

平成19年度環境測定分析
統一精度管理調査結果
(本編)

平成20年6月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室

ま え が き

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

平成19年度は、基本精度管理調査として、塩化水素等を分析対象とした模擬排ガス吸収液試料及び硫酸化物等を分析対象とした模擬排ガス試料について実施した。高等精度管理調査としては、芳香族化合物（ベンゾ(a)ピレン）を分析対象とした底質試料、ダイオキシン類を分析対象とした底質試料及び有機スズ化合物（トリブチルスズ化合物）等を分析対象とした模擬水質試料について実施した。本報告書は、これらの調査結果を取りまとめたものである。

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

最後に、本調査の実施に当たり、専門的な見地から助言をいただいた「環境測定分析検討会」及び「同統一精度管理調査部会」の学識経験者の方々並びに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20年6月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室長 矢作 伸一

目 次

本編

第 1 章 調査の概要	1
1 . 調査の目的	1
2 . 調査方法の概要	1
(1) 方法	1
(2) 調査の経過	1
(3) 手順	2
3 . 分析の概要	2
(1) 分析対象項目	2
(2) 対象試料	3
(3) 分析方法	5
(4) 測定回数	7
(5) 分析結果等の回答方法	8
4 . 参加機関数と回答機関数	8
5 . 外れ値等に関する調査	10
(1) アンケート調査	10
(2) 現地調査	11
6 . その他	11
第 2 章 調査結果の概要	12
1 . 統計結果	12
(1) はじめに	12
(2) 外れ値等の棄却	14
(3) 統計量	19
(4) ヒストグラム	31
2 . 分析項目毎の結果	44
2 . 1 排ガス吸収液試料	44
(1) 塩化水素	44
(2) ふっ素化合物	48
2 . 2 排ガス試料	56

(1) 硫黄酸化物	5 6
(2) 窒素酸化物	6 5
2 . 3 底質試料 1 (芳香族化合物)	7 2
(1) ベンゾ(a)ピレン	7 2
2 . 4 底質試料 2 (ダイオキシン類)	7 9
(1) ダイオキシン類	7 9
2 . 5 水質試料 (有機スズ化合物及び有機塩素化合物)	1 1 0
(1) トリブチルスズ化合物	1 1 0
(2) トリフェニルスズ化合物	1 1 9
(3) p,p'-D D E	1 2 9
(4) p,p'-D D D	1 3 3
3 . 参 考	1 3 8
(1) 外れ値等の棄却 (Cochran検定の適用例)	1 3 8
(2) 調査結果から自己技術レベルの把握手法例	1 4 0

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

- | | |
|------------------------------------|---------------|
| ・調査計画の立案 | 平成19年 5月 |
| ・実施方法の検討 | 平成19年 6月 |
| ・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領）の作成 | 平成19年 6～8月 |
| ・同上の送付 | 平成19年 9月 |
| ・参加機関による分析実施 | 平成19年 9～11月 |
| ・分析結果の回収（提出期限、括弧内は用紙による期限） | |
| 排ガス吸収液試料、排ガス試料、底質試料1（芳香族化合物）及び水質試料 | 平成19年10月24日 |
| | （平成19年10月17日） |
| 底質試料2（ダイオキシン類） | 平成19年11月16日 |
| | （平成19年11月 9日） |
| ・分析結果の整理・集計・解析 | 平成19年11月 |
| | ～平成20年3月 |
| ・中間報告書のとりまとめ | 平成20年 1月 |
| ・外れ値等に関する調査 | 平成20年 1～3月 |

- ・ 調査結果の考察 平成 20 年 1 ~ 3 月
- ・ 最終的な報告書のとりまとめ 平成 20 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

a. 模擬排ガス吸収液試料（HCl等分析用）

排ガス中の塩化水素等を吸収させた液を想定し、塩化水素（HCl）及びふっ素化合物（F）の 2 項目を測定対象とする（具体的には、試料（吸収液）中の塩化物イオン及びふっ化物イオンを測定する）。

b. 模擬排ガス試料（SOx等分析用）

試料中の硫酸酸化物（SOx）及び窒素酸化物（NOx）の 2 項目を測定対象とする。

2) 高等精度管理調査

a. 底質試料 1（芳香族化合物分析用）

試料中の芳香族化合物（ベンゾ(a)ピレン）の 1 項目を測定対象とする。

b. 底質試料 2（ダイオキシン類分析用）

試料中のダイオキシン類を測定対象とし、次に示すポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン（PCDDs）及びポリクロロジベンゾフラン（PCDFs）の異性体及び同族体とそれらの総和、ダイオキシン様 PCB（DL-PCB、"コプラナーPCBとも呼ばれる"）の異性体及びそれらの総和、毒性当量（TEQ）を分析する。

- ・ PCDDs及びPCDFs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、PCDDs7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PCDFs10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。
- ・ PCDDs及びPCDFsの同族体とそれらの総和については、四塩素化物から八塩素化物の各同族体とそれらの和とする。

- ・ DL-PCBの異性体については、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。
- ・ DL-PCBの異性体の総和については、ノンオルト体、モノオルト体とそれらの和とする。
- ・ TEQについては、PCDDs及びPCDFs、DL-PCB並びにそれらの和とする。なお、TEQの算出に当たっては、毒性等価係数（TEF）としてWHO/IPCS（1998年）に提案されたものを用いる。

c. 模擬水質試料（有機スズ化合物等分析用）

試料中の有機スズ化合物（トリブチルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物の2項目）及び有機塩素化合物（p,p'-DDE、p,p'-DDD（注）の2項目）の4項目を測定対象とする。

（注）p,p'-DDE：1,1'-(Dichloroethylidene)bis(4-chlorobenzene)

p,p'-DDD：1,1'-(2,2'-Dichloroethylidene)bis(4-chlorobenzene)

（2）対象試料

参加機関に配布する試料は、塩化水素等分析用の共通試料1（模擬排ガス吸収液試料）、硫酸化物等分析用の共通試料2（模擬排ガス試料）、芳香族化合物分析用の共通試料3（底質試料1）、ダイオキシン類分析用の共通試料4（底質試料2）及び有機スズ化合物等分析用の共通試料5（模擬水質試料）の5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。

1)共通試料1（模擬排ガス吸収液試料）

超純水に所定量の容量分析用の塩化ナトリウム、容量分析用のふっ化ナトリウム、特級の硫酸ナトリウム及び特級の硝酸カリウムを加え、更に所定量の水酸化ナトリウムを加えて、0.1mol/Lアルカリ性の溶液とする。その後、混合・均質化して、500mLのポリエチレン製の瓶に約500mL分注する。

なお、各々の添加濃度は、以下の想定に基づいている。

試料ガス（排ガス）中の分析対象項目の濃度は、塩化水素については排出基準値程度（100mg/m³のレベル）、ふっ素化合物についても排出基準値程度（10mg/m³のレベル）、他の物質として添加した硫酸化物及び窒素酸化物を想定し、吸収液試料として調製する。なお、塩化水素、ふっ素化合物とも、試料ガス40～60リットルを水酸化ナトリウム溶液の吸収液に吸収させ、水で250mL定容としたものを想定しているため、吸収液試料は水酸化ナトリウム溶液（4g/L）の水溶液となっている（実際の吸収液では水酸化ナトリウム溶液でない場合や濃度の異なる場合がある）。

2)共通試料2（模擬排ガス試料）

質量比混合法により調製した一酸化窒素（NO）2%の中間原料ガスと、二酸化硫黄（SO₂）2%の中間原料ガス及び高純度二酸化炭素ガス、高純度窒素ガスを原料とし、質量比混合法

によりそれぞれのガスを所定量を容器に充填して試料ガスを調製する（容器47L、充填圧力10MPa）。試料容器（スプレー缶：内容量1L）はあらかじめ内部を窒素で置換し、充填前に真空引きして試料ガスを約7L充填した（0.73MPa以上）。

なお、各々の添加物質や濃度は、以下の想定に基づいている。

試料ガス（排ガス）中の分析対象項目については、安定な物質として硫黄酸化物はSO₂、窒素酸化物はNOとした。それらの濃度は、硫黄酸化物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（SO₂として300ppm程度と概算）（注）、窒素酸化物については排出基準値程度（NOとして200ppm程度を想定）、他の物質としては二酸化炭素を排ガスに含まれている濃度程度（CO₂として1%程度）を想定し、窒素ベースのガス試料として調製する。なお、試料ガスの安定性を考慮し、通常の排ガスに含まれる酸素（空気）や一酸化炭素等は含めていない。

（注）試料ガス1リットル程度を分取し、感度の良くない分析方法で十分に定量可能な濃度とする。

2)共通試料3（底質試料1）

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・均質化して、100mLのガラス製の瓶に約50g分注する。

4)共通試料4（底質試料2）

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・均質化して、100mLのガラス製の瓶に約60g分注する。

5)共通試料5（模擬水質試料）

エタノール（ダイオキシン類分析用）に所定量の塩化トリ-n-ブチルスズ（EP）、塩化トリフェニルスズ（残留農薬分析用）、p,p'-DDE（残留農薬分析用）及びp,p'-DDD（残留農薬分析用）を加えた後、混合・均質化して、10mLのガラス製のアンプルに約10mL分注する。参加機関へはアンプルを各3個送付する。

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	模擬排ガス 吸収液 試料 *	塩化水素 ふっ素化合物 (硫黄酸化物) (窒素酸化物) (水酸化ナトリウム)	120 mg-Cl/L 1.8mg-F/L (60mg-SO ₄ /L) (70mg-NO ₃ /L) (0.1mol/L)	124mg-HCl/L 1.8mg-F/L
共通 試料2	模擬排ガス 試料 **	硫黄酸化物 窒素酸化物 (二酸化炭素) (窒素)	(1000mg-SO ₂ /m ³) (250mg-NO/m ³) (1 %) (99 %)	350 volppm 210 volppm
共通 試料3	底質試料 1	ベンゾ(a)ピレン	-	(含まれている濃度)
共通 試料4	底質試料 2	ダイオキシン類	-	(含まれている濃度)
共通 試料5	模擬水質 試料 ***	トリフ ^ル チルス ^ス 化合物 トリフェニルス ^ス 化合物 p,p'-DDE p,p'-DDD (エタノール)	0.075 μg/mL*** 0.095 μg/mL*** 0.18 μg/mL 0.12 μg/mL	0.069 μg/L(TBTOに換算) 0.095 μg/L *** 0.18 μg/L 0.12 μg/L

(注1) *: 共通試料1については、排ガス中の塩化水素、ふっ素化合物等を0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液に吸収させたものを想定した試料である。

(注2) **: 共通試料2については、窒素^オスのガスであり、排ガス中に含まれている二酸化窒素も含めている。

(注3) ***: 共通試料5については、分析試料は参加機関が共通試料を水で1000倍希釈して調製する。なお、トリフ^ルチルス^ス化合物及びトリフェニルス^ス化合物については、塩素化合物として添加しているが、分析結果としてはトリフ^ルチルス^ス化合物はTBTO換算濃度、トリフェニルス^ス化合物は塩素化合物濃度で示す。

(3) 分析方法

共通試料1については、塩化水素(HCl)は「JIS K 0107(排ガス中の塩化水素分析方法)」、ふっ素化合物(F)は「JIS K 0105(排ガス中のふっ素化合物分析方法)」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(具体的には、この溶液中の塩化物イオン及びふっ化物イオンを定量する)。

共通試料2については、SO_xは「JIS K 0103(排ガス中の硫黄酸化物分析方法)」、NO_xは「JIS K 0104(排ガス中の窒素酸化物分析方法)」により分析する。

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10年10月環境庁水質保全局水質管理課)に定める方法により分析する。ただし、底質試料中の芳香族化合物(ベンゾ(a)ピレン)は、昨年度に調査した項目であり、その調査結果を踏まえ、表1-3-4(2)のように限定した調査とする。

共通試料4については、「ダイオキシン類による大気の汚染、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」(平成11年環境庁告示第68号。以下、「底質環境基準告示」という)に定める方法により分析する(詳細は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」による)。ただし、抽出操作については、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に定める方法の他に、高速溶媒抽出等の「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に定める方法以外の抽出方法も可能とする。なお、底質試料中のダイオキシン類は、昨年度に調査した項目であり、その調査結果を踏まえ、表1-3-5(2)のように限定した調査とする。

共通試料5については、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成10年10月環境庁水質保全局水質管理課)又は「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成14年3月環境省環境管理局水環境部企画課)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1-3-6に示す。

表1-3-2 共通試料1(排ガス吸収液試料)に関する分析方法の概要

分析方法		塩化水素	ふっ素化合物
イオンクロマトグラフ法			
滴定法	硝酸銀滴定法		
イオン電極法			
吸光光度法	チオシアン酸水銀()吸光光度法		
	ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法		

(注) : JIS K 0107又はJIS K 0105に定める方法

(: 水質環境基準告示等に規定する方法)

表1-3-3 共通試料2(排ガス試料)に関する分析方法の概要

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

(注) : JIS K 0103又はJIS K 0104に定める方法

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

分析方法	芳香族化合物 (ベンゾ(a)ピレン)
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	

(注) : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに規定する方法

表 1 - 3 - 4 (2) 共通試料 3 (底質試料 1) に関する分析方法の概要

項目	追跡調査の概要
芳香族化合物 (ベンゾ(a)ピレン)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 昨年度よりも低濃度である。(注 1) ・ 分析方法は、ガスクロマトグラフ質量分析法とする。(注 2) ・ クリーンアップ操作を必ず行う。(注 3)

(注 1) 昨年度は高濃度であった(昨年度の参加機関の平均値は1660 µg/kg)。

(注 2) 昨年度での回答は、すべてガスクロマトグラフ質量分析法であった。

(注 3) 昨年度の試料は高濃度であったためか、クリーンアップ操作を省略している回答もあったが、今回は必ず行うこととする。

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

分析方法	ダイオキシン類
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	

(注) : 底質環境基準告示に規定する方法

(ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル：平成 1 2 年環境庁水質保全局水質管理課)

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

項目	追跡調査の概要
ダイオキシン類	・ 昨年度よりも低濃度である。(注)

(注) 昨年度は高濃度であり、良好な結果であった(昨年度の参加機関の平均値は164pg-TEQ/g)。

表 1 - 3 - 6 共通試料 5 (水質試料) に関する分析方法の概要

分析方法	有機スズ化合物	有機塩素化合物
溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ質量分析法	1	
溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ法(FPD法)	1	
誘導体化-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	2	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法		1
固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法		1

(注) 1: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに規定する方法

2: 要調査項目等調査マニュアルに規定する方法

(4) 測定回数 (注)

共通試料 1 の模擬排ガス吸収液試料中の塩化水素及びふっ素化合物の分析(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 ~ 5 の分析(高等精度管理調査等)については、測定回数 1 回以上 5 回以内

とする。この場合においても、複数回測定では併行測定とする。併行測定でなく、分析担当者、分析方法、分析条件が異なった場合には、別途報告することとする。

なお、共通試料2の模擬排ガス試料については基本精度管理調査としているが、試料ガス量が約7リットルと限られており、測定回数は共通試料3～5の高等精度管理調査と同様としている。

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

(5) 分析結果等の回答方法

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

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

4. 参加機関数と回答機関数

対象機関は、環境測定分析を実施している地方公共団体（都道府県、市）、民間機関、大学、独立行政法人等である。ただし、海外施設に分析操作を委託する機関も、対象機関に含める。

あらかじめ本調査への参加の意志を対象機関に確認したのち、共通試料を送付した機関（参加機関）は455機関である。参加機関の内訳（注）を示すと、表1-4-1のとおりである。これらの参加機関のうち、所定の分析を行い、何らかの項目についての結果を回答してきた機関数は435、回収率は95.8%であった。

なお、試料別の参加機関数と回答機関数は、表1-4-2に示す。

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

表1-4-1 調査結果の回収状況

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	47	47 (1)	100.0
	市	39	39 (0)	100.0
民間機関		369	350 (1)	94.9
合計		455	436 (2)	95.8

(注) ()内は、所定の期限よりも遅い回答であり、以降の集計・解析に含まれていない回答を示す。

表 1 - 4 - 2 (2) 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料 1 (排ガス吸収液試料)		共通試料 2 (排ガス試料)	
		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	37	36 (2)	17	12 (1)
	市	30	30 (2)	11	7 (0)
民間機関		328	313 (15)	259	221 (8)
合計		395	379 (19)	287	240 (9)

(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

区分		共通試料 3 (底質試料 1)		共通試料 4 (底質試料 2)	
		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	10	8 (0)	25	25 (0)
	市	6	4 (2)	5	5 (1)
民間機関		71	53 (1)	123	118 (4)
合計		87	65 (3)	153	148 (5)

