	106	68.3
		後	88	68.5	14.4	21.0	30.7	106	68.3

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

表 2 - 1 - 1 4 (1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 D : ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
P C D D 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	前 後	86	1.85	0.513	29.5	0.59	3.1	1.9
			86	1.85	0.513	29.5			
	1,2,3,7,8-PeCDD	前 後	87	18.8	5.87	31.3	9.3	51	18
			86	18.3	4.56	24.8			
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前 後	87	20.0	4.52	22.6	12	35	20
			86	19.9	4.24	21.4			
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前 後	87	30.2	6.51	21.6	18	52	30
86			29.9	6.10	20.4				
1,2,3,7,8,9-HxCDD	前 後	87	37.6	8.98	23.9	22	62	37	
		87	37.6	8.98	23.9				
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前 後	87	330	60.0	17.9	200	530	330	
		86	328	55.3	16.9				
OCDD	前 後	87	5730	991	17.3	3400	11000	5700	
		86	5670	814	14.3				
P C D F 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	前 後	87	4.85	1.20	24.8	2.7	8.2	4.8
			87	4.85	1.20	24.8			
	1,2,3,7,8-PeCDF	前 後	87	12.2	3.11	26.7	5.7	22	12
			87	12.2	3.11	26.7			
	2,3,4,7,8-PeCDF	前 後	87	14.1	3.72	26.0	6.9	29	14
			86	14.1	3.52	24.9			
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前 後	87	23.4	5.48	23.4	14	42	23
			85	23.0	4.72	20.6			
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前 後	87	21.8	5.04	23.2	12	39	22
			86	21.6	4.71	21.8			
1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	86	2.31	1.67	72.5	0.75	11	1.7	
		76	1.77	0.571	32.2				
2,3,4,6,7,8-HxCDF	前 後	87	26.8	5.49	20.5	17	44	27	
		86	26.6	5.20	19.5				
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	前 後	87	139	20.2	14.6	93	190	140	
		87	138	20.2	14.6				
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前 後	87	17.1	3.37	19.7	11	27	17	
		87	17.1	3.37	19.7				
OCDF	前 後	87	328	51.6	15.8	190	570	330	
		86	325	44.7	13.8				

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

表 2 - 1 - 1 4 (2) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 D : ダイオキシン類同族体)

区分	分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
PCDD 同族体	TeCDDs	前	87	109	28.9	26.5	58	180	110
		後	87	109	28.9	26.5	58	180	110
	PeCDDs	前	87	170	54.4	32.0	74	420	160
		後	86	167	47.5	28.4	74	290	160
	HxCDDs	前	87	303	68.5	22.6	160	480	295
		後	87	303	68.5	22.6	160	480	295
HpCDDs	前	87	623	113	18.2	380	1100	620	
	後	86	617	101	16.4	380	840	620	
OCDD	前	87	5730	991	17.3	3400	11000	5700	
	後	86	5670	814	14.4	3400	8200	5700	
PCDDs	前	87	6930	1180	17.1	4400	13000	6900	
	後	86	6860	990	14.4	4400	9600	6900	
PCDF 同族体	TeCDFs	前	87	152	38.9	25.5	82	240	150
		後	87	152	38.9	25.5	82	240	150
	PeCDFs	前	87	191	48.0	25.1	98	340	185
		後	87	191	48.0	25.1	98	340	180
	HxCDFs	前	87	248	59.0	23.8	110	420	250
		後	87	248	59.0	23.8	110	420	250
HpCDFs	前	87	316	50.1	15.8	210	460	320	
	後	87	316	50.1	15.8	210	460	320	
OCDF	前	87	327	51.6	15.8	190	570	330	
	後	86	325	44.7	13.8	190	440	330	
PCDFs	前	87	1230	234	19.0	570	1800	1300	
	後	87	1230	234	19.0	570	1800	1300	
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		前	87	8910	6680	77.2	5100	71000	8200
		後	85	8110	1210	14.9	5100	11000	8200

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

表 2 - 1 - 1 4 (3) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 D : コプラナー P C B)

区分	分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
ノン オル ト異 性体	3,4,4',5-TeCB	前	87	4.26	0.984	23.1	2.5	6.9	4.1
		後	87	4.26	0.984	23.1	2.5	6.9	4.1
	3,3',4,4'-TeCB	前	87	52.3	9.89	18.9	33	110	52
		後	86	51.7	7.72	14.9	33	70	51.5
3,3',4,4',5-PeCB	前	87	11.5	3.71	23.5	7.0	25	12	
	後	86	11.4	2.30	20.2	7.0	17	11.5	
3,3',4,4',5,5' -HxCB	前	87	3.65	0.740	20.2	2.0	6.1	3.65	
	後	84	3.57	0.606	17.0	2.0	5.1	3.6	
モノ オル ト異 性体	2',3,4,4',5-PeCB	前	87	6.72	4.40	65.5	2.7	40	6.1
		後	81	5.86	0.983	16.8	2.7	7.8	6.0
	2,3',4,4',5-PeCB	前	87	207	34.1	16.5	150	360	200
		後	85	204	26.9	13.2	150	270	200
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	87	94.0	17.2	18.3	67	170	90.5
		後	85	92.5	13.9	15.0	67	130	90
	2,3,4,4',5-PeCB	前	87	5.97	2.36	39.5	3.4	25	5.6
		後	86	5.75	1.12	20.0	3.4	9.3	5.6
2,3',4,4',5,5' -HxCB	前	87	13.7	6.34	46.4	9.1	61	13	
	後	84	12.6	1.55	12.3	9.1	17	13	
2,3,3',4,4',5-HxCB	前	87	26.6	13.1	49.4	17	140	25	
	後	85	25.0	3.40	13.6	17	34	25	
2,3,3',4,4',5' -HxCB	前	87	9.42	1.89	20.1	7.0	22	9.3	
	後	86	9.27	1.31	14.2	7.0	13	9.25	
2,3,3',4,4',5,5' -HpCB	前	87	5.56	1.16	20.9	3.4	12	5.4	
	後	86	5.49	0.935	17.0	3.4	8.1	5.4	
そ の 他	ノンオルト **	前	87	71.8	13.2	18.3	46.8	144	70.6
		後	86	71.0	10.6	14.9	46.8	96.8	70.3
	モノオルト **	前	87	369	71.6	19.4	266	814	363
後		85	361	45.8	12.7	266	483	360	
計 ** (コプラナーPCB)	前	87	441	83.3	18.9	315	959	434	
	後	85	432	54.4	12.6	315	573	430	

注1) *: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。
注2) **: 「ノンオルト」はノンオルトの4異性体濃度の和、「モノオルト」はモノオルトの8異性体濃度の和、「コプラナーPCB」は「ノンオルト」と「モノオルト」の和を示す。

表 2 - 1 - 1 4 (4) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等
(土壌試料 D : 毒性当量)

区分	分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
T E Q	ダイオキシン類 (PCDD + PCDF)	前	87	50.5	11.8	23.4	28.4	91.1	50.5
		後	84	49.3	9.88	20.1	28.4	73.6	49.5
	コプラナー P C B (CoPCB)	前	87	1.25	0.287	23.0	0.782	2.70	1.29
		後	86	1.23	0.241	19.6	0.782	1.86	1.24
	(PCDD + PCDF) + (CoPCB)	前	87	51.8	12.1	23.3	29.1	93.8	51.9
		後	84	50.5	10.1	19.9	29.1	75.6	50.6

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

(4) ヒストグラム

分析項目別に分析結果に関するヒストグラムを作成し、排ガス吸収液試料は図2-1-1、大気試料は図2-1-2、底質試料は図2-1-3に示す。土壌試料については、鉛は図2-1-4、ダイオキシン類及びコプラナーPCBは試料A～D別に図2-1-5～図2-1-8に示す。

各ヒストグラムは、各分析項目間の比較を容易にするため、横軸には分析結果の外れ値等棄却後の平均値を1とした場合の相対値を示す。縦軸には各階級の度数の全回答数（外れ値等を含めた回答数）に対する割合（％）を示す。

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

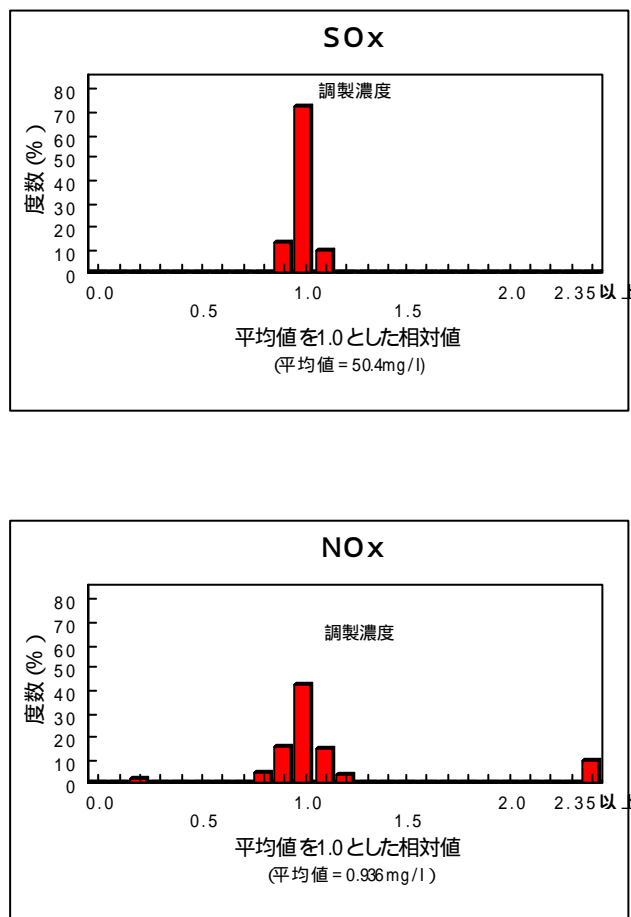


図2-1-1 排ガス吸収液試料に関するヒストグラム

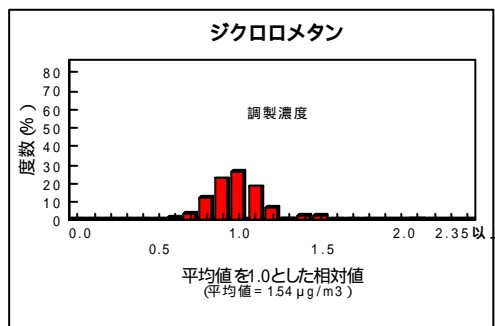
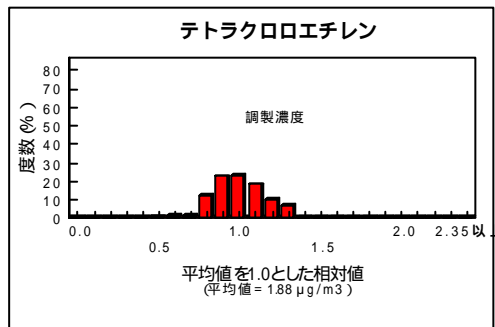
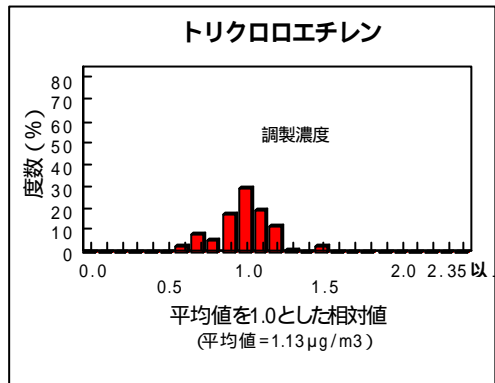
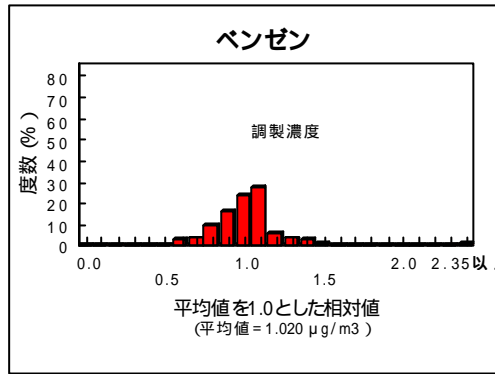


図 2 - 1 - 2 大気試料に関するヒストグラム

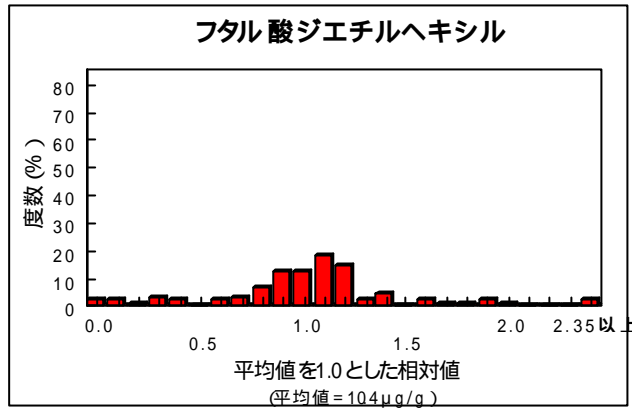


図 2 - 1 - 3 底質試料に関するヒストグラム

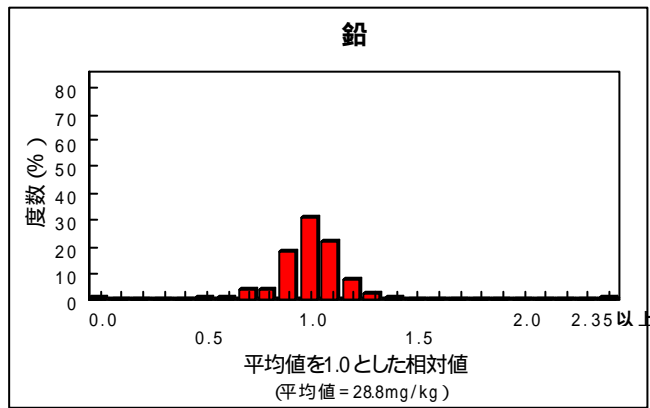


図 2 - 1 - 4 土壌試料（鉛）に関するヒストグラム

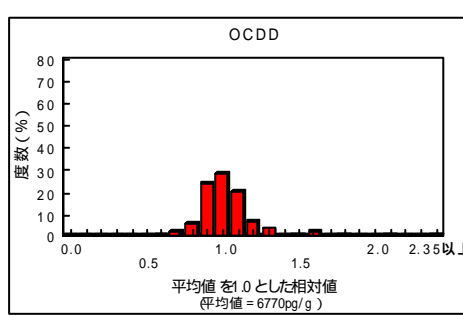
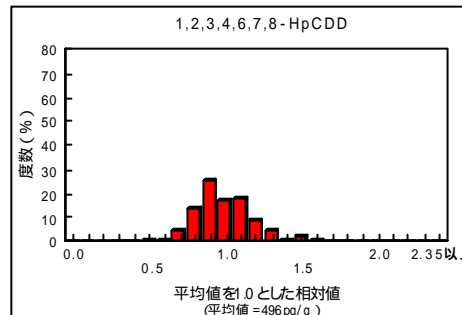
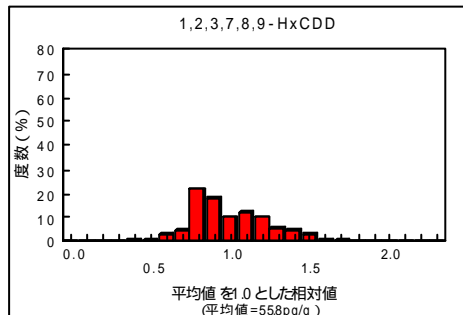
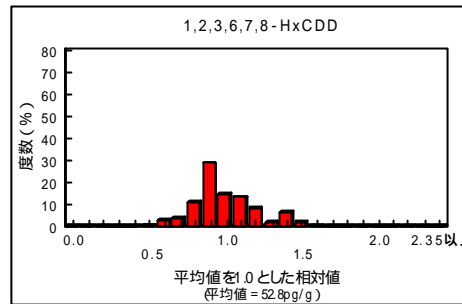
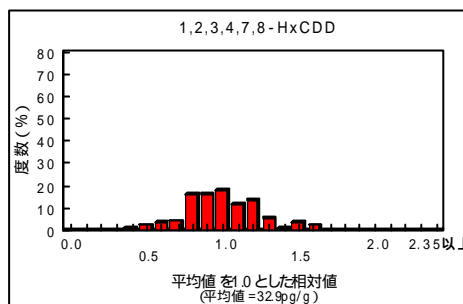
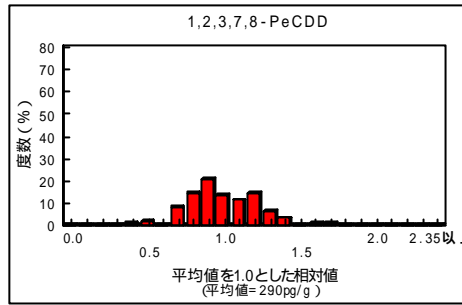
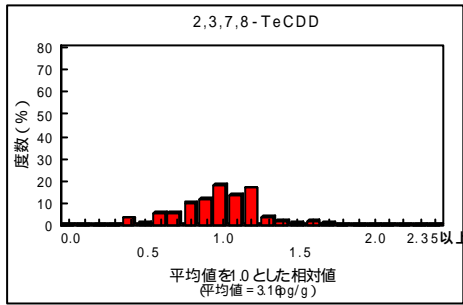


図 2 - 1 - 5 (1) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料 A : P C D D 異性体

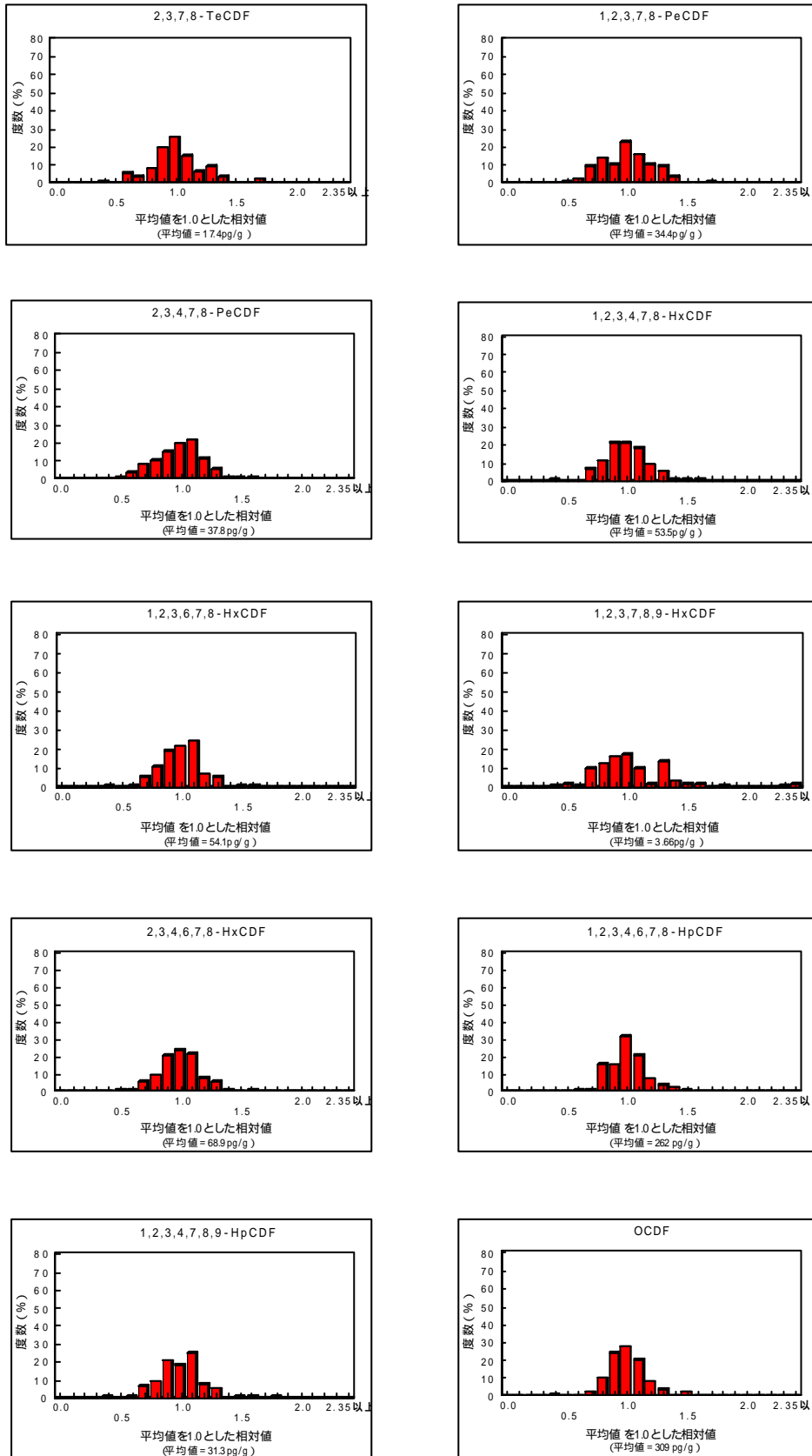


図2 - 1 - 5 (2) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナーPCB) に関するヒストグラム
試料A : PCDF異性体

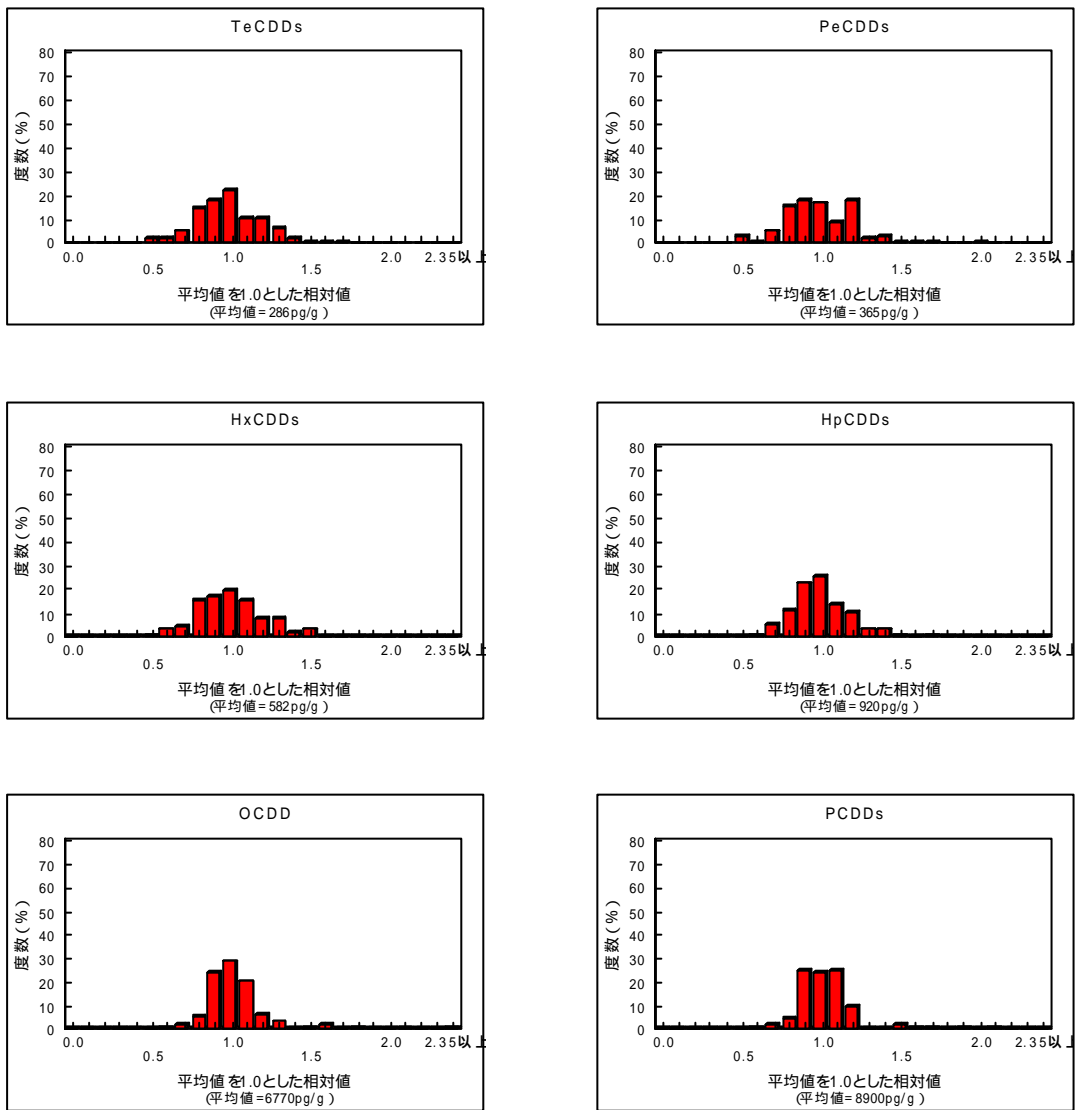


図 2 - 1 - 5 (3) 土壌試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料 A : P C D D 同族体

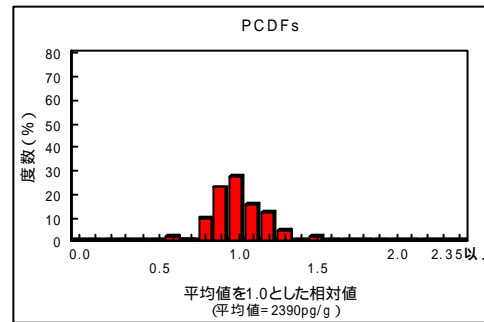
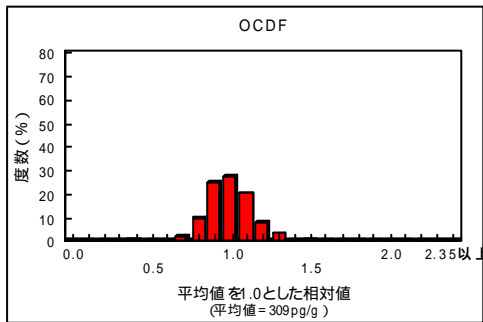
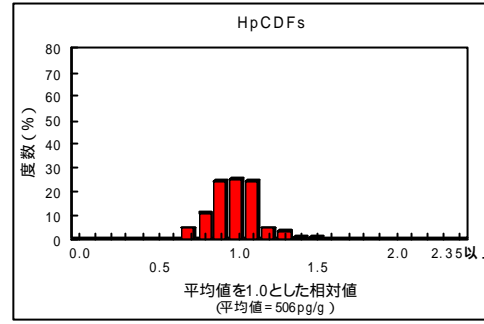
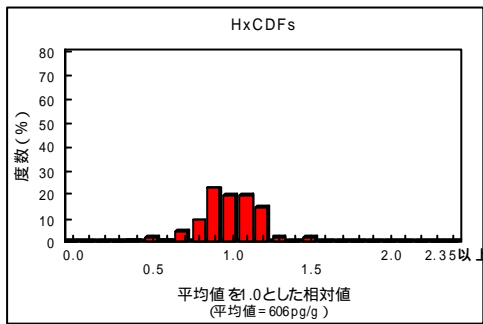
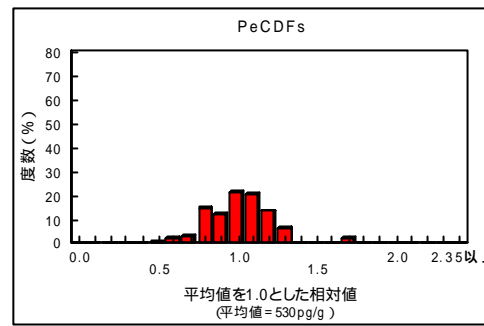
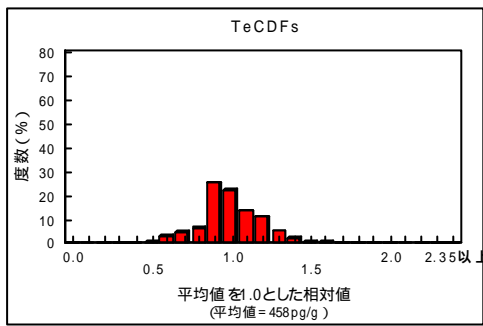


図2 - 1 - 5 (4) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料A : P C D F 同族体

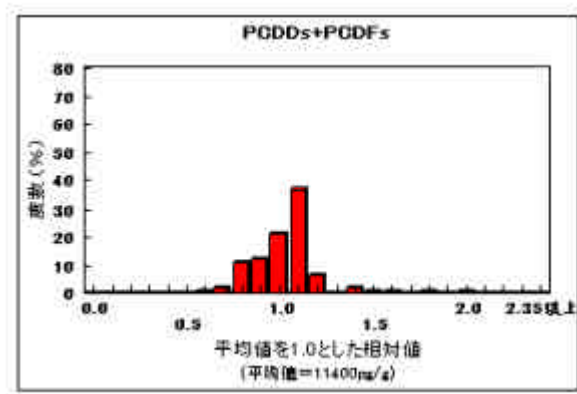


図 2 - 1 - 5 (5) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
試料 A : ダイオキシン類同族体 (PCDD + PCDF)

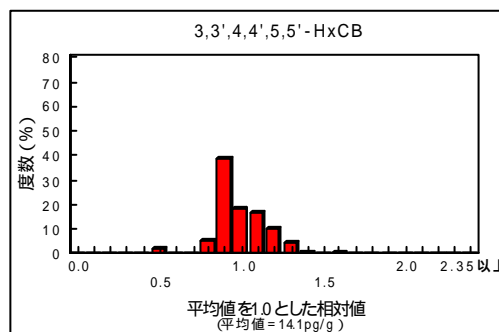
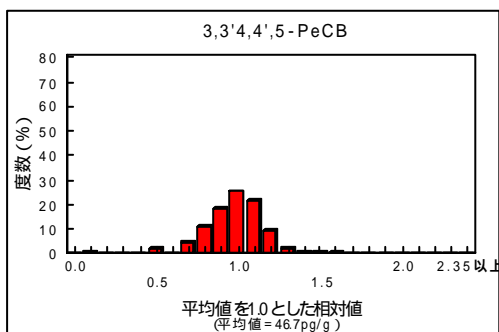
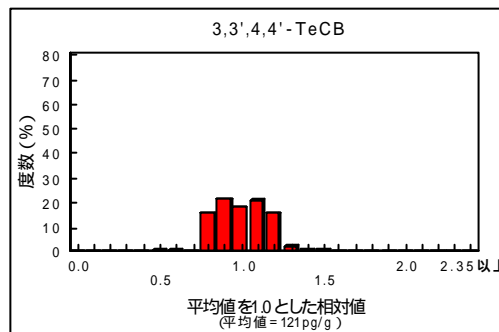
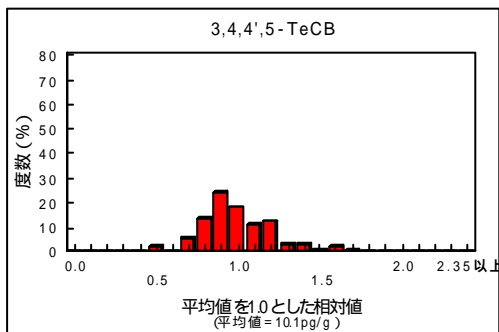


図 2 - 1 - 5 (6) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
試料 A : ノンオルト Co PCB 異性体

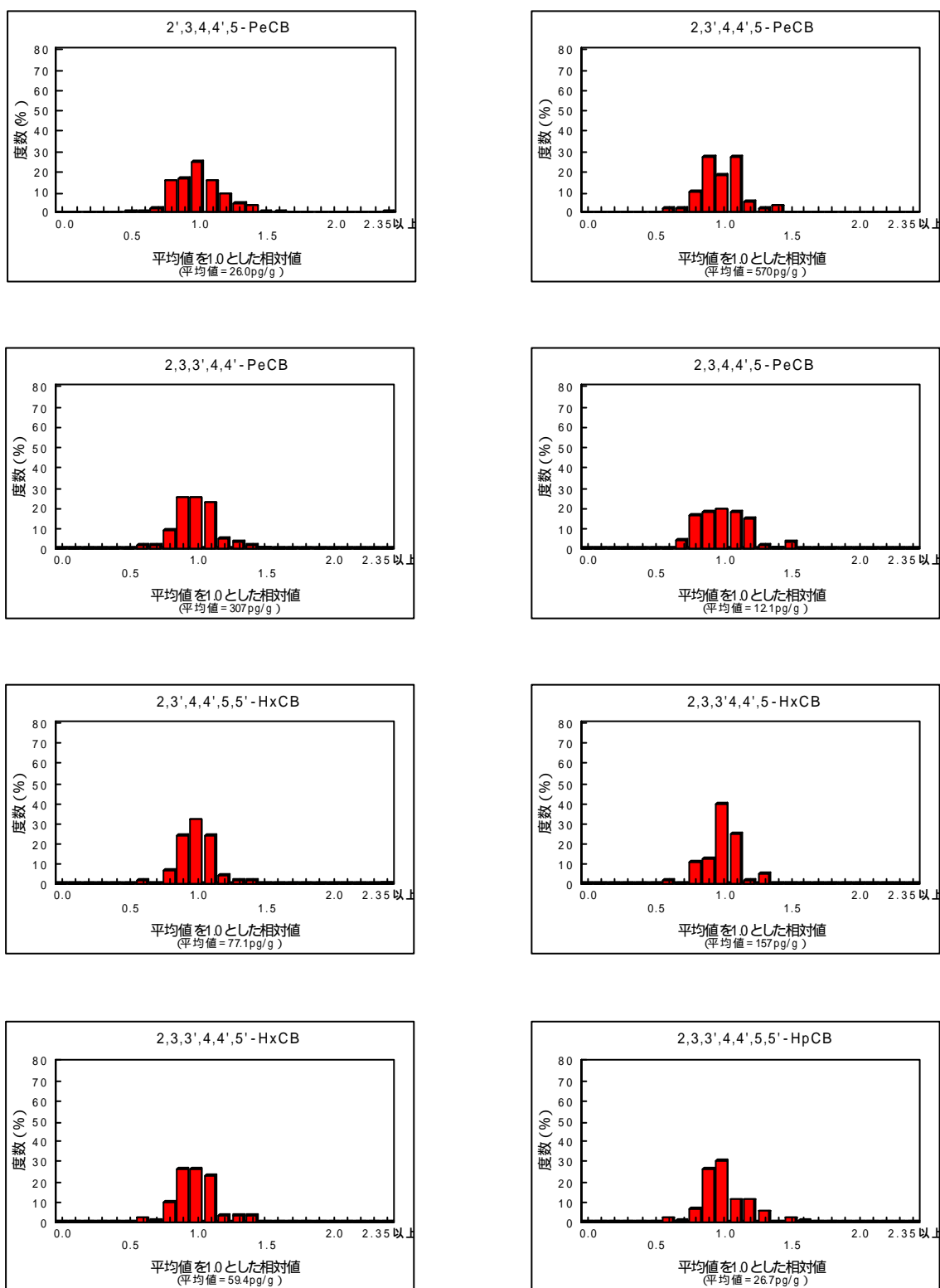


図 2 - 1 - 5 (7) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
試料 A : モノオルトコ PCB 異性体

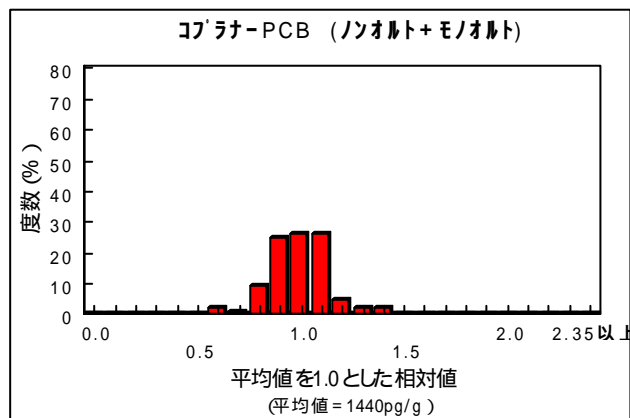
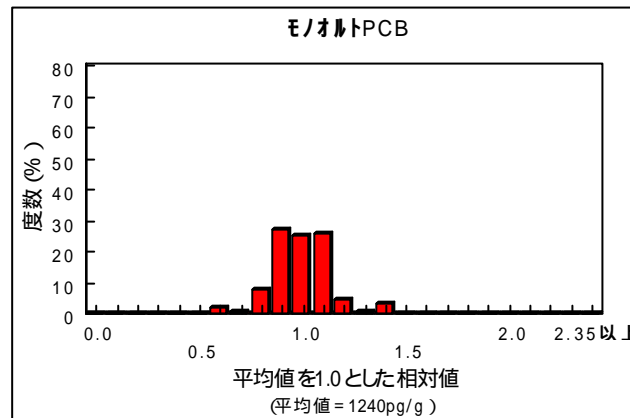
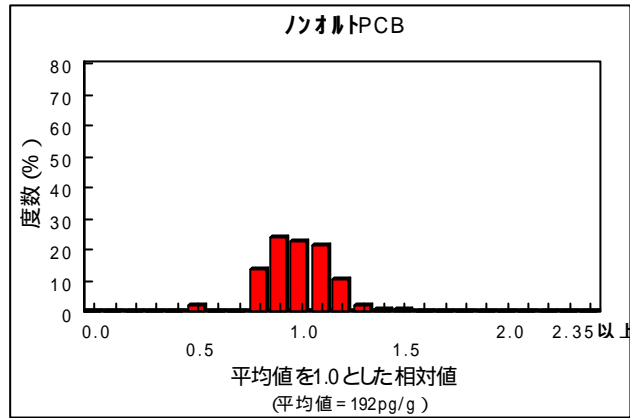


図 2 - 1 - 5 (8) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
試料 A : C o P C B

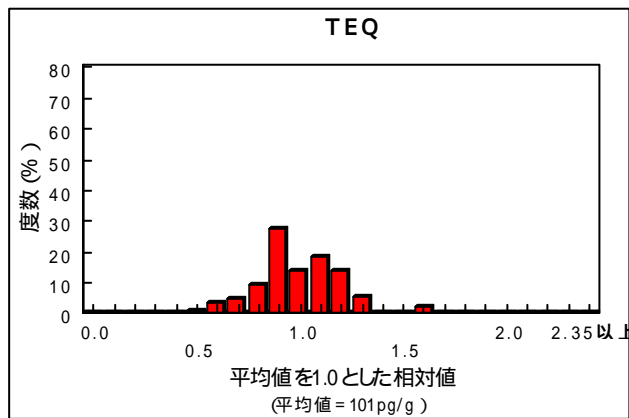
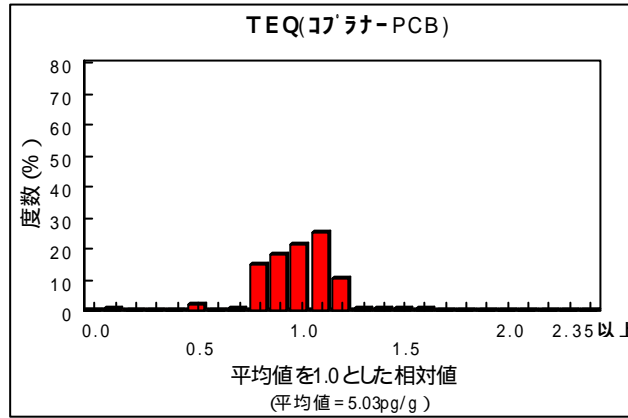
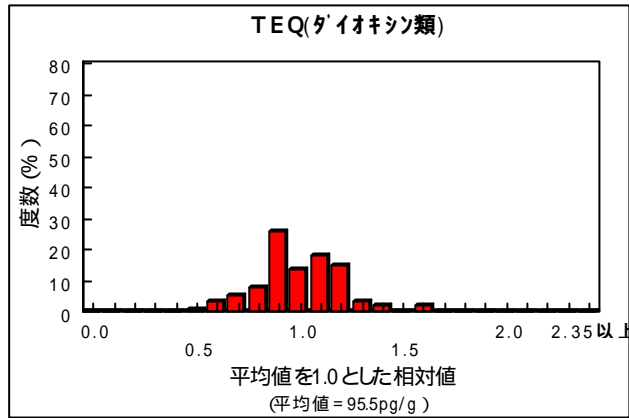


図 2 - 1 - 5 (9) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料 A : T E Q

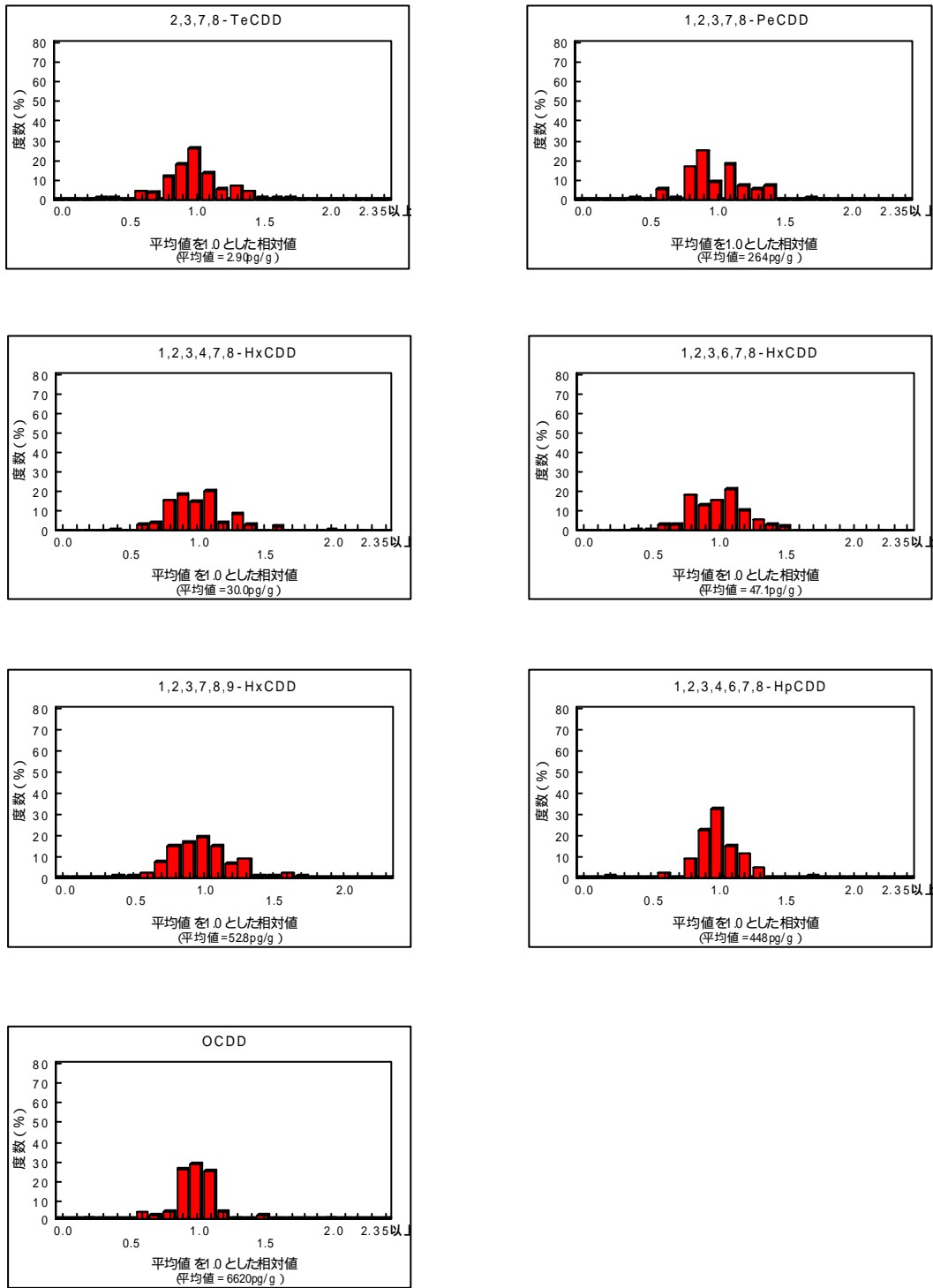


図2 - 1 - 6 (1) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナーPCB) に関するヒストグラム
試料B : PCDD異性体

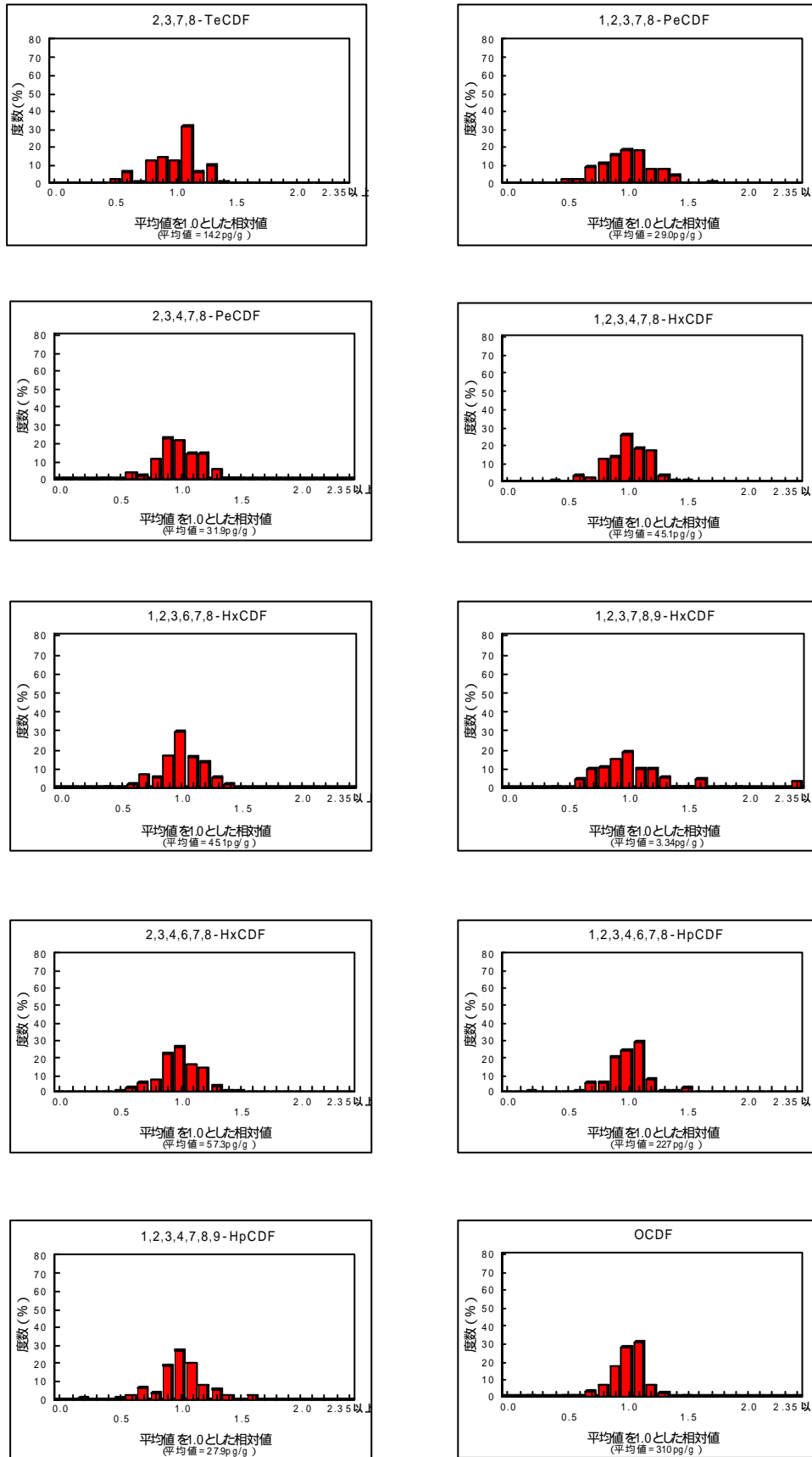


図 2 - 1 - 6 (2) 土壤試料 (ダイオキシン類及びピコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料 B : P C D F 異性体

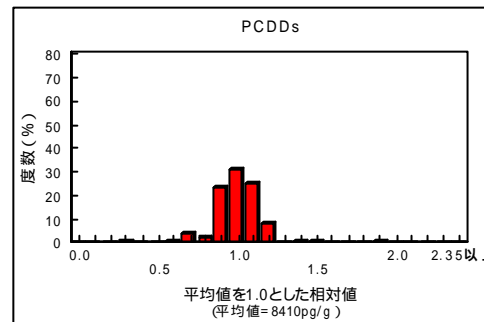
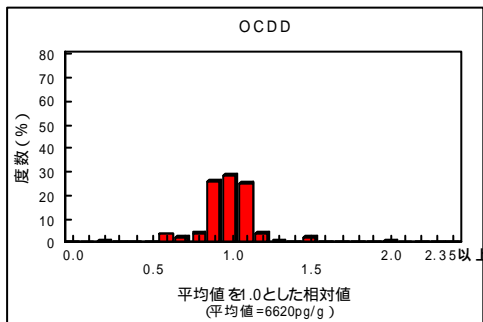
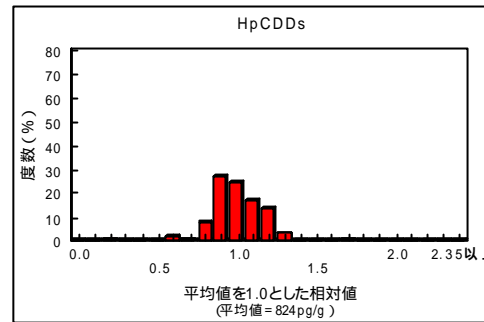
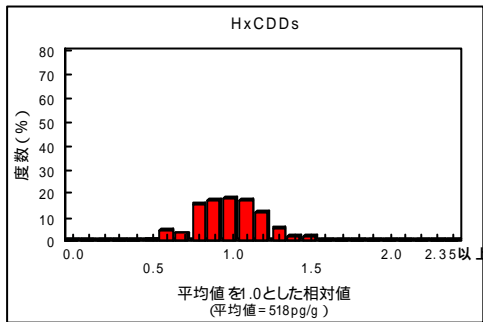
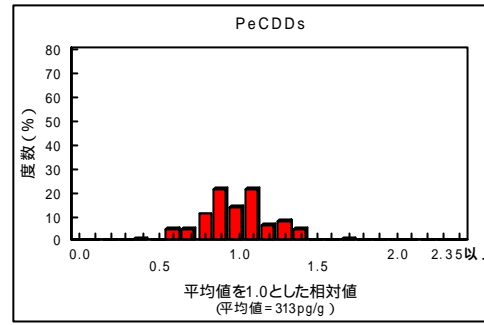
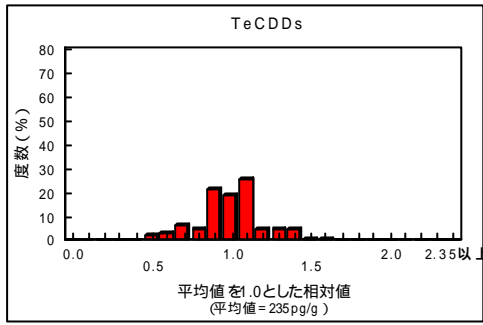


図 2 - 1 - 6 (3) 土壌試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料 B : P C D D 同族体

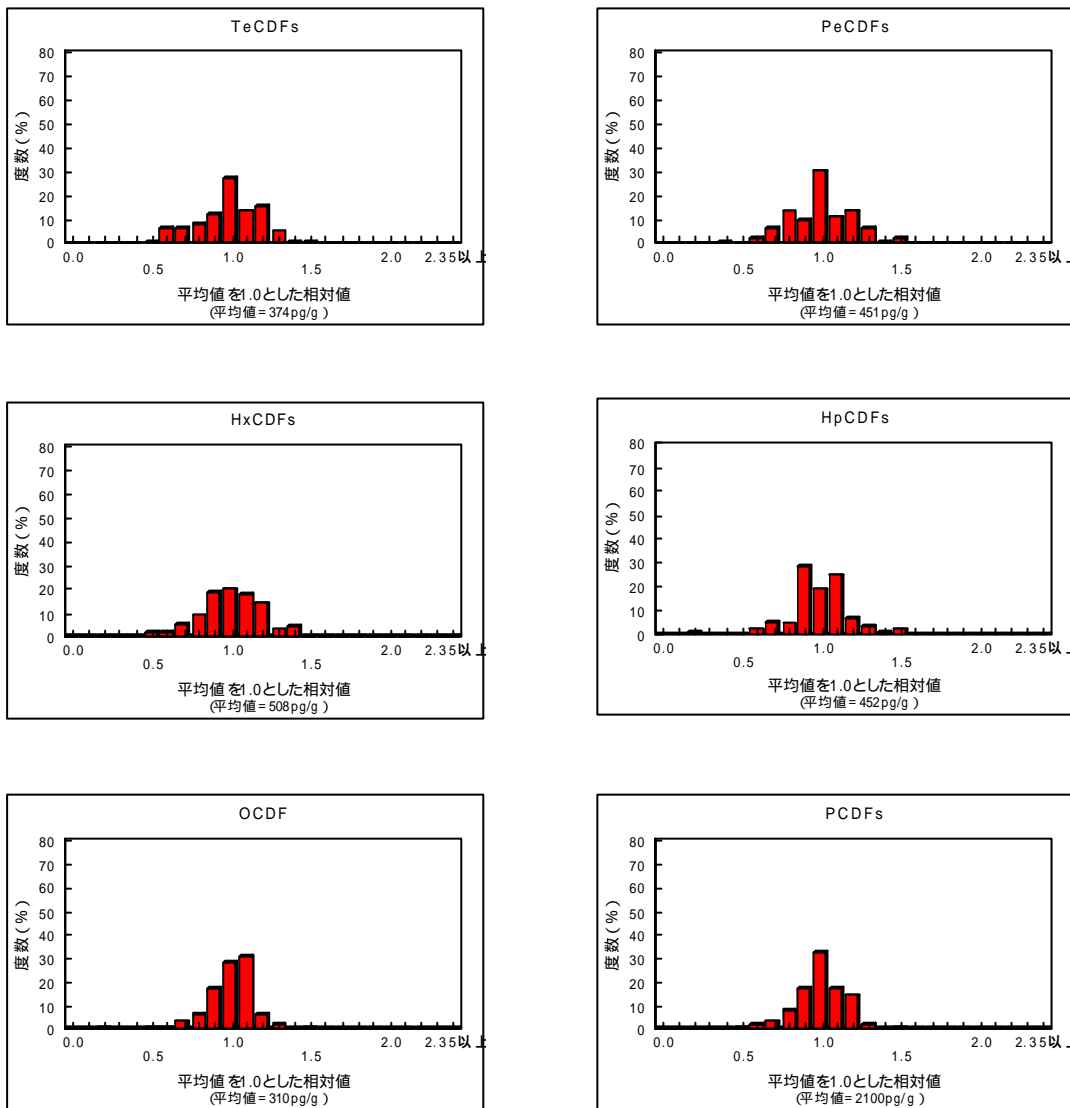


図2 - 1 - 6 (4) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料B : P C D F 同族体

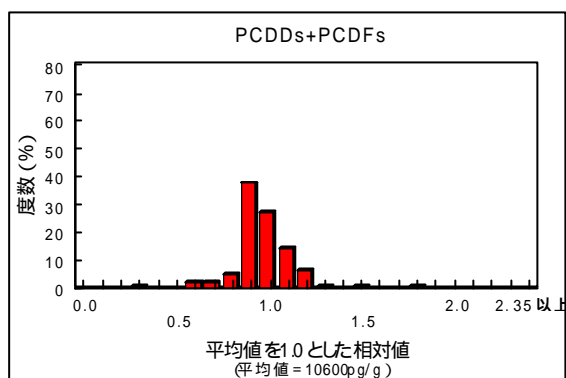


図 2 - 1 - 6 (5) 土壌試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
試料 B : ダイオキシン類同族体 (PCDD + PCDF)

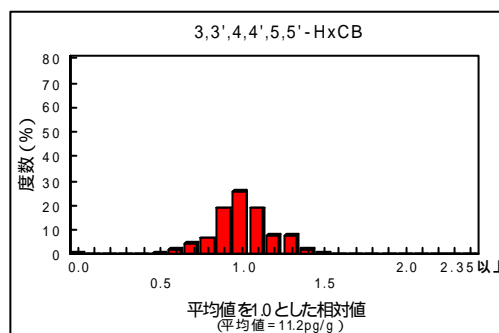
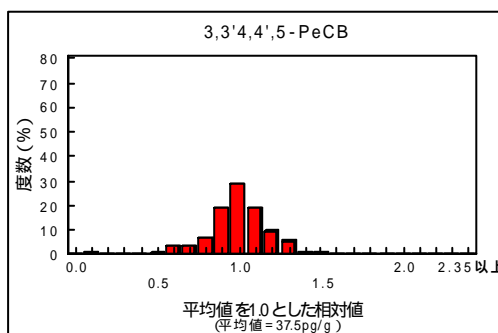
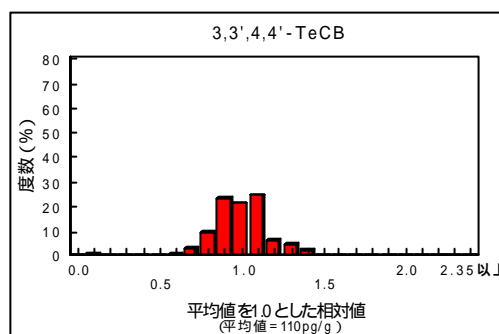
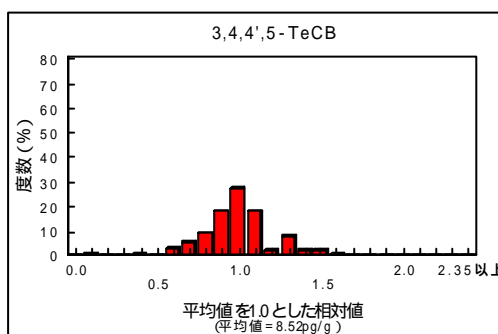


図 2 - 1 - 6 (6) 土壌試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
試料 B : ノンオルト C o P C B 異性体

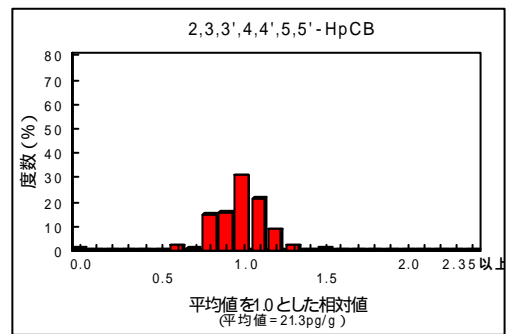
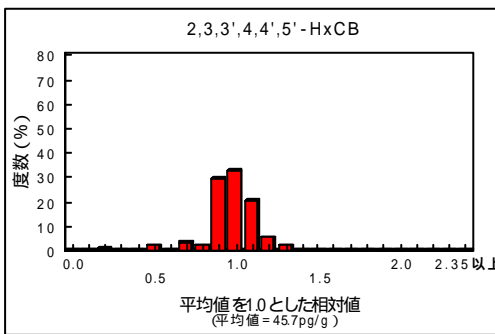
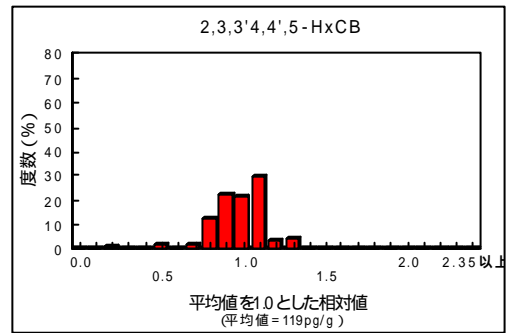
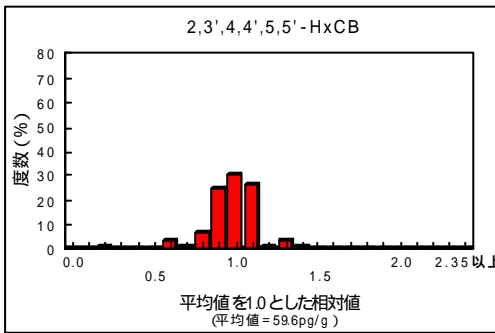
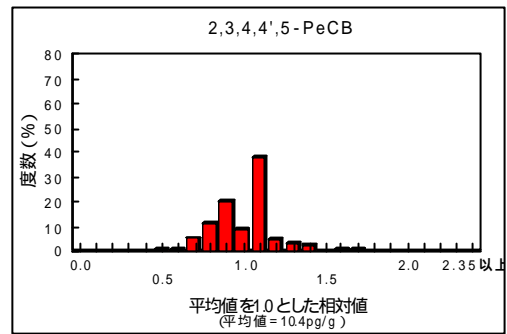
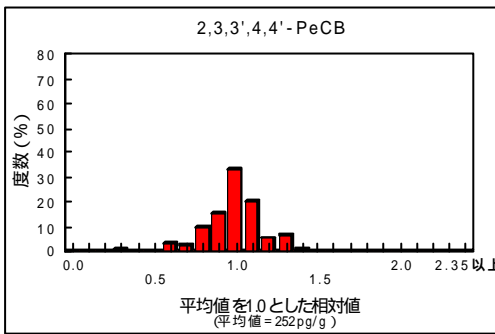
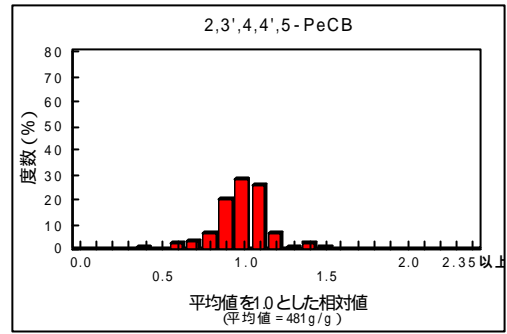
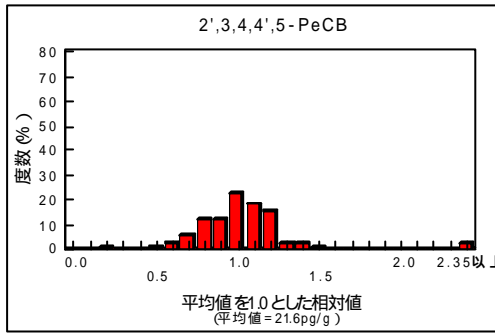


図 2 - 1 - 6 (7) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
試料 B : モノオルト C o P C B 異性体

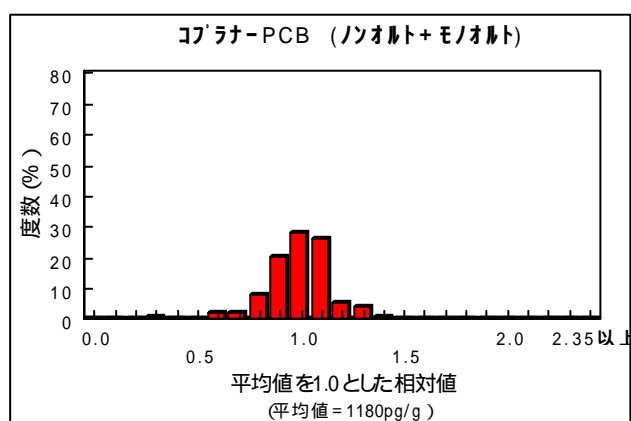
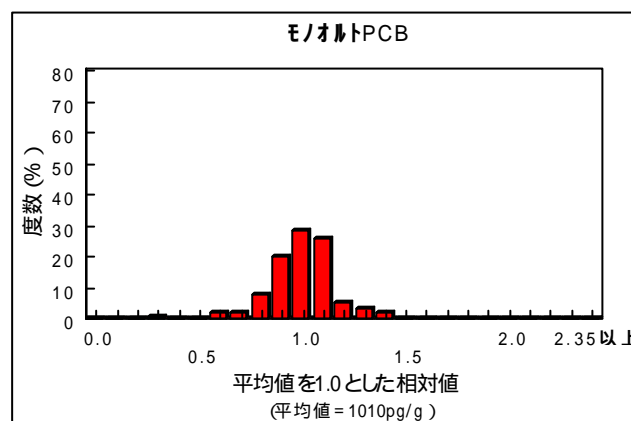
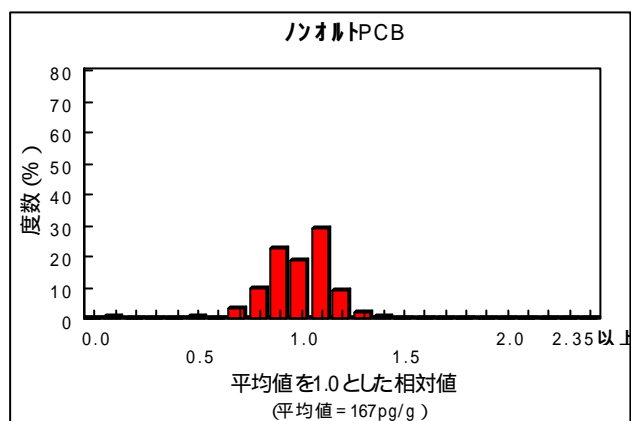


図 2 - 1 - 6 (8) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
試料 B : C o P C B

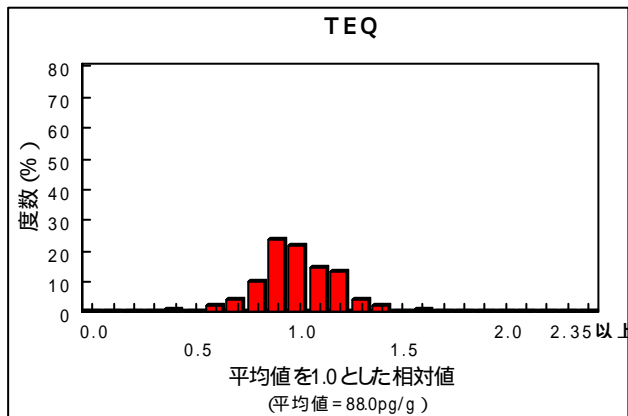
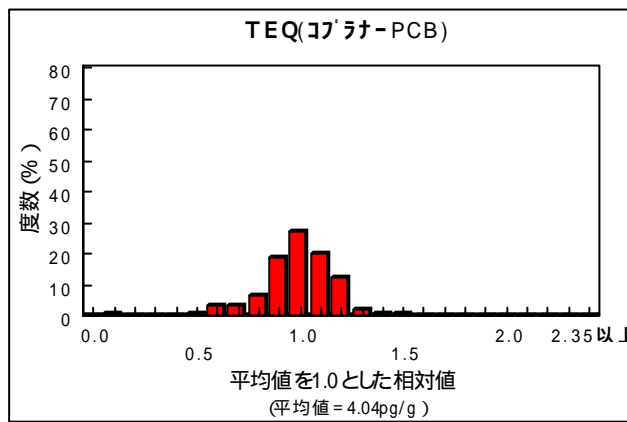
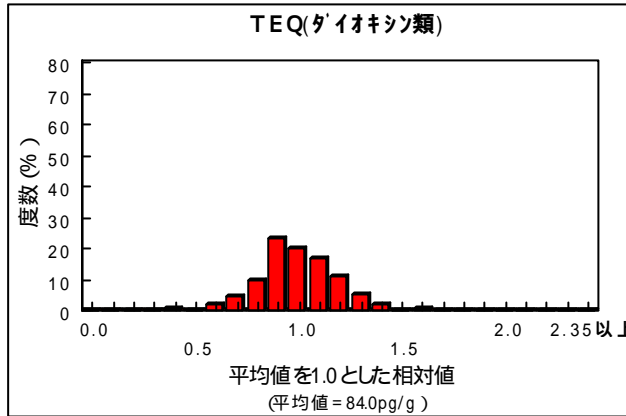


図 2 - 1 - 6 (9) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料 B : T E Q

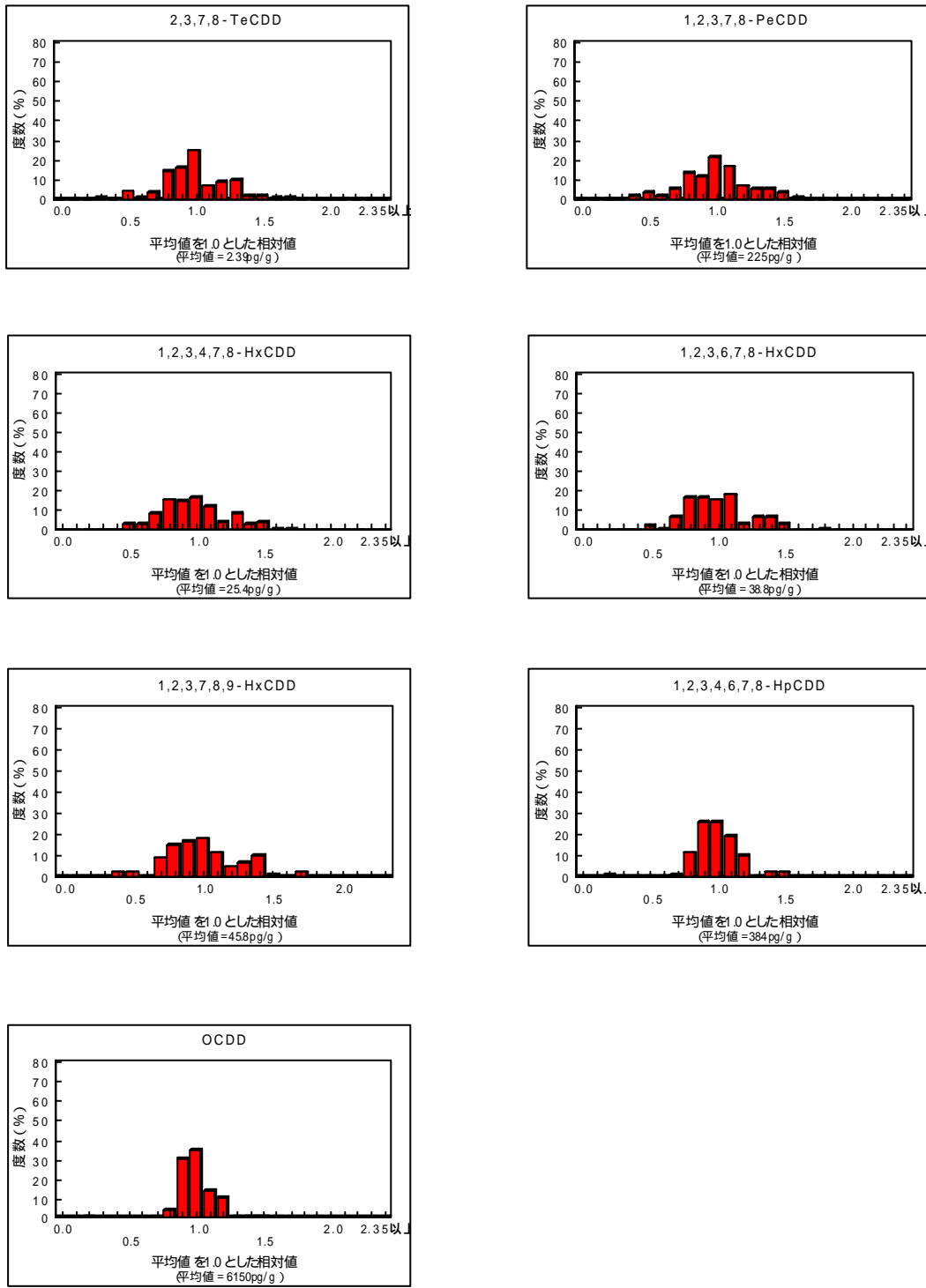


図2 - 1 - 7 (1) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナーPCB) に関するヒストグラム
試料C : PCDD異性体

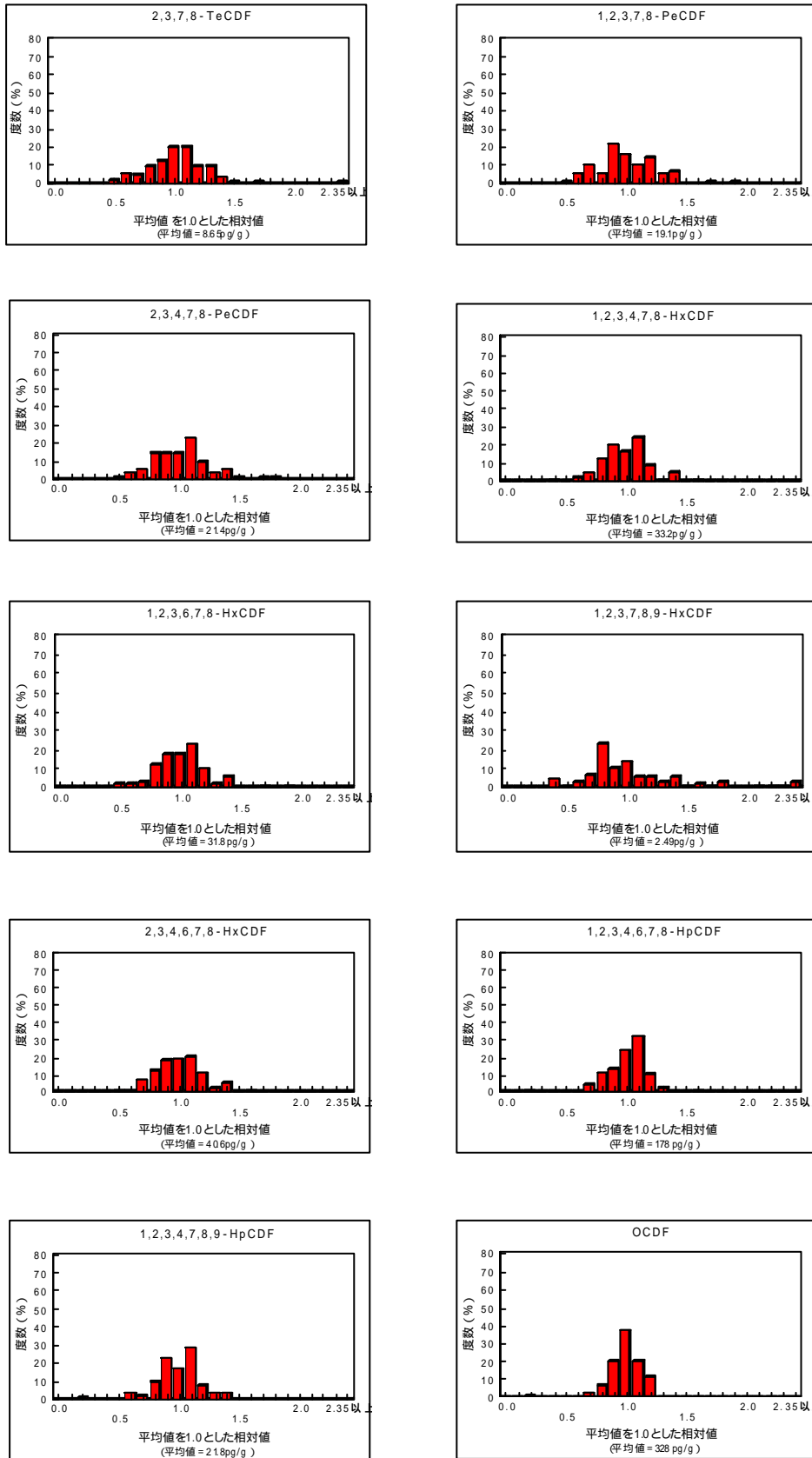


図 2 - 1 - 7 (2) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料 C : P C D F 異性体