(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 (3) 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料 5 (模擬水質試料)	
		参加機関数	回答機関数
公的機関	都道府県	17	15 (0)
	市	14	13 (3)
民間機関		72	51 (1)
合計		103	79 (4)

(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)。

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した。極端な分析結果としては、模擬排ガス吸収液試料、模擬排ガス試料、底質試料1(芳香族化合物)及び模擬水質試料では、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)等とした。底質試料2(ダイオキシン類)では、異性体、TEQに関するGrubbsの方法による外れ値とした(詳細は第2章1(2)参照)。なお、排ガス試料中の硫黄酸化物については、経時変化(濃度低下)があったと考えられたため、このアンケート調査は実施しないこととした(詳細は第2章2.2(1)参照)。

アンケート調査の実施状況は、表1-5-1のとおりである。

表 1 - 5 - 1 アンケート調査の実施状況

試料	項目	アンケート数 (機関数)	回収数 (回収率%)
模擬排ガス吸 収液試料	塩化水素	14	9
	ふっ素化合物	18	14
	計	32	23 (71.9)
模擬排ガス試 料	窒素酸化物	20	17 (85.0)
底質試料 1	ベンゾ(a)ピレン	1	1 (100.0)
底質試料 2	ダイオキシン類	31	26 (83.8)
		(28) *	(24)* (85.7)
模擬水質試料	トリブチルスズ化合物	8	5
	トリフェニルスズ化合物	8	6
	p,p'-DDE	0	0
	p,p'-DDD	1	1
	計	17	12 (70.6)
		(12) *	(9)* (75.0)

(注)* : ()内は外れ値を含む機関数(回答数)を示す。Grubbsの方法による外れ値として、複数の項目で外れ値となる回答があり、また棄却限界の下限を下回る値、上限を超える値の両方があった回答では、それぞれに対してアンケートしているため、機関数よりもアンケート数は多くなる。

(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(聞き取り及び分析室調査等)を行う。

ただし、今年度は現地調査を希望する機関が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

(a) 解析対象とした回答

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

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

表2-1-1(1) クロマトグラム、検量線等の添付状況(回答数)

報告書	分析項目	回答数		
		検量線等の添付		検量線等の 添付がない
		HPより送付	用紙による	
[1] 模擬排ガス吸収液試料	塩化水素 *	187	91	35
[2] 模擬排ガス吸収液試料	ふっ素化合物	160	91	38
[3] 模擬排ガス試料	硫黄化合物 *	118	61	31
[4] 模擬排ガス試料	窒素化合物	109	46	27
[5] 底質試料 1	芳香族化合物	41	21	3
[6] 底質試料 2 (公定法による抽出)	ダイオキシン類	99	43	3
[7] 底質試料 2 (公定法以外の抽出)	ダイオキシン類	4	0	0
[8] 模擬水質試料	有機スズ化合物	39	19	2
[9] 模擬水質試料	有機塩素化合物	29	12	0

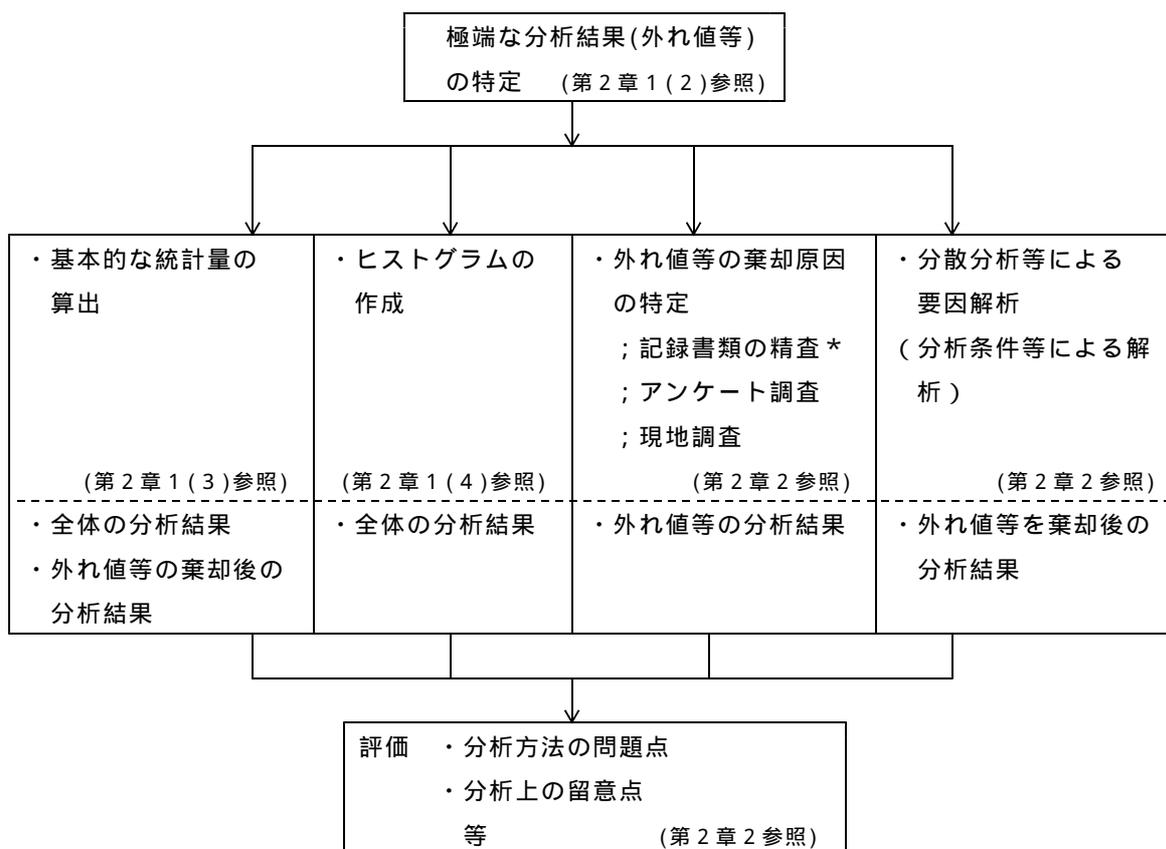
(注) *: 検量線等の添付が不要である滴定法等は除いている。

表 2 - 1 - 1 (2) 海外施設に分析操作を委託する回答数

報告書	分析項目	海外施設に委託する回答数
[1] 模擬排ガス吸収液試料	塩化水素	0
[2] 模擬排ガス吸収液試料	ふっ素化合物	0
[3] 模擬排ガス試料	硫黄化合物	0
[4] 模擬排ガス試料	窒素化合物	0
[5] 底質試料 1	芳香族化合物	0
[6] 底質試料 2 (公定法による抽出)	ダイオキシン類	0
[7] 底質試料 2 (公定法以外の抽出)	ダイオキシン類	0
[8] 模擬水質試料	有機スズ化合物	0
[9] 模擬水質試料	有機塩素化合物	0

(b) 解析方法の概要

すべての分析項目とも、以下のフローに従って解析を行った。



* : 記録書類とは、分析条件、クロマトグラム等のチャート類、検量線等である。

(2) 外れ値等の棄却

分析結果について、各分析項目とも、

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

を外れ値等として棄却する。次に、分析結果(複数回分析している場合には平均値)について、「JIS Z 8402-2(ISO 5725-2)」に準じて、

- (ロ) Grubbsの検定(注2)を行い、検定統計量が5%棄却限界値を超えるもの
(「統計的外れ値(Grubbs)」)

を外れ値として棄却する。

なお、模擬排ガス吸収液試料(塩化水素及びふっ素化合物)の分析については、室内の併行測定回数を3回としており、2回以下の結果は外れ値等として取り扱う(以下、「n3」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(ロ) Grubbsの検定による棄却の限界値を試料別に表にまとめる(棄却限界値としては、Grubbsの検定では分析結果の下限値、上限値を示す)。模擬排ガス吸収液試料(塩化水素及びふっ素化合物)については表2-1-2、模擬排ガス試料(硫酸化物及び窒素酸化物)については表2-1-3、底質試料1(芳香族化合物)については表2-1-4、底質試料2(ダイオキシン類)については表2-1-5、模擬水質試料(有機スズ化合物及び有機塩素化合物)については表2-1-6に示す。

ただし、底質試料2については、公定法による抽出(「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する抽出)を対象としており、その結果を表2-1-5に示す。公定法以外の抽出(「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する方法以外の抽出)については棄却を行っていない。

(注1) 「ND」は、「検出されない」を示す。

(注2) 「Grubbsの検定」は、分析結果に関する数値的な外れ値の検定方法である。JIS Z 8402及びISO 5725に規定されている一般的な方法である。

2 - 1 - 2 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (模擬排ガス吸収液試料)

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 %
		n	3	N D 等	Grubbs	
塩化水素	370	3	0	14	17	4.6 (3.8)
ふっ素化合物	289	1	0	18	19	6.6 (6.2)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 1 0 0。

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

表 2 - 1 - 2 (2) 棄却限界値 (模擬排ガス吸収液試料)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値	上限値	外れ値棄却後の平均値
塩化水素	94.6	145	120
ふっ素化合物	1.07	2.30	1.68

(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 (模擬排ガス試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		N D 等	Grubbs	計	
硫黄酸化物	226	0	5	5	2.2(2.2)
窒素酸化物	182	1	19	20	11.0(10.4)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 1 0 0。

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

表 2 - 1 - 3 (2) 棄却限界値 (模擬排ガス試料)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値	上限値	外れ値棄却後の平均値
硫黄酸化物	28.5	460	244
窒素酸化物	132	245	188

(注) 単位は「ppm (volppm)」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 1)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率
		N D 等	Grubbs	計	%
ベンゾ(a)ピレン	65	0	1	1	1.5(1.5)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 1 0 0。

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

表 2 - 1 - 4 (2) 棄却限界値 (底質試料 1)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値	上限値	外れ値棄却後の平均値
ベンゾ(a)ピレン	74.6	569	322

(注) 単位は「 μ g/kg」である。

表 2 - 1 - 5 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (底質試料 2)
(ダイオキシン類)

区分	分析項目	回答 数	棄却数			棄却率 % (Grubbs)
			ND等	Grubbs	計	
異性体 PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	145	2	3	5	3.4 (2.1)
	1,2,3,7,8-PeCDD	145	0	4	4	2.8 (2.8)
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	145	0	1	1	0.7 (0.7)
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	145	0	0	0	0.0 (0.0)
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	145	0	2	2	1.4 (1.4)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	145	0	0	0	0.0 (0.0)
	OCDD	145	0	1	1	0.7 (0.7)
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	145	0	0	0	0.0 (0.0)
	1,2,3,7,8-PeCDF	145	0	0	0	0.0 (0.0)
	2,3,4,7,8-PeCDF	145	0	1	1	0.7 (0.7)
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	145	0	0	0	0.0 (0.0)
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	145	0	0	0	0.0 (0.0)
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	145	0	10	10	6.9 (6.9)
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	145	0	1	1	0.7 (0.7)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	145	0	0	0	0.0 (0.0)
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	145	0	1	1	0.7 (0.7)
	OCDF	145	0	1	1	0.7 (0.7)
同族体 PCDDs	TeCDDs	145	0	1	1	0.7 (0.7)
	PeCDDs	145	0	3	3	2.1 (2.1)
	HxCDDs	145	0	0	0	0.0 (0.0)
	HpCDDs	145	0	2	2	1.4 (1.4)
	OCDD	145	0	1	1	0.7 (0.7)
	PCDDs	145	0	0	0	0.0 (0.0)
PCDFs	TeCDFs	145	0	2	2	1.4 (1.4)
	PeCDFs	145	0	6	6	4.1 (4.1)
	HxCDFs	145	0	1	1	0.7 (0.7)
	HpCDFs	145	0	0	0	0.0 (0.0)
	OCDF	145	0	1	1	0.7 (0.7)
	PCDFs	145	0	5	5	3.4 (3.4)
	PCDDs+PCDFs	145	0	2	2	1.4 (1.4)
DL-PCB ノゾルト 異性体	3,4,4',5-TeCB	145	0	2	2	1.4 (1.4)
	3,3',4,4'-TeCB	145	0	3	3	2.1 (2.1)
	3,3',4,4',5-PeCB	145	0	0	0	0.0 (0.0)
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	145	5	6	11	7.6 (4.1)
Eノゾルト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	145	0	1	1	0.7 (0.7)
	2,3',4,4',5-PeCB	145	0	4	4	2.8 (2.8)
	2,3,3',4,4'-PeCB	145	0	4	4	2.8 (2.8)
	2,3,4,4',5-PeCB	145	0	4	4	2.8 (2.8)
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	145	0	7	7	4.8 (4.8)
	2,3,3',4,4',5-HxCB	145	0	4	4	2.8 (2.8)
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	145	0	3	3	2.1 (2.1)
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	145	0	2	2	1.4 (1.4)
DL-PCB その他	ノゾルト体	145	0	3	3	2.1 (2.1)
	Eノゾルト体	145	0	5	5	3.4 (3.4)
	DL-PCB	145	0	5	5	3.4 (3.4)
TEQ	PCDDs+PCDFs	145	0	2	2	1.4 (1.4)
	DL-PCB	145	0	0	0	0.0 (0.0)
	TEQ(Total)	145	0	2	2	1.4 (1.4)

表 2 - 1 - 5 (2) 棄却限界値 (底質試料 2)
(ダイオキシン類)

区分	分析項目	Grubbsの方法		(参考)	
		下限値 (pg/g)	上限値 (pg/g)	平均値 (pg/g)	
異性体 PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	0.528	1.77	1.15	
	1,2,3,7,8-PeCDD	2.47	6.33	4.40	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.61	8.53	5.57	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	6.05	16.1	11.1	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	4.95	13.4	9.18	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	81.7	209	145	
	OCDD	703	1770	1240	
	PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	15.3	32.4	23.8
		1,2,3,7,8-PeCDF	14.2	48.2	31.2
		2,3,4,7,8-PeCDF	11.0	25.3	18.2
		1,2,3,4,7,8-HxCDF	27.4	60.7	44.0
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	18.6	39.5	29.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.69	7.49	4.59
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	25.8	61.9	43.8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		165	344	254	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		29.8	61.0	45.4	
OCDF		495	997	746	
同族体 PCDDs	TeCDDs	215	431	323	
	PeCDDs	71.8	167	119	
	HxCDDs	84.7	226	155	
	HpCDDs	179	439	309	
	OCDD	704	1770	1230	
	PCDDs	1370	2910	2140	
PCDFs	TeCDFs	343	905	624	
	PeCDFs	2500	6230	4370	
	HxCDFs	3030	7190	5110	
	HpCDFs	889	1950	1420	
	OCDF	494	999	747	
	PCDFs	7780	16700	12200	
	PCDDs+PCDFs	8970	19700	14300	
DL-PCB ノゾルト 異性体	3,4,4',5-TeCB	59.2	123	91.2	
	3,3',4,4'-TeCB	1570	3010	2290	
	3,3',4,4',5-PeCB	54.8	116	85.4	
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	3.62	9.48	6.54	
Eノゾルト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	275	656	465	
	2,3',4,4',5-PeCB	18500	32700	25600	
	2,3,3',4,4'-PeCB	6600	11200	8900	
	2,3,4,4',5-PeCB	406	850	628	
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	761	1270	1010	
	2,3,3',4,4',5-HxCB	2060	3379	2710	
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	489	823	631	
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	108	201	154	
DL-PCB その他	ノゾルト体	1750	3220	2480	
	Eノゾルト体	30800	49400	40100	
	DL-PCB	32900	52200	42600	
TEQ	PCDDs+PCDFs	26.8	49.3	38.0	
	DL-PCB	10.2	18.6	14.4	
	TEQ(Total)	39.4	65.5	52.4	

(注) 「平均値」は、外れ値等を棄却後の値を示す。

表 2 - 1 - 6 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (模擬水質試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		N D 等	Grubbs	計	
トリフチルス化合物	57	0	8	8	14.3(14.3)
トリフェニルス化合物	58	0	8	8	13.8(13.8)
p,p'-DDE	41	0	0	0	0.0(0.0)
p,p'-DDD	41	0	1	1	2.4(2.4)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

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

表 2 - 1 - 6 (2) 棄却限界値 (模擬水質試料)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値	上限値	外れ値棄却後の平均値
トリフチルス化合物	0.0222	0.117	0.0696
トリフェニルス化合物	0.0310	0.159	0.0949
p,p'-DDE	0.0810	0.265	0.173
p,p'-DDD	0.0542	0.181	0.118