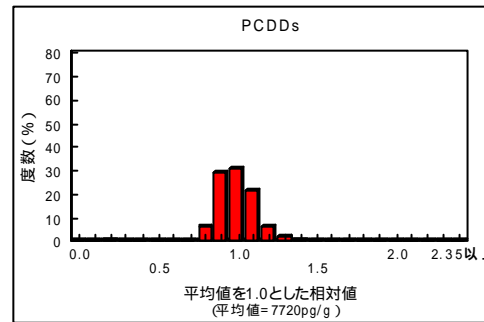
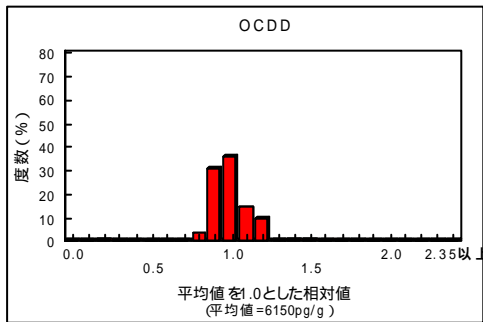
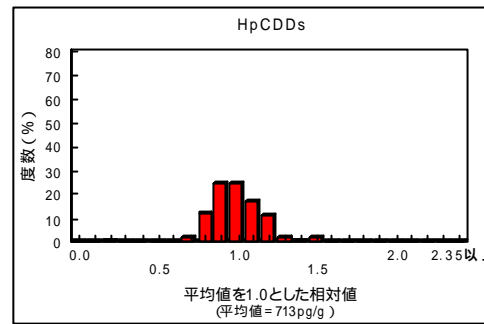
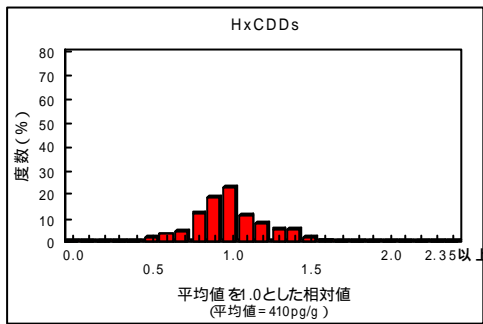
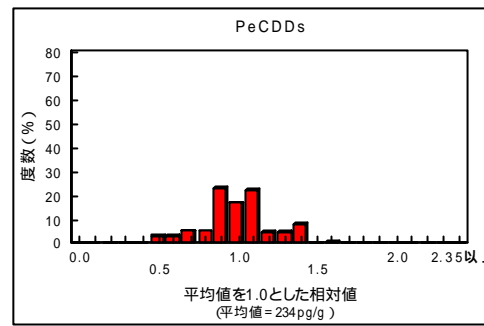
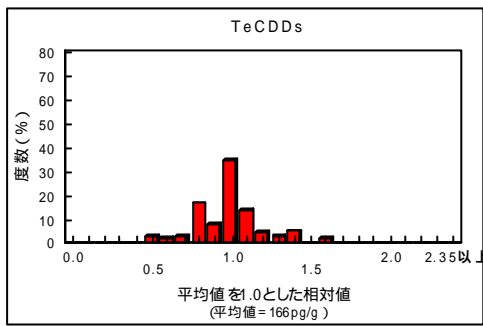


図2 - 1 - 7 (3) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料C : P C D D 同族体

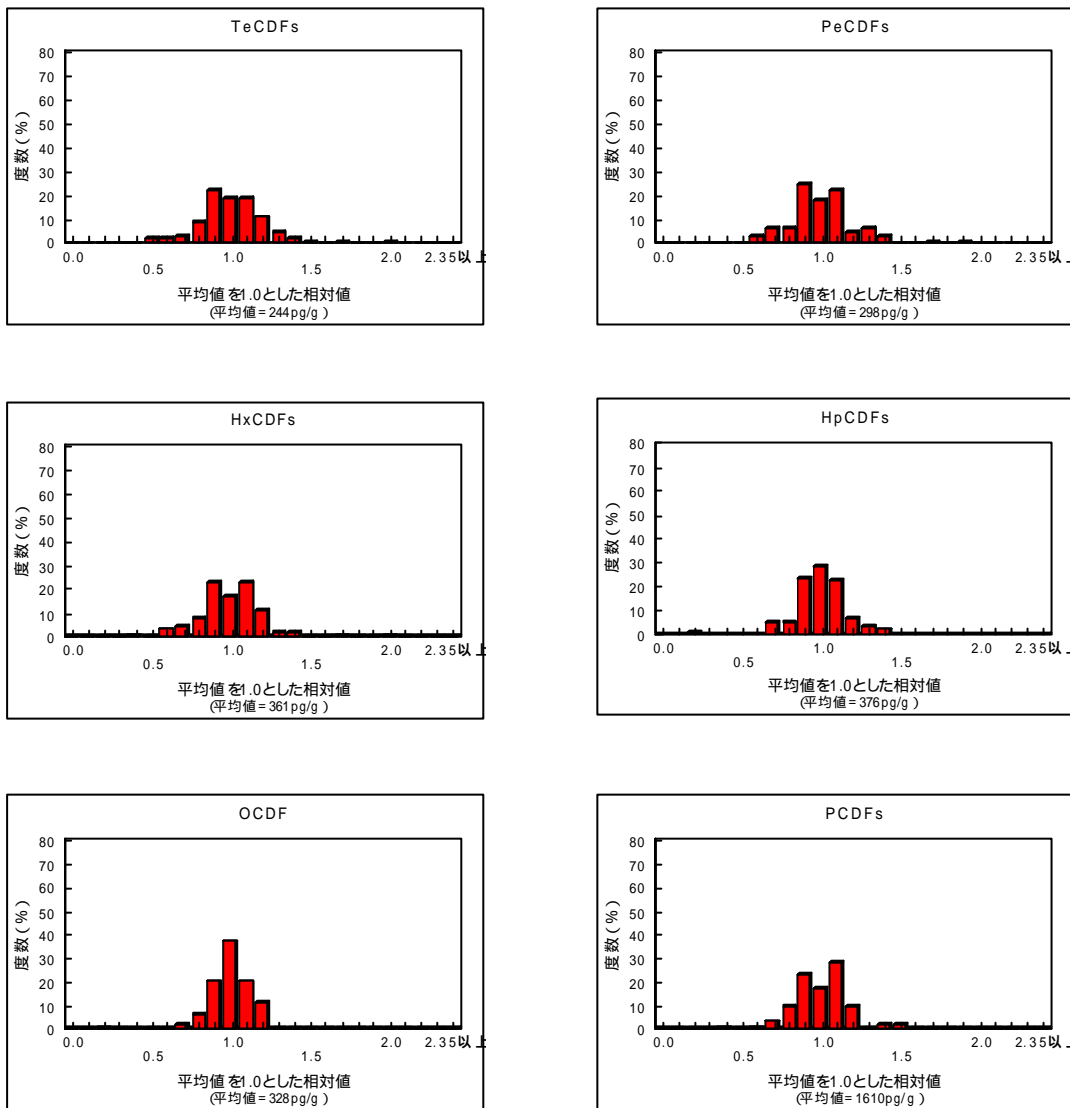


図 2 - 1 - 7 (4) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料 C : P C D F 同族体

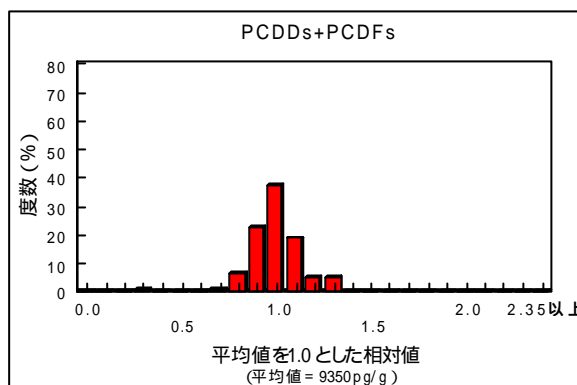


図 2 - 1 - 7 (5) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
試料 C : ダイオキシン類同族体 (PCDD + PCDF)

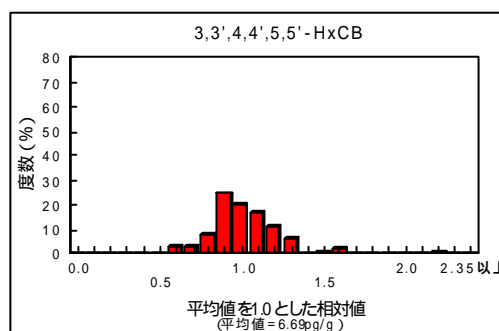
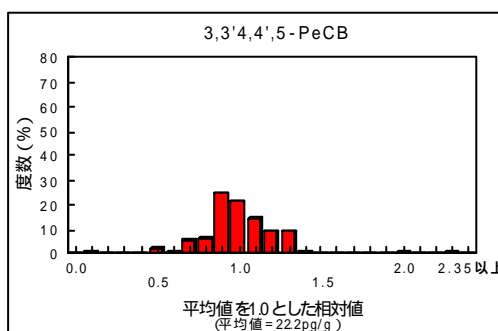
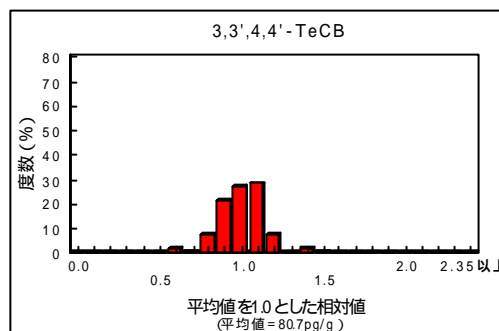
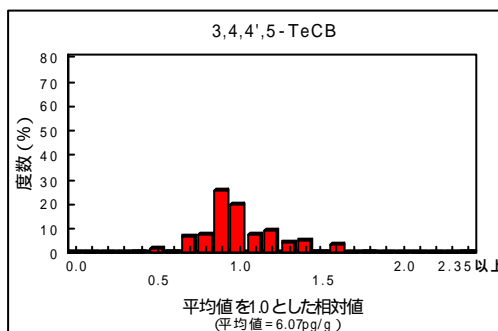


図 2 - 1 - 7 (6) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
試料 C : ノンオルト Co PCB 異性体

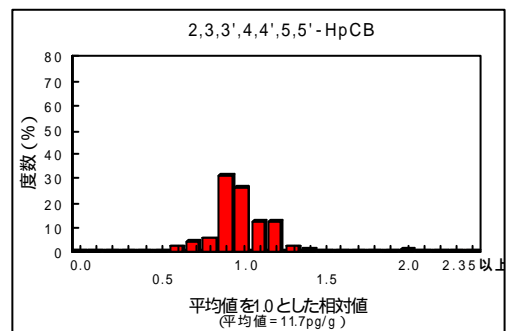
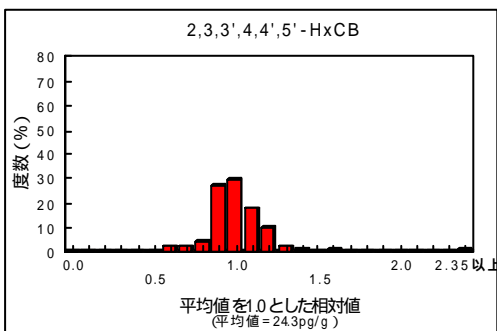
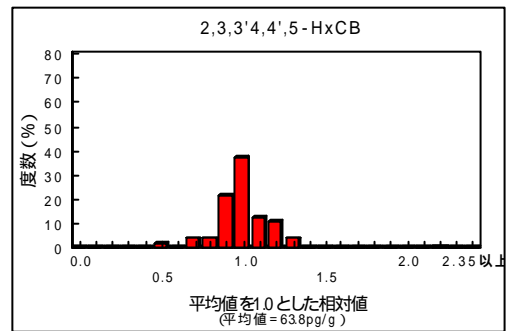
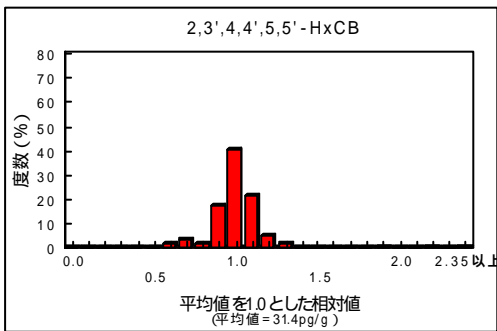
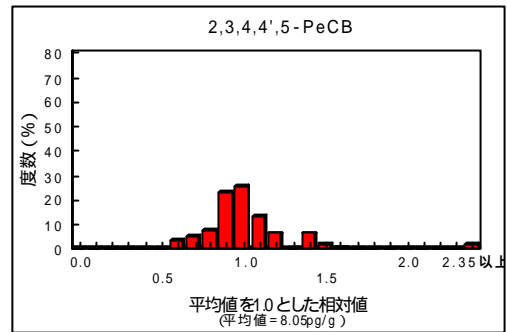
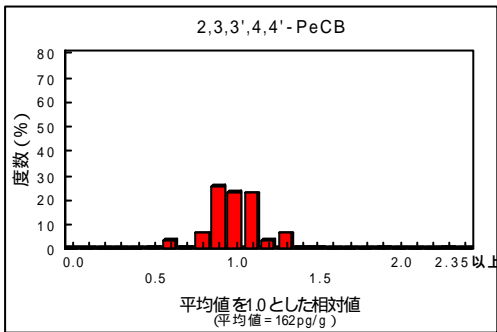
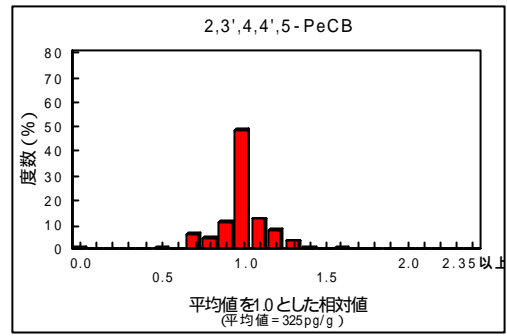
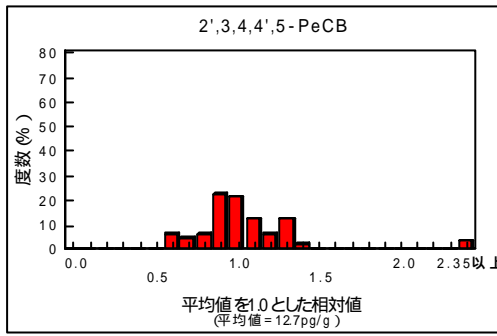


図 2 - 1 - 7 (7) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
試料 C : モノオルト Co PCB 異性体

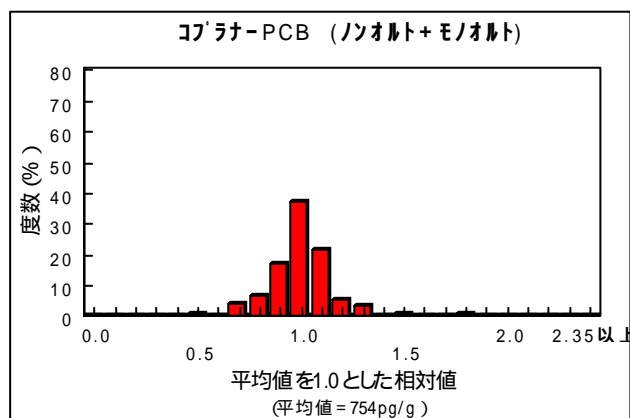
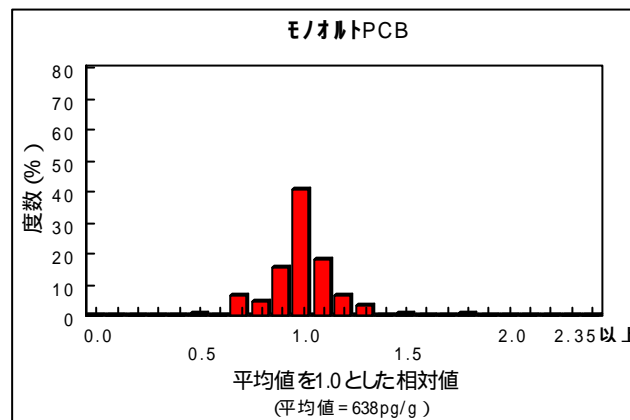
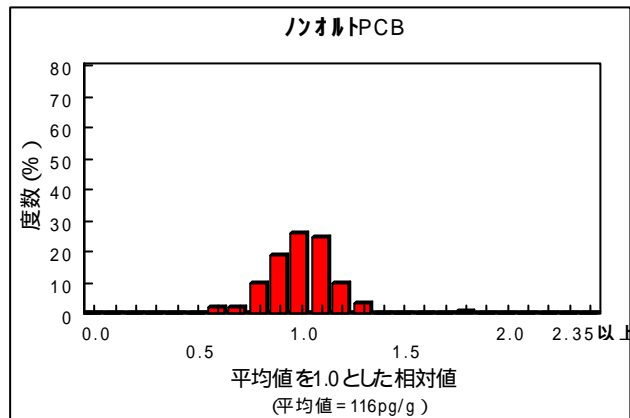


図 2 - 1 - 7 (8) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
試料 C : C o P C B

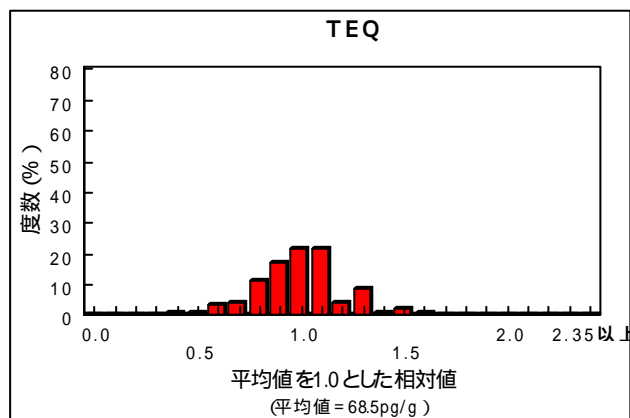
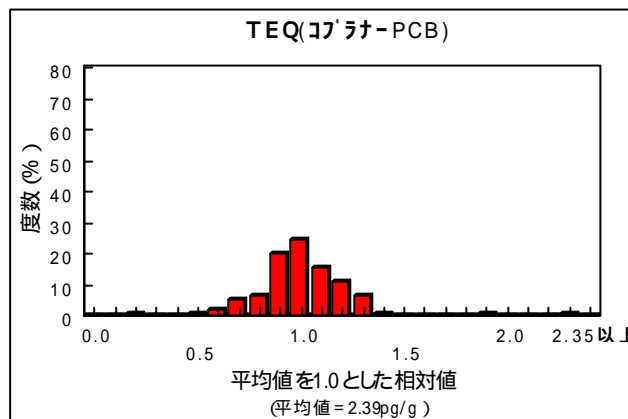
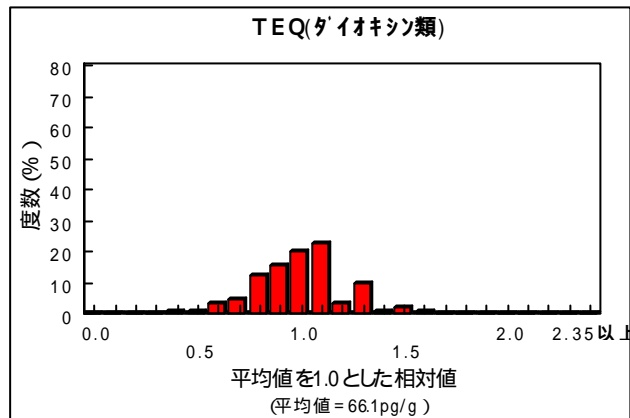


図 2 - 1 - 7 (9) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料 C : T E Q

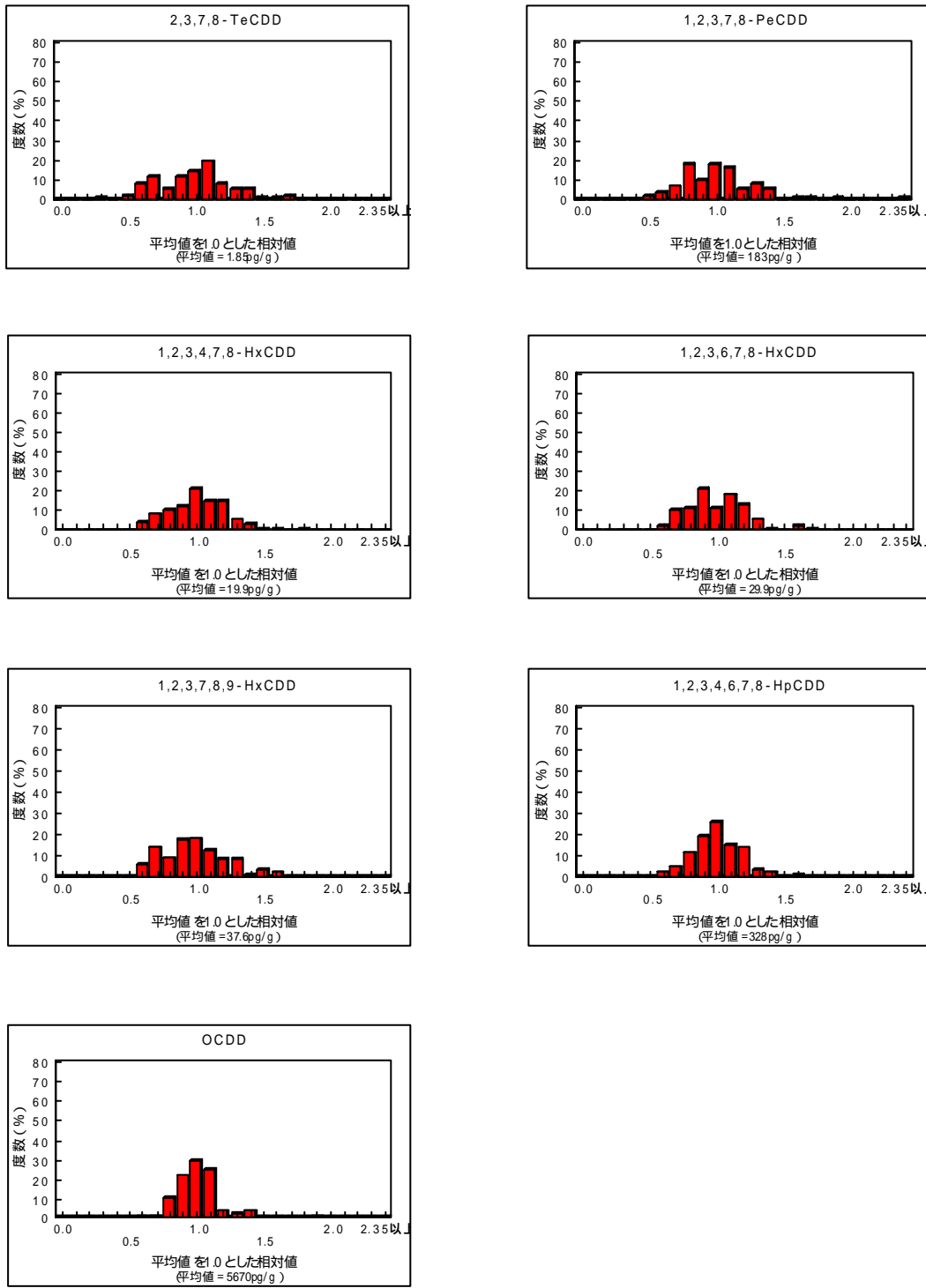


図 2 - 1 - 8 (1) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料 D : P C D D 異性体

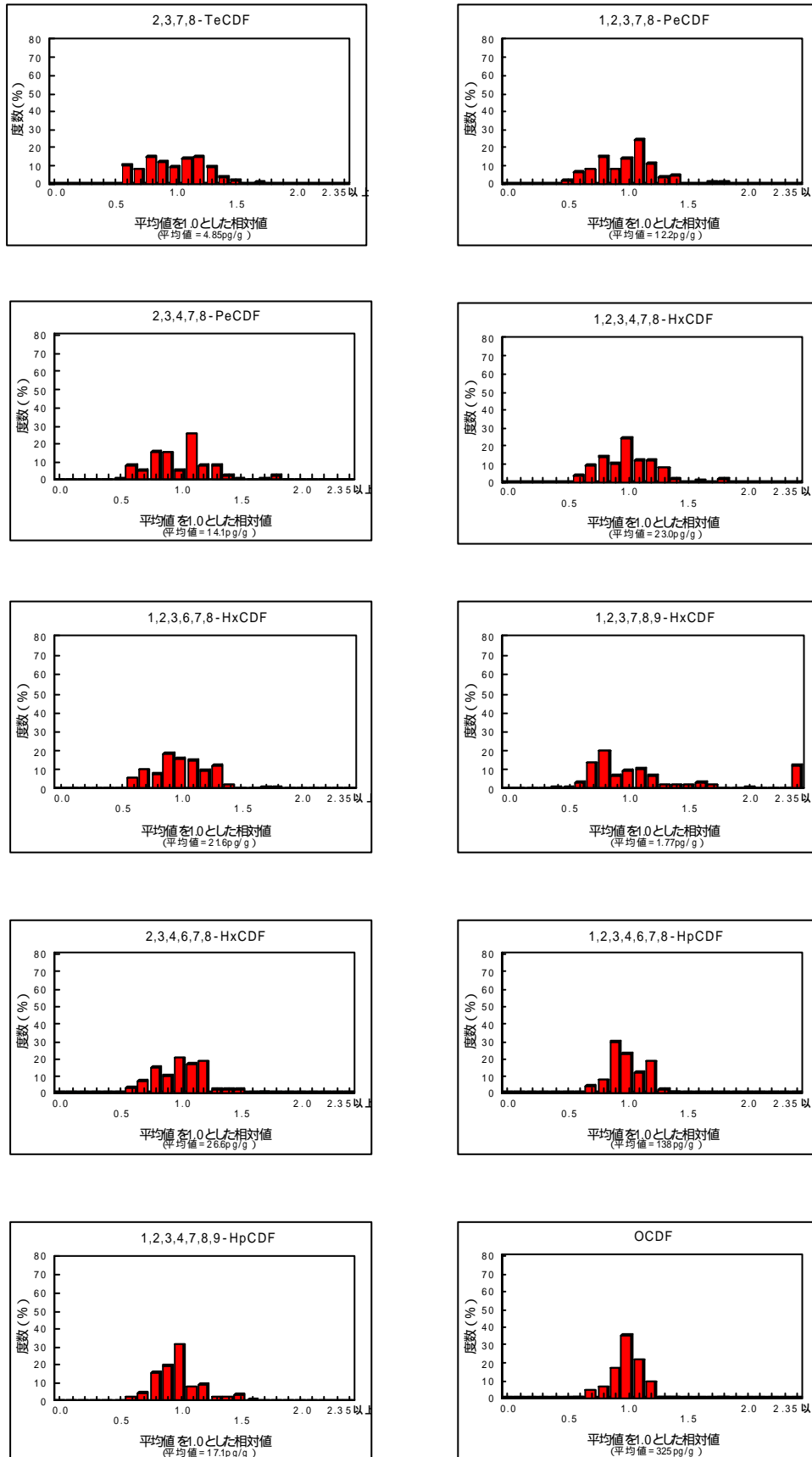


図 2 - 1 - 8 (2) 土壌試料 (ダイオキシン類及びピコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料 D : P C D F 異性体

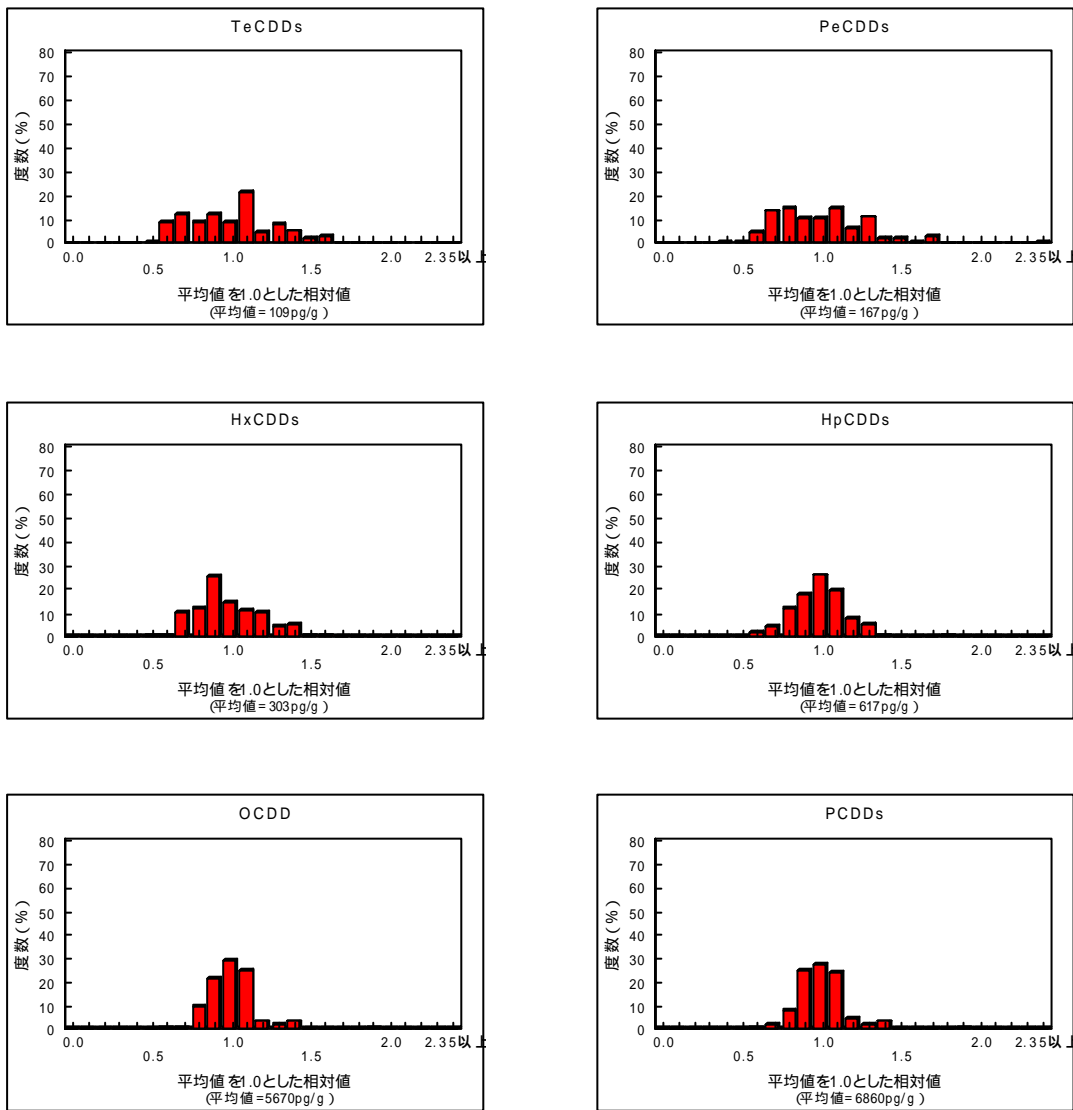


図 2 - 1 - 8 (3) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料 D : P C D D 同族体

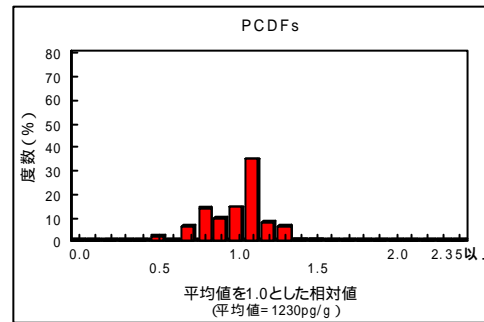
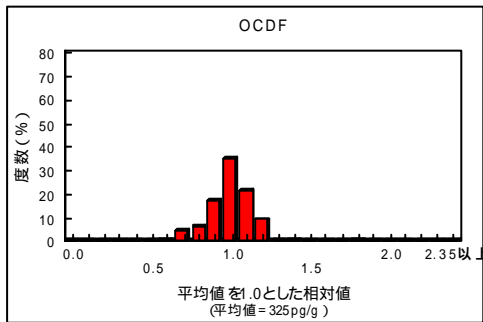
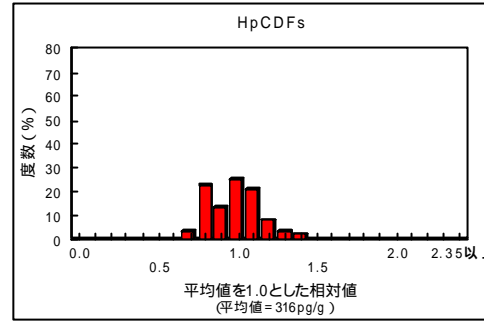
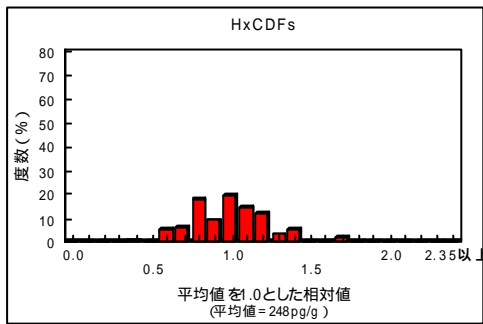
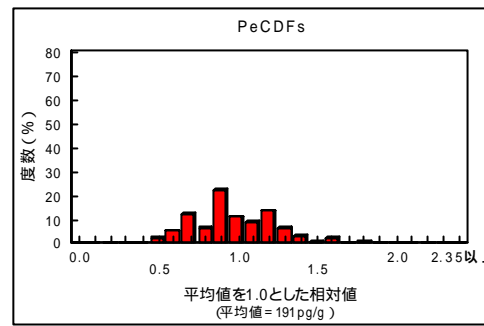
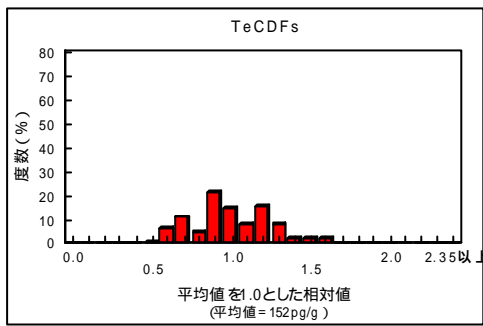


図 2 - 1 - 8 (4) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料D : P C D F 同族体

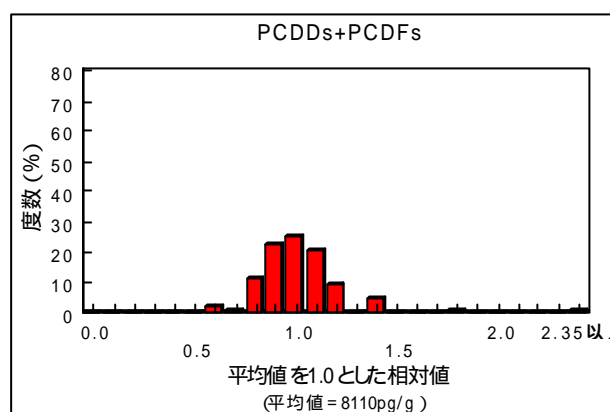


図 2 - 1 - 8 (5) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
試料D : ダイオキシン類同族体 (PCDD + PCDF)

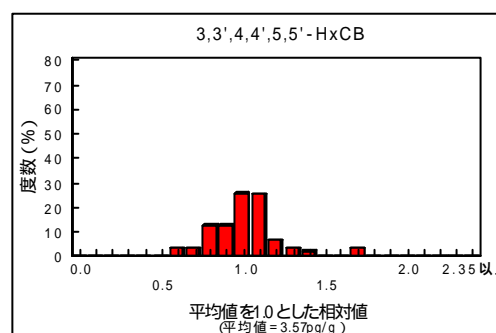
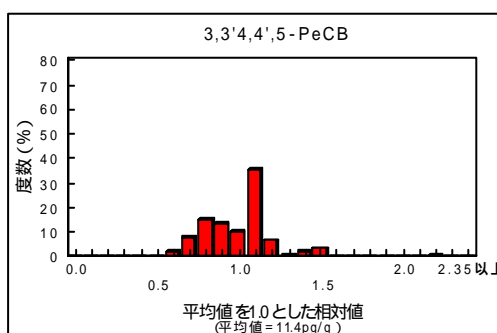
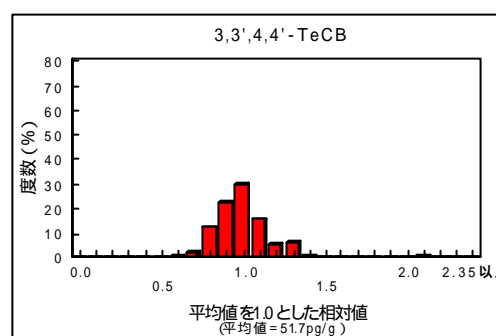
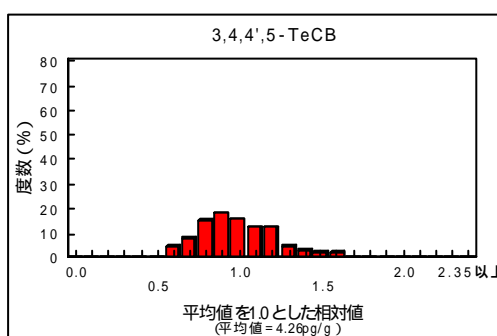


図 2 - 1 - 8 (6) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
試料D : ノンオルトC o PCB 異性体

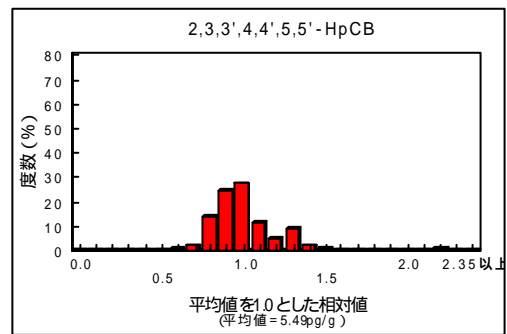
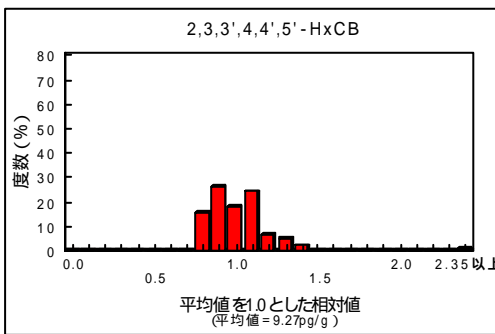
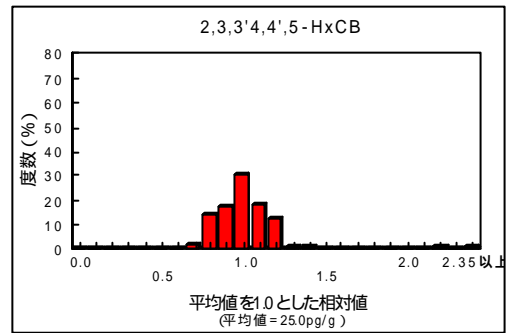
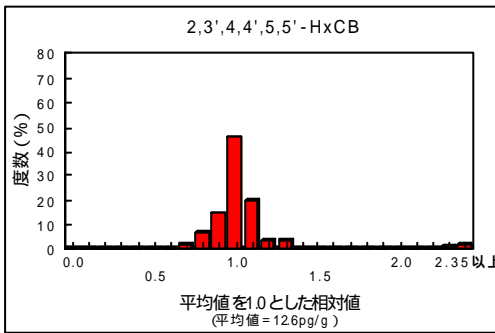
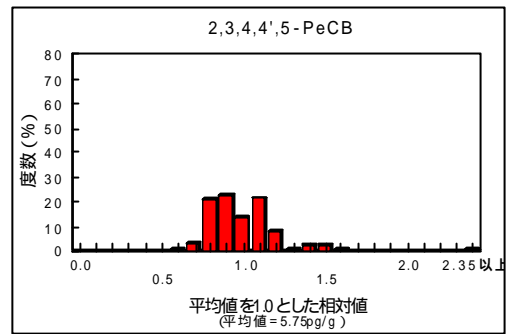
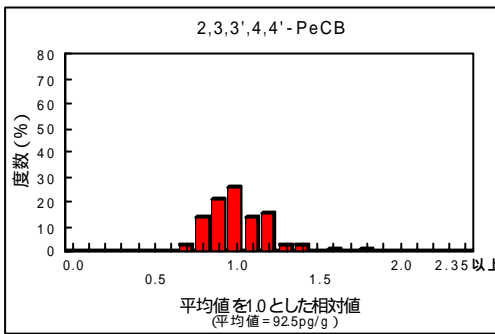
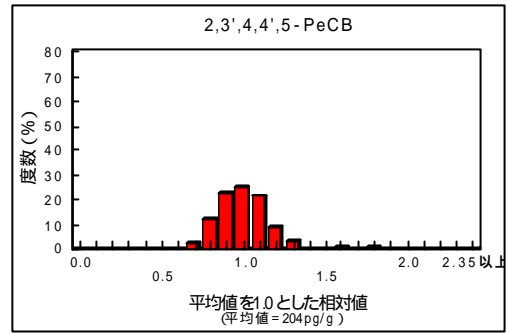
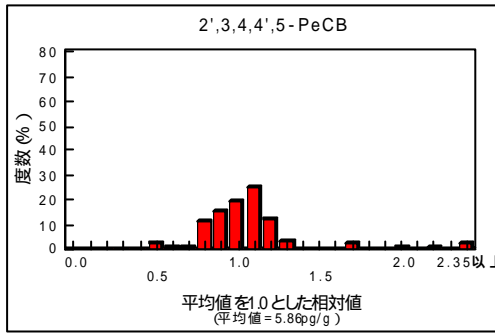


図 2 - 1 - 8 (7) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB) に関するヒストグラム
試料 D : モノオルト C o P C B 異性体

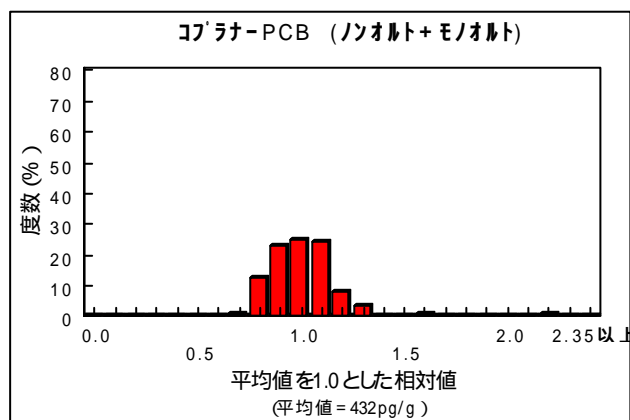
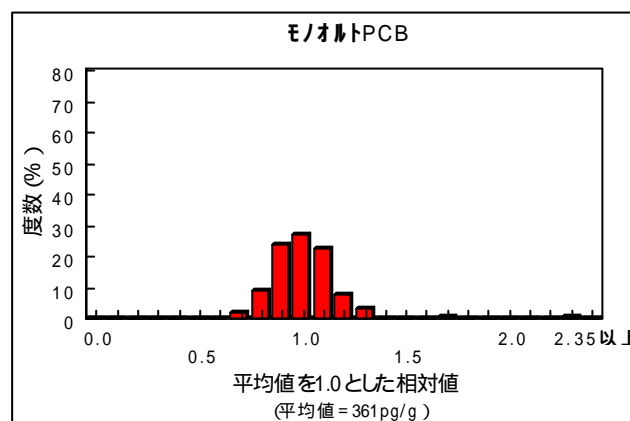
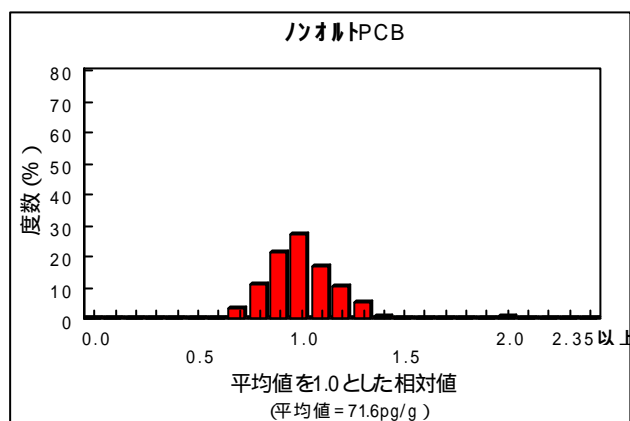


図 2 - 1 - 8 (8) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料 D : C o P C B

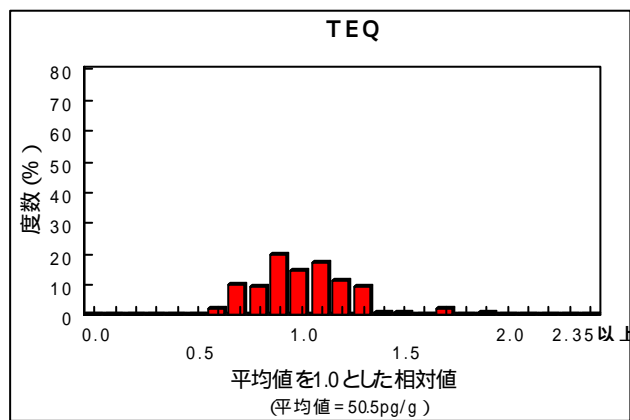
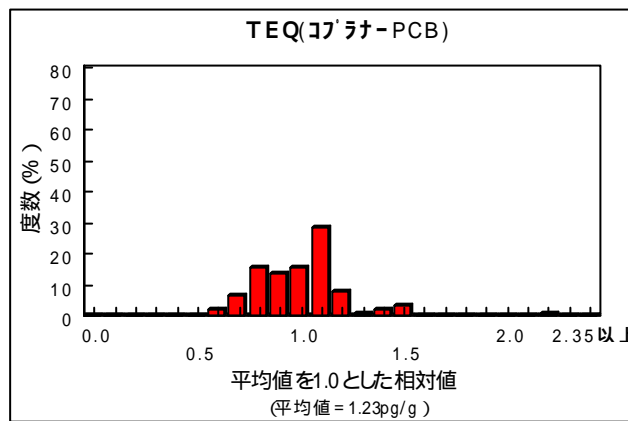
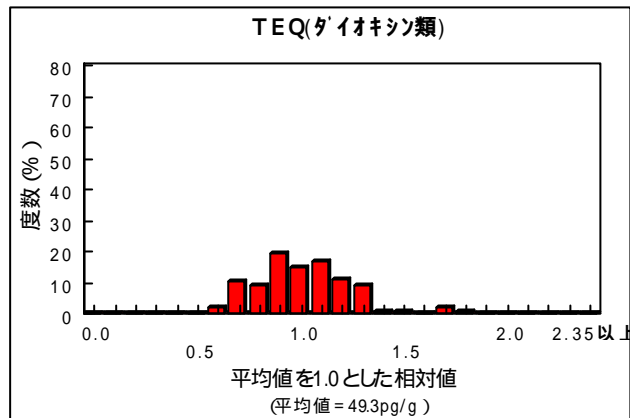


図 2 - 1 - 8 (9) 土壤試料 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B) に関するヒストグラム
試料 D : T E Q

2 . 分析項目毎の結果

2 . 1 排ガス吸収液試料

(1) S O x

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

回答数は全体で299機関であった。分析方法別にはイオンクロマトグラフ法がもっとも多く、次に比濁法（光散乱法）、沈殿滴定法（アルセナゾ 法）の順であった。中和滴定法は1機関のみであり、沈殿滴定法（トリン法）はなかった。分析結果について測定を3回行っていなかった機関が1機関、検出下限以下として棄却された機関はなく、Grubbsの方法により統計的に外れ値として棄却されたのは14機関であり、棄却された合計は15機関であり、棄却率は5.0%であった。外れ値を除くと、平均値は50.4mg/lで設定値51.4mg/lよりやや小さかった。3回測定の室内測定精度が1.4%であり、全般的に精度は良かった。ヒストグラム（図2 - 1 - 1）は非常にシャープな分布を示しており、すべての項目の中でもっともばらつきが小さかった。

分析方法別にみると、統計的に棄却された割合は沈殿滴定法（アルセナゾ 法）が28機関中0機関、イオンクロマトグラフ法が226機関中7機関、中和滴定法が1機関中1機関、比濁法（光散乱法）が44機関中6機関であった。ここでも比濁法（光散乱法）の棄却された割合が顕著に高く精度が他の方法に比べて悪いことを示している。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

統計的に棄却された14機関中低値側に棄却されたのは3機関、高値側に棄却されたのが11機関で、ほとんどが高値側に棄却された。棄却された原因については希釈倍率の間違いが3機関、換算等の計算間違いと思われるものが5機関、汚染が疑われるものが1機関、装置の操作上のミスから古い検量線を使用してしまったとするものが2機関、不明が3機関であった。

表 2 - 2 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	添付資料等から推測できる外れ値の原因・理由	アンケート調査での当該機関の回答
A	Grubbs (大きい値)	比濁法 (光散乱法)	妥当な理由である (アンケートのとおり)	S042-濃度に0.667を掛ける操作を行わなかった。
B	Grubbs (大きい値)	中和滴定法	計算違いと思われる	回答なし
C	Grubbs (小さい値)	比濁法 (光散乱法)	妥当な理由である (アンケートのとおり)	測定後、試料希釈倍率を含まず計算した。
D	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である (アンケートのとおり)	記憶違いによる希釈倍率の差異で分析結果が2倍になってしまった。
E	Grubbs (大きい値)	比濁法 (光散乱法)	理由は不明である (計算違いと思われる)	社内での移動があり、分析データ等を紛失してしまい、原因がわからない。
F	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である (BLKが大きい: 汚染が疑われる)	BLK液 (H2O2(1+25)の調整時のミス (器具の洗浄がたりない。外部からの汚染等による影響)。イオンクロマトグラフの検量線の上限を試験サンプルがオーバーしたためサンプルを5倍に希釈して測定をした。
G	Grubbs (大きい値)	比濁法 (光散乱法)	計算違いと思われる	回答なし
H	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である (アンケートのとおり)	PC操作のミスにより、分析時の検量線ではなく、別の検量線で検量してしまったためにこの様な結果となった。
I	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	理由は不明である	回答なし
J	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である (アンケートのとおり)	報告すべき数値をさらに希釈倍率 (5倍) をかけてしまった。
K	Grubbs (大きい値)	比濁法 (光散乱法)	理由は不明である	標準物質秤量中の吸湿及び塩化バリウムの攪拌不足と考えられる。
L	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である (アンケートのとおり)	桁数の取り間違い。
M	Grubbs (大きい値)	比濁法 (光散乱法)	理由は不明である	回答なし
N	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である (アンケートのとおり)	機器操作に不慣れであり、作成した検量線でなく、更新を忘れて前回の検量線で測定した。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 国際的な認証の取得

ISO等のいずれについても平均値、室間精度において一定の傾向はみられなかった。

2) 分析者の経験度

昨年度の試料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 (経験年数2年未満で平均値がやや小さかった)、一定の傾向は認められなかった。

3) 分析に要した日数

分析に要した日数は1~5日が多かった (87%)。いずれについても平均値、室間精度に

において一定の傾向はみられなかった。

4) 室内測定精度

室内測定精度と平均値には一定の傾向はみられなかったが、室内測定精度が2%未満では室間精度が良かった。

5) 分析方法別の傾向

分析方法別にはイオンクロマトグラフ法が226機関（75.6%）でもっとも多く、比濁法（光散乱法）が44機関（14.7%）、沈殿滴定法（アルセナゾ 法）が28機関（9.4%）であった。中和滴定法は1機関のみであり、沈殿滴定法（トリン法）はなかった。平均値は一定の傾向はみられなかったが、室間精度は沈殿滴定法（アルセナゾ 法）が4.4%、イオンクロマトグラフ法が4.4%、比濁法（光散乱法）は6.0%であり、沈殿滴定法（アルセナゾ 法）、イオンクロマトグラフ法に比べて比濁法の精度がやや悪かった。図2-2-1-1に示したように、各方法別のヒストグラムは沈殿滴定法（アルセナゾ 法）とイオンクロマトグラフ法は比較的きれいな分布を示すが、比濁法は明らかにばらついているのが分かる。

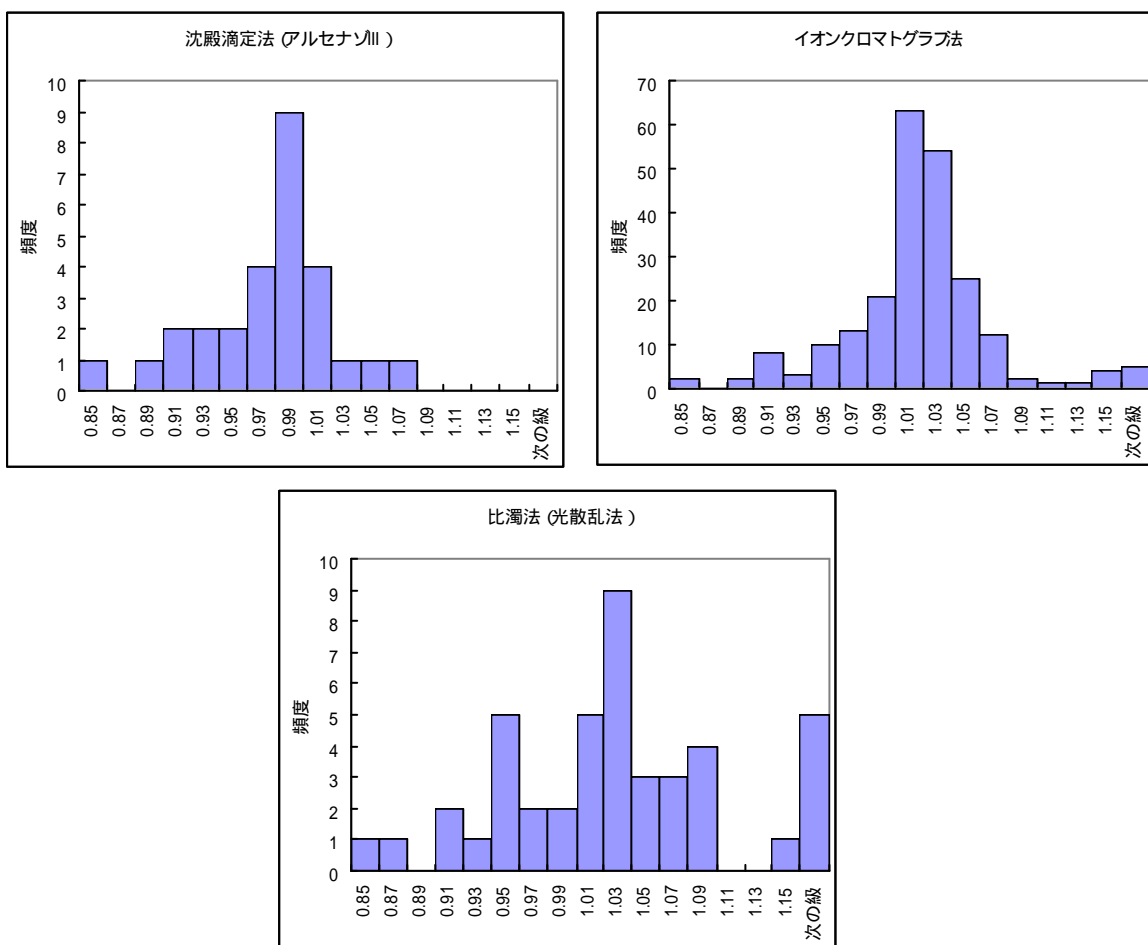


図2-2-1-1 分析方法別のヒストグラム（測定値 / 平均値で規格化）

6) 空試験と試料の指示値の比

空試験/試料は、沈殿滴定法（アルセナゾ 法）とイオンクロマトグラフ法で0.1未満がもっとも多く（沈殿滴定法：67%、イオンクロマトグラフ法：97%）、特にイオンクロマトグラフ法ではほとんどが0.1未満であった。平均値は一定の傾向はみられなかったが、室間精度は0.1未満の方が良かった。

7) イオンクロマトグラフ法の装置の型式

イオンクロマトグラフ装置のサブレッサーの有無による平均値と室間精度に一定の傾向はみられなかった。

(c) 総括評価・今後の課題

回答数は299機関で、全分析項目中で鉛に次いで多かった。感度が良くて定量範囲が広く、他のイオンとの同時測定も可能なイオンクロマトグラフ法がもっとも多く、操作が簡単な比濁法が次に多かった。全般的に精度は良かったが、比濁法は棄却された割合も高く他方に比べて精度が劣った。測定に当たっては硫酸を使用している実験室が多いため雰囲気からの汚染に注意したとするコメントが多かった。棄却された原因については、希釈倍率の間違い、換算等の計算間違い、汚染、検量線の間違い等がみられた。今後はこのような単純ミスをなくするためのダブルチェックとともに濃度既知の標準試料で確認するなどの対策が望まれる。

(2) N O x

(a) 異常値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

排ガス吸収液試料中のNO_xについては、外れ値等により棄却した回答数は、n 3が1機関、ND等が2機関、Grubbsの方法による棄却が48機関である。棄却率は、全体で17.7%になり、本年度の調査対象試料の中では最も高い棄却率になっている。Grubbsの方法による棄却率は、16.7%となっている。外れ値を除くと、平均値は0.936mg/lで設定値0.985mg/lよりやや小さかった。3回の室内測定精度が2.9%、室間精度が9.2%であり、ばらつきは小さかった。

分析方法別の外れ値は、Zn-NEDA法では8機関、棄却率2.8%（分析方法別では21.6%）、イオンクロマトグラフ法では28機関、棄却率9.7%（分析方法別では14.3%）、PDS法では14機関、棄却率4.8%（分析方法別では25.5%）、NEDA吸光光度法では1機関、棄却率0.3%となっている。イオンクロマトグラフ法が他の3方法に比べて棄却率が低いのは、分析操作が比較的簡単であったことと標準液（イオン濃度表示の標準液）を使用しているため、ガス濃度から溶液濃度へ換算する際の計算間違いがなかったことによるものと推測される。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

個別機関の棄却原因を解析した結果、試料の採取量が少ないあるいは測定感度が小さいことによって誤差が生じたと考えられるものが9機関、分析方法別ではZn-NEDA法が1機関、イオンクロマトグラフ法が4機関、PDS法が4機関である。配布試料濃度として回答したものが10機関、分析方法別では、Zn-NEDA法が1機関、イオンクロマトグラフ法が8機関、PDS法が1機関であった。硝酸濃度への換算の間違いあるいは分析濃度算出の際の単純な計算間違いによるものが10機関、分析方法別ではZn-NEDA法が2機関、イオンクロマトグラフ法が6機関、PDS法が2機関である。原因が不明なものが15機関、分析方法別ではZn-NEDA法が3機関、イオンクロマトグラフ法が8機関、PDS法が4機関である。その他として検量線の作成が適当でないものが1機関（PDS法）、亜硝酸のみを分析しているものが1機関（NEDA法）、機器の調整不足によるベースラインの変動が原因と考えられるものが1機関（イオンクロマトグラフ法）、試薬と乾固試料の混合が不十分なためと考えられるものが1機関（PDS法）、ND等と回答した2機関のうち、1機関は具体的な原因は分からないが、他の1機関は、検出下限ではなく定量下限以下として回答したことによるものである。

表 2 - 2 - 2 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	添付資料等から推測できる外れ値の原因・理由	アンケート調査での当該機関の回答
A	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	理由は不明である	有効期限切れの標準液を使用し、正確性を欠く(新しい標準液では0.91となった)。
B	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	理由は不明である。亜硝酸が分析されていない	回答なし
C	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	硝酸オン濃度、亜硝酸イオン濃度の値をそれぞれ硝酸性窒素濃度、亜硝酸性窒素濃度の値で計算していた。正しい計算をすると報告値は0.960となり、今回の調査結果0.485に近い値となった。
D	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	理由は不明である	回答なし
E	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	濃度計算を誤ったことと試料採取量が少なく測定感度不足によるばらつきが原因	分析機器の結果表記が窒素としての濃度であるのに化合物としての濃度であると思い込んだために、計算式を誤ってしまった。
F	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	標準値濃度を間違えた。500mg/lを100mg/lと間違える。
G	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	機器の調整不足によるベースラインの乱れと測定感度不足によるばらつきが原因	不明
H	Grubbs (小さい値)	PDS法	サンプル採取量が少なく測定感度不足によるばらつきが原因	回答なし
I	Grubbs (小さい値)	PDS法	試料の測定感度不足、妥当な理由である	再分析では0.78となりました。試薬と乾固試料との混和が不十分と考えています。
J	Grubbs (小さい値)	PDS法	理由は不明である	測定後、試料希釈倍率を含まず計算した。
K	Grubbs (小さい値)	PDS法	硝酸濃度への換算間違いによる	回答なし
L	Grubbs (小さい値)	PDS法	理由は不明である	回答なし
M	Grubbs (小さい値)	NEDA法	亜硝酸イオンを分析、硝酸イオンが含まれていない	回答なし
N	Grubbs (大きい値)	Zn-NEDA法	理由は不明である	現在採用していない分析方法であり、分析担当者及び検査員が熟知していなかった。
O	Grubbs (大きい値)	Zn-NEDA法	配布試料濃度で表示	回答なし
P	Grubbs (大きい値)	Zn-NEDA法	理由は不明である	回答なし
Q	Grubbs (大きい値)	Zn-NEDA法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	間違えて配付試料中の濃度とした。
R	Grubbs (大きい値)	Zn-NEDA法	理由は不明である	社内での移動があり、分析データ等を紛失してしまい、原因がわからない。
S	Grubbs (大きい値)	Zn-NEDA法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	単位変換ミス
T	Grubbs (大きい値)	Zn-NEDA法	試料の採取量が少なく、吸光度0.1以下の測定による測定値のばらつきが原因	初めに標準液で分析した時に比べ10日後に試料を分析した時の感度が1/10くらいに低下した。これは亜鉛粉末の還元率が低下したことによると思われる。
U	Grubbs (大きい値)	Zn-NEDA法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	試料分取量の転記ミスにより、2倍の値となる。
V	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	試料採取量が少ないことと一点検量線によるばらつきが原因	回答なし
W	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	理由は不明である	NO2、NO3標準液濃度の計算ミス
X	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	10倍希釈して分析すべき所を原液のまま分析し、その値を報告したため。
Y	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	試料の測定感度が低い	機器操作に不慣れであり、作成した検量線でなく、更新を忘れて前回の検量線で測定した。
Z	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	10倍希釈の10倍を計算に入れてしまった。

表 2 - 2 - 2 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	添付資料等から推測できる外れ値の原因・理由	アンケート調査での当該機関の回答
a	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	回答なし
b	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	理由は不明である	回答なし
c	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	実施要領等をよく読まず、10倍希釈しない試料をイオンクロマトグラフで測定を行い報告をした。
d	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	間違っ て配付試料中の濃度とした。
e	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	NOX用の分析試料を10倍に希釈してその値を報告しなければならないところをそのまま分析した値を報告したため。
f	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	理由は不明である	試料が少なく、現行の2倍量が欲しい。
g	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	分析結果の濃度を試料原液として記入したため、結果が10倍になっている。
h	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	配布試料で表示、測定感度が低い	回答なし
i	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	理由は不明である	回答なし
j	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	試料を10倍に希釈し、分析を行ったが、計算の過程で分析値を再び10倍して報告書に記載した。
k	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	間違っ て配付試料中の濃度とした。
l	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	10倍希釈することを理解していない	イオンクロマトは最近購入したもので、不慣れの面があった。
m	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	間違っ て配付試料中の濃度とした。
n	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	標準液濃度の入力間違い。2倍の値を入力する。
o	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	理由は不明である	陽イオンから陰イオンカラム切換え時調整不足により異常ピークをNO2として読みとった。
p	Grubbs (大きい値)	PDS法	試料の測定感度不足、原因の解明は妥当。	検量線を10mmセルで作成し、吸光度が低い値のまま計算したため。
q	Grubbs (大きい値)	PDS法	試料の測定感度が低い	回答なし
r	Grubbs (大きい値)	PDS法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	間違っ て配付試料中の濃度とした。
s	Grubbs (大きい値)	PDS法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	試料中の量(μg)で報告した。試料量100mlで割って濃度で示していなかった。
t	Grubbs (大きい値)	PDS法	検量線の作成、最小二乗法の点数不適である。	回答なし
u	Grubbs (大きい値)	PDS法	理由は不明である	回答なし
v	Grubbs (大きい値)	PDS法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	mg表記しなければならないものをμg表記してしまった。
w	n 3、Grubbs(大きい値)	PDS法	理由は不明である	回答なし
x	ND	イオンクロマトグラフ法	理由は不明である	回答なし
y	ND	PDS法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	定常的に行っている分析方法としてPDS法を選択したが送付試料を1/10希釈して値を示すという指示であったため、吸光度法での下限値としている0.03を若干下回ってしまい、分析値は0.85mg/Lとなった。当社の定量下限値は0.8mg/Lなので0.8未満として報告した。定量下限と検出下限の勘違いし、定量下限付近の値が求められたので一桁にし0.8で報告した。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

模擬排ガス吸収液試料中のNO_x分析に回答した289機関から外れ値を示した51機関を除く238機関の回答を調査対象とし、測定結果に影響を与える要因について調査し、それぞれの要因が結果に及ぼす可能性について考察を行った。

1) 昨年度の試料数に関する解析

昨年度に取り扱った試料数を4水準に区分して比較した結果、平均値の差には偏りは見られないが、精度では取り扱う試料数が多いと精度が良くなる傾向が認められる。

2) 経験年数に関する解析

経験年数を4水準に区分して検定した結果は、平均値、精度ともに差は認められなかった。

3) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日、2～5日、6～10日、11日以上の4水準に区分して検定した結果、平均値、精度ともに差は認められなかった。

4) 室内測定精度に関する解析

室内測定精度2未満、2以上5未満、5以上10未満、10以上の4水準に区分して検定した結果、室内測定精度が大きくなると平均値も大きくなる傾向が認められるが、精度の違いは認められなかった。

5) 分析方法に関する解析

本調査で推奨する分析法として、Zn-NEDA法、イオンクロマトグラフ法、PDS法について検定した結果、イオンクロマトグラフ法とPDS法間で精度の違いが認められ、PDS法では室内精度が悪くなっている。これはPDS法の分析操作が他の2法に比べて煩雑であることが原因と考えられる。平均値では水準間に差は認められないが、PDS法では他の2法に比べ平均値が小さくなっている。本年度の模擬排ガス吸収液試料は、試料ガスを吸収液に吸収させた溶液を想定した試料であり、硝酸イオンと亜硝酸イオンが含まれている。試料排ガスのNO_x分析では試料溶液調製に先立ってオゾン又は酸素で酸化していないため、PDS法を分析法として選択すると亜硝酸イオンは分析されないことになり、これがPDS法の平均値が小さくなった原因と考えられる。亜硝酸の濃度は、0.08mg-N/lと設定されているが、イオンクロマトグラフ法の分析結果からは亜硝酸イオンが検出されていない結果もあり、配布試料が分析時には既に空気酸化されていた可能性もあり、設定濃度から予想される程低い値とはなっていない。

6) 空試験と試料の指示値の比に関する解析 (Zn-NEDA法)

指示値の比0.05未満、0.05以上0.1未満、0.1以上0.2未満、0.2以上の5区分で検定した結果、平均値、精度ともに差は認められない。

7) 空試験と試料の指示値の比に関する解析 (イオンクロマトグラフ法)

指示値の比0.05未満、0.05以上0.1未満、0.1以上0.2未満、0.2以上の5区分で検定した結

果、0.05未満では平均値は小さくなり、指示値の比が大きくなると室間精度はよくなる傾向が認められる。空試験に比べ試料の指示値が大きくなると平均値は小さくなり、室間精度も悪くなる。

8) 空試験と試料の指示値の比に関する解析 (PDS法)

指示値の比0.05未満、0.05以上0.1未満、0.1以上0.2未満、0.2以上の5区分で検定した結果、平均値、精度ともに差は認められない。

9) イオンクロマトグラフ法における装置の型式に関する解析

サプレッサー付とサプレッサーなしについて検定した結果、平均値、精度ともに差は認められなかった。

(c) 総括評価・今後の課題

棄却された回答のうち、測定感度が足りないために誤差を生じて棄却された機関が9機関ある。回答は有効数字3桁を求められているため、分析値の有効数字を確認するとともに、試料採取量を増やすか他の分析法を選択するなどの対策を考える必要がある。配布試料を希釈せずに分析したり、配布試料濃度にして回答した機関が10機関あり、調査実施要領に沿った回答の提出が求められる。硝酸濃度への換算間違いや単純な計算間違いによって棄却された機関は10機関あり、標準ガス(又はガス濃度表示の標準液)を使用して検量線を作成し、希釈試料液中の硝酸濃度を算出する場合に混乱し、計算間違いをしている。

イオンクロマトグラフ法を選択した機関は、標準液(イオン濃度表示の標準液)を使用して検量線が作成されており、このため操作が簡単になり、このことが他の2法に比べ室間精度を良くしていると考えられる。また、PDS法を選択した場合は、亜硝酸イオンが分析されないので注意しなければならない(推奨する分析方法として、PDS法は本年度の試料については不適切であった)。

分析結果に影響を与える要因としては、(1)分析方法としては、イオンクロマトグラフ法の室間精度が最も良く、次いでZn-NEDA法、PDS法の順となっている。(2)イオンクロマトグラフ法の空試験と試料の指示値の比の解析で、試料の指示値が大きいと平均値が小さくなる恐れがあり、また、指示値の比が大きくなると室間精度は良くなる傾向にあり、イオンクロマトグラフ法で分析する場合は、試料採取量をあまり大きくせずに、また複数の試料を分析する場合は、出来るだけ濃度レベルを揃えると分析精度が良くなると考えられる。

2.2 大気試料

(1) ベンゼン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では110の参加機関があり、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンのすべての物質あるいは一部の物質に回答している。

ベンゼンでは、109機関の回答があり、1機関の回答が棄却された。棄却理由はGrubbsの方法による統計的外れ値と判断されたものであり、上限値(1.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)での棄却であった。

2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された機関の分析結果をみると、測定した4物質のうちトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンはそれぞれ設定値の68.3%、79.8%で設定値よりも低めの正常値であった。これに対しベンゼンは、設定値の2.45倍の外れ値で、ジクロロメタンは設定値の2.10倍の外れ値であった。このため、ベンゼンが外れ値となった原因は希釈操作やGC/MS測定等の4物質の共通過程ではなく、検量線作成等の個々の過程に原因があるものと考えられる。

添付された検量線から、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは相関係数1.00であり、これに対しベンゼンは0.989と良くなく、検量線の7点のうち濃度の高い方の2点が大きく外れていた。また、検量線の取り方が濃度の低い方に偏っていた。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

大気試料の配布は各分析機関から送られた6Lのキャニスターに人工空気ベースの試料ガスを詰めて送り返す方法により実施した。昨年度は、キャニスターの圧力を13Paとし、減圧不足の場合は再度のキャニスターの準備を求めたが、今年度は減圧不足の場合でも試料ガスを充てんすることとしたが、キャニスターの減圧状況の違いによる平均値、精度への影響は認められなかった。

分析方法は、「ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について」(平成9年環境庁告示第4号)に定める「容器(キャニスター)採取 ガスクロマトグラフ質量分析法」としてあげられ、すべての機関がこの方法により分析を行った。

昨年度配布された試料濃度は基準値程度であるが、実際の環境大気濃度に比較すると10~100倍高濃度となるため、この高濃度に対する指摘が多くみられた。今年度は通常業務で測定している濃度程度とした。

1) 分析機関区分に関する解析

公的機関の市の区分で1件の棄却データがあったが、棄却データを除いた各区分での平均値は設定値の101~107%、CV%は14.8~17.9%で区分間の差はみられず全体的に良い結果であった。