(注) 単位は「 $\mu\text{g/L}$ 」である。

トリフチルス化合物はTBT0、トリフェニルス化合物は塩化物に換算した値である。

(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。

模擬排ガス吸収液試料 (塩化水素及びふっ素化合物) については表 2 - 1 - 6、模擬排ガス試料 (硫酸化合物及び窒素化合物) については表 2 - 1 - 7、底質試料 1 (芳香族化合物) については表 2 - 1 - 8 に示す。

底質試料 2 (ダイオキシン類) については、表 2 - 1 - 9 に公定法による抽出 (「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する抽出) (注1) の結果を示し、表 2 - 1 - 10 に公定法以外の抽出 (「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する方法以外の抽出) (注1) の結果を示す。ただし、公定法以外については、前記 (2) での棄却 (統計的外れ値の特定) を行っていない結果である。

模擬水質試料 (有機スズ化合物及び有機塩素化合物) については表 2 - 1 - 11 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2)、最小値、最大値及び中央値を示す。なお、模擬排ガス吸収液試料、模擬排ガス試料及び模擬水質試料については、設定値 (調製濃度) も併記する。

また、模擬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3) も併記する。統計量としては、室内精度 (標準偏差及び変動係数) (注3)、3 回の室内併行測定精度 (変動係数) の最小値、最大値及び中央値を示す。

なお、分析結果に「N D 等」が含まれている場合、平均値、室間精度等の算出にあたっては、これらの結果を除いている。また、模擬排ガス吸収液試料については、「n = 3」のものも除いている。

(注1)「公定法による抽出」としては、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」では、「トルエンによるソックスレー抽出(16時間以上)」、「湿泥-ヘキサン抽出」、「湿泥-ソックスレー抽出」の3方法を示している。

「公定法以外による抽出」には、高速溶媒抽出(ASE)及び迅速自動抽出(ソックスサム)の回答があり、それらの回答数等は以下のとおりである。

- ・高速溶媒抽出(ASE)・・・3回答、抽出時間0.75～1時間
- ・迅速自動抽出(ソックスサム)・・・1回答、抽出時間1.5時間

(注2)「室間精度」は、試験所間のばらつきの程度であり、標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。室間精度としては、分析結果(複数回を分析している場合には平均値)のS.D.、CV%を算出している。

(注3)「室内精度」は、試験所内のばらつきの程度であり、室間精度と同様に標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。室内精度としては、分散分析を行ってS.D.、CV%を算出している。

表2-1-6 外れ値棄却前後の平均値及び精度等(模擬排ガス吸収液試料)
(室間精度等)

分析項目	棄却* 数	回答数	平均値**	室間精度***		最小値**	最大値**	中央値**	調製濃度** (設定値)
				S.D.**	CV %				
塩化水素	前	367	119	14.5	12.2	2.15	241	120	
	後	353	120	6.72	5.6	95.7	143	120	124
ふっ素化合物	前	288	2.58	11.2	434	0.636	181	1.70	
	後	270	1.68	0.166	9.8	1.10	2.28	1.70	1.8

(室内精度)

分析項目	棄却* 回数	室内測定回数	回答数	室内併行測定精度****		室内併行測定精度 CV %		
				S.D.**	CV %	最小値	最大値	中央値
塩化水素	後	3	353	2.76	2.3	0	9.0	0.5
ふっ素化合物	後	3	270	0.0529	3.1	0	13.8	1.0

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

(注2) **:単位は「mg/L」である。

(注3) ***:3回の併行測定結果の平均値より求めた精度(S.D.及びCV%)を示している。

(注4) ****:分散分析の結果を示している。

表 2 - 1 - 7 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（模擬排ガス試料）

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (ppm)	室間精度		最小値 (ppm)	最大値 (ppm)	中央値 (ppm)	調製 濃度 (設定値) (ppm)
				S.D. (ppm)	CV %				
硫黄酸 化物	前	226	246	74.5	30.3	9.91	516	246	350
	後	221	244	65.5	26.8	30.0	452	246	
窒素酸 化物	前	181	181	56.0	31.0	2.35	577	189	210
	後	162	188	16.0	8.5	136	230	191	

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

表 2 - 1 - 8 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料 1）

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
				S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %			
ベンゾ(a)ピレン	前	65	317	85.9	27.1	0.376	520	327
	後	64	322	76.7	23.8	96.1	520	327
ベンゾ(a)ピレン **	前	64	318	86.0	27.0	0.376	520	327
	後	63	323	76.5	23.7	96.1	520	327

（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）**：「追跡調査」とおりでない11回答（クリーンアップ操作を行っていない結果）を除いている。

表 2 - 1 - 9 (1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (底質試料 2)

(P C D D s 異性体、 P C D F s 異性体) (公定法による抽出)

区分	分析項目	棄却* 回数	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	2,3,7,8-TeCDD	前	143	1.79	7.43	416	0.56	90	1.15
		後	140	1.15	0.178	15.5	0.56	1.6	1.15
D D	1,2,3,7,8-PeCDD	前	145	4.50	0.897	19.9	3.0	12	4.40
		後	141	4.40	0.552	16.4	3.0	6.1	4.35
s 異 性 体	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	145	5.60	0.918	16.4	3.4	10	5.50
		後	144	5.57	0.844	12.5	3.4	7.7	5.50
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	145	11.1	1.43	12.9	7.2	16	11.0
		後	145	11.1	1.43	12.9	7.2	16	11.0
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	145	9.27	1.41	15.2	6.0	16	9.2
		後	143	9.18	1.21	13.2	6.0	13	9.2
	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前	145	145	18.2	12.5	86	200	150
		後	145	145	18.2	12.5	86	200	150
	OCDD	前	145	1230	159	12.9	650	1600	1200
		後	144	1240	152	12.3	860	1600	1230
P C	2,3,7,8-TeCDF	前	145	23.8	2.44	10.3	16	32	24.0
		後	145	23.8	2.44	10.3	16	32	24.0
D F	1,2,3,7,8-PeCDF	前	145	31.2	4.86	15.6	18	41	32.0
		後	145	31.2	4.86	15.6	18	41	32.0
s 異 性 体	2,3,4,7,8-PeCDF	前	145	18.3	2.56	14.0	14	37	18.0
		後	144	18.2	2.03	11.2	14	24	18.0
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	145	44.0	4.75	10.8	31	57	44.0
		後	145	44.0	4.75	10.8	31	57	44.0
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	145	29.1	2.98	10.2	21	36	29.0
		後	145	29.1	2.98	10.2	21	36	29.0
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	145	4.93	1.53	31.0	2.8	13	4.50
		後	135	4.59	0.835	18.2	2.8	7.0	4.45
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	145	44.2	6.88	15.6	29	99	44.0
		後	144	43.8	5.15	11.8	29	60	44.0
	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	前	145	255	25.5	10.0	190	310	260
		後	145	255	25.5	10.0	190	310	258
	1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前	145	45.2	4.69	10.4	27	59	45.5
		後	144	45.4	4.46	9.8	34	59	45.5
	OCDF	前	145	744	75.7	10.2	440	980	750
		後	144	746	71.6	9.6	545	980	750

(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 (2) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (底質試料 2)

(P C D D s 同族体、 P C D F s 同族体) (公定法による抽出)

区分	分析項目	棄却* 回数	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	TeCDDs	前	145	324	33.1	10.2	230	470	320
		後	144	323	30.9	9.6	230	410	320
D D	PeCDDs	前	145	119	18.6	15.6	30	230	120
		後	142	119	13.6	11.4	86	160	120
s 同 族 体	HxCDDs	前	145	155	20.1	13.0	95	210	155
		後	145	155	20.1	13.0	95	210	155
	HpCDDs	前	145	311	42.1	13.5	190	500	310
		後	143	309	37.1	12.0	230	430	310
	OCDD	前	145	1230	159	12.9	650	1600	1200
		後	144	1230	152	12.3	860	1600	1200
	PCDDs	前	145	2140	219	10.2	1500	2700	2150
		後	145	2140	219	10.2	1500	2700	2150
P C	TeCDFs	前	145	628	88.3	14.0	380	970	620
		後	143	624	80.2	12.9	380	890	620
D F	PeCDFs	前	145	4300	895	20.8	410	7700	4300
		後	139	4370	534	12.2	2900	5700	4350
s 同 族 体	HxCDFs	前	145	5140	659	12.8	3500	8600	5100
		後	144	5110	594	11.6	3500	7000	5100
	HpCDFs	前	145	1420	152	10.7	1000	1900	1400
		後	145	1420	152	10.7	1000	1900	1400
	OCDF	前	145	745	76.2	10.2	440	980	750
		後	144	747	72.1	9.6	550	980	750
	PCDFs	前	145	12200	1840	15.1	1300	20000	12000
		後	140	12200	1270	10.4	8300	16000	12000
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		前	145	14400	1770	12.3	8100	23000	14300
		後	143	14300	1540	10.7	9300	20000	14300

(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 (3) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (底質試料 2)
(DL - PCB) (公定法による抽出)

区分	分析項目	棄却* 回数	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	3,4,4',5-TeCB	前	145	92.2	12.6	13.7	60	190	91
		後	143	91.3	9.16	10.0	60	120	91
異 性 体	3,3',4,4'-TeCB	前	145	2300	278	12.1	1200	4000	2300
		後	142	2290	207	9.0	1700	2800	2300
モ ノ オ ル ト	3,3',4,4',5-PeCB	前	145	85.4	8.73	10.2	70	120	83.0
		後	145	85.4	8.73	10.2	70	120	83.0
異 性 体	3,3',4,4',5,5'-HxCB	前	140	6.95	2.87	41.3	1.5	29	6.5
		後	134	6.55	0.842	12.9	4.1	9.0	6.5
モ ノ オ ル ト	2',3,4,4',5-PeCB	前	145	467	57.0	12.2	300	680	460
		後	144	465	54.4	11.7	300	650	460
異 性 体	2,3',4,4',5-PeCB	前	145	25600	2780	10.9	7900	35000	25500
		後	141	25600	2020	7.9	20000	31000	25600
モ ノ オ ル ト	2,3,3',4,4'-PeCB	前	145	8910	877	9.8	5400	13000	8800
		後	141	8900	661	7.4	7200	11000	8800
異 性 体	2,3,4,4',5-PeCB	前	145	639	93.3	14.6	410	1300	625
		後	141	628	63.5	10.1	440	840	623
モ ノ オ ル ト	2,3',4,4',5,5'-HxCB	前	145	1030	128	12.4	680	2000	1000
		後	138	1010	72.6	7.2	840	1300	1000
異 性 体	2,3,3',4,4',5-HxCB	前	145	2700	277	10.3	820	3700	2700
		後	141	2710	187	6.9	2200	3300	2700
モ ノ オ ル ト	2,3,3',4,4',5'-HxCB	前	145	635	76.5	12.1	400	1200	620
		後	142	631	55.0	8.7	530	790	620
異 性 体	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	前	145	155	20.2	13.0	100	330	150
		後	143	154	13.3	8.6	130	200	150
そ の 他	ノンオルト **	前	145	2490	286	11.5	1400	4300	2500
		後	142	2480	211	8.5	1800	3000	2500
計 (DL-PCB)	モノオルト **	前	145	40100	3730	9.3	19000	52000	40000
		後	140	40100	2670	6.7	33000	47000	40000
計 (DL-PCB)	計 **	前	145	42500	3860	9.1	21000	55000	42000
		後	140	42600	2770	6.5	35000	50000	42000

(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、「DL-PCB」は「ノンオルト」と「モノオルト」の和を示す。

表 2 - 1 - 9 (4) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (底質試料 2)

(毒性当量 : T E Q) (公定法による抽出)

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	PCDDs + PCDFs	前	145	38.8	8.41	21.7	28	130	38.0
		後	143	38.0	3.20	8.4	28	47	38.0
Q	DL-PCB	前	145	14.4	1.21	8.4	12	19	14.0
		後	145	14.4	1.21	8.4	12	19	14.0
	(PCDDs + PCDFs) + (DL-PCB)	前	145	53.2	8.31	15.6	41	140	52.5
		後	143	52.4	3.73	7.1	41	61	52.0

(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 - 10 (1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (底質試料 2)
 (P C D D s 異性体、P C D F s 異性体) (公定法以外の抽出)

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	2,3,7,8-TeCDD	前	4	1.13	0.0625	5.5	1.1	1.2	1.10
	1,2,3,7,8-PeCDD	前	4	4.27	0.114	2.7	4.2	4.4	4.26
D	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	4	5.84	1.45	24.8	5.0	8.0	5.20
D	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	4	11.4	2.50	22.0	9.5	15	10.5
s	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	4	9.16	2.66	29.1	7.0	13	8.32
異性体	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前	4	155	28.9	18.6	120	190	155
	OCDD	前	4	1320	183	13.9	1100	1500	1350
P	2,3,7,8-TeCDF	前	4	23.8	3.07	12.9	20	26	24.8
C	1,2,3,7,8-PeCDF	前	4	36.4	12.2	33.5	22	47	38.3
D	2,3,4,7,8-PeCDF	前	4	19.0	3.01	15.8	16	22	19.3
F	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	4	47.2	5.10	10.8	43	53	46.7
s	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	4	31.9	5.48	17.2	27	38	31.5
異性体	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	4	6.16	1.21	19.6	5.0	7.3	6.18
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	4	54.3	16.1	29.7	39	71	53.8
体	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	前	4	257	26.6	10.4	220	280	263
	1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前	4	42.8	4.51	10.5	38	49	42.4
	OCDF	前	4	763	93.5	12.3	650	880	760

(注)*:「棄却前」とは、統計的外れ値の棄却を行っていないが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

表 2 - 1 - 10 (2) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (底質試料 2)
 (P C D D s 同族体、 P C D F s 同族体) (公定法以外の抽出)

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 %			
同族体	P TeCDDs	前	4	339	49.8	14.7	280	390	340
	C PeCDDs	前	4	128	26.6	20.7	100	160	125
	D HxCDDs	前	4	165	35.7	21.7	120	210	163
	D HpCDDs	前	4	394	177	44.9	250	650	340
	s OCDD	前	4	1320	183	13.9	1100	1500	1350
	PCDDs	前	4	2360	435	18.4	1800	2900	2350
同族体	P TeCDFs	前	4	657	168	25.6	490	830	657
	C PeCDFs	前	4	4840	1130	23.4	3700	6200	4750
	D HxCDFs	前	4	5230	822	15.7	4300	6300	5150
	F HpCDFs	前	4	1360	154	11.3	1100	1500	1400
	s OCDF	前	4	763	93.5	12.3	650	880	760
	PCDFs	前	4	12700	1900	14.9	10000	14000	13500
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		前	4	15000	2250	15.1	12000	17000	15500

(注) * : 「棄却前」とは、統計的外れ値の棄却を行っていないが、結果が「ND等」で示されているものは含まない

表 2 - 1 - 10 (3) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (底質試料 2)
(DL - PCB) (公定法以外の抽出)

区分	分析項目	棄却* 回数	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	4	117	41.7	35.6	78	170	110
	3,3',4,4'-TeCB	前	4	2280	95.7	4.2	2200	2400	2250
	3,3',4,4',5-PeCB	前	4	86.4	16.9	19.6	70	110	82.8
	3,3',4,4',5' -HxCB	前	3	6.84	0.745	10.9	6.4	7.7	6.48
モノオルト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	前	4	439	53.9	12.3	390	510	425
	2,3',4,4',5-PeCB	前	4	27400	3010	11.0	25000	30000	27500
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	4	8670	423	4.9	8200	9100	8710
	2,3,4,4',5-PeCB	前	4	628	69.9	11.1	570	730	605
	2,3',4,4',5,5' -HxCB	前	4	965	43.6	4.5	910	1000	975
	2,3,3',4,4',5 -HxCB	前	4	2710	210	7.8	2500	3000	2650
	2,3,3',4,4',5' -HxCB	前	4	619	44.0	7.1	580	680	608
	2,3,3',4,4',5,5' -HpCB	前	4	314	308	97.9	140	780	170
その他 (DL-PCB)	ノンオルト **	前	4	2840	117	4.7	2300	2600	2500
	モノオルト **	前	4	41600	3640	8.7	38000	45000	41800
	計 **	前	4	44400	3720	8.4	40000	48000	44500

(注1)*:「棄却前」とは、統計的外れ値の棄却を行っていないが、結果が「ND等」で示されているものは含まない(回答数3の場合には「ND等」1回答である)。

(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、「DL-PCB」は「ノンオルト」と「モノオルト」の和を示す。

表 2 - 1 - 1 0 (4) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (底質試料 2)
 (毒性当量 : T E Q) (公定法以外の抽出)

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	PCDDs + PCDFs	前	4	40.4	5.44	13.5	35	46	40.0
	DL-PCB	前	4	14.5	1.91	13.2	12	17	14.3
Q	(PCDDs + PCDFs) + (DL-PCB)	前	4	55.2	7.22	13.1	48	64	54.3