2) 室内測定回数に関する解析

試料を1回測定し結果を報告した機関は38%、2回測定した機関は25%、3回測定した機関は25%、4回以上は12%であった。3回以上測定した機関では有意差はない

が、1, 2回の測定機関に比較して室間精度が良い傾向を示した。

3) 試料量に関する解析

通常の大気濃度では、濃縮する試料は一般的に400～500mlであり、今回の試料では50ml～2000mlの範囲で濃縮が行われていた(図2-2-2-1-1参照)。このうち、約半数の機関が400mlの試料を濃縮、平均値、精度とも良い結果を示した。これに対し500ml以上の試料を濃縮した機関では、精度が悪くなる傾向が示された(表2-2-2-1-1参照)。

図2-2-2-1-1 試料量と結果の関係

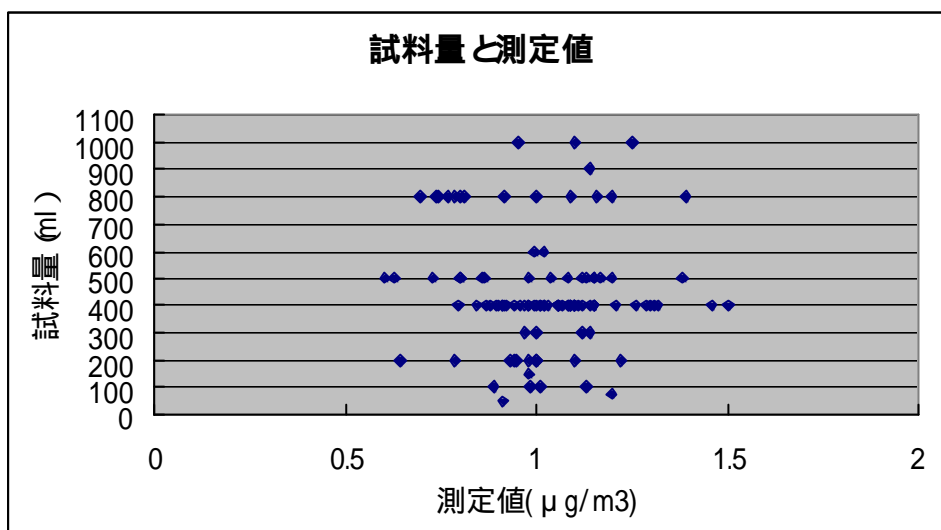


表2-2-2-1-1 試料量に関する解析

試料量 (ml)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV(%)
200未満	7	1.02	0.112	11.1
400未満	14	0.984	0.145	14.8
400	50	1.07	0.149	13.9
500	17	0.982	0.221	22.5
600以上	20	0.982	0.195	19.9

4) 試料の希釈操作に関する解析

今回の試料は一般大気濃度程度であり、特に希釈操作は必要としない。ただし、減圧採取した試料の保存は加圧状態で行う必要が在ることから、加湿ゼロガスで200kPaにする必要がある。この場合、加圧による希釈倍率を算出する必要がある。今回記載されている希釈倍率は高濃度のための希釈倍率ではなく、加圧による希釈倍率が示されているもので、本来の希釈はないものと考えられた。

5) パージガスの種類に関する解析

昨年度は、パージガスに窒素を用いた場合、平均値が大きくなる傾向を示し、ヘリウムを用いた場合は小さくなる傾向を示したが、今年度の結果では両者間に平均値、精度とも全く変わらなかった。

6) 定量方法に関する解析

絶対検量線法と内標準法に偏り及び精度の違いは水準間にみられないが、絶対検量線法のばらつきが大きい傾向を示した。

7) 標準ガスの調製に関する解析

購入に比較し自作した機関は非常に少ない(3機関)が、自作した機関の平均値が購入した機関の平均値に対し1.22倍有意に高い結果を示した。

8) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

60%以上の機関はブランク値が5%未満で平均値、精度ともに良い結果を示したが、ブランク値が20%以上の回答では、平均値が大きくばらつくことが認められた。

(c) 高度解析結果の概要

高度解析は、要因間の相互作用等による誤差を左右する原因を追及するために行い、その結果を示す。この解析では、大気試料中のベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジクロロメタンの4項目の分析結果を用いて、以下に示す解析を行う。

・ 外れ値候補の自動検出

マハラノビスの汎距離を用いてGrubbsの方法の多次元への拡張を行い、高い相関関係のある複数軸からみて発見される外れ値候補を検出する。

・ 分析結果の概観と傾向の把握

正規性の検定、散布図、分散分析による検定等を用いて誤差要因を検討する。

・ 誤差要因の解析

誤差の類型化を行い、ベンゼン等の4項目共通の誤差要因と個別の誤差要因を抽出するため、検量線の作成前後で分割しそれぞれ別の方法で解析を行う。

共通誤差要因の抽出(検量線作成前)

重回帰分析

個別誤差要因の抽出(検量線作成後)

樹形モデル(分類樹)

解析対象としては、4項目すべてを分析している回答とし、4項目のうちいずれかの分析結果がGrubbsの方法で棄却されるものを除いた(前記の表2-1-3(1)のとおり、ベンゼン及びジクロロメタン各1回答がGrubbsの方法で棄却されているが、それは同じ機関の回答である)。

1) 外れ値候補の自動検出

ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジクロロメタンの4項目の分析結果を用いて、4次元でマハラノビスの汎距離を計算し、距離が4以上のものを外れ値候補として検出した。結果としては、4回答が検出された(表2-2-2-1-2参照)。

外れ値候補の4つの回答の分析結果はすべての項目が外れ値となっていないため、その原因は希釈操作やGC/MS測定等の4項目の共通操作ではなく、検量線作成等の個々の過程に

原因があるものと考えられた。そこで、該当機関の検量線等を調べたところ、試料濃度にあった検量線の作成でないことが問題と想定されるものがあった。具体的には、検量線の点の取り方が濃度の低い方に偏っており、検量線の低値側で定量したもの等であった。

表 2 - 2 - 2 - 1 - 2 マハラノビスの汎距離による誤差の類型化

類型	マハラノビスの汎距離		分析結果の概要	回答数	
カテゴリ0	4以上		外れ値候補	4	
カテゴリ1	2～4		一部の項目が個別の誤差を含むと想定される	28	
カテゴリ2	2未満	(A)0～0.75 (B)0.75～2	4項目とも平均値に近い 共通の誤差を含むと想定される	13 57	70

2) 分析結果の概観と傾向の把握

・ 正規性の検定

トリクロロエチレン及びジクロロメタンについては、有意確率が小さく、正規分布に当てはまりが悪い結果となっていた。

・ 散布図

分析結果の項目間については、相関係数0.49～0.73であり、目視で認識できる相関関係がみられた。

一方、分析条件等（説明変数）と分析結果の関係では、目視による明確な相関関係はみられなかった。

・ 分散分析

各分析項目ごとにみると分析結果に影響を与えている要因（P値が小さいもの）は抽出されているが、4項目に共通して影響を与える要因は見られなかった。

3) 誤差要因の解析

・ 重回帰分析

分析結果を高くする要因としては、「昇温回数」、「注入口温度」、「検量線：作成点数」、「トラップ管加熱温度」上げられ、分析結果を低くする要因としては、「希釈操作の有無：無」、「注入方式：スプリットレス」、「内標準物質：添加量」が上げられた。しかし、重相関係数の値が小さく回帰の当てはまりがよいとはいえないため、はっきりした要因の抽出ができたとはいえない。

・ 樹形モデル（分類樹）

「試料と検量線の最高濃度の指示値の比が0.192以下」又は「試料の指示値の内分比率（注）が0.191以下の場合」の回答は分析誤差が大きくなる傾向、「試料と検量線の最高濃度の指示値の比が0.292以上」又は「試料の指示値の内分比率が0.288以上の場合」の回答は分析誤差が小さくなる傾向であった。

「試料と検量線の最高濃度の指示値の比が小さい」、「試料の指示値の内分比率が小さい」という条件は、どちらも検量線の作成範囲で低濃度付近で定量していることを示して

おり、検量線の下限に近いところで定量することは誤差が大きくなる原因の可能性を示唆している。この傾向については上記1)の結果とほぼ同様であり、検量線の点の取り方や検量している点（試料濃度にあった検量線の作成）等の重要性がうかがわれる。

(注)試料の指示値の内分比率 =
$$\frac{\text{試料の指示値} - \text{空試験の指示値}}{\text{検量線最高濃度の指示値} - \text{試料の指示値}}$$

(d) 過去の結果との比較

昨年度の試料濃度は $41.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （環境基準の約15倍）で、希釈操作等が必要となり戸惑いがみられ、外れ値は希釈に起因するものと考えられた。これに対し、今年度の試料は $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （環境基準の約1/3倍）で全国の一般環境濃度の平均よりも少し低い濃度のため、希釈操作を必要とせず、平均値、精度とも良い結果となった。

(e) 総括評価・今後の課題

全体に今回の試料は、通常測定しているレベルの試料濃度であったことから、日常業務として行っている機関にとっては、自分たちの測定技術の程度を確認するための良い機会であったと考えられた。標準作業手順書等に沿って、試料量（濃缩量）、ブランク、検量線（濃度にあった検量線の作成等）に注意を払って測定した機関にとっては良い結果が得られたのではないかと。

(2) トリクロロエチレン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

大気試料では110の参加機関があり、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンのすべての物質あるいは一部の物質に回答している。

トリクロロエチレンでは、109機関の回答があり、棄却された機関はなかった。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

大気試料の配布は各分析機関から送られた6Lのキャニスターに人工空気ベースの試料ガスを詰めて送り返す方法により実施した。昨年度は、キャニスターの圧力を13Paとし、減圧不足の場合は再度のキャニスターの準備を求めたが、今年度は減圧不足の場合でも試料ガスを充てんすることとしたが、キャニスターの減圧状況の違いによる平均値への影響は認められなかったが、1000以上10000未満の場合有意にばらつきが大きくなることが認められた。

分析方法は、「ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について」（平成9年環境庁告示第4号）に定める「容器（キャニスター）採取 ガスクロマトグラフ質量分析法」としてあげられ、すべての機関がこの方法により分析を行った。

昨年度配布された試料濃度は基準値程度であるが、実際の環境大気濃度に比較すると10～100倍高濃度となるため、この高濃度に対する指摘が多くみられた。今年度は通常業務で測定している濃度程度とした。

1) 分析機関区分に関する解析

機関区分での平均値は設定値の90.0～97.5%、CV%は11.8～19.1%で区分間に大きな差はみられず全体的に良い結果であった。

2) 室内測定精度に関する解析

室内精度（CV%）が2%未満の機関の室間精度は2%以上の機関に比較し優位に室間精度が良いことが認められた。

3) 試料量に関する解析

通常の大気濃度では、濃縮する試料は一般的に400～500mlであり、今回の試料では50ml～2000mlの範囲で濃縮が行われていた（図2-2-2-2-1参照）。このうち、約半数の機関が400mlの試料を濃縮、平均値、精度とも良い結果を示した。これに対し500ml以上の試料を濃縮した機関では、精度が悪くなる傾向が示された（表2-2-2-2-1参照）。

図 2 - 2 - 2 - 2 - 1 試料量と結果の関係

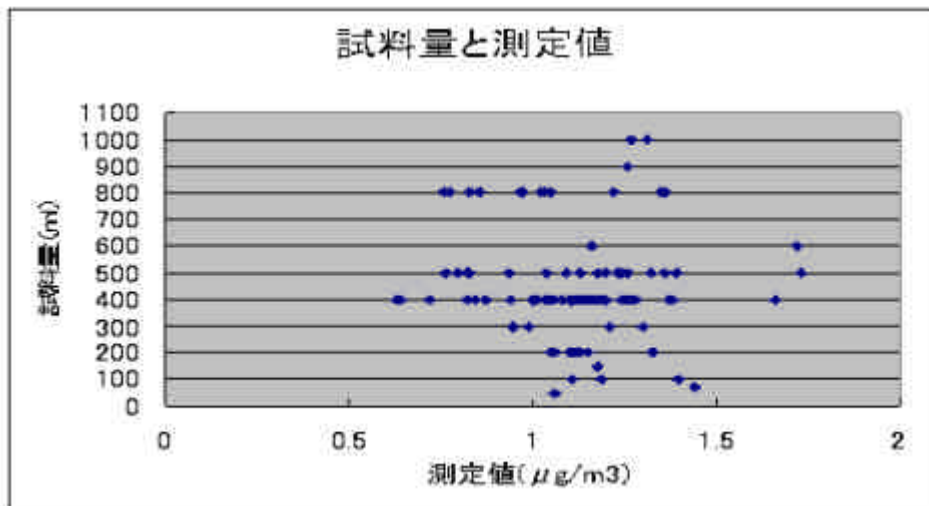


表 2 - 2 - 2 - 2 - 1 試料量に関する解析

試料量 (ml)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV(%)
200未満	7	1.21	0.149	12.3
400未満	13	1.13	0.109	9.62
400	51	1.11	0.178	16.0
500	18	1.13	0.252	22.4
600以上	20	1.14	0.245	21.5

4) 試料の希釈操作に関する解析

今回の試料は一般大気濃度程度であり、特に希釈操作は必要としない。ただし、減圧採取した試料の保存は加圧状態で行う必要があることから加湿ゼロガスで200kPaにする必要がある。この場合、加圧による希釈倍率を算出する必要がある。今回記載されている希釈倍率は高濃度のための希釈倍率ではなく、加圧による希釈倍率が示されているもので、本来の希釈はないものと考えられた。

5) パージガスの種類に関する解析

昨年度は、パージガスに窒素を用いた場合、平均値が大きくなる傾向を示し、ヘリウムを用いた場合は小さくなる傾向を示したが、今年度の結果では両者間に平均値、精度とも全く変わらなかった。

6) 定量方法に関する解析

絶対検量線法と内標準法に偏り及び精度の違いは水準間にみられないが、絶対検量線法のばらつきが多少大きい傾向を示した。

7) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

83%以上の機関はブランク値が5%未満で平均値、精度とも良い結果を示したが、ブランク値が10%以上の回答では、平均値のばらつきが大きくなることが認められた。

(c) 高度解析結果の概要

前記(1)ベンゼンの(c)参照。

(d) 過去の結果との比較

昨年度の試料濃度は $119\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ほぼ環境基準値)で、希釈操作等が必要となり戸惑いが見られ、外れ値は希釈に起因するものと考えられた。これに対し、今年度の試料は $1.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ でほぼ全国の一般環境の平均値濃度のため、希釈操作を必要とせず、平均値、精度とも良い結果となった。

(e) 総括評価・今後の課題

全体に今回の試料は、通常測定しているレベルの試料濃度であったことから、日常業務として行っている機関にとっては、自分たちの測定技術の程度を確認するための良い機会であったと考えられた。標準作業手順書等に沿って、試料量(濃縮量)、ブランク、検量線(濃度にあった検量線の作成等)に注意を払って測定した機関にとっては良い結果が得られたのではないか。

(3) テトラクロロエチレン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

大気試料では110の参加機関があり、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンのすべての物質あるいは一部の物質を回答している。

テトラクロロエチレンでは、110機関の回答があり、棄却された機関はなかった。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

大気試料の配布は各分析機関から送られた6Lのキャニスターに人工空気ベースの試料ガスを詰めて送り返す方法により実施した。昨年度は、キャニスターの圧力を13Paとし、減圧不足の場合は再度キャニスターの準備を求めたが、今年度は減圧不足の場合でも試料ガスを充てんすることとした。キャニスターの減圧状況の違いによる平均値への影響は認められなかったが、1000Pa以上10000Pa未満の場合の群では有意にばらつきが大きくなることが認められた。

分析方法は、「ベンゼン等による大気の汚染に係る環境基準について」（平成9年環境庁告示第4号）に定める「容器（キャニスター）採取 ガスクロマトグラフ質量分析法」としてあげられ、すべての機関がこの方法により分析を行った。

昨年度配布された試料濃度は基準値程度であったが、実際の環境大気濃度に比較すると10~100倍高濃度となるため、この高濃度に対する指摘が多くみられた。今年度は通常業務で測定している濃度程度とした。

1) 分析機関区分に関する解析

棄却データはなかった。各機関区分での平均値は設定値の98.9~100.5%であり、CV(%)も12.6~17.8%と区分間に大きな差はみられず、全体的に良い結果であった。

2) 室内測定精度に関する解析

室間精度は、室内測定精度によらず良い結果であったが、CV(%)が5%以上10%以下の群では、他の群に比べ平均値が高く偏りが認められた。

3) 試料量に関する解析

通常の大気濃度では、濃縮する試料は一般的に400~500mlである。今回の試料では50ml~2000mlの範囲で濃縮が行われていた（図2-2-2-3-1参照）。このうち、約半数の機関が400mlの試料を濃縮し、この群では平均値、精度とも良い結果を示した。これに対し500ml以上の試料を濃縮した機関では、精度が悪くなる傾向がみられた（表2-2-2-3-1参照）。

図 2 - 2 - 2 - 3 - 1 試料量と結果の関係

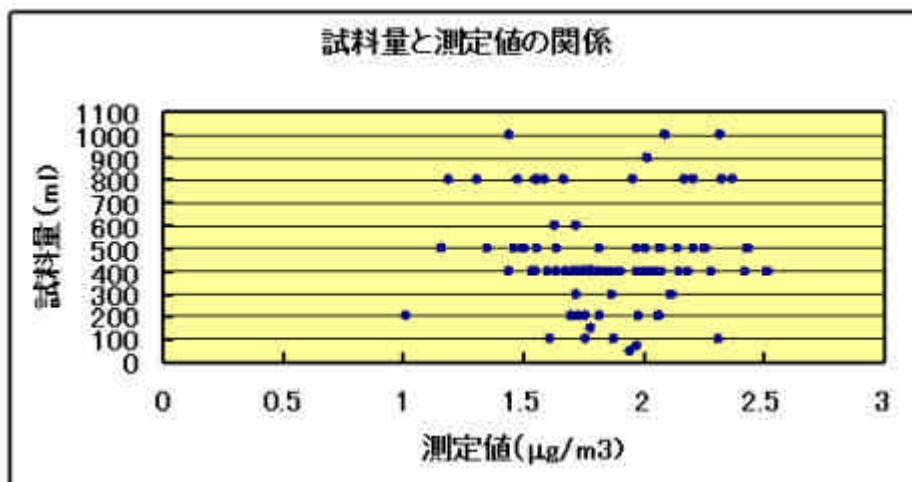


表 2 - 2 - 2 - 3 - 1 試料量に関する解析

試料量 (ml)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV(%)
200未満	7	1.89	0.221	11.7
400未満	13	1.82	0.292	16.0
400	51	1.90	0.246	13.0
500	19	1.88	0.390	20.7
600以上	20	1.83	0.390	21.3

4) 試料の希釈操作に関する解析

今回の試料は一般大気濃度程度であり、特に希釈操作を必要としない試料濃度に設定されていた。ただし、減圧採取した試料の保存は加圧状態で行う必要があることから加湿ゼ口ガスで200kPaにする必要がある。この場合、加圧による希釈倍率を算出する必要がある。今回記載されている希釈倍率は高濃度のための希釈倍率ではなく、加圧による希釈倍率が示されているもので、本来の希釈はないものと考えられた。

5) パージガスの種類に関する解析

昨年度は、パージガスに窒素を用いた場合には群平均値が大きくなる傾向を示し、ヘリウムを用いた場合には小さくなる傾向を示したが、今年度の結果では両者群間に平均値、精度ともに変わらなかった。

6) 定量方法に関する解析

絶対検量線法と内標準法の群の間で、偏り及び精度の違いがみられないが、絶対検量線法のばらつきが多少大きい傾向を示した。

7) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

95%以上の機関はブランク値が5%未満で、平均値、精度とも良い結果を示した。

(c) 高度解析結果の概要

前記(1)ベンゼンの(c)参照。

(d) 過去の結果との比較

昨年度の試料濃度は $175\mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準値の87.5%)で、希釈操作等が必要となり戸惑いがみられ、外れ値は希釈に起因するものと考えられた。これに対し、今年度の試料は $1.88\mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準値の0.94%)で、希釈操作を必要とせず、平均値、精度とも良い結果となった。

(e) 総括評価・今後の課題

全体に今回の試料は、通常測定しているレベルの試料濃度であったことから、日常業務として行っている機関にとっては、自分たちの測定技術の程度を確認するための良い機会であったと考えられた。標準作業手順書等に沿って、試料量(濃缩量)、ブランク、検量線(濃度にあった検量線の作成等)に注意を払って測定した機関にとっては良い結果が得られたのではないかと。

(4) ジクロロメタン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では110の参加機関があり、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンのすべての物質あるいは一部の物質を回答している。

ジクロロメタンでは、107機関の回答があり、1機関の回答が棄却された。棄却理由はGrubbsの方法による統計的外れ値と判断されたものであり、上限値(2.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)での棄却であった。

2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された機関の分析結果をみると、測定した4物質のうちトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンはそれぞれ設定値の68.3%、79.8%で設定値よりも低めの正常値範囲に入っていた。これに対しベンゼンは、設定値の2.45倍の外れ値で、ジクロロメタンは設定値の2.10倍の外れ値であった。このため、ジクロロメタンが外れ値となった原因は、希釈操作やガスクロマトグラフ-質量分析計による機器測定等の4物質に共通な操作ではなく、検量線作成等の個々の物質にかかわる操作に原因があるものと考えられる。

添付された検量線から、ジクロロメタンの相関係数は0.996と、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの相関係数1.00と同等で良い値となっているが、検量線7点のうち低濃度の5点と高濃度の2点をそれぞれ結ぶ傾きが異なっていた。この機関の場合の検量線の濃度設定(設定濃度幅)が、不適切なために正確な検量線がとれなかったことによると推測される。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

大気試料の配布は各分析機関から送られた6Lのキャニスターに人工空気ベースの試料ガスを詰めて送り返す方法により実施した。昨年度は、キャニスターの圧力を13Paとし、減圧不足の場合は再度のキャニスターの準備を求めたが、今年度は減圧不足の場合でも試料ガスを充てんすることとした。キャニスターの減圧状況の違いによる平均値への影響は認められなかったが、1000Pa以上10000Pa未満の場合の群では有意にばらつきが大きくなることが認められた。

分析方法は、「ベンゼン等による大気の汚染に係る環境基準について」(平成9年環境庁告示第4号)に定める「容器(キャニスター)採取 ガスクロマトグラフ質量分析法」としてあげられ、すべての機関がこの方法により分析を行った。

昨年度配布された試料濃度は基準値程度であったが、実際の環境大気濃度に比較すると10~100倍高濃度となるため、この高濃度に対する指摘が多くみられた。今年度は通常業務で測定している濃度程度とした。

1) 分析機関区分に関する解析

公的機関の市の区分で1件の棄却データがあった。棄却データを除いた各区分での平均値は設定値の100~106%であり、CV(%)も10.1~19.0%で区分間の差はみられず全体的に良い結果であった。

2) 室内測定回数に関する解析

試料を1回測定し結果を報告した機関は35%、2回測定した機関は36%、3回測定した機関は23%、4回以上は12%であった。1回測定の機関の群では、3回測定した機関の群との間で平均値に有意差が認められ、複数測定した機関の群に比べ低めの測定値であった。室間精度については、4回測定した機関数は少ないが、他の複数測定した機関の群に比べ室間精度が良い傾向を示した。

3) 試料量に関する解析

通常の大気濃度では、濃縮する試料は一般的に400~500mlである。今回の試料では50ml~2000mlの範囲で濃縮がおこなわれていた(図2-2-2-4-1参照)。このうち、約半数の機関が400mlの試料を濃縮し、この群では平均値、精度とも良い結果を示した。これに対し500mlに試料を濃縮した機関の群では、平均値及び精度とも悪くなる傾向が示された(表2-2-2-4-1参照)。

図2-2-2-4-1 試料量と結果の関係

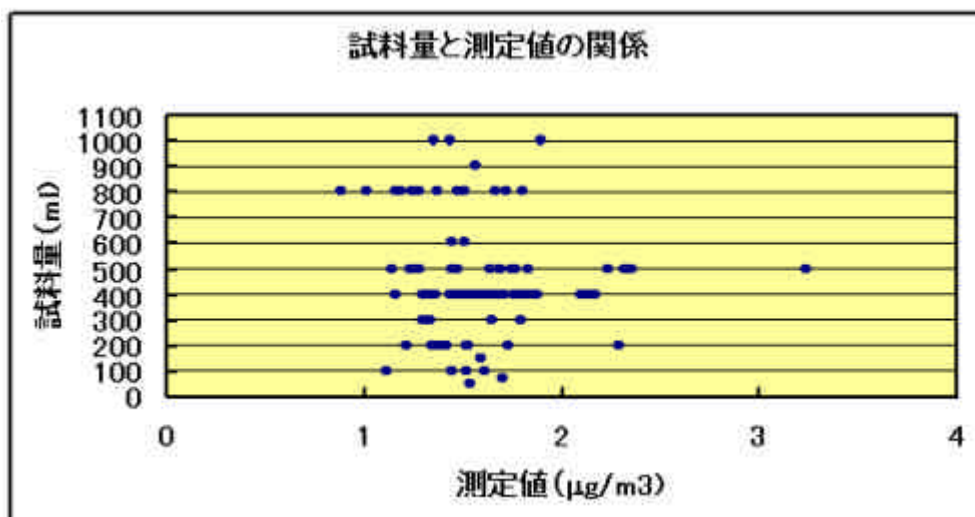


表2-2-2-4-1 試料量に関する解析

試料量 (ml)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV(%)
200未満	7	1.50	0.191	12.7
400未満	13	1.53	0.287	18.7
400	50	1.60	0.211	13.2
500	17	1.75	0.533	30.4
600以上	20	1.42	0.259	18.2

4) 試料の希釈操作に関する解析

今回の試料は一般大気濃度程度であり、特に希釈操作は必要としない試料濃度に設定されていた。ただし、減圧採取した試料の保存は加圧状態で行う必要があることから加湿ゼロガスで200kPaにする必要がある。この場合、加圧による希釈倍率を算出する必要がある。

今回記載されている希釈倍率は高濃度のための希釈倍率ではなく、加圧による希釈倍率が示されているもので、本来の希釈はないものと考えられた。

5) パージガスの種類に関する解析

昨年度は、パージガスに窒素を用いた場合には場合には平均値が大きくなる傾向を示し、ヘリウムを用いた場合には小さくなる傾向を示したが、今年度の結果では両者の間に平均値、精度ともほとんど変わらなかった。

6) 定量方法に関する解析

絶対検量線法と内標準法の間で、偏り及び精度の有意な違いはみられないが、絶対検量線法のばらつきが大きい傾向を示した。

7) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

76%以上の機関がブランク値は5%未満で、平均値、精度とも良い結果を示した。

(c) 高度解析結果の概要

前記(1)ベンゼンの(c)参照。

(d) 過去の結果との比較

昨年度の試料濃度は $63.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準の42.1%)で、希釈操作等が必要となり戸惑いがみられ、外れ値は希釈に起因するものと考えられた。これに対し、今年度の試料は $1.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準の1.0%)で、希釈操作を必要とせず、平均値、精度とも良い結果となった。

(e) 総括評価・今後の課題

全体に今回の試料は、通常測定しているレベルの試料濃度であったことから、日常業務として行っている機関にとっては、自分たちの測定技術の程度を確認するための良い機会であったと考えられた。標準作業手順書等に沿って、試料量(濃缩量)、ブランク、検量線(濃度にあった検量線の作成等)に注意を払って測定した機関にとっては良い結果が得られたのではないかと。

2.3 底質試料

(1) フタル酸ジエチルヘキシル

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

参加機関総数 88 機関のうち、3 機関のデータが棄却された。棄却理由は 1 機関が ND ($10 \mu\text{g/g}$ 以下) であり、他の 2 機関は Grubbs の方法により統計的外れ値と判定されたものであった。平成 14 年度までの模擬水質試料と異なり、15 年度は実際の汚染された底質試料であったため、全体にデータのばらつきが大きく、計算により得られた棄却限界値は上限が $24.3 \mu\text{g/g}$ 、下限は $0 \mu\text{g/g}$ となった。このため、統計的外れ値とされた 2 機関のデータはいずれも上限値を超えるものであった。

なお、今回の調査結果のようにばらつきが大きい場合には Grubbs の方法による外れ値の検定では下限値が $0 \mu\text{g/g}$ となり、低値側の検討が充分に行えなくなることがある。そこで上記の理由による棄却値の他に、室間の変動係数を 30% とした場合の棄却下限値 (平均値の 0.1132 倍) を下回るものについても個別の検討を加えることとした。このような非常に小さな値を報告した機関は 4 機関であった。

2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

ND の 1 機関 (A)、統計的外れ値と判定された 2 機関 (B、C) 及び非常に小さい値を示した 4 機関 (D~G) のデータについて、添付された報告書資料等から個別に誤差理由を推定した結果及びこれら 7 機関に対して行った誤差要因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表 2-2-3-1 に示す。

表 2-2-3-1 が示すように、添付資料から推定した誤差要因と調査終了後に外れ値等を報告した機関に対して行ったアンケート調査に記載された当該機関が推定した誤差要因を比較したが、推奨方法以外の操作法である SPME 抽出を応用した機関 A 以外では明確な誤差要因の検定には至らなかった。

なお、このような検討を行うためには最終結果だけでなく実験条件などの詳細な記録、計算過程、クロマトグラムなどの資料が必要であるが、添付していない機関もあったので注意していただきたい。

表 2 - 2 - 3 - 1 棄却されたデータの個別棄却要因の一覧

機 関	分析値	添付資料等から推測できる誤差要因	アンケート調査での当該機関の 誤差要因に関する回答
A	N D	検出下限が高い。空試験の指示値が試料の指示値よりも高く、現状の実験環境ではフタル酸エステル類の分析は不可能である。濃縮方法としてSPMEを採用しているが、フタル酸エステルの分析に適切かどうか検討が足りないのではないかと。	標準的な分析法に依らず、SPME抽出を使用した。期限に間に合わせるよう、手早く測定を終わらせた。
B	Grubbs (大きな 値)	計算ミスではないか。サロゲートの添加量が2μgとあるので、抽出液を4分割すれば測定溶液中の濃度は0.5μg/mlとなるはずであるが、1μg/mlとして計算している。よって、報告値の半分の値となる。	ガラス器具の洗浄が不足して汚染が生じたと考えられる。
C	Grubbs (大きな 値)	計算ミスではないか。内標を添加してから4倍に希釈しているので、DEHPと内標の面積比と濃度比の関係は不変である。よって、計算式で希釈倍数をかける必要はない。したがって、報告値の4分の1の値となる。	回答なし
D	(小さな 値)	送付資料を検討したが、計算ミスなどはなく原因は不明である。ただ、空試験値が高く、実験条件の設定に問題がある可能性がある。	サロゲート添加の順序が適切でなかった。アセトニトリルからヘキサンへの抽出がうまくいかなかった可能性もある。
E	(小さな 値)	送付資料を検討したが、試料や空試験値の指示値についての記述がなく、原因は不明である。	アセトニトリルでの抽出が不十分であった。
F	(小さな 値)	送付資料を検討したが、計算ミスなどはなく原因は不明である。ただし、空試験値が高い、試料採取量が15gと多い、GCのクロマトグラムが汚い(感度不足?)など、分析条件の設定に問題がある可能性がある。	フロリジルカラムクロマトの操作が不適當であった。
G	(小さな 値)	送付資料を検討したが、計算ミスなどはなく原因は不明である。ただし、GC条件が一般的でない(カラム長、液相、昇温速度、注入口温度)など、分析条件の設定に問題がある可能性がある。	濃度が高かったため希釈したが、記録せず計算に含めなかった。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の底質試料を用いたフタル酸ジエチルヘキシルの調査で得られた結果に関する様々な操作上の要因についての解析・評価は以下のとおりである。

1) 昨年度の試料数に関する解析

各機関が昨年度に取り扱った試料数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較したところ、100～500の試料を取り扱っている機関からのデータの精度は50未満及び50～100の機関よりも良好であった。

2) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して検定した。経験年数が2年未満の区分の精度が良好で、2～5及び10以上の区分よりもばらつきが有意に小さくなる傾向がみられた。平均値には有意の差はみられなかった。14年度の調査では経験年数が長い方が良好な結果を示し、経験によるノウハウの蓄積が精度の良い測定に重要であると考えられたが、本年度は逆の傾向となった。これは、14年度は追跡調査であったためにすべての機関について操作法を一通りのマニュアルに統一して行ったが、本年度は試料の量やクリーンアップの方法などを統一していないこと、試料が実試料であることから経験年数によらず大きな誤差を含む値を報告する機関があったためと考えられる。

3) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上で4水準に区分して比較した。日数が2～5日以上で室間精度が低下しているが、全体の傾向としては大きな差はみられなかった。これまでのフタル酸ジアルキルの調査では日数が長くなると誤差が大きくなる傾向がみられており、これとは異なる傾向であった。これまでの調査では模擬試料を使用していたため、報告された日数は配布試料を希釈し、その後濃縮して測定する操作を表しているが、本年度の場合には底質からの抽出操作、クリーンアップ操作なども日数に含まれており、直接比較することは出来ない可能性がある。

4) 室内測定精度に関する解析

各機関の分析値のCV値を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して検定した。室内測定精度が2%未満の区分で室間精度が有意に上昇しており、室内精度の改善が信頼度の高い測定値につながると考えられる。

5) 室内測定回数に関する解析

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5、6回以上の6階級に区分して比較した。1回測定の精度がその他に比べて有意に劣っており、このような試料の測定においては複数回の測定が良好な結果を生むものと説明できる。

6) 分析方法に関する解析

すべての機関が溶媒抽出 - GC / MSによる測定を行っていた。

7) 試料量に関する解析

フタル酸ジエチルヘキシルの抽出を行う底質の試料量を1g未満、1～2g、2～5g、5～10g、10g超の5つの水準に区分して比較した。10g超の区分の精度は明らかに劣っていた。また有意差はみられなかったものの、平均値は1g未満、1～2g、2～5gの3区分ではほぼ一定であるのに対して、それ以上では低下しているように見える。同様に試料量が1g未満から10g超へと増えるに従って室間精度は低下しているように見える。今回の分析操作マニュアルでは試料量は適量としているものの、抽出溶媒量は30ml(2回)と記述されていることから、大量の試料を使用した場合には平衡論的にも速度論的にも抽出効率の低下が起こっている可能性がある。

8) 溶媒抽出の方法に関する解析

底質試料からのフタル酸ジエチルヘキシルの抽出方法は、いずれの機関も超音波抽出と振とう抽出の併用であった。一方、抽出に使用した溶媒は8機関がアセトニトリルで、4機関がアセトンであった。溶媒の違いによる結果の差はみられなかった。

9) クリーンアップの方法に関する解析

使用したクリーンアップの方法について、GPC、含水フロリジル、シリカゲル、その他、上記の併用、実施しないの6区分で解析を行った。シリカゲルは2機関、その他は1機関であり、クリーンアップを行った多くの機関はGPC(12機関)又は含水フロリジル(42機関)の使用であった。他に複数併用が3機関、クリーンアップを実施しなかった機関が25機関あった。得られた結果は平均値では大きな差を示さなかったが、精度ではGPCが他の方法と比べて有意に優れていた。GPCは試料を直接導入できるが、含水フロリジルの場合には粗抽出液を水で希釈してヘキサン抽出を行う必要があること、必要とする展開溶媒の量が異なることなど幾つかの差があり、これらが精度の差となっていると考えられる。

10) 濃縮方法に関する解析

濃縮方法について、窒素吹きつけによるもの、ロータリーエバポレータによるもの、その他、複数を併用、濃縮をしなかったものの5区分に分けて解析した。窒素吹きつけは21機関、ロータリーエバポレータは12機関、両者の併用は40機関あり、濃縮を実施しなかった機関も12機関あった。平均値はいずれの方法でも大きな差は表れなかったが、精度ではロータリーエバポレータを単独で使用した場合にいくらか良好となり、窒素吹きつけとの併用ではいくらか悪くなるという結果が得られた。

11) 測定用試料液の調製方法に関する解析

今回の調査では試料溶液を作成する際の操作に関して、抽出液量は30mlを2回という指示があるが、底質の秤量値に関しては適量という記述であったため、その秤量値は様々であった。また、抽出液量も指示以外のものもみ受けられた。そこで試料液1ml中の試料g数を0.1未満、0.1～0.5、0.5～1、1～5、5超の5つの水準に区分してその影響を検討した。0.1未満、0.1～0.5、0.5～1の3つの区分では平均値、精度とも良い

一致を示したが、1~5の区分では平均値が有意に減少した。また、精度も有意差ではないものの非常に悪い値となった。5超の区分は1機関のみであったため統計的解析の対象にはならなかったが、その値は平均値の2倍程度と非常に大きな値を示していた。このようなことから、底質試料の抽出では測定用試料液1mlに対して1g以下での使用が望ましいと考えられる。

12) GC / MS装置の型式に関する解析

使用したGC / MSの型式は二重収束、四重極、イオントラップの3形式であった。測定値は幾らかばらついてみえるが、両側危険率5%で有意差はなかった。

13) GC / MSイオン検出法に関する解析

イオン検出をSIMで行った機関とMCで行った機関に分けて比較した。平均値は一致しているが、精度はMCによるものの方が良好であった。

14) GC / MSへの注入量に関する解析

注入量を1 μ l以下、1 μ lを越えて2 μ l以下、2 μ lを越えるの3階級に区分して解析した。71機関が1 μ l以下、10機関が1~2 μ l、3機関が2 μ l超としていたが、特に大きな差はみられなかった。

15)分析方法別の定量方法に関する解析

回答のあった83機関の結果について、絶対検量線、標準添加、内標準の各定量法に区分して比較した。75機関は内標準法により定量していた。内標準での精度が絶対検量線での精度よりも有意に高くなった。この傾向は14年度の調査でもみられており、内分泌攪乱作用が疑われる物質のように抽出や濃縮操作が複雑な対象物質の分析では、内標準法が優れていると考えられる。なお、平均値に関して有意差はないものの内標準法の値が幾らか低くなった。

16)標準原液に関する解析

標準原液について、市販品を購入した機関と自家調製した機関に分けて検定した。平均値、精度とも統計的な有意差はなかった。

17)測定質量数に関する解析

測定質量数は2機関を除き149であった。

18)空試験と試料の指示値の比に関する解析

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.05未満、0.05以上0.1未満、0.1以上0.2未満、0.2以上の4階級に区分して比較した。平均値は0.05未満、0.05~0.1、0.1~0.2の3水準では大きな差はなかったが、0.2以上で有意に低い値を示した。精度は0.05未満と0.05~0.1の区分ではほぼ等しく、それ以上の区分では大きな値を示し、0.2以上では有意にばらつきのある大きな結果となった。このような微量物質の測定においては、絶対的なブランクの低減が信頼できる値を得るための重要な要素であると考えら

れる。

19) サロゲート物質の使用に関する解析

サロゲート物質を使用した機関としなかった機関に分けて検定したところ、平均値はほぼ等しかったが精度はサロゲート物質を使用した場合の方が有意に良好であった。14年度の調査ではサロゲート物質の使用の有無について有意な差は現れていないが、本年度の調査では大きな差が現れた。これは昨年度の調査が模擬水質試料を用いて、操作法を一通りに限定した追跡調査であったのに対して、本年度は実際の底質試料であり測定の見易度が上昇したこと、操作の個別条件を細部まで指定しないで行ったため操作に掛ける時間や詳細な技術などにばらつきがあることなど誤差要因が多く、サロゲート物質による補正の意味がより顕著に現れたためと考えられる。また、サロゲート物質の添加量について、1000ngより小、1000ng以上2000ng以下、2000ngより大の3階級に区分して比較した(表2-2-3-2)。平均値には大きな違いはなかったが、精度は1000ngより少ない場合に悪くなる傾向がみられた。これは、サロゲート物質の添加量が少ないと回収率の低下などの分析に対する影響を十分補正できないことを示しており、分析の実施に当たっては、サロゲート物質の添加量の検討も行うべきであろう。

表2-2-3-2 サロゲート物質の添加量と分析結果との関係

サロゲート物質の添加量 (ng)	機関数	平均値 (μ g/g)	SD	CV %
1000より小	20	9.22	4.35	47.2
1000以上2000以下	18	10.2	2.22	21.9
2000より大	22	11.2	2.45	21.8

20) その他

留意点等に関するコメントでは、多くの機関がコンタミネーション対策について記述していた。代表的な例としては、ガラス器具類を200℃で2時間加熱処理した、ガラス器具類を使用直前に有機溶媒(アセトン、ヘキサン等)で洗浄した、有機溶媒や希釈用純水は未開封のものを使用した、操作をクリーンルーム内で行った、濃縮用窒素ガスのラインに活性炭カラムを装着した、安全ピペッターの使用を極力避けた、GC/MSのセプタムやO-リングを事前に加熱処理した等が挙げられる。また、底質試料の使用量をどの程度にすればよいのかについての疑問が複数の機関から挙げられていた。

(c) 総括評価・今後の課題

要因別の解析結果から考えられる底質試料中のフタル酸ジエチルヘキシルの分析におよぼす個別要因の中で有意差を示すものは、昨年度の試料数、経験年数、室内測定精度、室内測定回数、試料量、クリーンアップの方法、濃縮方法、測定試料溶液の調製方法、分析方法別の定量方法、空試験と試料の指示値の比、サロゲート物質の使用

の各項目であった。これらは底質試料からのフタル酸ジエチルヘキシルの抽出操作とクリーンアップ操作、内標準及びサロゲートを用いた精度管理、同一試料の複数回測定による精度管理の3つに大きくまとめることができる。

今回のフタル酸ジエチルヘキシルに関する調査は、14年度まで行ってきた夾雑物を含まない模擬水質試料での測定と異なり、実際の（汚染）底質試料を用いている。そのため、測定用の試料を作成するためには14年度までの調査で検討を行ってきた操作の前段階として、(1)底質からの目的物質の抽出、(2)底質から抽出された夾雑物のクリーンアップ、これら2つの操作が追加されている。このようにして調製された試料溶液は、14年度までの調査での模擬試料と比べて多くの誤差要因を含んでいるものと考えられる。表2-2-3-3に示すように今回の調査結果が過去3回行われたフタル酸ジアルキルの測定結果と比較して室間精度が劣っているのは、実際の底質試料を用いているため操作が煩雑でありかつ夾雑物が含まれているためと説明するのが妥当であると判断できる。そして今回の調査で明確となった3つの因子はいずれもこのような実際の環境試料を測定する場合に重要な要素を示していると考えられる。

今回の調査結果からみて、このような実際の底質試料を分析する際には、(1)底質試料の使用量が抽出液30ml（×2回）に対して1g以下であること、(2)クリーンアップをGPCで行うこと、(3)サロゲート物質を添加して試料調製の回収率を正確に補正すること、(4)測定試料溶液に内標準物質を添加して定量すること、(5)室内測定回数を複数回に設定すること等が重要であると結論できる。

表2-2-3-3 本年度の調査結果と昨年度までのフタル酸ジアルキルの調査結果との比較

項目等	機関数	平均値	SD	CV%	%設定値
フタル酸ジエチルヘキシル (平成11年度、模擬水質)	107	4.38 ($\mu\text{g/l}$)	1.52	34.7	87.6
フタル酸ジ-n-ブチル (平成13年度、模擬水質)	103	5.51 ($\mu\text{g/l}$)	1.18	21.5	91.8
フタル酸ジ-n-ブチル (平成14年度、模擬水質)	66	5.10 ($\mu\text{g/l}$)	0.676	13.2	92.7
フタル酸ジエチルヘキシル (平成15年度、海域底質)	85	10.4 ($\mu\text{g/g}$)	4.17	40.2	実試料のためなし

今回の調査結果から考えられる今後の課題としては、(1)抽出に使用する底質試料量及び抽出回数、抽出方法、抽出時間など抽出操作条件の検討、(2)クリーンアップに使用するカラムの種類の見直し、(3)サロゲート物質の最適添加量の検討などが挙げられる。

2.4 土壌試料

(1) 鉛

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

土壌試料の鉛分析の回答数は15年度調査対象項目中最多の415であり、そのなかで検出下限以下（ND）という回答が1、Grubbs法による棄却数は18、計19で、棄却率は4.6%であった。Grubbs法で棄却された回答のうち、高値側に外れたのは8機関、低値側に外れたのは10機関であった。

外れ値棄却後の396機関の平均値は28.8 mg/kg、変動係数17.1%で、全体のヒストグラムはほぼ正規分布に近い形状であった。

用いられた分析法はフレイム原子吸光法181（44%）、電気加熱原子吸光法60（14%）、ICP発光分光分析法125（30%）、ICP質量分析法49（12%）であった。NDとの1件の回答はICP発光分光分析法によるものであった。Grubbs法で棄却された18の内訳は、フレイム原子吸光法4（同法の2.2%）、電気加熱原子吸光法4（6.7%）、ICP発光分光分析法10（8.0%）であり、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法の棄却率が高いことがわかる。これは今まで（例えば、平成14年度の土壌中のカドミウム、鉛等）とほぼ同じ傾向である。ICP質量分析法を使用した機関数はもっとも少なかったが、棄却が一件もなかった。

2) 個別機関の外れ値評価

18件の棄却例について、アンケートにおいて外れ値の原因として挙げられた要因としては、計算ミス（換算ミスを含む）5件、装置の安定性2件、バックグラウンドによる妨害2件、溶出操作ミス1件、未記入8件であり、回答者本人が原因として想定したものとしては計算ミスがもっとも多かった。データを詳細に検討した結果、少なくとも11件で計算ミス・換算ミスなどが原因の一つとなっていると考えられた。とくに標準添加法で測定した結果を試料中濃度に換算する過程で間違いをおかしていると疑われる例が11件中3、4件あった。こうした例では本人は装置の不調やバックグラウンド妨害などが原因であると考えていたようである。また試料溶液を希釈しすぎ、検量線範囲が不適當、などの例がみいだされた。原因が全く不明で棄却された例は7件であった（一部計算ミス等との重複あり）。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	添付資料等から推測できる外れ値の原因・理由	アンケート調査での当該機関の回答
A	Grubbs (小さい値)	フレイム原子吸光法	原因は不明である	回答なし
B	Grubbs (小さい値)	フレイム原子吸光法	原因不明の高い値 + 計算間違い	回答なし
C	Grubbs (小さい値)	フレイム原子吸光法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	単位の確認ミス
D	Grubbs (小さい値)	電気加熱原子吸光法	原因不明の低い値。換算間違い?	回答なし
E	Grubbs (小さい値)	電気加熱原子吸光法	標準添加での計算間違い?	回答なし
F	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	妨害とは考えられない。抽出の失敗か?	波長妨害によりバックグラウンドが大きくなったため
G	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	原因は不明である	回答なし
H	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	抽出用の塩酸濃度を0.1mol/lに間違った。
I	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	溶液濃度のまま報告して試料重量当たりの濃度にしていなかった。
J	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	記入不十分で原因は不明である	回答なし
K	Grubbs (大きい値)	フレイム原子吸光法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	原子吸光光度計で測定した時、3倍濃縮したことを勘案していなかった。
L	Grubbs (大きい値)	電気加熱原子吸光法	標準添加での計算間違い?	原子吸光光度計の老朽化により、調製が困難であり、十分な感度が得られず、誤差が大きく影響した
M	Grubbs (大きい値)	電気加熱原子吸光法	標準添加での計算間違い?	バックグラウンドと試料のピークがずれていたため、測定値が高めに出たことにより、濃度が高めに出た。
N	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	原因不明の低値 + 計算間違い	ICPの安定性が良くなかったと考えられる。
O	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	希釈のしすぎ。検量線の下限ぎりぎり + 計算間違い	溶出液の前処理時、2倍濃縮していたと思われるが、それを計算に入れなかった。試料量をメモし忘れ、不安があったが多忙でやり直しができなかった。
P	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	希釈のしすぎ。検量線の下限ぎりぎり + ブランクを引いていない	回答なし
Q	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	妥当な理由である(アンケートのとおり)	余計な希釈倍率をかけたため、20倍の値を報告する。
R	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	標準添加での計算間違い?	回答なし
S	ND	ICP発光分光分析法	原因は不明である	回答なし

(b) 要因別の解析

1) 分析に要した日数

分析に要した日数が1日という回答 (n=45) の平均値 (26.8 mg/kg) がそれ以外 (2~5日 29.3 mg/kg、6~10日 28.6 mg/kg、11日~ 29.3 mg/kg) に比べて低く、室間精度 (CV=2

4.0%)も他に比べて(15.6~16.8%)劣っていた。この原因は明らかではない。

2)室内精度

室内精度と室間精度の関係は直線的ではないが、一方が高くなると他方も高くなる傾向がみられた。室内精度(CV)が10%以上の例では平均値も他よりも大きい方向へ偏っていたが、n=2なのではっきりしたことはわからない。

3)分析方法

今回の試料の場合、試験溶液中の鉛濃度は約1mg/lと比較的高い濃度であり、感度的には用いられた4法とも十分であったと考えられる。むしろ分析法としての感度の高い電気加熱原子吸光法やICP質量分析法は十分な希釈が必要であったと考えられる。

室間精度は電気加熱原子吸光法(CV=21.6%)、ICP発光分光分析法(19.9%)が、フレーム原子吸光法(14.0%)、ICP質量分析法(8.3%)に比べて劣っていた。上述のようにそもそも棄却率もこの2法が高かった。

ICP発光分光分析法の平均値(27.1 mg/kg)は他の3法の平均値(29.1~30.9 mg/kg)よりも有意に低い値であり、電気加熱原子吸光法の平均値(30.9 mg/kg)は統計的には有意ではないが4法の中で最高値である。

以上の精度と平均値の偏りに関するデータは、平成14年度調査の土壤中鉛濃度(底質調査方法による)の結果と全く同じである。昨年度も今年度も鉛濃度が高かったために、用いられた4法とも感度的には問題がなかったはずであり、むしろ土壤のマトリックスがこうした結果に関係があるのかもしれない。

4)試験溶液の調製方法

告示19号では3 gの土壤に対して1 mol/l塩酸100 mlの割合となるように加えて溶出操作を行うことになっているので、溶媒量(ml)/試料量(g)は33.3である。33.3±1.0の間で試験を行った機関がほとんど(381、96%)であったが、これ以下の機関が14あり、この場合室間精度が劣っていた。また34.3以上で試験を行った機関は1機関だけであり、回答値は39.9 mg/kgと高い値であった。精度や平均値の偏りとの関連は、今後の検討課題である。

なお、容器の振とう方向(縦・横)との間には精度、平均値とも有意な差がなかった。

告示法では振とう溶出に使用する容器の容量は用いる溶媒の容量の1.5倍以上とされている。空隙率(%)=(容器の容量-溶媒の容量)/(容器の容量)×100と定義すると、告示法に適合する空隙率は33.3%以上ということになる。今回の調査では空隙率は0~90%にあり、11機関で告示法以下の値であった。しかし鉛濃度と空隙率の間には特に関連はなかった。

5)溶媒抽出

溶媒抽出を採用した機関は主にフレーム原子吸光法とICP発光分光分析法を用いた機関であった。

フレーム原子吸光法の場合、溶媒抽出を行った機関は65(37%)、行わなかった機関は112(63%)で、平均値は行った機関(28.2 mg/kg)が行わなかった機関(29.6 mg/kg)に比べて有意に低く、室間精度は前者(CV=17.3%)が後者(11.7%)に比べて有意に劣っていた。この結果は溶媒抽出のステップが入ると精度が悪くなり、回収率もやや低下するこ

とを示唆しているように思える。

一方、ICP発光分光分析法の場合は、溶媒抽出を行った機関が41(36%)、行わなかった機関は73(64%)であり、平均値、室間精度に有意差はなかった。統計的には有意でなかったものの、フレーム原子吸光法とは逆に、抽出しなかった機関の平均値は26.5 mg/kgと低い値を示し、ICP発光分光分析法全体の平均値が他の3法に比べて低かった理由の一つが、溶媒抽出なしの分析値に引っぱられたためである可能性がある。

6)バックグラウンド補正法

土壌の1 mol/l塩酸溶出液にはさまざまな有機・無機共存成分が鉛とともに溶出してきていると考えられ、こうした共存物からの干渉が鉛の定量に際して問題となる場合があると考えられる。

特にICP発光分光分析法の場合、共存物からの分光干渉を受けやすい分析法である上に、鉛への感度の点から試験溶液をあまり希釈できないために、共存物からの分光学的干渉の補正は必要であったのではないかと考える。実際にほとんどの機関(104/113)でバックグラウンド補正を行っており、分光干渉に関する回答者の知識が十分であることを伺わせたが、結果的にはバックグラウンド補正を行っていない少数機関(9/113)との平均値には差がなかった。ただし、補正を行わない機関はn=9と少なく、その平均値の代表性が乏しいことを考えると、今回の結果をもって土壌関連試料のICP発光分光分析法ではバックグラウンド補正が必要ない、という結論に至るものではないことに注意が必要である。

原子吸光法はフレーム、電気加熱とも、ほとんどの機関がバックグラウンド補正を採用していたが、補正方法(ゼーマン、重水素ランプ、その他)による平均値、室間精度の差はなかった。

7)空試験と試料の指示値の比

鉛濃度が高かったこともあり、空試験と試料の指示値の比は0.1未満がほとんど(219/255)であった。比がそれ以上の機関は平均値が偏るか、室間精度が劣る傾向があった。

8)定量方法

フレーム原子吸光法の場合、ほとんどの機関が絶対検量線法(168/170)で、標準添加法を使用したのは2機関にすぎなかったため、統計的な解析には適さなかった。

電気加熱原子吸光法は、絶対検量線法と標準添加法がそれぞれ31、23機関であり、両者の間には平均値、室間精度とも有意差はない。

ICP発光分光分析法では、絶対検量線法、標準添加法、内標準法がそれぞれ58、16、33機関で、平均値は27.0、30.3、25.2 mg/kgと、標準添加法による平均値が他の方法に比べて高い値であった。内標準法の25.2 mg/kgという平均値はきわめて低い値で、鉛と内標準とのマッチングが悪い可能性がある。内標準の選択に注意が必要である。

ICP質量分析法では、絶対検量線法、標準添加法、内標準法がそれぞれ5、1、42機関で、内標準法の室間精度(CV=7.5%)は絶対検量線法(11.1%)に比べて有意に良好であった。

9)その他

分析機関区分(民間、公的機関)、国際的な認証の取得、分析者の経験年数、分析に要した日数などはほとんど有意な差の要因とはならなかった。

(c) 過去の結果との比較

告示19号による土壌の含有量試験は平成15年に告示された方法であるために、この方法による調査は今年が初めてである。そういう意味で今回の結果を過去の結果と比較することは不可能である。類似したものに平成14年度の底質調査方法による土壌中の鉛の分析がある。

平成14年度の土壌中の鉛分析の参加機関数は422、棄却は17(棄却率4.0%)と今回とほぼ同じである。外れ値棄却後の平均値は116 mg/kgと今回より濃度が高かった(前処理法は異なる)。使用された分析法は今回と同じ4分析法であるが、フレイム原子吸光法が全体の59%と今回よりも比重が大きかった。ちなみにICP発光分光分析法(26%)は今回とほぼ同じ、電気加熱原子吸光法とICP質量分析法はそれぞれ5.9、8.6%と今回より少なかった。今回は溶出試験なので試験溶液の鉛濃度が低いと予想されたためであると考えられ、参加機関で濃度レベルに応じた適切な分析法の選択が行われている結果であると思われる。

すでに述べたように、電気加熱原子吸光法の平均値がやや高め、ICP発光分光分析法の平均値がやや低め、という傾向も今年と同じである。室間精度も電気加熱原子吸光法>ICP発光分光分析法>フレイム原子吸光法>ICP質量分析法の順であり、今回の調査結果と一致していた。

(d) 総括評価・今後の課題

土壌中の鉛分析は回答数が最も多く、棄却率4%台と低く、全体としては良い結果が得られたと考える。とくに今回は平成15年に新たに告示された試験法であり、各機関とも必ずしも習熟していない分析法であったにもかかわらず、このような良い結果であったことはよるこばしい。棄却された回答には、計算ミス/換算ミスなどが関与するケースが多く、ちょっとした注意で防げるミスを減らすことが大事である。ただし、報告された情報からは原因がはっきりしないケースでは、より詳細な見直しが必要である。

溶出操作については、告示法で指定されている試料/溶媒比(33.3)、空隙率(33.3%<)に合致しない条件を採用している機関が散見されたが、それらと平均値の偏りや室間精度との間には明白な関連はみいだせなかった。しかし指定された分析法を遵守することは基本であり、善処が望まれる。

溶出操作後の鉛定量については、平成14年度の底質調査方法による鉛の分析結果と併せてデータをみると、分析法による「クセ」が明らかになりつつあるように思われる。電気加熱原子吸光法やICP発光分光分析法の精度がやや劣ること、平均値にもかすかな偏りがあること、などである。おそらく共存物質からの影響によるものであると考えられるので、今後分析法ごとに土壌マトリックスにおけるスペクトル干渉のパターンなどの洗い出しを行う必要がある。一方、フレイム原子吸光法は感度は高くないものの、土壌のように比較的鉛濃度の高い試料の場合は室間精度の良い結果が得られることが確認された。また、比較的新しい分析法であるICP質量分析法は徐々に試験機関の間に浸透してきており、精度の良い分析が可能であるとの感触が得られている。

(2) ダイオキシン類及びコプラナー P C B

(a) 外れ値の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

分析試料としては、土壌試料 A ~ D の 4 種類を調製する。参加機関には、この 4 種類の試料中からランダムに 2 試料を土壌試料 2、土壌試料 3 として配布する。

試料 A ~ D それぞれの回答数は 87 (試料 A)、88 (試料 B)、88 (試料 C)、87 (試料 D) となっており、全体では 350 であった。

すべての回答とも、ダイオキシン類、コプラナー P C B の両方を分析していた。

土壌試料中の分析対象のダイオキシン類及びコプラナー P C B の異性体は、いずれも 1p g/g 以上であり、比較的低濃度である 2,3,7,8-TeCDD 及び 1,2,3,7,8,9-HxCDF を除き 10 ~ 100 0pg/g レベル程度であり、土壌としては比較的高濃度であった。そのため異性体の分析結果には、「N D」等の検出不足による結果 (検出下限値未満とした回答数) は 5 と少なかった (比較的低濃度である 2,3,7,8-TeCDD が 2 回答 (試料 C、D : 各 1)、1,2,3,7,8,9-HxCDF が 3 回答 (試料 C : 2、試料 D : 1) であった)。

Grubbs の方法による外れ値の回答数は、T E Q (ダイオキシン類) が 0 (試料 A、B、C) ~ 3 (試料 D)、T E Q (コプラナー P C B) が 1 (試料 B) ~ 3 (試料 C) であり、全体の T E Q としては T E Q (ダイオキシン類) と同様であった。

外れ値を除くと、室間精度 (CV) は T E Q (ダイオキシン類) が 19.1% (試料 B) ~ 21.3% (試料 C)、T E Q (コプラナー P C B) が 16.9% (試料 A) ~ 19.6% (試料 D)、全体の T E Q が 19.0% (試料 B) ~ 19.9% (試料 D) であり、ダイオキシン類、コプラナー P C B ともすべての試料において 20% 程度を示し、ばらつきは大きくなかった。平均値は試料 D、C、B、A の順に大きな値となり、T E Q (ダイオキシン類) が 49.3 ~ 95.5pg/g、T E Q (コプラナー P C B) が 1.23 ~ 5.03pg/g、全体の T E Q が 50.5 ~ 101pg/g であった。したがって、コプラナー P C B の濃度は小さく、ダイオキシン類が T E Q の大部分を占めている。

試料 A ~ D 全体の Grubbs の方法による外れ値の回答数は、表 2 - 2 - 4 - 2 - 1 に示した。全体の回答数 350 のうち 67 回答の分析結果 (45 機関の分析結果) が外れ値を含んでいた (22 機関は 2 試料とも外れ値を含んでいた)。試料別では、試料 A が 16、試料 B が 17、試料 C が 16、試料 D が 18 回答が外れ値を含んでおり、試料による違いは大きくなかった。

これらの Grubbs の方法による外れ値の多くは、大きい値であった (ダイオキシン類では小さい値が回答数 8、大きい値が 43、コプラナー P C B では小さい値が 11、大きい値が 22 であった)。

ダイオキシン類は PCDD、PCDF 及びコプラナー P C B (Co-PCB) に分けられるが、棄却された異性体の分析結果のうち、PCDD に関するものが 22 回答、PCDF が 39 回答、Co-PCB が 33 回答であり、複数の項目で棄却された結果も多かった。

PCDD では、棄却された異性体では平均値とのずれが複数の異性体に認められる回答もあるが、多くはひとつの異性体が外れ値となっていた (OCDD が特に多かった)。

棄却数の多い PCDF では、1,2,3,7,8,9-HxCDF が特に多かった。それ以外の異性体でも、P CDD と同様、多くはひとつの異性体が外れ値となっている回答が多かった。

Co-PCBの棄却された分析結果は、Non-ortho異性体に関するものが14回答、Mono-ortho異性体が26回答であり、両方の異性体に重複しているものもあった。

表 2 - 2 - 4 - 2 - 1 Grubbsの方法による外れ値の回答数

(1) T E Q

ダイオキシン類	Co-PCB	ダイオキシン類 + Co-PCB
3	7	3

(2) 異性体 (異性体数別)

異性体数	ダイオキシン類			Co-PCB			ダイオキシン類 & Co-PCB
	PCDD	PCDF	PCDD &PCDF	ノゾルト	モノゾルト	ノゾルト &モノゾルト	
1	15	27	34	8	15	20	38
2	6	4	4	3	2	3	8
3	1	6	1	1	2	1	4
4	0	2	5	2	2	2	2
5	0	0	4	-	0	1	7
6	0	0	1	-	2	2	3
7	0	0	0	-	2	0	0
8	-	0	0	-	1	2	1
9	-	0	0	-	-	0	0
10以上	-	0	0	-	-	2	4
計	22	39	49	14	26	33	67

(3) T E Q 及び異性体

T E Q 及び異性体
67 (45機関)

アンケートによると、Grubbsの方法による外れ値の原因は、分析上の問題 (抽出・クリーンアップ・GC/MS分析) としている回答が約90% (52/58) と多く、残り約10%が記載間違いや計算間違いとなっている。これらの原因のうち約52% (30/58) は、明確なものとしている。また、約84%はこのアンケートにより外れ値であることを知り、事前に外れ値 (原因) を知っていたのは約16%と少ない。

表 2 - 2 - 4 - 2 - 2 原因別のGrubbsの方法による外れ値の回答数

原因	回答数				
	ダイオキシン類		コブレン-PCB		計
単純な間違い(記載、計算間違い等)	1		5		
分析法上の問題	32	33	20	25	58
不明	1		3		4
回答なし	15		5		20
計	49		33		82

表 2 - 2 - 4 - 2 - 3 原因の明確さのGrubbsの方法による外れ値の回答数

区分	回答数		
	ダイオキシン類	コブレン-PCB	計
明確な原因	13	17	30
推測の原因	20	8	28
計	33	25	58

表 2 - 2 - 4 - 2 - 4 原因の把握別のGrubbsの方法による外れ値の回答数

区分	回答数		
	ダイオキシン類	コブレン-PCB	計
原因を把握していた	6	3	9
アンケートで知る	27	22	49
計	33	25	58

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

ア) アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善を「a. 抽出操作」、「b. クリーンアップ操作」、「c. GC/MS測定操作」及び「d. 同定・計算」など、分析操作に沿って分類し、表にまとめる。また、これらの項目に含まれないものを「e. その他」及び「f. 不明」に分けた。

a. 抽出操作

アンケート調査に記載された外れ値の原因は全部で40件であったが、前処理の抽出操作

に原因があると判断したものは5件であった。そのうち、4件は高速溶媒抽出法（ASE）による抽出効率の上昇が高値となった原因と考えており、1件のみが抽出操作時における他試料の混入が外れ値の原因として回答していた。

b．クリーンアップ操作

クリーンアップ操作における外れ値の原因としては、「多層シリカゲル、活性炭分画での溶出液量が多いため、共存成分も多く溶出した」、「クリーンアップスパイクが多く入った」及び「ダイオキシン類測定用試料作成の最終段階での定容操作の誤差と考えられる」の3件であった。しかし、最終段階での定容操作の影響はクリーンアップスパイクで補正され、定量値には反映しないので、定容操作による影響が外れ値の原因になることは考えにくい。

c．GC/MS測定操作

外れ値の原因（40件）のうち、15件がGC/MS測定操作におけるもので最も多かった。そのうち、「ピーク分離が不十分」が主な理由で9件になった。ピーク分離が不十分であった原因としては、測定に用いたカラムや測定条件に問題があった場合と、測定条件等は適切であるがカラムの劣化により適正な分離能が得られなかったものとに分かれた。選択したカラムに問題があったとする具体的に事例としては、コブラナーPCBの測定にDB5-MSを用いてPeCBの分離が不十分であった場合で、対応・改善としてHT-8などにカラムを変更することで対処する予定である。また、1,2,3,7,8,9-HxCDFの場合では、SP2331カラムの内径0.32mmから0.25mmに変更するという選択肢を選んでいる回答もあるが、GC昇温条件を変更するだけで対処し、適切な分離を得られているケースもある。しかし、1,2,3,7,8,9-HxCDFはTotal TEQ値に対する寄与が小さいため緊急に対応する予定がないと判断する機関もあった。また、ピーク分離が不十分というなかには妨害物質ピークとの分離も含まれ、改善策として分離できるGC測定条件に変更すると回答しているが、定量対象ピークに重なっているものが妨害物質のピークであれば、妨害物質を除去できる前処理を検討する必要があると思われる。

そのほか、ロックマスが変動してGC/MS装置が不安定な状態で測定した結果、適正な数値が得られず外れ値になっている。しかし、正常な状態に調整後の再測定では、中央値程度の値が得られることを確認できている。

d．同定・計算

ピークのアサイン間違い、計算間違い、記入ミスで11件あった。この数は今回の外れ値の原因として回答された数（40件）の約4分の1になる。前処理操作やGC/MS測定操作での影響を検討する必要もあるが、測定終了後の同定解析作業においてピークアサインミスや計算ミスのチェックを慎重に行うことも重要である。確認作業がマニュアル化され、チェック体制が強化されることを期待する。

e．その他

その他には、分析に用いた標準物質の濃度が間違っていたというようなものが含まれるが、「分析上の問題はないと思われるため、対応の必要性がみられない」という回答もあった。その根拠は、クリーンアップ方法を変更して3回の分析を行い、さらに外れ値のA

ンケートを受けた後に再分析を行った結果、いずれも近似した値が得られていたこと、また、同時に送られてきたもうひとつの土壌試料では外れ値にならなかったことを挙げている（試料の均一性に関しては検討を行っているが、外れ値になるような試料の存在を否定できないことも確かである）。

表 2 - 2 - 4 - 2 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	具体的な原因	具体的な対応・改善
a. 抽出操作（5件）		
1	土壌からの抽出方法として、抽出効率の高いASEを用いたため高値となったものと思われる。	抽出時間の短縮、使用溶媒量の削減にASEは有効であり、今後も抽出条件の検討を継続する予定である。
2	今回の分析において抽出方法に関してはASEを用いており、過去の文献並びに本所の実験結果からもソックスレー法と比較して高値に検出される傾向があることから、原因は抽出方法の相違によるものと推察される。	共同研究を行っている複数機関にASEを用いた分析を依頼し、ソックスレー法との比較を試みる。当所においてもソックスレー抽出による分析を行い、相違を確認する。
3	抽出率の向上を狙いASEによる抽出を行っているため。	標準試料で抽出割合の確認
4	土壌試料の場合は、抽出方法としてソックスレー法とASE法が行われている。オクタ体は、ASE法での抽出率が高いと考えられるため差が生じた。	ソックスレー法とASE法による抽出効率の比較検討を実施する予定である。
5	抽出から濃縮・定容の段階で他試料が混入した恐れがある。その理由として、抽出液からの再処理を行ったが分析結果は変わらなかったためである。	精度管理配布試料の再抽出、再前処理を行い、報告値と比較し、外れ値の原因が記述した内容で間違いがないか確認する。また、今後の対策として、同担当者が必ず濃縮から定容までを行う。同試料の容器（ナスフラスコ、メスフラスコ）には、色テープで分ける。以上の点を手順書に記述し、改定を行う。
b. クリーンアップ操作（3件）		
6	多層シリカゲル、活性炭分画での溶出液量が多いため、共存成分も多く溶出したものとする。	分画試験等の見直しをする。
7	クリーンアップスパイクが多く入った。前処理経験半年の人が担当した。	添加方法の教育と改善
8	ダイオキシン類測定用試料作成の最終段階での定容操作の誤差と考えられる（試料のシリンジスパイクのピーク面積が標準液に対して11～15%高く測定されていることから、実際の定容量は規定の85～90%程度の量だったと推定されるため）。	定容に使用するマイクロシリンジについて点検を実施する（SOPに実施内容、頻度、基準、不適切時の措置等を規定する）。

表 2 - 2 - 4 - 2 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	具体的な原因	具体的な対応・改善
c. GC/MS測定操作 (15件)		
9	カラムの分離能力が低下しており、その影響がでた。	カラムの分離度をチェックをより慎重に行う。
10	ピーク分離の不十分である。HT8からHT8PCBへ変えた影響である。ただし、ピーク面積比は±30%以内で良好であった。	灰試料ではみられず、土壌・底質試料による妨害物質と考える。GC昇温条件の検討を行う。
11	ピーク分離不十分のために他のピークと重なり、大きな値となる。	HxCDFは、昇温条件を変更し、分離を確認した。PeCBは、カラムをDB5MSからHT8PCBに変更することで対応する。
12	ピーク分離が適切でなかった。	クリーンアップ方法やGC/MS測定に問題があり、分析方法の改善が必要と考える。
13	HxCDFのピーク分離が良くない。	
14	SP2331カラムの劣化によるピーク分離不足である。	カラムを余裕をもって交換を行い、十分な分離を得る。
15	カラムの劣化による分離能を不足する。現在のSOP (2,3,7,8-TeCDFの分離、ピークのテーリング、2,3,7,8-TeCDDと1,2,3,4-TeCDFのRT、1,2,3,7,8,9-HxCDFの強度変化等)では、問題はなかったため、分析結果を採用したが、1,2,3,7,8,9-HxCDF及び2,3',4,4',5-PeCBは結果的には分離能不足であった。	SOPに1,2,3,7,8,9-HxCDF及び2,3,'4,4',5-PeCBのピーク分離に関する基準を追加する。現状カラムの昇温条件の見直しとカラムの種類の変更を検討する。
16	HxCDF、PeCB :ピーク分離が不十分。	SP2331カラムを内径0.32mmから0.25mmに変更する。HxCDF分析カラムをSP2331からDB5MSに変更する。HxCBについては、DB5MS以外のカラムで調査する。
17	HpCDFからの影響による。	TEQ値に対する影響力が小さいため緊急に対応する予定はない。必要に応じてカラムを変えて定量することを検討する。適切な対処法があれば教えて下さい。
18	夾雑物の影響を受けていたため高い値となっていたが、少し条件を改善することにより妨害を除去することができた。その結果平均値並の値が得られた。	今回の改善されたGC条件をもとに、より良いGC条件を検討し今後の分析に活かしていく。
19	分析機器が不調 (ロックマスが安定しない)で修理に長時間かかった。報告期日がせまり、不安定な中で得られたクロマトから結果を出し、高く出た原因と考えられる。	機器の保守管理を徹底するとともに、再分析を行い結果をみる。

表 2 - 2 - 4 - 2 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	具体的な原因	具体的な対応・改善
20	ロックマスの乱れ、ピークのレンジオーバーのため、測定試料を希釈して測定したことが問題ではないかと考えられる。	土壌試料の前処理方法の変更について検討。試料採取者との連絡体制を整え、試料について情報収集を行う。
21	ロックマスの変動、イオン源の汚れ等でピークが歪み、影響がでた。	通常の状態再度測定したところ、中央値程度の値となった。
22	分析ライン・カラムの汚れによる妨害ピークの重なりと推定される。クロマトグラムを詳しく見たところ妨害ピークが重なっているように思えた。妨害ピークを除くクロマトグラム処理をしたら1,2,3,4,7,8,9-HpCDFは36pg/g(相対比1.15)となった。	注入部のライナー、セプタム、及びカラムを新品に交換し、再分析したところ28pg/g(相対比0.89)となった。定期的に行っているラインの交換の頻度を現在の2回に1回から毎回行う。
23	濃度が高く、測定レンジの上限付近で測定したために低めとなったと推測する。	ピークの頂点が平らであれば、レンジオーバーとして再分析であったが、今後は上限の再確認を行い、基準を作成する。
d. 同定・計算 (11件)		
24	ピークのアサインの間違い。	
25	HxCDFのピークのアサインの間違い。	
26	隣のピークをアサインして計算し、大きな値となる。	チェックもれであり、チェックの流れそのものを改善する。
27	自動ピーク処理としたため、ピーク分離はしていたが、隣の七塩素化物のピークの影響が残った。	TeCDD、TeCDFも含めて、ピーク切り分けは自動とせず、手動とする。
28	隣接ピークを対象として同定した。	ピークの自動判定結果に対する手動確認の徹底。
29	定量シートの計算式に入るべきセルに任意の数値が入っていたため。	定量シートを見直し、誤りのないことを確認する。
30	コプラナーPCBで試料量を間違えて計算した。	分析担当者の連絡を良くするように、連絡表の改善を図る。
31	2回分析を行い、その平均値を算出する過程データの転記ミスがあった。	個々のデータの確認については、チェック体制がマニュアル化されていたが、平均値を求める際のチェック体制がなかったため、マニュアル化してチェック体制を強化する。
32	コプラナーPCBの入力の順番を間違えた。	HP入力での確認が不十分であったため、電子データについても確認をすることとする。
33	OCDの記入ミス。	
34	1,2,3,7,8,9-HxCDFのみのチェックが不十分だった。	チェックを十分に行う。