(注) *: 「棄却前」とは、統計的外れ値の棄却を行っていないが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

表 2 - 1 - 1 1 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬水質試料)

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/L}$)	最大値 ($\mu\text{g/L}$)	中央値 ($\mu\text{g/L}$)	調製 濃度 (設定値) ($\mu\text{g/L}$)
				S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %				
トリフチルス [*] 化合物	前	57	6.08	34.1	560	0.00950	238	0.0694	0.069
	後	49	0.0696	0.0152	21.8	0.0273	0.108	0.0678	
トリフェニルス [*] 化合物	前	58	8.38	50.1	597	0.0164	366	0.0938	0.095
	後	50	0.0949	0.0204	21.5	0.0471	0.151	0.0909	
p,p'-DDE	前	41	0.173	0.0302	17.5	0.108	0.252	0.165	0.18
	後	41	0.173	0.0302	17.5	0.108	0.252	0.165	
p,p'-DDD	前	41	0.120	0.0268	22.3	0.0698	0.227	0.117	0.12
	後	40	0.118	0.0208	17.7	0.0698	0.166	0.117	

(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) トリフチルス^{*}化合物はTBTO、トリフェニルス^{*}化合物は塩化物に換算した値である。

(4) ヒストグラム

分析項目別に分析結果に関するヒストグラムを作成し、模擬排ガス吸収液試料（塩化水素及びふっ素化合物）については図2-1-1、模擬排ガス試料（硫黄酸化物及び窒素酸化物）については図2-1-2、底質試料1（芳香族化合物）については図2-1-3に示す。

底質試料2（ダイオキシン類）については、図2-1-4に公定法による抽出（「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する抽出）の結果を示す。公定法以外の抽出の結果については、回答数が少ないため示していない（前記の表2-1-10を参照）。

模擬水質試料（有機スズ化合物及び有機塩素化合物）については図2-1-5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「1.0」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。また、模擬排ガス吸収液試料（塩化水素及びふっ素化合物）については、「n=3」のもの（前記（2）参照）も除いて行っている。

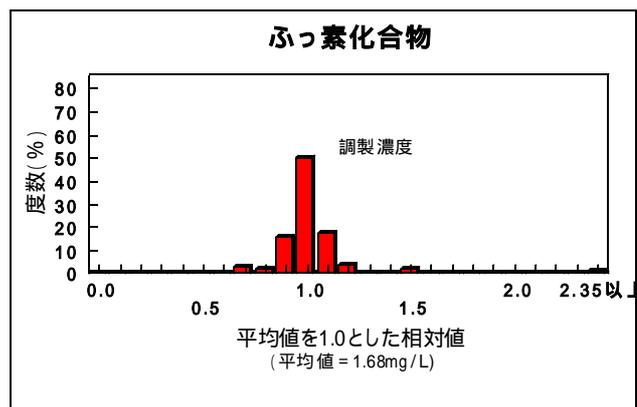
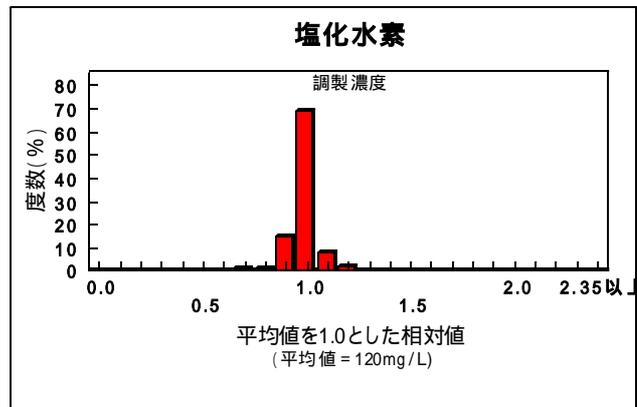


図 2 - 1 - 1 模擬排ガス吸収液試料（塩化水素及びふっ素化合物）に関するヒストグラム

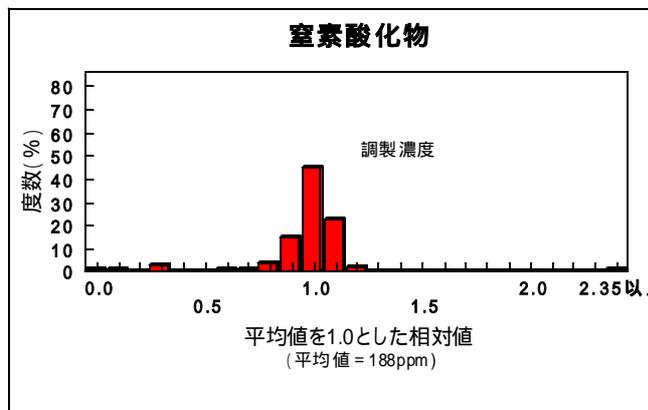
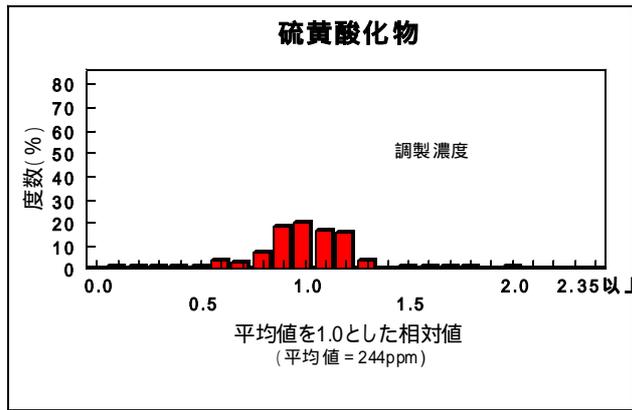


図 2 - 1 - 2 模擬排ガス試料（硫黄酸化物及び窒素酸化物）に関するヒストグラム

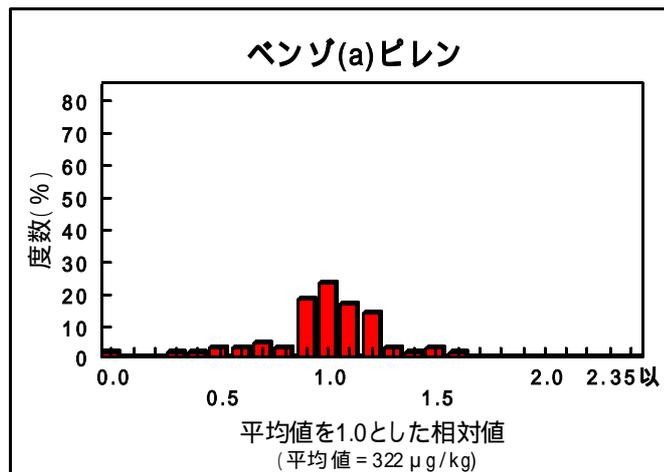


図 2 - 1 - 3 底質試料 1（芳香族化合物）に関するヒストグラム

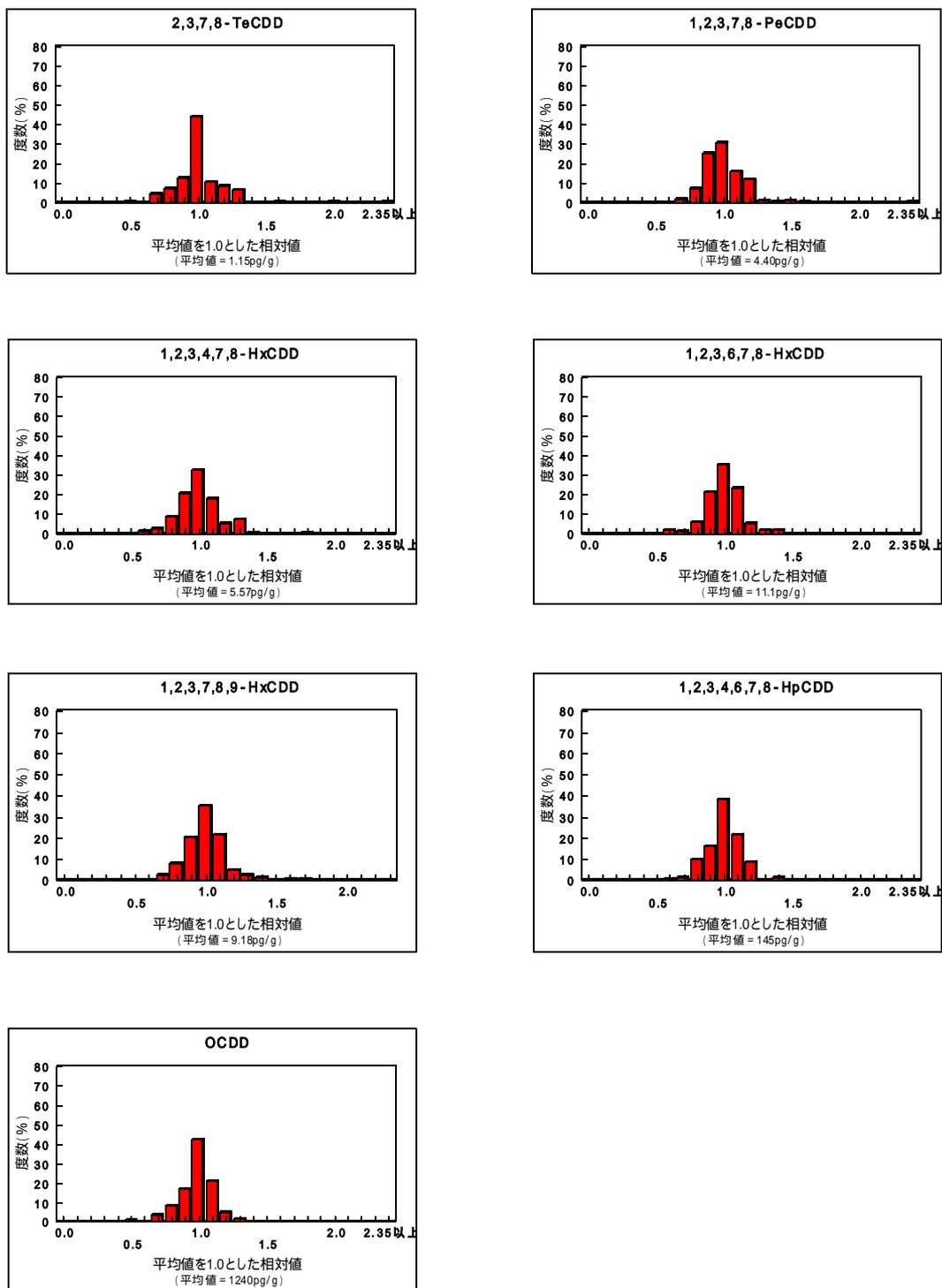


図 2 - 1 - 4 (1) 底質試料 2 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
P C D D s 異性体

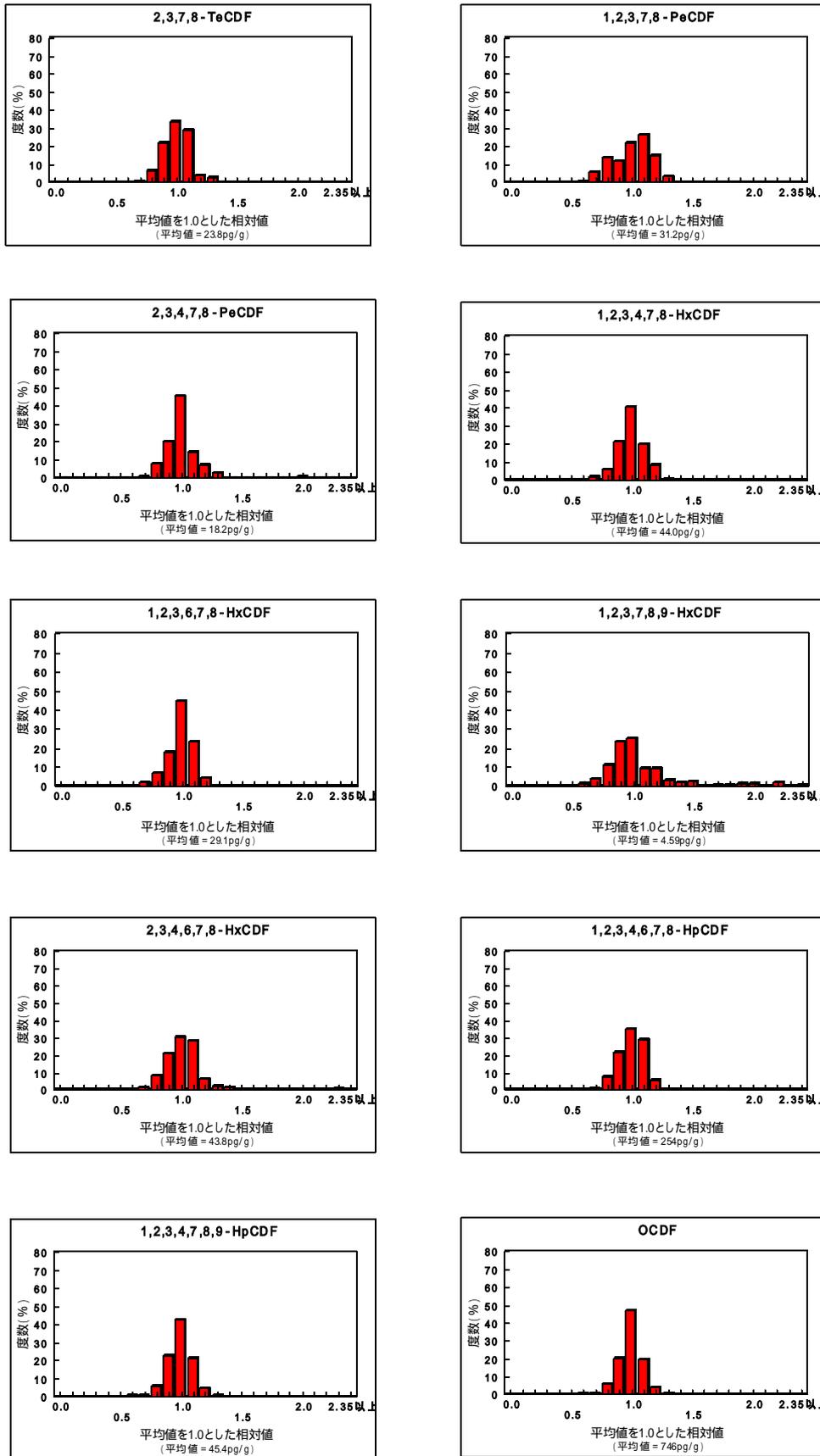


図 2 - 1 - 4 (2) 底質試料 2 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
P C D F s 異性体

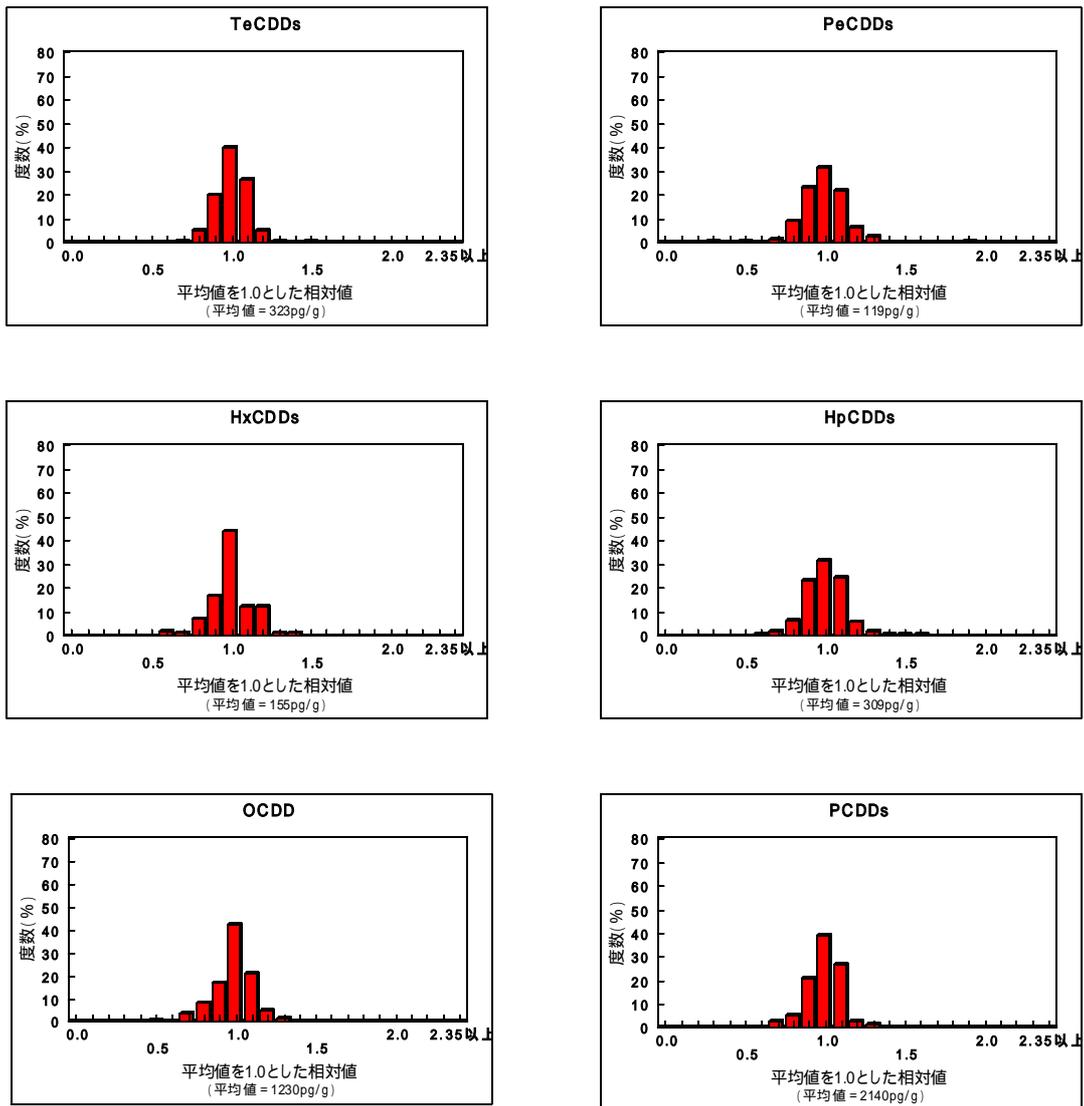


図 2 - 1 - 4 (3) 底質試料 2 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
P C D D s 同族体

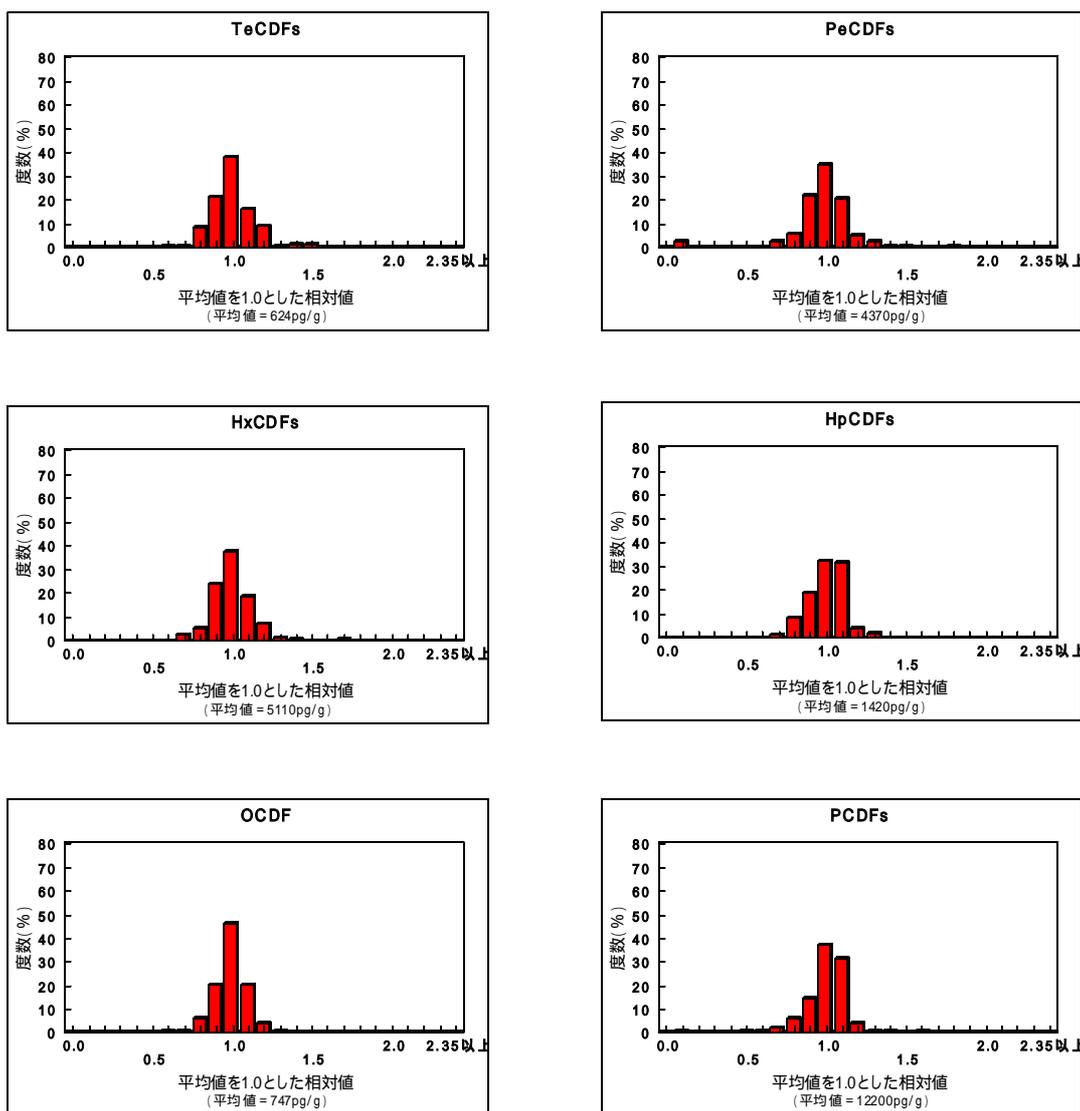


図 2 - 1 - 4 (4) 底質試料 2 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
P C D F s 同族体

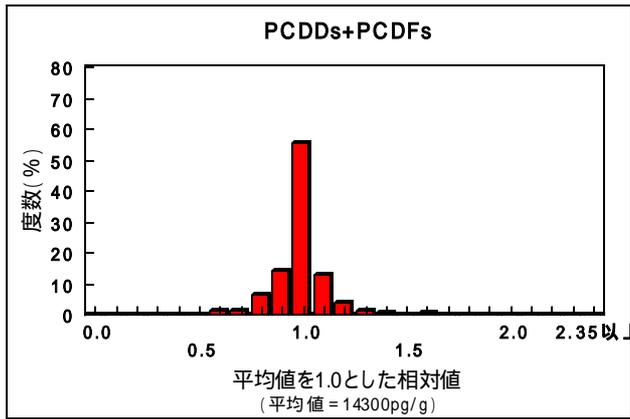


図 2 - 1 - 4 (5) 底質試料 2 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
同族体 (P C D D s + P C D F s)

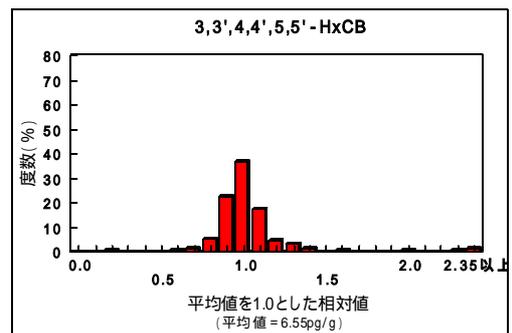
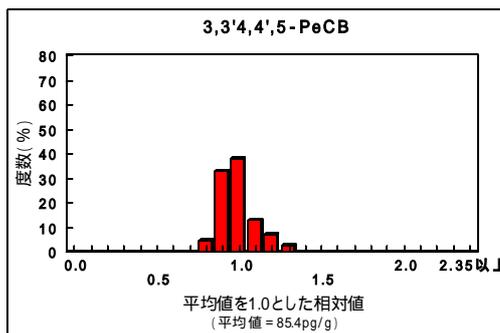
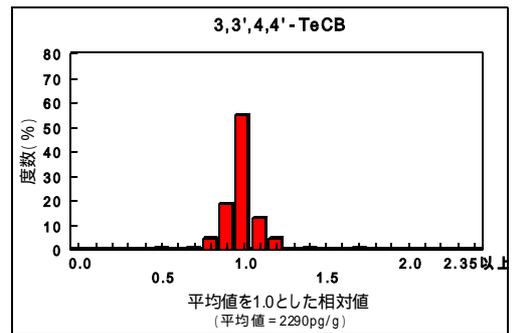
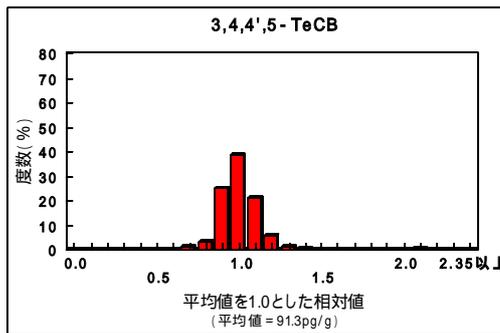


図 2 - 1 - 4 (6) 底質試料 2 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
D L - P C B (ノンオルト異性体)

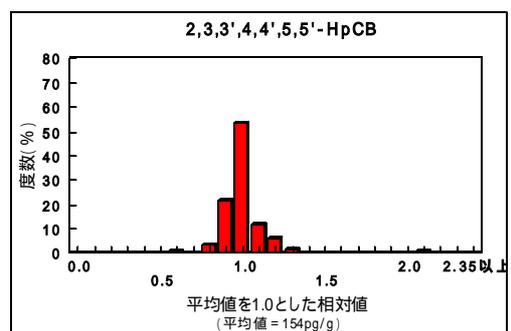
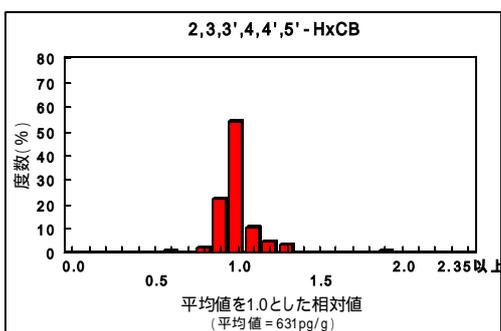
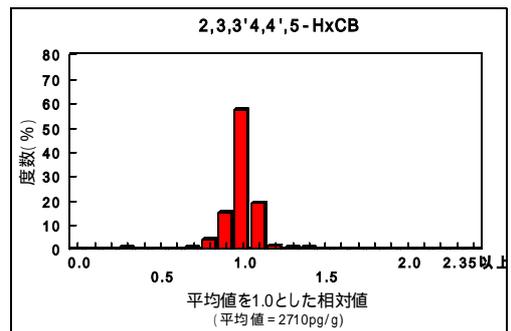
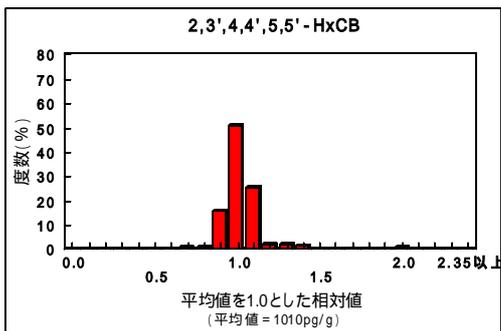
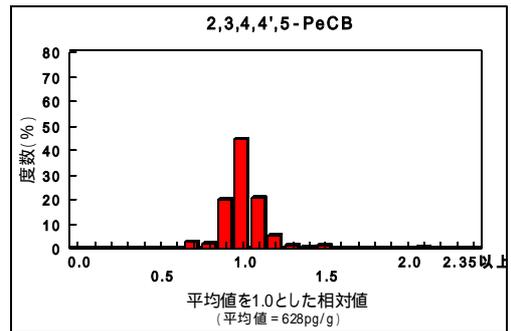
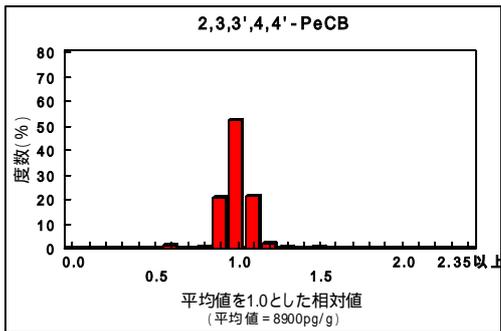
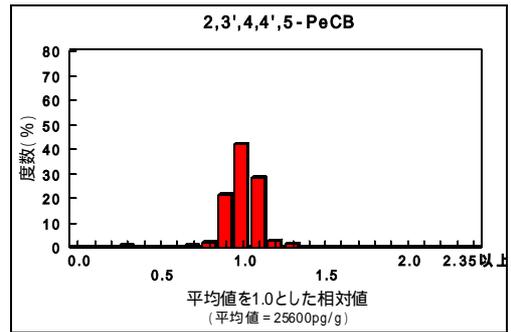
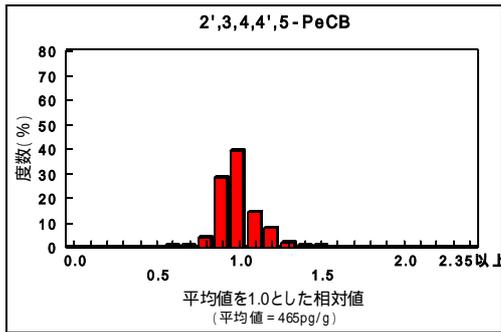


図 2 - 1 - 4 (7) 底質試料 2 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
DL - PCB (モノオルト異性体)

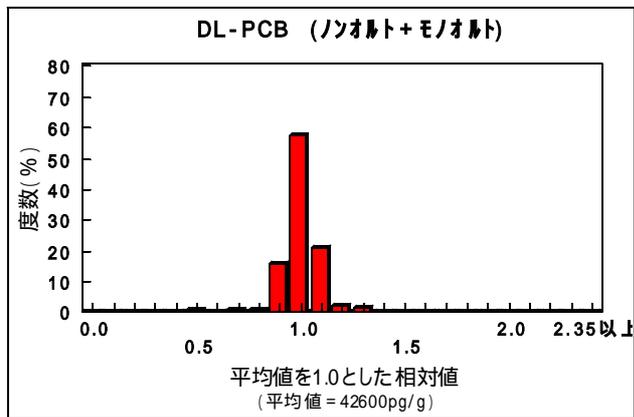
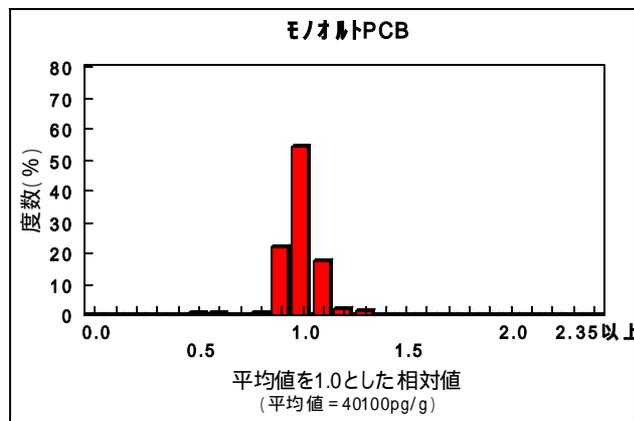
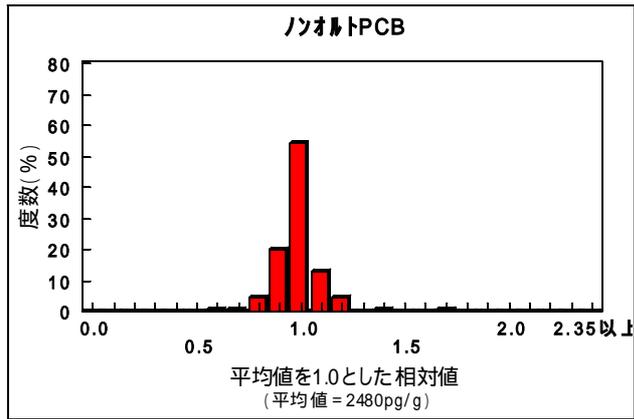


図 2 - 1 - 4 (8) 底質試料 2 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
DL - PCB (異性体濃度の総和)