表 2 - 2 - 4 - 2 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	具体的な原因	具体的な対応・改善
e.その他 (3件)		
35	コプラナーPCB標準物質の取扱いによる濃度差のばらつき。	コプラナーPCB標準物質の取扱い注意:取扱い方法の統一の厳守。
36	クリーンアップスパイクの濃度が感度のズレと考える。	試料溶液での確認では問題なかったため、抽出操作かスパイクに問題があると考えられるので、再度確認する。
37	試料の分析を3回行い、かつ1回はクリーンアップ方法を、変更して行った。また、この通知がきたのちさらにもう一度分析を行ったが、その値には有意な違いは、みられなかったこと。また、土壌2では外れ値がなかったことから分析上の問題はなかったと思われる。試料の品質、均一性の不確かさは考慮していますか。	分析上の問題はないと思われるため、対応の必要性がみられない。
f.原因不明 (3件)		
38	不明。	抽出液からの再分析、クリーンアップスパイクの更新を行う。
39	HxCB :原因不明。	
40	2回測定し、平均値をとった。1回目の値が2回目の値より高めであったので、その値の影響が結果に出てきた。1回目の値が高く出てきた原因は不明であるが汚染又は共存物質の影響と思われる。	土壌試料の前処理の検討(多層シリカカラムに硫酸処理をした場合としない場合その比較)。

1)分析条件、クロマトグラムについて

外れ値のあった分析結果について、添付資料（分析条件、クロマトグラム等）を解析したところ、以下のような不適切なケースなどがみられた。上記のA)の分類と同様に主なものを以下に示すこととする。

なお、表2-2-4-2-5のアンケートによる外れ値の原因・理由について、添付資料により検証（推定）した結果（代表的な例）を表2-2-4-2-6に示す。

a．抽出操作及びb．クリーンアップ操作

- ・抽出操作では、高速溶媒抽出法（ASE）の採用によって、高値になる傾向がみとめられた。試料の種類等によってはソックスレー抽出よりも高値になる影響があることも考えられ、今後、本調査での抽出操作に関するとりまとめにおいては、抽出法ごとにとりまとめる等、より詳細な解析を行うことが必要である。
- ・ロックマスの落ち込みがピークの存在する付近で見られるものがあった。シリコンゴム（球や栓）などからの炭化水素もしくは塩化ビニルを代表とする各種プラスチックからのフタル酸エステル類の汚染と考えられる。
- ・クリーンアップスパイクの添加量が多く入る（不正確である）ために、分析結果が全体的に高値となっている。スパイクの正確な添加が望まれる。

c．GC/MS測定操作

- ・SP2331カラムを使用している場合、内径0.32mmのもので1,2,3,7,8,9-HxCDFと1,2,3,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントとの分離が良くないケースが多くみられた。また、劣化しているカラムを使用している機関もあった。カラムの選択が重要である。
- ・OCDDの値が大きいためGC/MSの測定レンジを越してピークが飽和してしまい、低い値を出しているもの、また飽和を避けるために溶媒で希釈し過ぎて内部標準のピークが低くなり、ノイズも一緒に拾っているものがあった。分析条件が不適切と考えられる。
- ・MSの整備状態が悪く、非常にノイズの大きいものがあった。GC/MS測定での機器の整備が重要である。

d．同定・計算

- ・コプラナーPCBの#123（2',3,4,4',5-PeCB）の同定ミス（隣のピークをアサイン）があった。クロマトグラムを確認し、正しいアサインが重要である。
- ・クロマトグラム等から測定値を検証すると、計算間違いや記載ミスと考えられるケースが存在していた。チェック体制の強化が必要である。

表 2 - 2 - 4 - 2 - 6 棄却されたデータの個別の原因・理由 (検証例)

No. *	添付資料等から推測できる外れ値の原因 理由	アンケート調査での当該機関の回答 (外れ値の内容)
a.抽出操作		
1	妥当な理由である(アンケートのとおり)。	土壌からの抽出方法として、抽出効率の高いASEを用いたため高値となったものと思われる。 (ダイオキシン類、コプラナーPCBとも全体に高値)
5	平均値から高値にずれる程度がTe~HxCDFで大きく、Hp、OCDFでは軽度である。クロスコンタミの可能性は低い。	抽出から濃縮・定容の段階で他試料が混入した恐れがある。その理由として、抽出液からの再処理を行ったが分析結果は変わらなかったためである。 (1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDF及び1,2,3,6,7,8-HxCDFが高値。全体に4~6塩素化のダイオキシン類が高い値。)
b.クリーンアップ操作		
6	OCDD及びOCDFのみ、平均値の約2倍の高値になっている。その他の異性体は平均値と近似した値がでている。したがって、共存成分の影響とは考えにくい。	多層シリガゲル、活性炭分画での溶出液量が多いため、共存成分も多く溶出したものと考ええる。 (OCDFが高値。OCDDも高い値)
7	妥当な理由である(アンケートのとおり)。	クリーンアップスパイクが多く入った。前処理経験半年の人が担当した。 (OCDD、OCDFが低値。全体に低い値。)
8	最終段階での定容操作の影響はクリーンアップスパイクで補正され、定量値には反映しないので、定容操作による影響が外れ値の原因になることは考えにくい。	ダイオキシン類測定用試料作成の最終段階での定容操作の誤差と考えられる(試料のシリンジスパイクのピーク面積が標準液に対して11~15%高く測定されていることから、実際的な定容量は規定の85~90%程度の量だったと推定されるため)。 (全体にダイオキシン類が高値)
c.GC/MS測定操作		
9	妥当な理由である(アンケートのとおり)。	カラムの分離能力が低下しておりその影響がでた。 (1,2,3,7,8,9-HxCDFが高値)
21	ロックマスの変動、ピークの歪みはみられなかった。	ロックマスの変動、イオン源の汚れ等でピークが歪み、影響がでた。 (全体にダイオキシン類が高値)
d.同定・計算		
24	妥当な理由である(アンケートのとおり)。	ピークのアサインの間違い。 (2',3,4,4',5-PeCBが高値)
26	妥当な理由である(アンケートのとおり)。	隣のピークをアサインして計算し、大きな値となる。 (2',3,4,4',5-PeCBが高値)

(注) * : 「No.」は、前記の表 2 - 2 - 4 - 2 - 5 の「No.」と同じ。

ウ)分析結果の妥当性について

外れ値のない分析結果について、その結果の妥当性を調べた。対象としては、任意の5機関の各2試料に関して、分析結果をクロマトグラム、分析方法等から検証した。

その結果としては、ダイオキシン類(PCDD及びPCDF)の報告した値がクロマトグラム及び分析方法等から求めた値と合致しない例、2回分析して1回目のクロマトグラム等からの概算値が2回目からの値(報告書の値に一致)と異なっている例があった。

このようにクロマトグラム等から分析結果を検証すると、外れ値でない結果についても、

計算間違いや記載ミスと考えられるケースがまだ存在していると考えられる。チェック体制が機能しているか疑問である。

表 2 - 2 - 4 - 2 - 7 分析結果の妥当性

機関	試料	結果の妥当性
A	土壌試料 2	妥当な結果
	土壌試料 3	妥当な結果
B	土壌試料 2	2 回分析しているが、1 回目のクロマトグラム等からの概算値が 2 回目からの値（報告書の値と一致）と異なっていた。
	土壌試料 3	妥当な結果
C	土壌試料 2	PCDD/PCDFの報告値がクロマトグラム及び分析方法等から求めた値と合致しなかった（報告書の値が1.4から2倍）。 なお、コプラナーPCBはほぼ一致していた。
	土壌試料 3	PCDD/PCDFの報告値がクロマトグラム及び分析方法等から求めた値と合致しなかった（報告書の値が1.4から2倍）。 なお、コプラナーPCBはほぼ一致していた。
D	土壌試料 2	妥当な結果
	土壌試料 3	妥当な結果
E	土壌試料 2	妥当な結果
	土壌試料 3	妥当な結果

(b) 要因別の解析・評価の概要

ここでの解析結果は、TEQ（ダイオキシン類）及びTEQ（コプラナーPCB）を対象として、一要因ごとに行ったものである。

1) 分析機関区分

外れ値棄却後の平均値については、公的機関が43.2～105pg-TEQ/g（ダイオキシン類、試料D～A）、1.14～5.36pg-TEQ/g（コプラナーPCB、試料D～A）、民間機関が50.6～93.4pg-TEQ/g（ダイオキシン類、試料D～A）、1.25～4.97pg-TEQ/g（コプラナーPCB、試料D～A）であり、両者の差はほとんどなかった。

室間精度（CV%）も、試料A～Dで公的機関が17.7～23.7%（ダイオキシン類）、18.0～23.7%（コプラナーPCB）、民間機関が18.6～21.5%（ダイオキシン類）、16.1～18.5%（コプラナーPCB）であり、両者の差はほとんどなかった。

2) 国際的な認証等の取得

国際的な認証等を取得している場合と取得していない場合において、平均値及び室間精度とも、一定の傾向はみられなかった。しかし、ISO 9001、ISO 14001、ISO 17025、MLA P、環境省受注資格を取得している場合には（いずれの資格についても）、TEQに関する外れ値の回答の割合が少ない傾向であった。

3)分析者の経験度

前年度に分析を実施したダイオキシン類の試料数を抽出操作、クリーンアップ操作、ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作ごとに10以下、10～100、100～500、500を超えるの4つの水準に区分して比較したが、平均値、室間精度とも、一定の傾向は認められなかった。

分析者のダイオキシン類分析の経験年数も、抽出操作、クリーンアップ操作、ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作ごとに1年以下、1～2、2～5、5年を超えるの4水準に区分して比較したが、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

4)室内測定回数

各機関における測定回数について、1から5までの各回数と6回以上の6つの水準に区別して比較した。大部分は1、2回の回答であった。

分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

5)分析方法（抽出及びクリーンアップ操作）

分析方法としては、全回答とも、抽出、クリーンアップ、ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作となっていた。

抽出操作については、大部分の回答はトルエンの溶媒を用いたソックスレー抽出であったが、他にASE（高速溶媒抽出）やソックスサム（迅速自動抽出）等を採用していた。ASEではソックスレー抽出よりも抽出効率が良いためか、分析結果の平均値の比（ASE/ソックスレー）は異性体、同族体等で異なるが、試料Aが平均1.30（1.04～1.53）、試料Bが平均1.24（0.95～1.56）、試料Cが平均1.09（0.64～2.55）、試料Dが平均1.48（0.90～3.70）となっており、ASEは全体的に大きな値となる傾向がみられた。そのために外れ値の回答を含む割合が多い傾向となっている（参考表1～4参照）。ASEは公定法（ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル等）には採用されておらず、この調査ではソックスレー抽出と同程度の分析結果を示すとはいえない結果となった。試料の種類等によってはソックスレー抽出よりも高値になる影響があることも考えられ、今後、本調査での抽出操作に関するとりまとめにおいては、抽出法ごとにとりまとめる等、より詳細に行う必要がある。

クリーンアップ操作については、最初の操作として、硫酸処理、シリカゲルクロマトグラフ、多層シリカゲルクロマトグラフ、またはそれらを組み合わせた処理である。回答の多くは多層シリカゲルクロマトグラフであり、次に硫酸処理-多層シリカゲルクロマトグラフ、硫酸処理-シリカゲルクロマトグラフとなっていた。分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

次のクリーンアップ操作としては、「ダイオキシン類用」と「コプラナーPCB用」の試料液を調製する。その方法としては、活性炭カラムクロマトグラフによる分画を行って調製している回答が多く、液を2分割後それぞれをアルミナクロマトグラフによって調製する方法、活性炭カラムクロマトグラフによる分画（ダイオキシン類用）とアルミナクロマトグラフによる分画（コプラナーPCB用）によって調製する方法等であった。この操作と分析結果との関係についても、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

その他の処理としては、多層シリカゲルクロマトグラフも硫黄（硫化物）に対する処理に含めると、すべての回答とも硫黄に対する処理を行っていた。多くの回答は、銅による処理や硝酸銀シリカゲルによる処理と多層シリカゲルクロマトグラフを組み合わせていた。

この硫黄に対する処理方法と分析結果との関係についても、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

なお、ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作については、すべて高分解能MSによる測定であり、機関による大きな違いはなかった。

6)スパイク

すべての回答ともクリーンアップスパイクを添加していた。

添加箇所は抽出前（試料に添加）又は抽出後（抽出液に添加）に分かれ、大部分（約8割）は抽出後であった。添加箇所と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも明らかな傾向がみられなかった。

クリーンアップスパイクの回収率については、添加箇所に関わらず、大部分の回答は回収率70～110%であり、70%未満は少なかった。ダイオキシン類に関しては、クリーンアップスパイクの回収率と分析結果の関係には一定の傾向はみられなかったが、コプラナーPCBの場合、回収率70%未満の回答数は少ないが、外れ値を含む回答数の割合が多い傾向がみられた。

なお、シリンジスパイクについては、すべての回答とも添加していた。

7)試料量

試料のはかり取り量については、5～20g程度の回答が多かった。

分析結果との関係については、20g以上の回答は少なかったが、平均値は小さい傾向がみられた。

8)ガスクロマトグラフの分離カラム数

ガスクロマトグラフの分離カラム数については、回答の多くはカラム数3（350回答中の284）であり、次にカラム数4（回答数38）、カラム数2（回答数20）、カラム数1が2回答であった。回答の多いカラム数3では、ダイオキシン類分析に2、コプラナーPCB分析に1としていた。

分析結果との関係については、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられなかったが、カラム数1の分析結果はすべての回答とも外れ値となっていた。

9)ガスクロマトグラフ質量分析計の分解能及びイオン化電圧

分解能については、大部分の回答が10000～12000以上であり、10000未満の回答は2と少なかった。分析結果の関係については、一定の傾向はみられなかった。

イオン化電圧については、40V未満の回答が70%と多く、次いで40～70Vが29%であり、70Vを超える回答は少なかった。分析結果との関係については、平均値は一定の傾向はみられなかったが、室間精度は40～70Vに比べて40V未満の方が良い傾向がみられた。

(c)過去の結果との比較

ダイオキシン類に関する調査は平成10年度から始まり、今年度は6年目となっている。これまでの試料、参加機関数等を表2-2-4-2-8に示す。

土壌試料については、平成11年度に調査しており、今年度（15年度）で2度目となっている。11年度、15年度の土壌試料とも濃度的には同レベル（数十pg-TEQ/gレベル）であり、

土壌としてはどちらも比較的高濃度の試料であると考えられる。

結果としては、TEQに関する室間精度では11年度、15年度で大きく変わっていない（15年度の方が若干良くなっている）。この原因としては、配布方法による影響は少ない（15年度は試料の配布方法を従来と変え、濃度の異なる試料4種類からランダムに参加機関へ2種類配布している）、分析技術は進歩しているものの試料の配布方法を従来と変えたことにより改善の効果が相殺された、のどちらかが考えられる。一方で、異性体・同族体等の結果についての比較では、15年度の室間精度は11年度よりも良くなっている項目が多くみられる。また、15年度のGrubbsによる棄却数は11年度と比較して少なくなり、室間精度と同様に改善がみられる。このことは、異性体・同族体等に関する分析技術は向上していることを示しており、試料の配布方法を従来と変えたことによって、調査結果の信頼性は従来より増していると考えられるのが妥当であると思われる。

なお、15年度と同様に配布した14年度のばいじん試料の場合には、精度が過去と比較してあまり良くなかったが、その主な理由として昨年度のコメントでは、「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」、「試料の配布方法を従来と変えた」などを上げていた。しかし、この15年度の結果において分析技術の向上がうかがえることから、14年度の試料はばいじんとしては低濃度であったこと（11年度、15年度の土壌試料程度かそれ以下の濃度）、参加機関ではばいじん試料であるためにもっと高濃度を予想し、低濃度試料としての扱いをせずに分析した機関が多いことなどが、14年度の精度が良くなかった主な理由と考えられる。

以下に、10～15年度の項目別の結果の概略を示す。

1)ダイオキシン類異性体

結果は表2-2-4-2-9のとおりである。濃度に関わらず1,2,3,7,8,9-HxCDFの精度は悪いが、この項目を除くと、10～13、15年度は外れ値棄却後の室間精度（CV）10～30%程度、濃度の低いばいじん試料であった14年度は20～50%程度となっている。

1,2,3,7,8,9-HxCDFについては、12年度までの過去の結果では試料を問わずに過大な分析結果が多いために、外れ値棄却後においても室間精度は良くなかったが（11年度土壌試料では93.3%）、13、14年度のばいじん試料では30～50%と過去の結果より良くなり、平均値と中央値は概略一致し、他の異性体程度かその精度に近づいている。15年度の土壌試料では、室間精度10～30%程度であり、他の異性体程度とほとんど変わりなくなっている。

全体的には以上のような状況であるが、11年度と15年度の土壌試料での個々の項目別の比較では、15年度の室間精度は11年度よりも良くなっている項目が多くみられ、また、15年度のGrubbsによる棄却数は11年度と比較して少なくなっている。

2)ダイオキシン類同族体

これまでの結果は表2-2-4-2-10のとおりである。10～13、15年度では室間精度は概略10～30%程度であり、ダイオキシン類異性体（1,2,3,7,8,9-HxCDFを除く）と同程度であった。14年度のばいじん試料は低濃度であり、室間精度20～60%程度と悪くなり、ダイオキシン類異性体と同じ傾向である。

全体的には以上のような状況であるが、11年度と15年度の土壌試料での項目別の比較では、異性体と同様に15年度の室間精度は11年度よりも良くなっている項目が多くみられ、また、15年度のGrubbsによる棄却数は11年度と比較して少なくなっている。

3) コプラナー P C B

これまでの結果は表 2 - 2 - 4 - 2 - 1 1 のとおりである。11年度のコプラナー P C B の分析結果については、比較的低濃度の異性体の精度は良くなかったが、11～13年度では外れ値棄却後の室間精度 (CV) は10～30%程度、14年度は濃度が低く室間精度20～50%程度であり、いずれもダイオキシン類異性体と同程度である。

今年度 (15年度) では、室間精度10～20%程度となり、11～13年度と比べて更に良くなっている。

4) T E Q

これまでの結果は表 2 - 2 - 4 - 2 - 1 2 のとおりである。土壌試料に関する T E Q (ダイオキシン類) については、11年度は外れ値を除くと、平均値78.5pg/g、室間精度 (CV) 21.1%である。15年度は平均値49.3～95.5pg/g、室間精度19.1～21.3%となり、11年度と同程度の精度を示している。

T E Q (コプラナー P C B) については、11年度は平均値1.25pg/g、室間精度 (CV) 27.3%である。15年度は平均値1.23～5.03pg/g、室間精度17.1～19.6%となり、11年度よりも良い精度を示している。

T E Q (ダイオキシン類 + コプラナー P C B) については、概略 T E Q (ダイオキシン類) とほぼ同様の傾向である。

表 2 - 2 - 4 - 2 - 8 これまでの調査対象試料等
(ダイオキシン類及びコプラナーPCB)

年度	試料	分析対象	回答 機関数	参加 機関数	備考
10年	ばいじん試料	ダイオキシン類(異性体、同族体)	61	75	
	底質試料(海域)	ダイオキシン類(異性体、同族体)	59		
11年	汚水溶液調製試料	ダイオキシン類(異性体)	97	112	(標準液試料)
	土壌試料	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	96		
12年	標準液試料A	ダイオキシン類(異性体)	62	140	A、Bのうち1試料を配布(A、Bとも汚水溶液の試料)
	標準液試料B	ダイオキシン類(異性体)	64		
	底質試料(湖沼)	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	126		
13年	ばいじん試料	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	153	165	
14年	ばいじん試料A	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	77	176	A～Dのうち2試料を配布
	ばいじん試料B	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	81		
	ばいじん試料C	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	83		
	ばいじん試料D	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	73		
15年	土壌試料A	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	87	175	A～Dのうち2試料を配布
	土壌試料B	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	88		
	土壌試料C	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	88		
	土壌試料D	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナーPCB(異性体)	87		

表 2 - 2 - 4 - 2 - 9 ダイオキシン類異性体に関する外れ値等を棄却前後の平均値及び精度

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値) ng/g	室間精度 CV%
10年	ばいじん試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	61 59	3.39 (2.3) 2.89 (2.3)	97.7 66.5
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	23.4~84.3 20.8~33.6
	底質試料 (海域)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	32 31	0.0274 (0.012) 0.0202 (0.011)	170.1 116.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	26.3~246.3 18.9~38.2
11年	土壌試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	73 67	0.0127 (0.0078) 0.00870 (0.0060)	124.8 93.3
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	26.4~77.0 21.4~31.6
12年	底質試料 (湖沼)	2,3,7,8-TeCDD	前後	87 83	0.000626 (0.00033) 0.000413 (0.00033)	270.1 51.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	95 86	0.00160 (0.00090) 0.000989(0.00080)	166.3 60.3
		上記の2項目以外の 15異性体	前後	- -	- -	24.9~247.4 10.2~26.2
13年	ばいじん試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	153 136	4.09 (3.2) 3.18 (3.2)	73.8 30.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	14.3~81.5 11.8~22.8
14年	ばいじん試料A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	63 60	0.00153 (0.0014) 0.00136 (0.0014)	66.6 47.0
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	29.2~146.0 22.4~68.0
	ばいじん試料B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	63 60	0.00159 (0.00095) 0.000916 (0.00093)	234.7 41.9
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	29.3~132.4 22.0~57.1
	ばいじん試料C	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	52 49	0.000938 (0.00081) 0.000783 (0.00080)	76.6 39.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	24.8~63.0 18.1~57.7
	ばいじん試料D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	54 52	0.000962 (0.00091) 0.000882 (0.00090)	52.5 33.4
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	28.1~64.8 17.7~50.1

表 2 - 2 - 4 - 2 - 9 ダイオキシン類異性体に関する外れ値等を棄却前後の平均値及び精度

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値) ng/g	室間精度 CV%
15年	土壌試料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	87 83	0.00403 (0.0036) 0.00366 (0.0035)	57.6 25.0
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	16.0~25.9 12.9~25.9
	土壌試料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	88 84	0.00371 (0.0032) 0.00334 (0.0032)	59.1 26.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	17.2~24.2 10.8~24.2
	土壌試料 C	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	86 81	0.00280 (0.0024) 0.00249 (0.0023)	60.5 34.4
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	14.2~26.8 10.6~26.3
	土壌試料 D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	86 76	0.00231 (0.0017) 0.00177 (0.0016)	72.5 32.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	14.6~29.5 13.8~29.5

表 2 - 2 - 4 - 2 - 1 0 ダイオキシン類同族体に関する外れ値等を棄却前後の精度 (範囲)

年度	試料	棄却	室間精度 CV%
10年	ばいじん 試料	前後	23.7~47.7 22.4~30.7
		前後	26.3~190.3 18.2~30.4
11年	土壌試料	前後	26.1~85.2 22.1~34.5
12年	底質試料 (湖沼)	前後	22.9~231.5 8.9~18.9
13年	ばいじん 試料	前後	13.8~22.8 11.4~22.8
14年	ばいじん 試料 A	前後	27.4~168.8 22.6~68.0
		前後	28.9~146.2 15.6~58.0
	ばいじん 試料 C	前後	20.6~62.8 20.1~57.7
		前後	20.7~61.3 18.7~50.7
15年	土壌試料 A	前後	15.3~24.3 12.9~22.6
		前後	17.2~21.7 10.8~21.7
	土壌試料 C	前後	14.2~23.1 11.1~23.1
		前後	15.8~32.0 13.8~28.4

表 2 - 2 - 4 - 2 - 1 1 コプラナーPCB異性体に関する外れ値等を棄却前後の精度 (範囲)

年度	試料	棄却	室間精度 CV%
11年	土壌試料	前後	45.7~152.7 21.1~64.8
12年	底質試料 (湖沼)	前後	19.7~509.9 13.6~29.9
13年	ばいじん 試料	前後	63.5~261.1 12.2~21.6
14年	ばいじん 試料 A	前後	23.1~115.0 19.8~32.3
		前後	47.5~679.1 13.1~43.9
	ばいじん 試料 C	前後	23.8~712.4 17.5~40.2
		前後	38.1~179.8 15.8~50.3
15年	土壌試料 A	前後	14.8~29.2 10.6~22.2
		前後	16.7~34.7 12.0~21.1
	土壌試料 C	前後	14.9~122.0 13.3~23.9
		前後	16.5~65.5 13.2~23.1

表 2 - 2 - 4 - 2 - 1 2 T E Q に関する外れ値等を棄却前後の平均値及び精度

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値) ng/g	室間精度 CV%
10年	ばいじん試料	ダイキソソ類	前後	61 61	25.9 (26) 25.9 (26)	22.7 22.7
		底質試料 (海域)	ダイキソソ類	前後	59 54	0.112 (0.096) 0.0946(0.095)
11年	土壌試料	ダイキソソ類	前後	96 93	0.0835 (0.081) 0.0785 (0.081)	46.9 21.1
		コプラ-PCB	前後	78 74	0.00139 (0.0013) 0.00125 (0.0013)	73.7 27.3
		ダイキソソ類 + コプラ-PCB	前後	78 76	0.0804 (0.082) 0.0792 (0.082)	23.7 21.2
12年	底質試料 (湖沼)	ダイキソソ類	前後	126 121	0.00960 (0.0084) 0.00839 (0.0084)	111.1 14.6
		コプラ-PCB	前後	123 116	0.000636(0.00047) 0.000474(0.00047)	263.6 18.8
		ダイキソソ類 + コプラ-PCB	前後	123 118	0.0102 (0.0089) 0.00887(0.0088)	107.3 14.9
13年	ばいじん試料	ダイキソソ類	前後	153 148	73.7 (74) 74.1 (74)	12.5 9.0
		コプラ-PCB	前後	153 151	0.463(0.44) 0.467(0.44)	67.1 12.9
		ダイキソソ類 + コプラ-PCB	前後	153 148	74.2 (75) 74.5 (75)	12.3 9.0
14年	ばいじん試料 A	ダイキソソ類	前後	77 77	0.0278 (0.031) 0.0278 (0.031)	32.4 32.4
		コプラ-PCB	前後	77 74	0.000861(0.00079) 0.000758(0.00079)	86.4 19.6
		ダイキソソ類 + コプラ-PCB	前後	77 77	0.0288(0.031) 0.0288(0.031)	32.3 32.3
	ばいじん試料 B	ダイキソソ類	前後	81 79	0.0207 (0.021) 0.0200 (0.021)	31.9 24.1
		コプラ-PCB	前後	81 75	0.000546(0.00048) 0.000486(0.00048)	57.1 12.9
		ダイキソソ類 + コプラ-PCB	前後	81 79	0.0214(0.022) 0.0206(0.021)	32.2 23.8
	ばいじん試料 C	ダイキソソ類	前後	83 83	0.0144 (0.015) 0.0144 (0.015)	28.5 28.5
		コプラ-PCB	前後	83 80	0.000346(0.00034) 0.000347(0.00034)	31.4 20.3
		ダイキソソ類 + コプラ-PCB	前後	83 83	0.0147(0.015) 0.0147(0.015)	28.0 28.0
	ばいじん試料 D	ダイキソソ類	前後	73 70	0.0137 (0.013) 0.0129 (0.013)	33.4 20.2
		コプラ-PCB	前後	73 66	0.000348(0.00028) 0.000284(0.00028)	118.7 18.0
		ダイキソソ類 + コプラ-PCB	前後	73 70	0.0140(0.013) 0.0133(0.013)	33.3 20.2

表 2 - 2 - 4 - 2 - 1 2 T E Q に関する外れ値等を棄却前後の平均値及び精度

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値) ng/g	室間精度 CV%
15年	土壌試料 A	ダイオキシン類	前後	87	0.0955 (0.094)	20.2
			87	0.0955 (0.094)	20.2	
		コプラナー-PCB	前後	87	0.00502(0.0050)	20.2
			85	0.00503(0.0050)	19.6	
	土壌試料 B	ダイオキシン類 + コプラナー-PCB	前後	87	0.101(0.099)	19.8
			87	0.101(0.099)	19.8	
		ダイオキシン類	前後	88	0.0840 (0.083)	19.1
			88	0.0840 (0.083)	19.1	
	土壌試料 C	コプラナー-PCB	前後	88	0.00399(0.0041)	19.8
			87	0.00404(0.0041)	17.1	
		ダイオキシン類 + コプラナー-PCB	前後	88	0.0880(0.087)	19.0
			88	0.0880(0.087)	19.0	
土壌試料 D	ダイオキシン類	前後	88	0.0661(0.066)	21.3	
		88	0.0661(0.066)	21.3		
	コプラナー-PCB	前後	88	0.00243(0.0024)	25.7	
		85	0.00239(0.0024)	17.9		
土壌試料 D	ダイオキシン類 + コプラナー-PCB	前後	88	0.0685(0.068)	21.0	
		88	0.0685(0.068)	21.0		
	ダイオキシン類	前後	87	0.0505 (0.051)	23.4	
		84	0.0493 (0.050)	20.1		
土壌試料 D	コプラナー-PCB	前後	87	0.00125(0.0013)	23.0	
		86	0.00123(0.0012)	19.6		
	ダイオキシン類 + コプラナー-PCB	前後	87	0.0518(0.052)	23.3	
		84	0.0505(0.051)	19.9		

(d) 総括評価・今後の課題

今年度調査では昨年度と同様、試料の配布方法を濃度の異なる試料4種類(A~D)からランダムに参加機関へ2種類配布するという手法を用いた。試料A~D全体の回答数は350であり、そのうちの67回答(45機関の回答)の分析結果が統計的外れ値を含んでいた(22機関は2試料とも外れ値を含んでいた)。その内訳は、PCDDに関するものが22回答、PCDFが39回答、Co-PCBが33回答であった。複数の項目で棄却されていた回答も多くあった。棄却数はPCDF、Co-PCBが多く、PCDFでは1,2,3,7,8,9-HxCDFが特に多かった。Co-PCBでは、Non-ortho異性体に関するものが14、Mono-ortho異性体が26、両方の異性体に重複しているものもあった。

外れ値を除くと、室間精度(CV)はTEQ(ダイオキシン類)が19.1~21.3%(試料により異なる)、TEQ(コプラナーPCB)が16.9~19.6%、全体のTEQが19.0~19.9%であり、ダイオキシン類、コプラナーPCBとも20%程度であった。平均値は試料A~Dで若干異なり、TEQ(ダイオキシン類)が49.3~95.5pg/g、TEQ(コプラナーPCB)が1.23~5.03pg/g、全体のTEQが50.5~101pg/gであり、コプラナーPCBの濃度は小さく、ダイオキシン類がTEQの大部分を占めていた。

外れ値の原因、分析実施上の留意点等としては、次のように考えられた。

・前処理操作によるもの

高速溶媒抽出法(ASE)の採用によって、高値になる傾向がみとめられ、その結果、外

れ値になる割合が大きくなったものである。試料の種類等によってはソックスレー抽出よりも高値になる影響があることも考えられ、今後、本調査での抽出操作に関するとりまとめにおいては、抽出法ごとにとりまとめる等、より詳細に行うことが必要と考えられる。

また、クリーンアップスパイクの添加量が正確でなかった。このようなことのないように、クリーンアップ操作での経験は重要である。解析結果からも、クリーンアップスパイクの回収が悪いと、外れ値を含む分析結果が多くなる傾向がみられ、前処理でのスパイクの添加量の正確さとともに回収を良くする操作が重要と考えられる。

なお、ロックマスの乱れから前処理時の汚染と考えられる例も多くみられた。シリコンゴム（球や栓）などからの炭化水素もしくは塩化ビニルを代表とする各種プラスチックからのフタル酸エステル類の汚染と考えられ、それに対する注意が必要である。

・ GC/MS測定操作によるもの

ピーク分離が不十分である。これは、カラムの選択、測定条件の設定の不適切なものが多く、前処理の改善を必要とする例もあった。特に、1,2,3,7,8,9-HxCDFと1,2,3,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントとの分離の良くないケースが多くみられ、注意が必要である。

他の項目に比べて高濃度であるOCDDでは、MSの測定レンジを越えて飽和している例、飽和を避けるために希釈しすぎて内標準のピークが小さくなり、ノイズを拾っている例があった。分析条件を適切にする必要が考えられる。

また、ロックマスが変動する、ノイズの大きい等、GC/MS装置が不安定な状態で測定した例もみられた。装置の調整が必要である。

・ 同定・計算によるもの

ピークのアサイン間違い、計算間違い、記入ミス等である。これらの多くは、測定終了後の同定解析作業においてピークアサインミスや計算ミスの不注意をなくし、また分析結果の確定作業を慎重に行うことによって、回避することができる。

・ その他

分析に用いた標準液の濃度が間違っていた例等があり、これには不注意をなくす必要がある。

以上の主な留意点の多くは、チェック体制等の内部精度管理を整えることにより、間違いや不適切な操作に気づき、大部分の改善は可能になると考えられる。

(e) 参考

抽出方法に関する解析結果を試料別に参考表 1 ~ 4 に示す。

これらの表では、抽出方法としてはソックスレー抽出、高速溶媒抽出 (ASE)、その他の抽出 (自動ソックスレー、ソックスサーム等) に 3 区分している。抽出方法それぞれについて、外れ値棄却前後の回答数、平均値及び室間精度 (CV%) を示す。

なお、ソックスレー抽出による分析結果の平均値に対する ASE の平均値の比 (「 ASE の平均値」 / 「ソックスレー抽出の平均値」)、同様にその他の抽出の平均値の比 (「その他の抽出の平均値」 / 「ソックスレー抽出の平均値」) も併せて示している。

参考表1 抽出操作方法に関する解析結果(試料A)