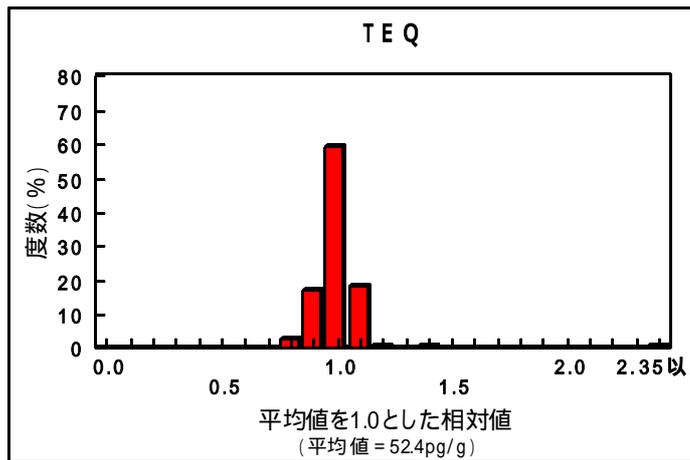
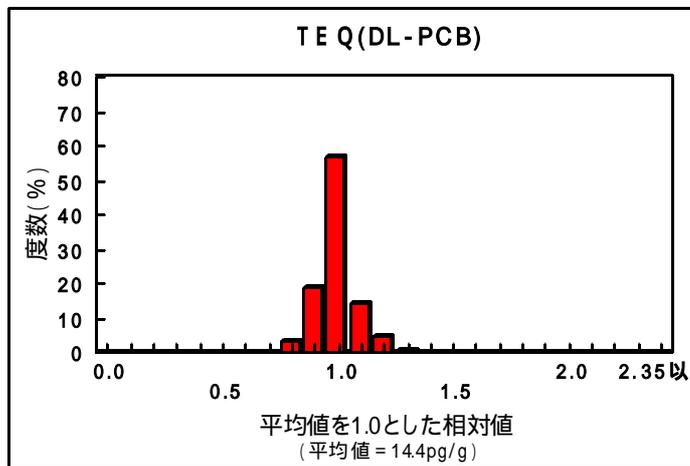
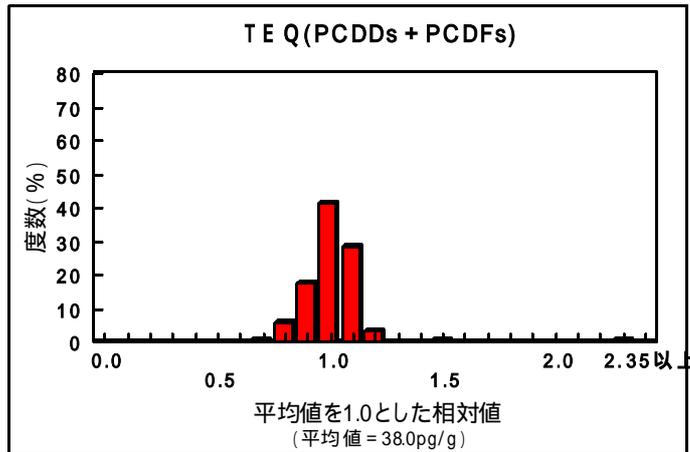


図2 - 1 - 4 (9) 底質試料2 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
毒性当量 (TEQ)

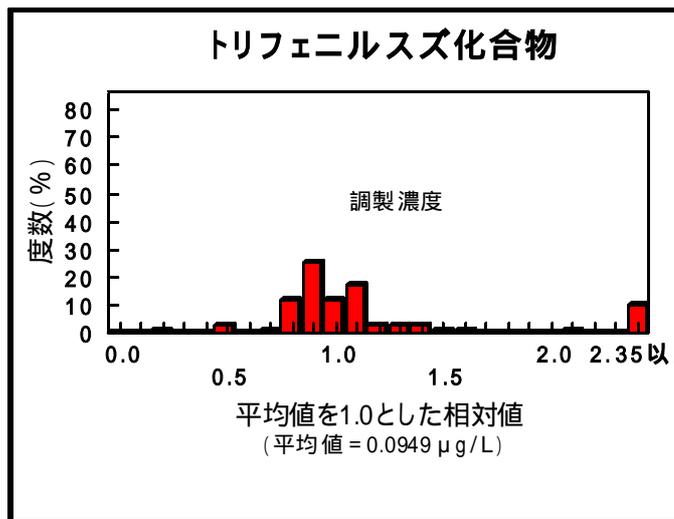
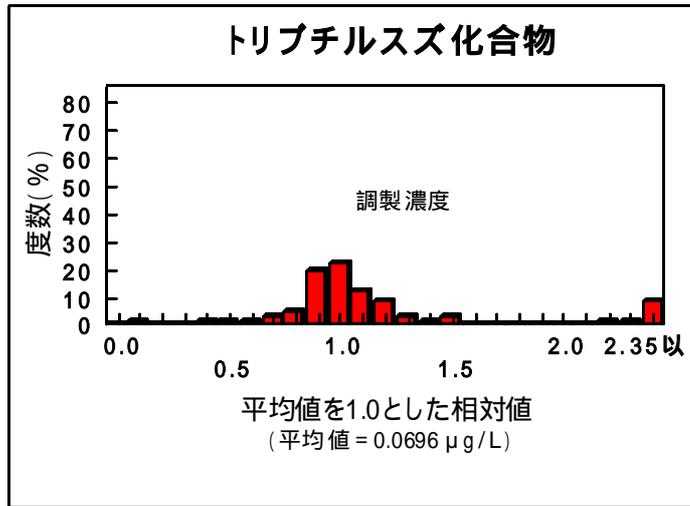


図 2 - 1 - 5 (1) 模擬水質試料に関するヒストグラム
有機スズ化合物

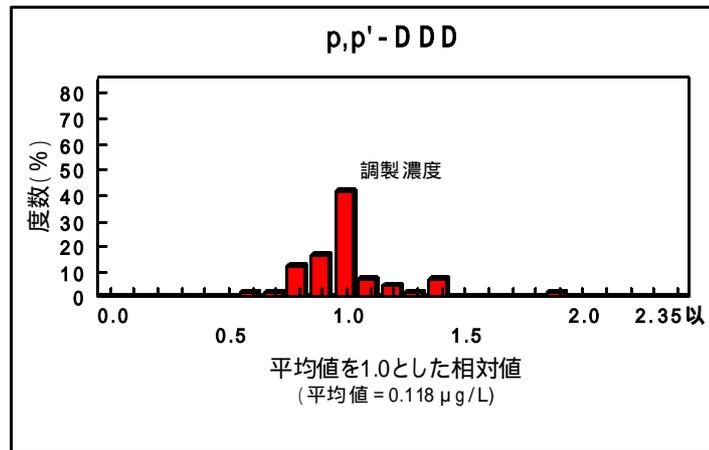
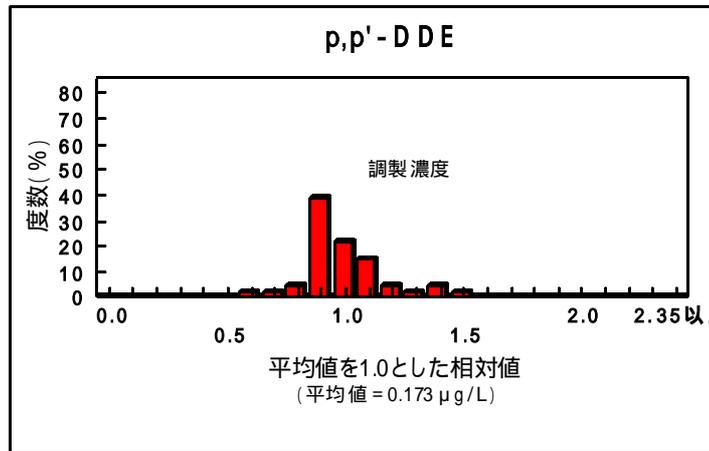


図 2 - 1 - 5 (2) 模擬水質試料に関するヒストグラム
有機塩素化合物

2. 分析項目毎の結果

2.1 排ガス吸収液試料

(1) 塩化水素

(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370機関で、分析項目の中で最も多かった。外れ値として棄却されたのは、併行測定回数2回以下が3機関、Grubbsの方法で棄却されたのが14機関（小さな値として棄却されたのが9機関、大きな値として棄却されたのが5機関）、合計17機関が棄却され、棄却率は4.6%であった。検出限界以下とした報告はなかった。分析方法別にみると、イオンクロマトグラフ法はGrubbsの方法で棄却されたのが7機関（分析方法中での棄却率2.7%：小さな値として棄却された機関4機関、大きな値として棄却された機関3機関）、硝酸銀滴定法は5機関（9.6%：すべて小さな値として棄却）、チオシアン酸水銀()吸光光度法は1機関（1.8%：大きな値として棄却）で、硝酸銀滴定法が棄却された割合が高かった。また、Cochranの方法で棄却されたのは37機関で、このうちCochranの方法のみで棄却されたのは22機関であった。外れ値を棄却後の回答数は353機関、平均値は120mg/L、室間精度は5.5%であった。ヒストグラムは中央の階級に集中した良好な分布を示している（図2-1-1参照）。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

今回の測定については室間精度が小さく、平均値120mg/Lに対してGrubbsの検定の下限值は94.6 mg/L、上限値が145 mg/Lと上限値と下限値の間の範囲が狭かった。棄却された原因については計算ミスと思われるもの4機関、希釈操作の問題2機関、滴定操作の問題3機関、標準・検量線の問題2機関、不明3機関であった。計算ミス、希釈操作、滴定操作に関する問題が多かった。

表2-2-2-1-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析方法	外れ値	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	イオンクロマトグラフ法	Grubbs(小さい値)	希釈倍率の間違い(試料分取量の間違い)	アンケートのとおりと考えられる。希釈操作の間違いと考えられる。
B	イオンクロマトグラフ法	Grubbs(小さい値)	古い標準液を使っていた(通常使用しない混合標準液をふっ素定量のため使用した)。	アンケートのとおりと考えられる。標準・検量線の問題と考えられる。
C	イオンクロマトグラフ法	Grubbs(小さい値)	回答なし	理由は不明である。

表 2 - 2 - 2 - 2 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析方法	外れ値	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
D	イオンクロマトグラフ法	Grubbs(小さい値)	回答なし	バックグラウンドが非常に大きい。操作ミス、計算間違いが疑われる。
E	イオンクロマトグラフ法	Grubbs(大きい値)	50倍を100倍と表記ミスした(クロマトグラム)。	アンケートのとおりと考えられる。計算間違いと考えられる。
F	イオンクロマトグラフ法	Grubbs(大きい値)	試験担当者の経験不足による試料希釈誤差による。	アンケートのとおりと考えられる。希釈操作の問題と考えられる。
G	イオンクロマトグラフ法	Grubbs(大きい値)	回答なし	理由は不明である。
H	硝酸銀滴定法	Grubbs(小さい値)	希釈計算の間違い	アンケートのとおりと考えられる。希釈倍率の計算間違いと考えられる。
I	硝酸銀滴定法	Grubbs(小さい値)	空試験が1回のため、バラツキが考えられる。空試験と試料との終点の見方の誤差、ズレが考えられる。	理由は不明である。滴定操作に関する問題と考えられる。
J	硝酸銀滴定法	Grubbs(小さい値)	調査ではイオンクロマトグラフ法が多く、滴定法を用い、規定液は自社製とした。滴定操作の技量不足である。	理由は不明である。滴定操作に関する問題と考えられる。
K	硝酸銀滴定法	Grubbs(小さい値)	不明	理由は不明である。滴定操作に関する問題と考えられる。
L	硝酸銀滴定法	Grubbs(小さい値)	回答なし	理由は不明である。
M	チオシアン酸水銀()吸光度法	Grubbs(大きい値)	検量線の傾きが通常より小さく、分析値にも反映し、濃度が高く算出されたと考えられる。	アンケートのとおりと考えられる。標準・検量線の問題と考えられる。
N	その他(硝酸銀滴定法)	Grubbs(大きい値)	回答なし	理由は不明である。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析者の経験度

試料数及び経験年数とも、平均値、室間精度において一定の傾向は認められなかった。

2)分析に要した日数

分析に要した日数は1日が最も多く、次に2日～5日で、1日から5日までがほとんどであった(82%)。全体としては平均値及び室間精度に大きな差は認められなかった。

3)室内測定精度

室内測定精度は2%以内がほとんどで、室内測定精度がよくなると室間精度も明らかによくなる傾向があった。

4)分析方法別の傾向

分析方法別には、感度が高く他のイオンとの同時測定が可能なイオンクロマトグラフ法が247機関(70%)と最も多く塩化水素の分析の主要な方法になっている。次にチオシアン酸水銀(II)吸光光度法が54機関(15%)、硝酸銀滴定法は47機関(13%)であった。イオン電極法は1機関、その他が4機関であった。硝酸銀滴定法の室間精度がやや悪いが、全体としてはいずれの方法も平均値及び室間精度ともほとんど差がなかった。

5)イオンクロマトグラフ法(希釈倍率)

希釈倍率は10～25倍が120機関(49%)で一番多く、次が100倍以上で45機関(18%)、三番目が50～100倍で32機関(13%)であった。平均値はいずれの場合もほとんど差はなかったが、室間精度は希釈倍率が大きい場合は小さい場合より明らかに悪くなっており、希釈操作における誤差が問題となることが分かった。

6)硝酸銀滴定法(試料量)

硝酸銀滴定法における試料量は50mLが30機関(64%)で最も多く、次いで50mL未満が15機関(32%)であった。いずれも平均値及び室間精度ともほとんど差がなかった。

7)硝酸銀滴定法(ニトロベンゼンの使用)

ニトロベンゼンについては使用した機関が19機関、使用しなかった機関が25機関で使用しなかった機関の方が多かった。平均値、室間精度に一定の傾向は認められなかった。

8)チオシアン酸水銀(II)吸光光度法(試料量)

チオシアン酸水銀(II)吸光光度法における試料量は0.5mLが29機関(54%)で最も多く、次いで5.0mLが13機関(24%)であった。平均値は0.5～1.0mLの場合が明らかに低いが、該当する2機関のうちの1機関が明らかに低い値であったことによる。室間精度は5.0mLが2.5%と最もよかった。

9)使用した水の種類

超純水が204機関、蒸留水が73機関、イオン交換水が64機関であった。いずれも平均値、室間精度において大きな差は認められなかった。

(c)過去の結果との比較

排ガス吸収液試料中の塩化水素を対象にした調査はこれまでに行われていない。ただし、

平成3年度に模擬酸性雨中の塩化物イオンが調査項目として挙げられており、その結果を表2-2-2-1-2に示す。

過去の模擬酸性雨試料（水溶液）中の塩化物イオン、今回の模擬排ガス吸収液試料（0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液）中の塩化物イオンの室間精度CV%は5.0、5.6と同程度であり、精度の良い結果となっている。なお、過去の酸性雨試料は今回よりも低濃度であるが、塩化物イオンの測定としては難しくない濃度レベルと考えられる。

表2-2-2-1-2 平成3年度における調査結果（外れ値等を棄却後の結果）

年度	試料	項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		設定値 (mg/L)
					S.D. (mg/L)	CV (%)	
H3	模擬酸性雨	塩化物イオン (pH)	261 (279)	7.03 (4.13)	0.350 (0.0962)	5.0 (2.3)	7.04
H19	模擬排ガス 吸収液	塩化水素	353	120	6.72	5.6	134

(d) 総括評価・今後の課題

回答数は全体で370機関で、分析項目の中で最も多かった。外れ値として棄却されたのは、17機関で棄却率は4.6%であった。検出限界以下とした報告はなかった。分析方法別にみると、イオンクロマトグラフ法は7機関、硝酸銀滴定法は5機関、チオシアン酸水銀(II)吸光光度法は1機関、その他1機関で、硝酸銀滴定法の棄却された割合が高かった。外れ値を棄却後の回答数は353機関、平均値は120mg/L、室間精度は5.5%であった。ヒストグラムは中央の階級に集中した良好な分布を示している。

棄却された原因については計算ミス4機関、希釈操作の問題2機関、滴定操作の問題3機関、標準・検量線の問題2機関、不明3機関であった。計算ミス、希釈操作、滴定操作の問題が多かった。特に希釈倍率が大きくなると室間精度が悪くなる傾向があり、希釈操作における誤差について十分な注意が必要であることが分かった。

塩化水素は汚染の影響が大きいので器具や操作手順において十分な注意が必要であり、各機関の報告もその点に言及したものが多かった。イオンクロマトグラフ法では希釈倍率と希釈の際の汚染等に注意したというコメントが多く見られた。イオンクロマトグラフ法は他の方法よりも感度が高く、そのままでは濃すぎるため希釈する必要があるが、希釈倍率をどのくらいにするかの見極めが難しく、滴定法など別の手法でおおよその濃度をつかんでから測定したという報告があった。また、溶液がアルカリ性であったのでピークの分離に注意したという報告と、この点を避けるため硫酸などで中和してから測定した機関が複数あった。