区分	分析項目	ソックスレー抽出			ASE			その他			ソックスレー平均値との比		
		回数	平均値 (pg/g)	室内精度 CV%	回数	平均値 (pg/g)	室内精度 CV%	回数	平均値 (pg/g)	室内精度 CV%	ASE	その他	
異性体 PCDD	2,3,7,8-TeCDD	前	81	3.09	24.7	4	4.38	26.7	2	3.55	-	1.41	1.15
		後	81	3.09	24.7	4	4.38	26.7	2	3.55	-	1.41	1.15
	1,2,3,7,8-PeCDD	前	81	28.4	22.1	4	38.8	29.3	2	34.0	-	1.36	1.20
		後	81	28.4	22.1	4	38.8	29.3	2	34.0	-	1.36	1.20
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	81	32.4	23.5	4	42.0	27.6	2	37.0	-	1.30	1.14
		後	81	32.4	23.5	4	42.0	27.6	2	37.0	-	1.30	1.14
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	81	52.0	21.4	4	67.3	21.1	2	56.0	-	1.29	1.08
		後	81	52.0	21.4	4	67.3	21.1	2	56.0	-	1.29	1.08
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	81	54.9	24.0	4	73.5	30.1	2	58.5	-	1.34	1.07
		後	81	54.9	24.0	4	73.5	30.1	2	58.5	-	1.34	1.07
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	前	81	49.1	17.9	4	65.3	20.4	2	55.0	-	1.33	1.12
		後	81	49.1	17.9	3	60.3	18.2	2	55.0	-	1.23	1.12
OCDD	前	81	697.1	22.0	4	1070.0	24.1	2	725.0	-	1.53	1.04	
	後	78	673.9	13.1	1	780.0	-	2	725.0	-	1.16	1.08	
PCDF	2,3,7,8-TeCDF	前	81	17.3	20.1	4	23.8	28.2	2	21.0	-	1.37	1.21
		後	81	17.3	20.1	2	18.0	-	2	21.0	-	1.04	1.21
	1,2,3,7,8-PeCDF	前	81	34.1	20.8	4	43.5	22.7	2	42.0	-	1.28	1.23
		後	81	34.1	20.8	3	38.7	6.5	2	42.0	-	1.14	1.23
	2,3,4,7,8-PeCDF	前	81	37.1	19.7	4	49.8	22.8	2	42.5	-	1.34	1.15
		後	81	37.1	19.7	4	49.8	22.8	2	42.5	-	1.34	1.15
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	81	52.6	17.4	4	67.5	23.1	2	62.0	-	1.28	1.18
		後	81	52.6	17.4	4	67.5	23.1	2	62.0	-	1.28	1.18
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	81	53.3	17.0	4	68.8	21.9	2	55.5	-	1.29	1.04
		後	80	53.7	15.5	3	63.7	21.4	2	55.5	-	1.18	1.03
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	81	4.00	59.8	4	4.83	22.2	2	3.95	-	1.21	0.99
		後	77	3.59	24.5	4	4.83	22.2	2	3.95	-	1.34	1.10
2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	81	68.4	16.8	4	87.8	22.1	2	72.0	-	1.28	1.05	
	後	81	68.4	16.8	3	80.3	19.1	2	72.0	-	1.17	1.05	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	前	81	26.0	15.0	4	33.3	18.8	2	26.5	-	1.28	1.02	
	後	81	26.0	15.0	3	31.0	17.1	2	26.5	-	1.19	1.02	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	前	81	31.2	19.7	4	40.0	25.1	2	31.0	-	1.28	0.99	
	後	80	30.9	18.0	4	40.0	25.1	2	31.0	-	1.29	1.00	
OCDF	前	81	30.6	15.1	4	39.3	14.2	2	33.0	-	1.28	1.08	
	後	79	30.6	12.6	3	37.0	10.8	2	33.0	-	1.21	1.08	
同族体	TeCDDs	前	81	28.0	20.3	4	40.5	17.6	2	31.0	-	1.45	1.11
		後	81	28.0	20.3	4	40.5	17.6	2	31.0	-	1.45	1.11
	PeCDDs	前	81	36.0	23.3	4	50.8	22.3	2	44.5	-	1.41	1.24
		後	81	36.0	23.3	4	50.8	22.3	2	44.5	-	1.41	1.24
	HxCDDs	前	81	57.4	20.7	4	74.8	20.8	2	60.5	-	1.30	1.05
		後	81	57.4	20.7	4	74.8	20.8	2	60.5	-	1.30	1.05
	HpCDDs	前	81	91.3	17.6	4	121.5	24.5	2	97.0	-	1.33	1.06
		後	81	91.3	17.6	3	108.7	17.0	2	97.0	-	1.19	1.06
	OCDD	前	81	697.1	22.0	4	1070.0	24.1	2	725.0	-	1.53	1.04
		後	78	673.9	13.1	1	780.0	-	2	725.0	-	1.16	1.08
	PCDDs	前	81	910.4	19.5	4	1375.0	21.7	2	960.0	-	1.51	1.05
		後	78	886.5	13.5	1	1000.0	-	2	960.0	-	1.13	1.08
TeCDFs	前	81	44.9	18.7	4	62.0	17.8	2	52.5	-	1.38	1.17	
	後	81	44.9	18.7	4	62.0	17.8	2	52.5	-	1.38	1.17	
PeCDFs	前	81	52.6	18.0	4	75.3	21.7	2	61.0	-	1.43	1.16	
	後	81	52.6	18.0	2	61.5	-	2	61.0	-	1.17	1.16	
HxCDFs	前	81	59.0	17.6	4	80.0	13.9	2	65.0	-	1.35	1.10	
	後	81	59.0	17.6	4	80.0	13.9	2	65.0	-	1.35	1.10	
HpCDFs	前	81	50.1	14.4	4	66.3	15.3	2	52.0	-	1.32	1.04	
	後	81	50.1	14.4	3	63.0	15.1	2	52.0	-	1.26	1.04	
OCDF	前	81	30.4	14.3	4	39.3	14.2	2	33.0	-	1.29	1.09	
	後	80	30.6	12.6	3	37.0	10.8	2	33.0	-	1.21	1.08	
PCDFs	前	81	237.6	15.1	4	320.0	16.7	2	265.0	-	1.35	1.12	
	後	81	237.6	15.1	2	275.0	-	2	265.0	-	1.16	1.12	
PCDDs+PCDFs	前	81	1151.0	18.3	4	1700.0	17.3	2	1250.0	-	1.48	1.09	
	後	80	1136.7	14.7	1	1300.0	-	2	1250.0	-	1.14	1.10	
CoPCB ノオット 異性体	3,4,4',5'-TeCB	前	81	9.98	21.3	4	13.11	24.2	2	9.35	-	1.32	0.94
		後	81	9.98	21.3	3	11.8	19.1	2	9.35	-	1.19	0.94
	3,3',4,4'-TeCB	前	81	11.91	15.3	4	15.01	16.3	2	13.01	-	1.26	1.09
		後	80	12.0	14.2	3	14.0	12.4	2	13.0	-	1.17	1.08
	3,3',4,4',5'-PeCB	前	81	45.5	19.5	4	65.0	17.0	2	49.5	-	1.43	1.09
		後	80	46.1	16.2	3	62.0	18.3	2	49.5	-	1.35	1.07
3,3',4,4',5,5'-HxCB	前	81	13.81	15.6	4	18.8	20.1	2	16.5	-	1.36	1.20	
	後	79	13.9	13.5	4	18.8	20.1	2	16.5	-	1.35	1.18	
ノオット 異性体	2,3,4,4',5'-PeCB	前	81	25.8	17.6	4	33.0	28.5	2	50.0	-	1.28	1.94
		後	81	25.8	17.6	3	30.0	29.6	1	27.0	-	1.16	1.05
	2,3',4,4',5'-PeCB	前	81	56.0	14.5	4	75.8	8.2	2	59.5	-	1.35	1.06
		後	81	56.0	14.5	4	75.8	8.2	2	59.5	-	1.35	1.06
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	81	30.3	14.7	4	41.5	11.9	2	32.0	-	1.37	1.06
		後	81	30.3	14.7	3	39.7	10.2	2	32.0	-	1.31	1.06
	2,3,4,4',5'-PeCB	前	81	12.0	17.1	4	15.5	18.6	2	12.0	-	1.30	1.00
		後	81	12.0	17.1	4	15.5	18.6	2	12.0	-	1.30	1.00
	2,3,4,4',5,5'-HxCB	前	81	78.4	30.0	4	98.0	11.9	2	82.5	-	1.25	1.05
		後	77	76.4	9.7	3	94.0	11.1	2	82.5	-	1.23	1.08
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	前	81	15.4	13.8	4	20.0	10.0	2	17.0	-	1.30	1.10
		後	81	15.4	13.8	4	20.0	10.0	2	17.0	-	1.30	1.10
2,3,3',4,4',5'-HxCB	前	81	58.6	14.1	4	75.3	12.8	2	61.5	-	1.29	1.05	
	後	81	58.6	14.1	4	75.3	12.8	2	61.5	-	1.29	1.05	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	前	81	26.7	15.1	4	35.3	21.7	2	30.0	-	1.32	1.12	
	後	80	26.6	14.2	2	29.5	-	2	30.0	-	1.11	1.13	
CoPCB その他	ノオット体	前	81	188	14.5	4	247	16.3	2	205	-	1.31	1.09
		後	79	191	12.5	3	231	13.4	2	205	-	1.21	1.08
	モノオット体	前	81	121.9	13.7	4	163.0	9.8	2	132.1	-	1.34	1.08
		後	81	121.9	13.7	4	163.0	9.8	2	132.1	-	1.34	1.08
ジラナー-PCB	前	81	140.7	13.5	4	187.6	10.5	2	152.6	-	1.33	1.08	
	後	79	142.2	11.7	3	180.9	9.8	2	152.6	-	1.27	1.07	
TEQ	PCDD+PCDF	前	81	93.8	18.9	4	125	24.5	2	107	-	1.33	1.14
		後	81	93.8	18.9	4	125	24.5	2	107	-	1.33	1.14
	CoPCB	前	81	4.91	18.6	4	6.97	16.8	2	5.35	-	1.42	1.09
		後	80	4.96	15.9	3	6.65	18.0	2	5.35	-	1.34	1.08
TEQ(Total)	前	81	98.7	18.5	4	132	23.9	2	112	-	1.34	1.14	
	後	81	98.7	18.5	4	132	23.9	2	112	-	1.34	1.14	

参考表2 抽出操作方法に関する解析結果(試料B)

区分	分析項目	実施	ソックスレー抽出			ASE			その他			ソックスレー平均値との比		
			回数	平均値 (pg/g)	室内精度 CV%	回数	平均値 (pg/g)	室内精度 CV%	回数	平均値 (pg/g)	室内精度 CV%	ASE	その他	
異性体 PCDD	2,3,7,8-TeCDD	前	84	2.87	23.3	3	3.87	28.8	1	3.30	-	1.35	1.15	
		後	84	2.87	23.3	3	3.87	28.8	1	3.30	-	1.35	1.15	
	1,2,3,7,8-PeCDD	前	84	26.2	22.5	3	33.0	32.1	1	26.0	-	1.26	0.99	
		後	84	26.2	22.5	3	33.0	32.1	1	26.0	-	1.26	0.99	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	84	30.1	23.6	3	36.7	28.0	1	28.0	-	1.22	0.93	
		後	83	29.8	21.3	3	36.7	28.0	1	28.0	-	1.23	0.94	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	84	46.7	20.8	3	58.7	21.3	1	49.0	-	1.26	1.05	
		後	84	46.7	20.8	3	58.7	21.3	1	49.0	-	1.26	1.05	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	84	52.4	23.7	3	65.3	32.7	1	46.0	-	1.25	0.88	
		後	84	52.4	23.7	3	65.3	32.7	1	46.0	-	1.25	0.88	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	前	84	44.3	18.9	3	59.0	22.0	1	40.0	-	1.33	0.90	
		後	83	44.7	14.3	2	51.5	-	1	40.0	-	1.15	0.89	
	OCDD	前	84	6500	16.4	3	10167	25.9	1	6500	-	1.56	1.00	
		後	79	6609	10.7	1	7800	-	1	6500	-	1.18	0.98	
PCDF	2,3,7,8-TeCDF	前	84	14.1	19.8	3	17.0	15.6	1	14.0	-	1.21	0.99	
		後	84	14.1	19.8	3	17.0	15.6	1	14.0	-	1.21	0.99	
	1,2,3,7,8-PeCDF	前	84	29.0	22.7	3	31.7	7.9	1	18.0	-	1.09	0.62	
		後	84	29.0	22.7	3	31.7	7.9	1	18.0	-	1.09	0.62	
	2,3,4,7,8-PeCDF	前	84	31.7	18.7	3	38.7	17.2	1	28.0	-	1.22	0.88	
		後	84	31.7	18.7	3	38.7	17.2	1	28.0	-	1.22	0.88	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	84	44.9	17.7	3	53.0	23.6	1	37.0	-	1.18	0.82	
		後	84	44.9	17.7	3	53.0	23.6	1	37.0	-	1.18	0.82	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	84	44.9	17.6	3	53.0	21.8	1	43.0	-	1.18	0.96	
		後	84	44.9	17.6	3	53.0	21.8	1	43.0	-	1.18	0.96	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	84	37.2	60.1	3	35.3	21.4	1	31.0	-	0.95	0.83	
		後	80	33.4	26.6	3	35.3	21.4	1	31.0	-	1.06	0.93	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	84	56.9	17.3	3	71.0	19.7	1	52.0	-	1.25	0.91	
		後	84	56.9	17.3	3	71.0	19.7	1	52.0	-	1.25	0.91	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	前	84	22.6	18.2	3	27.0	23.1	1	21.0	-	1.19	0.93	
		後	82	22.7	14.8	2	23.5	-	1	21.0	-	1.03	0.92	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	前	84	26.9	20.4	3	33.0	31.9	1	26.0	-	1.23	0.97	
		後	82	27.0	17.4	2	27.5	-	1	26.0	-	1.02	0.96	
	OCDF	前	84	304	16.6	3	387	18.2	1	330	-	1.27	1.09	
		後	82	309	12.8	2	350	-	1	330	-	1.13	1.07	
	同族体	TeCDDs	前	84	232	20.2	3	317	19.0	1	240	-	1.36	1.03
			後	84	232	20.2	3	317	19.0	1	240	-	1.36	1.03
		PeCDDs	前	84	310	21.0	3	403	25.8	1	290	-	1.30	0.93
			後	84	310	21.0	3	403	25.8	1	290	-	1.30	0.93
HxCDDs		前	84	515	20.2	3	640	22.2	1	470	-	1.24	0.91	
		後	84	515	20.2	3	640	22.2	1	470	-	1.24	0.91	
HpCDDs		前	84	815	17.1	3	1083	25.3	1	740	-	1.33	0.91	
		後	83	823	14.6	2	925	-	1	740	-	1.12	0.90	
OCDD		前	84	6500	16.4	3	10167	25.9	1	6500	-	1.56	1.00	
		後	79	6609	10.7	1	7800	-	1	6500	-	1.18	0.98	
PCDDs		前	84	8362	15.3	3	12967	23.5	1	8200	-	1.55	0.98	
		後	82	8393	12.2	1	9900	-	1	8200	-	1.18	0.98	
TeCDFs		前	84	371	20.2	3	487	16.7	1	370	-	1.31	1.00	
		後	84	371	20.2	3	487	16.7	1	370	-	1.31	1.00	
PeCDFs		前	84	448	19.2	3	573	19.3	1	440	-	1.28	0.98	
		後	84	448	19.2	3	573	19.3	1	440	-	1.28	0.98	
HxCDFs		前	84	504	19.0	3	647	11.8	1	470	-	1.28	0.93	
		後	84	504	19.0	3	647	11.8	1	470	-	1.28	0.93	
HpCDFs		前	84	447	18.2	3	570	19.3	1	410	-	1.27	0.92	
		後	83	451	16.0	3	570	19.3	1	410	-	1.26	0.91	
OCDF		前	84	304	16.6	3	387	18.2	1	330	-	1.27	1.09	
		後	82	309	12.8	2	350	-	1	330	-	1.13	1.07	
PCDFs		前	84	2081	16.8	3	2700	17.0	1	2000	-	1.30	0.96	
		後	84	2081	16.8	3	2700	17.0	1	2000	-	1.30	0.96	
PCDDs+PCDFs	前	84	10456	15.5	3	15667	22.4	1	10000	-	1.50	0.96		
	後	83	10542	13.5	1	12000	-	1	10000	-	1.14	0.95		
CoPCB ノゾット 異性体	3,4,4',5'-TeCB	前	84	8.37	23.7	3	9.93	21.1	1	8.30	-	1.19	0.99	
		後	83	8.47	21.1	3	9.93	21.1	1	8.30	-	1.17	0.98	
	3,3',4,4'-TeCB	前	84	10.8	17.8	3	13.3	11.5	1	10.0	-	1.24	0.93	
		後	83	10.9	14.8	3	13.3	11.5	1	10.0	-	1.23	0.92	
	3,3',4,4',5'-PeCB	前	84	36.7	19.4	3	49.0	19.7	1	32.0	-	1.33	0.87	
		後	83	37.1	16.4	3	49.0	19.7	1	32.0	-	1.32	0.86	
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	前	84	10.9	20.9	3	13.7	18.4	1	11.0	-	1.25	1.00	
		後	83	11.1	17.9	3	13.7	18.4	1	11.0	-	1.23	0.99	
	ノゾット 異性体	2',3,4,4',5'-PeCB	前	84	22.4	35.0	3	23.0	32.8	1	19.0	-	1.03	0.85
			後	81	21.7	17.9	3	23.0	32.8	1	19.0	-	1.06	0.88
2,3',4,4',5'-PeCB		前	84	47.3	16.5	3	59.0	10.6	1	49.0	-	1.25	1.03	
		後	83	47.7	15.2	3	59.0	10.6	1	49.0	-	1.24	1.03	
2,3,3',4,4'-PeCB		前	84	24.7	17.0	3	32.0	13.6	1	24.0	-	1.29	0.97	
		後	83	24.9	15.3	3	32.0	13.6	1	24.0	-	1.28	0.96	
2,3,4,4',5'-PeCB		前	84	10.5	20.2	3	12.3	17.9	1	9.8	-	1.16	0.93	
		後	82	10.4	17.9	3	12.3	17.9	1	9.8	-	1.18	0.94	
2,3',4,4',5,5'-HxCB		前	84	57.6	16.5	3	73.0	17.8	1	57.0	-	1.27	0.99	
		後	80	59.1	11.0	3	73.0	17.8	1	57.0	-	1.24	0.96	
2,3,3',4,4',5'-HxCB		前	84	11.6	16.2	3	15.0	11.5	1	11.0	-	1.29	0.95	
		後	81	11.8	11.7	3	15.0	11.5	1	11.0	-	1.27	0.93	
2,3,3',4,4',5'-HxCB		前	84	44.4	16.7	3	55.3	16.2	1	43.0	-	1.25	0.97	
		後	81	45.4	11.6	3	55.3	16.2	1	43.0	-	1.22	0.95	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	前	84	20.8	17.8	3	26.0	21.4	1	21.0	-	1.25	1.01		
	後	81	21.3	12.6	3	26.0	21.4	1	21.0	-	1.22	0.99		
CoPCB その他	ノゾット体	前	84	164	17.6	3	206	13.9	1	151	-	1.26	0.92	
	後	83	165	14.4	3	206	13.9	1	151	-	1.24	0.91		
	ノゾット体	前	84	992	15.9	3	1250	11.5	1	990	-	1.26	1.00	
	後	83	1000	14.1	3	1250	11.5	1	990	-	1.25	0.99		
ワザワ-PCB	前	84	1156	15.9	3	1456	11.8	1	1141	-	1.26	0.99		
	後	83	1166	13.9	3	1456	11.8	1	1141	-	1.25	0.98		
TEQ	PCDD+PCDF	前	84	83.4	18.6	3	104	24.4	1	78.5	-	1.24	0.94	
		後	84	83.4	18.6	3	104	24.4	1	78.5	-	1.24	0.94	
	CoPCB	前	84	3.95	19.1	3	5.26	19.3	1	3.48	-	1.33	0.88	
		後	83	4.00	16.0	3	5.26	19.3	1	3.48	-	1.31	0.87	
TEQ(Total)	前	84	87.3	18.3	3	109	24.0	1	81.9	-	1.25	0.94		
	後	84	87.3	18.3	3	109	24.0	1	81.9	-	1.25	0.94		

参考表3 抽出操作方法に関する解析結果(試料C)

区分	分析項目	実施	ソックスレー抽出			ASE			その他			ソックスレーの平均値の比		
			回数	平均値 (pg/g)	室間精度 (CV%)	回数	平均値 (pg/g)	室間精度 (CV%)	回数	平均値 (pg/g)	室間精度 (CV%)	ASE	その他	
異性体 PCDD	2,3,7,8-TeCDD	前	82	2,36	24.0	2	2,95	-	3	2,80	37.8	1.25	1.19	
		後	82	2,36	24.0	2	2,95	-	3	2,80	37.8	1.25	1.19	
	1,2,3,7,8-PeCDD	前	83	22.7	25.2	2	19.0	-	3	21.7	10.7	0.84	0.96	
		後	83	22.7	25.2	2	19.0	-	3	21.7	10.7	0.84	0.96	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	83	25.7	25.7	2	18.0	-	3	22.7	11.1	0.70	0.88	
		後	83	25.7	25.7	2	18.0	-	3	22.7	11.1	0.70	0.88	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	83	39.3	23.5	2	33.0	-	3	39.3	10.6	0.84	1.00	
		後	82	39.0	22.3	2	33.0	-	3	39.3	10.6	0.85	1.01	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	83	46.4	25.9	2	30.0	-	3	42.3	14.4	0.65	0.91	
		後	83	46.4	25.9	2	30.0	-	3	42.3	14.4	0.65	0.91	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	前	83	38.4	18.2	2	43.0	-	3	37.7	12.3	1.12	0.98	
		後	80	38.3	13.9	2	43.0	-	3	37.7	12.3	1.12	0.98	
	OCDD	前	83	6115	14.8	2	7800	-	3	6067	9.1	1.28	0.99	
		後	81	6135	10.6	1	7200	-	3	6067	9.1	1.17	0.99	
PCDF	2,3,7,8-TeCDF	前	83	8.92	27.3	2	8.05	-	3	8.10	8.6	0.90	0.91	
		後	81	8.68	21.3	2	8.05	-	3	8.10	8.6	0.93	0.93	
	1,2,3,7,8-PeCDF	前	83	19.4	24.1	2	17.0	-	3	16.0	22.5	0.87	0.82	
		後	82	19.2	22.3	2	17.0	-	3	16.0	22.5	0.88	0.83	
	2,3,4,7,8-PeCDF	前	83	21.8	23.6	2	22.5	-	3	20.0	15.0	1.03	0.92	
		後	81	21.4	21.1	2	22.5	-	3	20.0	15.0	1.05	0.93	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	83	33.3	19.7	2	29.0	-	3	31.7	15.9	0.87	0.95	
		後	83	33.3	19.7	2	29.0	-	3	31.7	15.9	0.87	0.95	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	83	32.6	21.4	2	25.0	-	3	30.7	9.4	0.77	0.94	
		後	81	32.0	18.4	2	25.0	-	3	30.7	9.4	0.78	0.96	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	81	27.7	61.1	2	4.30	-	3	2.70	26.7	1.56	0.98	
		後	77	2.48	34.9	1	2.10	-	3	2.70	26.7	0.85	1.09	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	83	40.8	19.4	2	35.0	-	3	40.0	6.6	0.86	0.98	
		後	83	40.8	19.4	2	35.0	-	3	40.0	6.6	0.86	0.98	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	前	83	17.8	17.5	2	16.0	-	3	18.7	13.5	0.90	1.05	
		後	81	17.8	13.7	2	16.0	-	3	18.7	13.5	0.90	1.05	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	前	83	21.4	18.9	2	21.5	-	3	25.0	22.3	1.00	1.17	
		後	82	21.7	16.5	2	21.5	-	3	25.0	22.3	0.99	1.15	
	OCDF	前	83	324	14.0	2	315	-	3	343	7.3	0.97	1.06	
		後	82	328	10.8	2	315	-	3	343	7.3	0.96	1.05	
	同族体	TeCDDs	前	83	166	21.9	2	175	-	3	163	15.4	1.06	0.99
			後	83	166	21.9	2	175	-	3	163	15.4	1.06	0.99
		PeCDDs	前	83	235	22.5	2	250	-	3	223	14.4	1.07	0.95
			後	83	235	22.5	2	250	-	3	223	14.4	1.07	0.95
HxCDDs		前	83	412	23.1	2	340	-	3	390	11.2	0.83	0.95	
		後	83	412	23.1	2	340	-	3	390	11.2	0.83	0.95	
HpCDDs		前	83	712	18.6	2	835	-	3	713	14.2	1.17	1.00	
		後	80	710	14.2	2	835	-	3	713	14.2	1.18	1.01	
OCDD		前	83	6127	14.6	2	7800	-	3	6067	9.1	1.27	0.99	
		後	81	6148	10.3	1	7200	-	3	6067	9.1	1.17	0.99	
PCDDs		前	83	7653	14.6	2	9350	-	3	7567	10.8	1.22	0.99	
		後	81	7684	10.9	2	9350	-	3	7567	10.8	1.22	0.98	
TeCDFs		前	83	250	23.0	2	230	-	3	240	19.1	0.92	0.96	
		後	81	245	19.8	2	230	-	3	240	19.1	0.94	0.98	
PeCDFs		前	83	303	21.6	2	340	-	3	280	10.7	1.12	0.92	
		後	81	298	18.4	2	340	-	3	280	10.7	1.14	0.94	
HxCDFs		前	83	367	22.1	2	325	-	3	360	12.1	0.89	0.98	
		後	81	360	18.2	2	325	-	3	360	12.1	0.90	1.00	
HpCDFs		前	83	371	17.0	2	385	-	3	407	16.0	1.04	1.10	
		後	82	374	14.4	2	385	-	3	407	16.0	1.03	1.09	
OCDF		前	83	324	14.0	2	315	-	3	343	7.3	0.97	1.06	
		後	82	328	10.8	2	315	-	3	343	7.3	0.96	1.05	
PCDFs		前	83	1619	17.2	2	1550	-	3	1633	9.4	0.96	1.01	
		後	80	1611	14.4	2	1550	-	3	1633	9.4	0.96	1.01	
PCDDs+PCDFs	前	83	9236	14.0	2	11000	-	3	9133	8.2	1.19	0.99		
	後	82	9318	11.4	2	11000	-	3	9133	8.2	1.18	0.98		
CoPCB ノオルト 異性体	3,4,4',5'-TeCB	前	83	6.26	31.5	2	6.75	-	3	5.60	4.7	1.08	0.89	
		後	81	6.07	24.5	2	6.75	-	3	5.60	4.7	1.11	0.92	
	3,3',4,4'-TeCB	前	83	81.0	15.2	2	87.0	-	3	81.7	11.4	1.07	1.01	
		後	82	80.5	14.4	2	87.0	-	3	81.7	11.4	1.08	1.01	
	3,3',4,4',5'-PeCB	前	83	22.2	25.1	2	36.0	-	3	22.7	25.1	1.62	1.02	
		後	81	22.1	18.2	1	28.0	-	3	22.7	25.1	1.27	1.03	
3,3',4,4',5,5'-HxCB	前	83	6.81	22.6	2	9.30	-	3	7.33	8.7	1.37	1.08		
	後	81	6.65	17.4	1	7.60	-	3	7.33	8.7	1.14	1.10		
ノオルト 異性体	2',3,4,4',5'-PeCB	前	83	14.89	124.9	2	38.00	-	3	13.67	29.6	2.55	0.92	
		後	81	12.67	19.5	1	14.00	-	3	13.67	29.6	1.11	1.08	
	2,3',4,4',5'-PeCB	前	83	32.1	19.4	2	435	-	3	323	4.7	1.36	1.01	
		後	81	32.2	14.8	2	435	-	3	323	4.7	1.35	1.00	
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	83	163	22.8	2	220	-	3	160	6.3	1.35	0.98	
		後	81	158	15.9	2	220	-	3	160	6.3	1.39	1.01	
	2,3,4,4',5'-PeCB	前	83	8.11	24.1	2	18.50	-	3	8.63	25.7	2.28	1.06	
		後	82	7.98	19.4	1	12.00	-	3	8.63	25.7	1.50	1.08	
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	前	83	32.3	24.2	2	48.0	-	3	35.0	14.8	1.49	1.08	
		後	81	31.2	13.1	1	37.0	-	3	35.0	14.8	1.18	1.12	
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	前	83	63.8	20.4	2	67.5	-	3	68.0	17.0	1.06	1.07	
		後	81	63.2	14.9	2	67.5	-	3	68.0	17.0	1.07	1.08	
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	前	83	24.8	21.6	2	29.0	-	3	26.0	13.9	1.17	1.05	
		後	81	24.1	13.5	2	29.0	-	3	26.0	13.9	1.20	1.08	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	前	83	11.8	17.9	2	11.0	-	3	13.0	13.3	0.93	1.10		
	後	81	11.6	14.2	2	11.0	-	3	13.0	13.3	0.95	1.12		
CoPCB その他	ノオルト体	前	83	116	16.8	2	139	-	3	117	12.8	1.20	1.01	
		後	82	115	14.8	2	139	-	3	117	12.8	1.21	1.02	
	ノオルト体	前	83	639	17.0	2	867	-	3	648	7.6	1.36	1.01	
		後	81	636	13.5	1	780	-	3	648	7.6	1.23	1.02	
ワラワ-PCB	前	83	755	16.7	2	1006	-	3	765	8.4	1.33	1.01		
	後	81	752	13.3	1	916	-	3	765	8.4	1.22	1.02		
TEQ	PCDD+PCDF	前	83	66.3	21.7	2	59.2	-	3	63.5	10.6	0.89	0.96	
		後	83	66.3	21.7	2	59.2	-	3	63.5	10.6	0.89	0.96	
	CoPCB	前	83	2.39	24.3	2	3.83	-	3	2.45	23.7	1.60	1.02	
		後	81	2.38	17.8	1	3.01	-	3	2.45	23.7	1.26	1.03	
TEQ(Total)	前	83	68.7	21.5	2	63.0	-	3	66.0	11.0	0.92	0.96		
	後	83	68.7	21.5	2	63.0	-	3	66.0	11.0	0.92	0.96		

参考表4 抽出操作方法に関する解析結果(試料D)

区分	分析項目	棄却 回数	ソックスレー抽出			ASE			その他			ソックスレー-平均値との比		
			平均値 (pg/g)	室間精度 CV%	室間精度 CV%	回答 回数	平均値 (pg/g)	室間精度 CV%	室間精度 CV%	回答 回数	平均値 (pg/g)	室間精度 CV%	ASE	その他
異性体 PCDD	2,3,7,8-TeCDD	前	82	1.86	27.1	2	2.25	-	2	1.80	-	1.21	0.97	
		後	82	1.86	27.1	2	2.25	-	2	1.80	-	1.21	0.97	
	1,2,3,7,8-PeCDD	前	83	18.3	25.1	2	41.5	-	2	17.0	-	2.27	0.93	
		後	82	18.1	23.6	1	32.0	-	2	17.0	-	1.77	0.94	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	83	19.8	21.8	2	27.5	-	2	20.0	-	1.39	1.01	
		後	83	19.8	21.8	1	20.0	-	2	20.0	-	1.01	1.01	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	83	30.0	20.7	2	39.5	-	2	30.5	-	1.32	1.02	
		後	83	30.0	20.7	1	27.0	-	2	30.5	-	0.90	1.02	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	83	37.4	23.6	2	50.5	-	2	35.5	-	1.35	0.95	
		後	83	37.4	23.6	2	50.5	-	2	35.5	-	1.35	0.95	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	前	83	327	16.7	2	485	-	2	310	-	1.48	0.95	
		後	83	327	16.7	1	440	-	2	310	-	1.35	0.95	
	OCDD	前	83	5660	14.4	2	8950	-	2	5450	-	1.58	0.96	
		後	83	5660	14.4	1	6900	-	2	5450	-	1.22	0.96	
PCDF	2,3,7,8-TeCDF	前	83	4.81	24.3	2	6.45	-	2	4.80	-	1.34	1.00	
		後	83	4.81	24.3	2	6.45	-	2	4.80	-	1.34	1.00	
	1,2,3,7,8-PeCDF	前	83	12.0	25.0	2	18.0	-	2	11.9	-	1.50	0.99	
		後	83	12.0	25.0	2	18.0	-	2	11.9	-	1.50	0.99	
	2,3,4,7,8-PeCDF	前	83	14.0	24.2	2	25.0	-	2	14.0	-	1.78	1.00	
		後	83	14.0	24.2	1	24.0	-	2	14.0	-	1.71	1.00	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	83	23.2	22.4	2	32.5	-	2	22.5	-	1.40	0.97	
		後	82	23.0	20.8	1	23.0	-	2	22.5	-	1.00	0.98	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	83	21.7	22.5	2	27.5	-	2	19.5	-	1.27	0.90	
		後	82	21.5	21.0	2	27.5	-	2	19.5	-	1.28	0.91	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	82	2.32	73.9	2	2.20	-	2	1.40	-	0.95	0.60	
		後	71	1.75	32.0	2	2.20	-	2	1.40	-	1.26	0.80	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	83	26.7	19.7	2	37.0	-	2	24.0	-	1.39	0.90	
		後	83	26.7	19.7	1	30.0	-	2	24.0	-	1.13	0.90	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	前	83	137	14.2	2	180	-	2	140	-	1.31	1.02	
		後	83	137	14.2	2	180	-	2	140	-	1.31	1.02	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	前	83	16.81	18.6	2	26.00	-	2	19.00	-	1.55	1.13	
		後	83	16.81	18.6	2	26.00	-	2	19.00	-	1.55	1.13	
OCDF	前	83	327	15.8	2	335	-	2	340	-	1.02	1.04		
	後	82	324	13.7	2	335	-	2	340	-	1.03	1.05		
同族体	TeCDDs	前	83	107	25.4	2	180	-	2	130	-	1.68	1.21	
		後	83	107	25.4	2	180	-	2	130	-	1.68	1.21	
	PeCDDs	前	83	166	28.0	2	355	-	2	180	-	2.14	1.09	
		後	83	166	28.0	1	290	-	2	180	-	1.75	1.09	
	HxCDDs	前	83	301	22.3	2	385	-	2	300	-	1.28	1.00	
		後	83	301	22.3	2	385	-	2	300	-	1.28	1.00	
	HpCDDs	前	83	615	16.2	2	965	-	2	585	-	1.57	0.95	
		後	83	615	16.2	1	830	-	2	585	-	1.35	0.95	
	OCDD	前	83	5660	14.4	2	8950	-	2	5450	-	1.58	0.96	
		後	83	5660	14.4	1	6900	-	2	5450	-	1.22	0.96	
	PCDDs	前	83	6844	14.4	2	10850	-	2	6650	-	1.59	0.97	
		後	83	6844	14.4	1	8700	-	2	6650	-	1.27	0.97	
	TeCDFs	前	83	151	25.4	2	205	-	2	145	-	1.35	0.96	
		後	83	151	25.4	2	205	-	2	145	-	1.35	0.96	
	PeCDFs	前	83	188	23.5	2	325	-	2	185	-	1.73	0.98	
		後	83	188	23.5	2	325	-	2	185	-	1.73	0.98	
	HxCDFs	前	83	247	23.2	2	335	-	2	220	-	1.36	0.89	
		後	83	247	23.2	2	335	-	2	220	-	1.36	0.89	
HpCDFs	前	83	313	15.0	2	445	-	2	325	-	1.42	1.04		
	後	83	313	15.0	2	445	-	2	325	-	1.42	1.04		
OCDF	前	83	327	15.8	2	335	-	2	340	-	1.02	1.04		
	後	82	324	13.7	2	335	-	2	340	-	1.03	1.05		
PCDFs	前	83	1223	18.8	2	1650	-	2	1200	-	1.35	0.98		
	後	83	1223	18.8	2	1650	-	2	1200	-	1.35	0.98		
PCDDs+PCDFs	前	83	8837	79.3	2	13000	-	2	7850	-	1.47	0.89		
	後	82	8079	14.7	1	11000	-	2	7850	-	1.36	0.97		
CoPCB ノオト 異性体	3,4,4',5'-TeCB	前	83	4.22	23.0	2	5.95	-	2	4.25	-	1.41	1.01	
		後	83	4.22	23.0	2	5.95	-	2	4.25	-	1.41	1.01	
	3,3',4,4'-TeCB	前	83	51.5	15.0	2	85.5	-	2	54.0	-	1.66	1.05	
		後	83	51.5	15.0	1	61.0	-	2	54.0	-	1.18	1.05	
	3,3',4,4',5'-PeCB	前	83	11.3	20.1	2	20.5	-	2	11.5	-	1.81	1.02	
		後	83	11.3	20.1	1	16.0	-	2	11.5	-	1.41	1.02	
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	前	83	3.61	19.6	2	4.80	-	2	4.15	-	1.33	1.15	
		後	81	3.56	17.1	1	3.70	-	2	4.15	-	1.04	1.17	
	Eノオト 異性体	2,3,4,4',5'-PeCB	前	83	6.33	40.8	2	23.45	-	2	6.20	-	3.70	0.98
			後	78	5.84	17.0	1	6.90	-	2	6.20	-	1.18	1.06
2,3,4,4',5'-PeCB		前	83	205	14.6	2	305	-	2	190	-	1.49	0.93	
		後	82	203	13.2	1	250	-	2	190	-	1.23	0.92	
2,3,3',4,4'-PeCB		前	83	93.1	16.4	2	140	-	2	86.0	-	1.50	0.93	
		後	82	92.4	15.1	1	110	-	2	86.0	-	1.19	0.93	
2,3,4,4',5'-PeCB		前	83	5.74	20.2	2	16.05	-	2	5.40	-	2.79	0.94	
		後	83	5.74	20.2	1	7.10	-	2	5.40	-	1.24	0.94	
2,3,4,4',5,5'-HxCB		前	83	13.1	29.1	2	38.5	-	2	13.5	-	2.94	1.03	
		後	81	12.5	12.1	1	16.0	-	2	13.5	-	1.28	1.08	
2,3,3',4,4',5'-HxCB		前	83	25.2	18.7	2	85.5	-	2	26.5	-	3.39	1.05	
		後	82	24.8	13.5	1	31.0	-	2	26.5	-	1.25	1.07	
2,3,3',4,4',5'-HxCB		前	83	9.33	19.8	2	13.0	-	2	9.40	-	1.39	1.01	
		後	82	9.18	13.1	2	13.0	-	2	9.40	-	1.42	1.02	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	前	83	5.53	20.7	2	6.65	-	2	6.10	-	1.20	1.10		
	後	82	5.45	16.5	2	6.65	-	2	6.10	-	1.22	1.12		
CoPCB その他	ノオト体	前	83	70.7	14.9	2	117	-	2	73.9	-	1.65	1.05	
		後	83	70.7	14.9	1	89.1	-	2	73.9	-	1.26	1.05	
	Eノオト体	前	83	363	14.7	2	628	-	2	343	-	1.73	0.94	
		後	82	360	12.7	1	442	-	2	343	-	1.23	0.95	
コブナ-PCB	前	83	434	14.3	2	745	-	2	417	-	1.72	0.96		
	後	82	431	12.6	1	531	-	2	417	-	1.23	0.97		
TEQ	PCDD + PCDF	前	83	49.7	21.3	2	87.3	-	2	47.5	-	1.76	0.96	
		後	82	49.3	20.3	0	-	-	2	47.5	-	-	0.96	
	CoPCB	前	83	1.23	19.4	2	2.21	-	2	1.25	-	1.81	1.02	
		後	83	1.23	19.4	1	1.73	-	2	1.25	-	1.41	1.02	
TEQ(Total)	前	83	50.9	21.2	2	89.5	-	2	48.7	-	1.76	0.96		
	後	82	50.5	20.1	0	-	-	2	48.7	-	-	0.96		