硝酸銀滴定法では滴定の終点の判定が困難であったというコメントが多かった。色調の変化の判定が難しく慎重に確認して判定する必要がある。また、ニトロベンゼンの取り扱いに注意したとのコメントがいくつか見られた。イオン電極法では電極の応答時間に注意することが重要であり、チオシアン酸水銀(II)吸光光度法については発色温度、時間を一定にするなど操作条件を一定にすることに注意したという報告が多かった。

(2) ふっ素化合物

(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289件であった。このうち測定回数が規定の3回に満たさずに棄却されたものが1件、検出限界以下として棄却されたものが0件、Grubbsの方法により統計的に外れ値として棄却されたものが17件あり、統計的外れ値の棄却率は5.9%と、塩化水素に比べてやや高い値であった。また、棄却後の室間精度は9.8%と、塩化水素の6.7%に比べてやや高い値であった。これは、ふっ素化合物の濃度が塩化水素に比べて約1/70に低く設定されているためと考えられる。外れ値を除いた測定値の平均値は1.68 mg/Lと設定濃度1.8 mg/Lと概略同じであり、良好な結果であった。ヒストグラムの分布も1.0(平均値)を中心に比較的狭い範囲に左右対称の分布となっている(図2-1-1参照)。

分析方法別の内訳は、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法が185件、イオン電極法が11件、イオンクロマトグラフ法が90件、オートアナライザーが3件あった。なお、オートアナライザーは原理としてはランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法を自動化したものであり、吸光光度法に分類してもよいものである。このうちランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法の棄却率は約5%であり、イオン電極法は0%、イオンクロマトグラフ法が9%であった。オートアナライザーで棄却されたものはなかったが、回答数は3件と少ないため、統計的に意味を見出すことは困難である。分析方法の違いによる分析結果の差に関しては、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法とイオンクロマトグラフ法との間で平均値に差が見られ、後者がやや高い値を示したが僅差であり本質的な意味は認められなかった。一方、室間精度に関しては、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法が、イオン電極法及びイオンクロマトグラフ法に比べて優れた値を出した。また、件数が少ないため断定はできないが、オートアナライザーは他の3法に比べて優れた値を出しており、自動化による高精度化が実現されていると推察された。イオンクロマトグラフ法はJIS K 0105では規定されていないが、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法に比べて空試験値が小さいという特長があり、より低濃度の測定には優れた方法となることが示唆された。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法で高値側に外れたものは7件であるが、そのうち試料採取量の間違いが1件、計算式を間違えたものが1件あった。分析方法に原因があると考えられるものは残り5件であるが、このうち3件は試料の発色操作時にpH調整を行っていないことが原因と考えられる。すなわち、ランタンアリザリンコンプレキソン錯体及びふっ素複合錯体はpHが高くなるとともに吸光度が増大するが、今回の試料にはNaOHが0.1 mol/L含まれており、pH調整を行わないと吸光度が高くなる。他の2件は検量線作成に用いた標準液の濃度範囲の外側で、試料の定量を行っていることが原因と考えられる。低値側に外れたものは全部で2件であるが、そのうち試料採取量のとりの間違いが1件あった。分析方法に原因があると考えられるものは残り1件であるが、原因は解明できなかった。一方、イオンクロマトグラフ法で高値側に外れたものは7件であるが、いわゆるイーザーミスはなく、いずれも分析方法に原因があると考えられるものであった。この内訳は、ふっ素イオンのピークとウォーターディップとの分離が不十分なためベースラインの取り方によ

る誤差が大きくなっていることが原因と考えられるものが5件と多かった。特に、試料の希釈倍率を高く取りすぎたために、ウォーターデップの影響が顕著に現れたものが2件あったが、これは希釈倍率を予備試験によって求める操作を規定していれば防げるものであろう。残りの2件は、検量線作成に用いた標準液の濃度範囲の外側で、試料の定量を行っていることが原因と考えられる。低値側に外れたものは1件であり、装置インクジェクターからの汚染が原因と考えられるが、試料濃度が低く出ているので検量線作成時により大きな汚染があったと推測される。また、ウォーターデップ付近でのベースラインの取り方による誤差の可能性も排除できない。

表 2 - 2 - 2 - 2 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析方法	外れ値	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	ランタンアリザン リコンプレキソ ン吸光度法	Grubbs(小さい値)	pHの調整が難しかったため。	pH調整が不十分であった可能性があるが、詳しくは分からない。
B	ランタンアリザン リコンプレキソ ン吸光度法	Grubbs(小さい値)	試料量の間違い(最初100mL分取でトリプル分析したが、パラツキが大きく、再度試料の分取からやりなおした。その時に試料が少なく50mL分取としたが、計算上100mLとしたため、外れ値となった)。	試料採取量の間違い。室内精度がやや悪いので汚染或いは発色操作に注意するとよい。
C	ランタンアリザン リコンプレキソ ン吸光度法	Grubbs(大きい値)	回答なし	試料の吸光度が検量線の最高濃度の3倍以上となっており、定量上限を超えた範囲で測定したためと考えられる。
D	ランタンアリザン リコンプレキソ ン吸光度法	Grubbs(大きい値)	分取量の間違い。他の分析方法で得たおおよその濃度から、蒸留の際に30mL分取する予定であったが、50mL分取した可能性がある(JIS K 0105は通常使用しないためにSOPがないまま分析し、聞き取りで可能性を推測した)。	分取量の間違いと考えられるが、蒸留中の汚染の可能性も排除しきれない。
E	ランタンアリザン リコンプレキソ ン吸光度法	Grubbs(大きい値)	希釈計算の間違い。	試料の測定が定量下限近くでなされている。検量線の中央に近い領域で試料の測定をするとよい。

表 2 - 2 - 2 - 2 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	分析方法	外れ値	アンケート調査での当該機 関の回答	添付資料などから推測された外 れ値の原因・理由
F	ランタンアリザ リコンプレキ ソノ吸光光 度法	Grubbs(大 きい値)	蒸留操作を行っていない。	ランタンアリザ リコンプレキソノ錯体及びふ つ素複合錯体とも、pHが高くな るとともに吸光度も増大する。 今回の試料にはNaOHが0.1 mol/ L含まれており、蒸留しない場 合はpH調整を行うことが必要で ある。
G	ランタンアリザ リコンプレキ ソノ吸光光 度法	Grubbs(大 きい値)	当初、ICでの分析を考え ていたため、発色法を行っ た時は、提出期限が間近と なってしまった。そのため 通常行う、蒸留操作を省略 したことが原因と思われ る。	ランタンアリザ リコンプレキソノ錯体及びふ つ素複合錯体とも、pHが高くな るとともに吸光度も増大する。 今回の試料にはNaOHが0.1 mol/ L含まれており、蒸留しない場 合はpH調整を行うことが必要で ある。
H	ランタンアリザ リコンプレキ ソノ吸光光 度法	Grubbs(大 きい値)	パソコン計算で計算式が間 違っていた。(前回の計算 式が残っていた)。	計算式の間違いと考えられる が、吸光光度法におけるpH調整 が不十分であった可能性も排除 できない。
I	ランタンアリザ リコンプレキ ソノ吸光光 度法	Grubbs(大 きい値)	溶液のpH調整を行わず、 アルカリ性のまま定容・定 量操作を行ったため、吸光 度が高めに測定され、プラ スの誤差を招いた。	ランタンアリザ リコンプレキソノ錯体及びふ つ素複合錯体とも、pHが高くな るとともに吸光度も増大する。 今回の試料にはNaOHが0.1 mol/ L含まれており、蒸留しない場 合はpH調整を行うことが必要で ある。
J	ランタンアリザ リコンプレキ ソノ吸光光 度法	Grubbs(大 きい値)	回答なし	不明
K	イオノマト グラフ法	Grubbs(小 さい値)	装置インクジェクターから の汚染が原因と思われる。	装置インクジェクターからの汚 染が原因と考えられるが、試料 濃度が低く出ているので、検量 線作成時により大きな汚染があ ったと推定される。また、ウォ ーターデック付近でのベースラ インの取り方による誤差の可能 性も排除できない。

表 2 - 2 - 2 - 2 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	分析方法	外れ値	アンケート調査での当該機 関の回答	添付資料などから推測された外 れ値の原因・理由
L	イオンクロ マト グラフ法	Grubbs(大 きい値)	クロマトグラム中のウォー ターディップの傾斜中にピー クが出るため、切り取り 方法により、ピーク面積が 大きく変化する(問題点欄 にも記載した)。	試料の希釈倍率を高く取りすぎ たため、定量下限近くで測定し ている。このためウォーターデ ィップの影響を受けている。
M	イオンクロ マト グラフ法	Grubbs(大 きい値)	今回、水濁法の告示に従っ て蒸留操作を行った数値を 報告している。前処理操作 (蒸留)なしの場合、1.4mg /Lの数値を得ている。1000 倍希釈したものを蒸留操作 したデータを検討したとこ ろ、汚染や感度不足がある と思われる。	1000倍希釈したものを蒸留中に 汚染があったと考えられる。希 釈倍率をいきなり1000倍に設定 するのではなく、予備実験を行 ってから希釈倍率を設定すると よい。
N	イオンクロ マト グラフ法	Grubbs(大 きい値)	回答なし	ウォーターディップとの分離が 不十分で、イオンクロマトグラ フの分析条件が最適化されてい ない可能性が大きい。
O	イオンクロ マト グラフ法	Grubbs(大 きい値)	吸収液(0.1M, NaOH)の妨害 を避ける目的で、10倍希釈 して分析を行った。ウォー ターデッ付近でのベース ラインの取り方による誤差 と考えられる。	クロマトグラムが提示されてい ないので原因は同定できない が、おそらくウォーターデッ 付近でのベースラインの取り方 による誤差と考えられる。
P	イオンクロ マト グラフ法	Grubbs(大 きい値)	予想よりも濃度が低かった が、そのまま報告した。	クロマトグラムが提示されてい ないので原因は同定できない が、おそらくウォーターデッ 付近でのベースラインの取り方 による誤差と考えられる。
Q	イオンクロ マト グラフ法	Grubbs(大 きい値)	回答なし	試料の測定が検量線の最小濃度 より低い範囲で行われており、 また、ふっ素のピークが直前の 大きなピークの裾に出ているた めベースラインの設定が難しい ことが誤差の原因と考えられ る。検量線の中央に近い領域で 試料の測定をするとよい。

表 2 - 2 - 2 - 2 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析方法	外れ値	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
R	イソカロト グラ法	Grubbs(大 きい値)	試料水の希釈操作、標準液調製誤差等が推定される。通常はIC法で分析実績が少なくクロスチェックの意味で参加した。	試料の測定が検量線の最小濃度より低い範囲で行われていることが誤差の原因と考えられる。検量線の中央に近い領域で試料の測定をするとよい。また、ウォーターデック付近でのベースラインの取り方による誤差の可能性も排除できない。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析機関の国際的な認証等の取得

ISO、MLAP、環境省受注資格等の取得の有無による差は、平均値に関しては見られなかったが、室間精度に関しては、いずれの認証制度においても認められた。これらの認証を取得している機関では、分析の精度管理が行われているため、室間精度に差が出たものと考えられるが、塩化水素等に比べてふっ素化合物でより明瞭な差となって現れた原因については不明である。

2) 分析者の経験度

昨年度の分析試料数の室間精度に及ぼす影響について、一部の水準間（50未満と50から100未満）に差が見られ、分析試料数が少ない場合に室間精度が優れているという結果であった。通常は、分析試料数が多いほど経験も積んでおり、優れた室間精度が期待されるが、その逆であり、これから意味のある結論を得ることはできなかった。一方、平均値に及ぼす影響については水準間に差は見られなかった。同様に、経験年数の平均値及び室間精度に及ぼす影響について、水準間に差は見られなかった。

3) 分析に要した日数

分析に要した日数は1日から11日以上まで広い範囲にばらついており、分析に要した日数の平均値に及ぼす影響について、一部の水準間（1日と11日以上）に差が見られた。分析に要する時間が長くなると、容器壁への吸着損失、或いは逆に容器壁からの溶出による汚染等が懸念される。今回観察された差は極く僅かであり、その原因を特定することはできなかった。また、室間精度に及ぼす影響に関しても、分析日数が1日のときに最も優れた値が得られた。これらのことから、あまり長期間をかけずに分析することが望ましいと考えられる。

4) 室内測定精度

室内測定精度の平均値に及ぼす影響について、水準間に差は認められなかったが、室内測定精度が悪くなるほど、平均値が低下するという一定の傾向が見られた。ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法の室内測定精度を決定する因子の一つに発色反応効率があり、これはpH調整、発色時間、発色から測定までの時間などの再現性に依存すると考え

られる。一般的に、これらのパラメーターの再現性が低下すると、反応効率の最大値からのズレが大きくなる、すなわち反応効率が低下すると考えられる。上記の室内測定精度が悪くなるほど、平均値が低下するという傾向は、このことを反映した結果と考えられる。昨年度の全燐の吸光光度法でも同様の現象が見られた。一方、室間精度に及ぼす影響についても一定の傾向が認められ、室内測定精度が悪化するにつれて室間測定精度も悪化している。この傾向はこれまでの他の測定項目に関しても一般的に認められていることである。なお、分析機関の約77%が室内測定精度2%未満という優れた値を出しており、10%以上となった機関は僅か0.7%と少なく良好な結果であった。

5) 分析方法

分析方法別の回答数は、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法185件、イオン電極法11件、イオンクロマトグラフ法90件、オートアナライザー（ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法を自動化したもの）3件であった。棄却率はランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法が5%、イオン電極法が0%、イオンクロマトグラフ法が9%、オートアナライザーが0%であった。分析方法の平均値に及ぼす影響に関しては、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法とイオンクロマトグラフ法との間で差が見られ、後者がやや高い値を示した。今回の試料には共存物質としては、塩化物イオンが約120 mg/Lと水酸化ナトリウムが0.1 mol/L含まれているが、両者の方法にとって妨害となる物質ではないため、この差には本質的な意味はないと考えられる。実際、オートアナライザーは原理としてランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法を用いているが、むしろイオンクロマトグラフ法より高い値が得られている。一方、分析方法の室間精度に及ぼす影響に関しては、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法が、イオン電極法及びイオンクロマトグラフ法に比べて優れた値を出した。また、件数が少ないため断定はできないが、オートアナライザーは他の3法に比べて優れた値を出しており、自動化による高精度化が実現されていると推測された。イオン電極法は検量線が片対数となるため、電位ドリフトが濃度に大きな変化として現れるため、やや精度が悪くなったものと考えられる。

6) 試料量（ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法）

試料量の平均値に及ぼす影響については、一部の水準間に差が見られた。特に試料量が100 mL以上の場合に小さい値が得られた。ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法の定量範囲はF-で4～50 gであるので、今回の濃度約1.7 mg/Lであれば、必要な試料量は2.4～30 mL程度が適当であろう。100 mL以上使用すると定量上限を超えている可能性が高く、濃度が低く出ることが予想されるが、上記の結果はこのことを反映しているものと考えられる。室間精度に及ぼす影響に関しても、50～100 mL及び100 mL以上でかなり悪い値となっている。やはり定量範囲を超えており、検量線が直線からずれて吸光度の僅かな差が大きな濃度差となって現れることが原因と考えられる。

7) 空試験と試料の指示値の比（ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法）

今回の試験では、空試験値/試料の比が0.1未満が約77%であったが、1以上のものも約5%あった。一般に、比が大きくなるほど空試験値の補正量が大きくなるため真値からの偏りは大きくなるが、今回の試験では、空試験値/試料の比が平均値及び室間精度に及ぼす影響については、水準間に差は認められなかった。

8) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比（ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法）

試料と標準液の最高濃度の指示値の比が平均値に及ぼす影響について、比が0.25未満の場合に平均値がやや小さくなり、室間精度は他の水準に比べて悪くなった。一般に検量線の中央付近、すなわち比が0.5前後で偏り及び精度がよくなり、両端の0.25未満或いは1.0以上で悪くなると予想されるが、上記の結果はこのことを反映しているものと考えられる。なお、今回の試験では1.0を越えたものは2件しかなく、統計的に意味のある傾向は見出せなかった。

9) 希釈倍率（イオンクロマトグラフ法）

希釈倍率の平均値及び室間精度に及ぼす影響について、水準間に差は認められなかった。ふっ素化合物のイオンクロマトグラフ法の定量下限は0.05 mg/L以下であり、今回の試料中のふっ素化合物濃度を考慮すれば、10倍程度希釈しても十分な感度を有しているため、差が出なかったものと考えられる。

10) 空試験と試料の指示値の比（イオンクロマトグラフ法）

今回の試験では、1件を除いてすべて、空試験値/試料の比が0.1未満であった。この結果は、イオンクロマトグラフ法はランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法に比べて、空試験値が小さいという特長をよく示している。

11) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比（イオンクロマトグラフ法）

試料と標準液の最高濃度の指示値の比が平均値に及ぼす影響について、水準間に差は認められなかった。しかし、件数が少ないため断定はできないが、比が1.0以上で平均値が大きくなる傾向が見られた。特に比が1.5以上では大きく外れた値となっている。一方、比が室間精度に及ぼす影響については、0.25未満の場合に約2倍悪い値となっている。これは、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法の場合と同様に、検量線の両端部で精度が低下することを反映しているものと考えられる。

12) 使用した水の種類

蒸留水を用いたものが34%、イオン交換水を用いたものが18%、超純水を用いたものが47%、その他1%であったが、いずれの種類の水を用いても室間精度に差は見られなかった。平均値に及ぼす影響については、その他の水を用いた場合だけ、かなり高い値が得られた。その他の水としては、明記されていないため、高い値を与えた原因については不明である。

(c) 過去の結果との比較

ふっ素化合物の測定はこれまで、平成9年度に模擬環境水、平成10年度に模擬水質について検討されており、平成10年度の結果と比較する。

前回の試料はふっ素濃度0.12 mg/Lで、マトリックス・妨害成分として塩化ナトリウム15 mg/L及びギ酸0.20 mg/Lが共存していた。今回と比べてふっ素濃度がかなり低い濃度であり、かつイオンクロマトグラフで妨害となるギ酸が含まれており、今回の試料よりは分析が困難であったと考えられる。このため、室間精度は24.5%とかなり悪かった。一方、今

回の調査での室間精度は9.8%と大きく改善されている。しかしながら、これらの結果から分析の精度管理が改善されていると結論付けるのは困難であり、より低濃度、かつ妨害成分を含んだ試験溶液を用いて検討する必要がある。なお、前回の調査では、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法の蒸留操作における回収率の測定、イオンクロマトグラフ法のサプレッサーの有無による影響等を詳しく調べていたが、今回の調査ではこれらに関するデータは求めている。しかし、これらは精度管理を行ううえで重要と考えられるので、次回調査においてはこれらのデータの収集も検討すべきであろう。

(d) 総括評価・今後の課題

回答数289件のうち検出限界以下として棄却されたものは0件、統計的に外れ値として棄却されたものは17件あり、統計的外れ値の棄却率は5.9%であった。一方、棄却後の室間精度は9.8%と良好な結果が得られている。棄却されたもののうち、試料採取量の間違い、計算式の間違いなどのいわゆるイーゼーミスによるものは3件と少なく、品質管理システムに基づくチェックや、複数の人によつてのチェックが有効に作用しているものと考えられる。分析方法としては、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法(185件)、イオン電極法(11件)、イオンクロマトグラフ法(90件)、オートアナライザー(3件)が用いられた。ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法とイオンクロマトグラフ法とで平均値に差が見られたが、僅差であり本質的な意味はないと考えられる。分析操作上の主な問題点としては、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法では発色操作時にpH調整を行っていないこと、イオンクロマトグラフ法ではウォーターディップとの分離が不十分なためベースラインの取り方によっては誤差が大きくなることがあげられた。また、共通の問題点として、検量線作成に用いた標準液の外側で試料の測定を行っている事例が何件も見られた。試料をはさむように標準溶液の濃度を設定することは最も基本的なことであり、基本的な学習機会を増やす必要がある。また、今回の調査では試料をいきなり1000倍に希釈して測定し報告した事例などもあったが、これなども予備実験によって適切な希釈倍率を設定する工夫が望まれる。また、希釈倍率を変更して再実験を行い、自分の出した分析値を確認するといった注意深さも、分析信頼性を向上するうえで必要と考えられる。

2.2 排ガス試料

(1) 硫黄酸化物

(a) 調製濃度と分析結果

模擬排ガス試料（共通試料2）は、質量比混合法により試料ガスを容器47Lに充填圧力10MPaとして調製し、内容量1Lのスプレー缶に0.73MPa以上として約7L充填した（調製濃度としては、硫黄酸化物350ppm、窒素酸化物210ppmである）。なお、試料容器であるスプレー缶については、あらかじめ内部を窒素で置換し、充填前に真空引きされている。

試料ガスをスプレー缶に分注して4日後（配布前）に分析した濃度では、硫黄酸化物（334ppm、341ppm、330ppm）、窒素酸化物（206ppm、207ppm、208ppm）であり、調製濃度付近であった。

しかしながら、参加機関からの分析結果（外れ値等を棄却後の平均値と室間精度CV%）では、硫黄酸化物が244ppm、26.8%、窒素酸化物が188ppm、8.5%であった。硫黄酸化物については、参加機関の平均値は調製濃度に比べて低く、ばらつきもあり、経時変化（濃度低下）の可能性が考えられる。

表2-1-7（再掲、抜粋）外れ値棄却後の平均値及び精度等（模擬排ガス試料）

分析項目	棄却	回答数	平均値 (ppm)	室間精度		中央値 (ppm)	調製濃度 (設定値) (ppm)
				S.D. (ppm)	CV %		
硫黄酸化物	後	221	244	65.5	26.8	246	350
窒素酸化物	後	162	188	16.0	8.5	191	210

(b) 分析開始又は分析終了日までの日数と分析結果の関係

スプレー缶へ試料ガスを分注した日から参加機関での分析開始までの日数、また分析終了までの日数に応じた硫黄酸化物（分析結果）の濃度を見てみた。結果を表2-2-2-1-1（図2-2-2-1-1）及び表2-2-2-1-2（図2-2-2-1-2）に示す。なお、参考図として窒素酸化物の結果を示す。

これらの表図を見てみると、分析開始又は分析終了までの日数が多くなると硫黄酸化物の濃度が小さくなる傾向がみられる。この結果から、経時変化（濃度低下）の可能性が考えられる。ただし、窒素酸化物については、参考図から経時変化が見られていないと考えられる。

なお、分析に要した日数（参加機関での分析開始から終了までの日数）に関する解析では、分析結果との関係は見られない（表2-2-2-1-3参照）。

表 2 - 2 - 2 - 1 - 1 スプレー缶への試料ガス分注から参加機関での分析開始までの日数に関する解析

日数	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
			S.D. (ppm)	CV %
1. 1～9日	7	282	68.0	24.1
2. 10～19日	37	292	75.3	25.8
3. 20～29日	53	248	60.9	24.6
4. 30～39日	65	234	52.7	22.6
5. 40～49日	56	217	58.7	27.1
6. 50、51日	3	241	65.8	27.3

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

平均値: 1と4、1と5、2と4、2と5、3と5

精度: 2と4

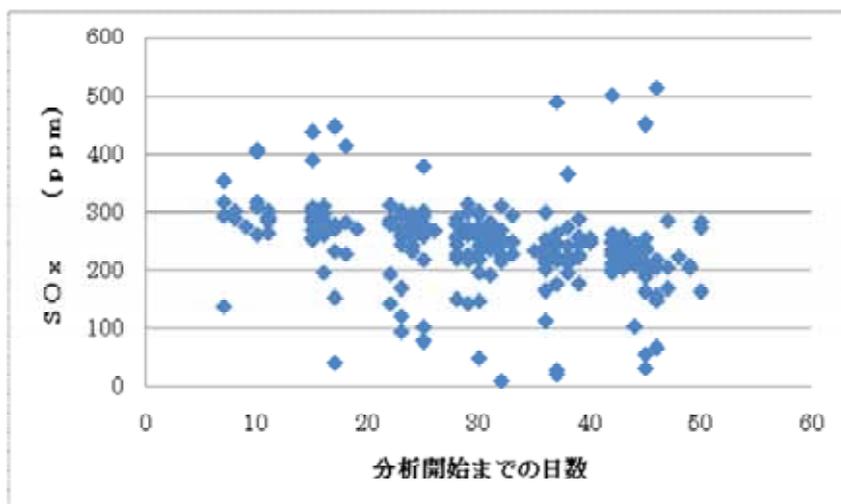
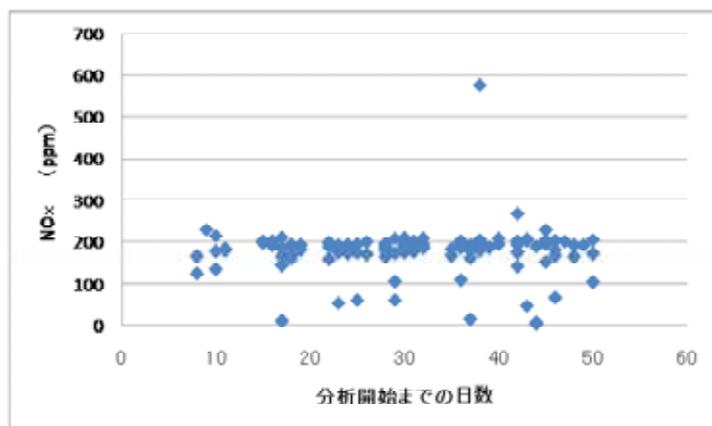


図 2 - 2 - 2 - 1 - 1 スプレー缶への試料ガス分注から参加機関での分析開始までの日数と分析結果の関係



参考図 2 - 2 - 2 - 1 - 1

スプレー缶への試料ガス分注から参加機関での分析開始までの日数と分析結果の関係

(窒素酸化物)

表 2 - 2 - 2 - 1 - 2 スプレー缶への試料ガス分注から参加機関での分析終了までの日数に関する解析

日数	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
			S.D. (ppm)	CV %
1. 1～9日	0	-	-	-
2. 10～19日	36	283	73.6	26.0
3. 20～29日	37	257	67.5	26.2
4. 30～39日	65	243	63.6	26.2
5. 40～49日	64	223	51.9	23.3
6. 50、51日	19	223	59.4	26.6

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

平均値: 2と4、2と5、2と6、3と5

精度: 2と5

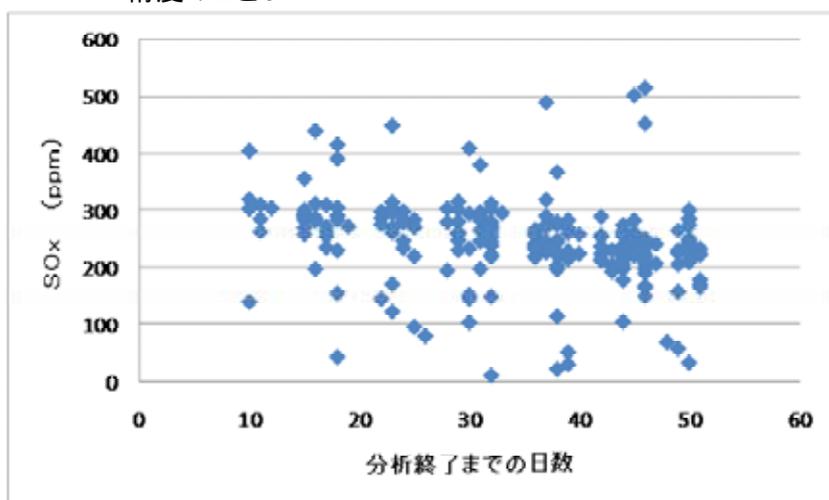
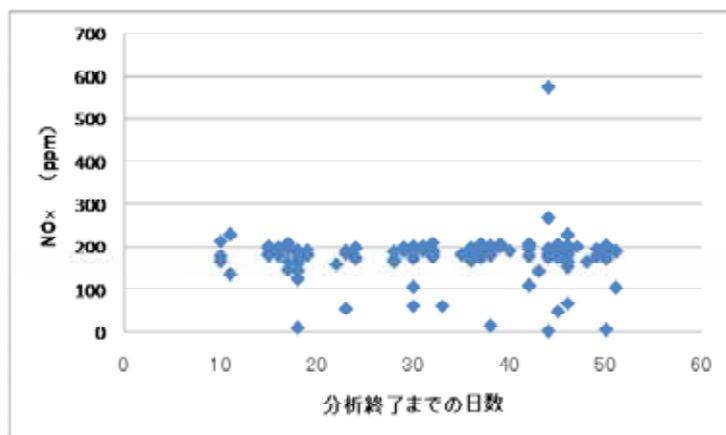


図 2 - 2 - 2 - 1 - 2 スプレー缶への試料ガス分注から参加機関での分析終了までの日数と分析結果の関係



参考図 2 - 2 - 2 - 1 - 2

スプレー缶への試料ガス分注から参加機関での分析終了までの日数と分析結果の
関係

(窒素酸化物)

表 2 - 2 - 2 - 1 - 3 分析に要した日数（参加機関での分析開始から終了までの日数）に関する解析

日数	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
			S.D. (ppm)	CV %
1. 1日	11	247	40.2	16.3
2. 2～5日	33	244	53.4	21.9
3. 6～10日	30	228	61.5	27.0
4. 11日以上	147	247	70.1	28.3

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

(c) 濃度変化の検証

上記 (a) 及び (b) で示したように、硫黄酸化物については経時変化（濃度低下）が起こったと考えられる。その原因として、アルミニウム製のスプレー缶内での吸着等が考えられる。

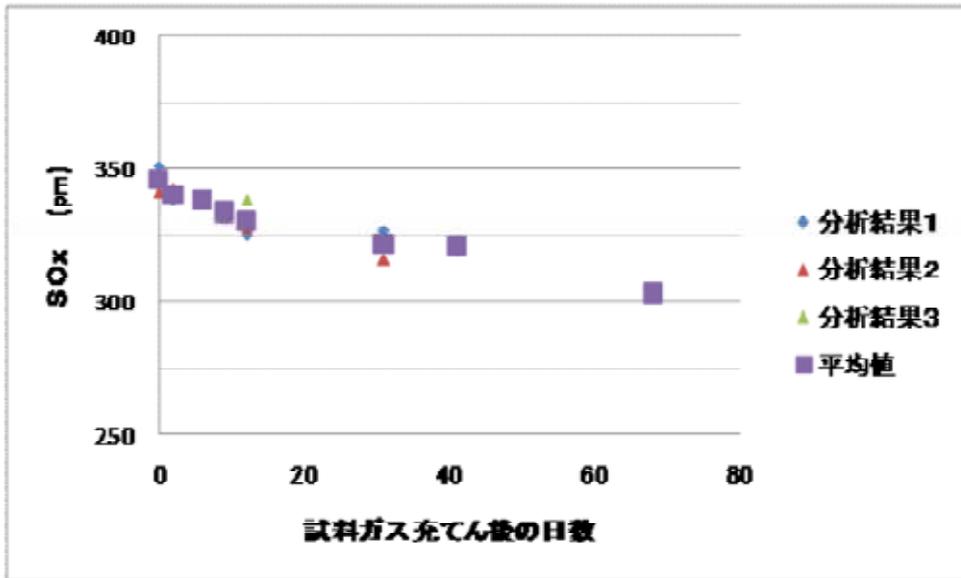
そこで、どの程度の濃度低下であったかについて、調査終了後に検証試験を行って調べた（調査における参加機関の分析は9～10月であり、この検証試験は12～2月に行った）。その方法としては、容器47Lに圧力10MPaとして調製したガス試料（親ガス）の残部を用いて、調査で使用したのと同じスプレー缶（内容量1L）に親ガスを分注して、その中の硫黄酸化物濃度の経時変化をみた。具体的には、50個のスプレー缶に試料を充てんして室内に保管し、経過した日ごとに毎回新たな3缶中の硫黄酸化物（二酸化硫黄）をそれぞれガスクロマトグラフ法（TCD）で分析した。経時変化としては、参加機関での分析終了までの期間を考慮して60日程度までとした。なお、同一の缶内での硫黄酸化物濃度の経時変化については、ガス量が少なく、困難であった。

検証試験の結果を表 2 - 2 - 2 - 1 - 4 及び図 2 - 2 - 2 - 1 - 3 に示す。

これらの表、図からわかるように、硫黄酸化物の経時変化がみられ、調製時350ppmから60日（参加機関での分析可能な期間に相当）程度経過で300ppm近くの濃度低下がみられる。

表 2 - 2 - 2 - 1 - 4 硫黄酸化物に関する経時変化（検証試験の結果）

試料ガス充てん後の経過日	分析結果 (ppm)			平均値 (ppm)	試料間精度		備考
	1	2	3		S.D.	CV%	
(調製目標)	(350)			-	-	-	
0(調製後)	351	341	324	346	7.07	2.0	平均値等は3回目の結果を除いて算出
2	338	343	339	340	2.65	0.8	
6	337	338	339	338	1.00	0.3	
9	334	332	335	334	1.53	0.5	
12	325	328	338	330	6.81	2.1	
31	327	316	322	322	5.51	1.7	
41	319	321	323	321	2.00	0.6	
68	304	302	303	303	1.00	0.3	



↓ 0~15日の部分を拡大

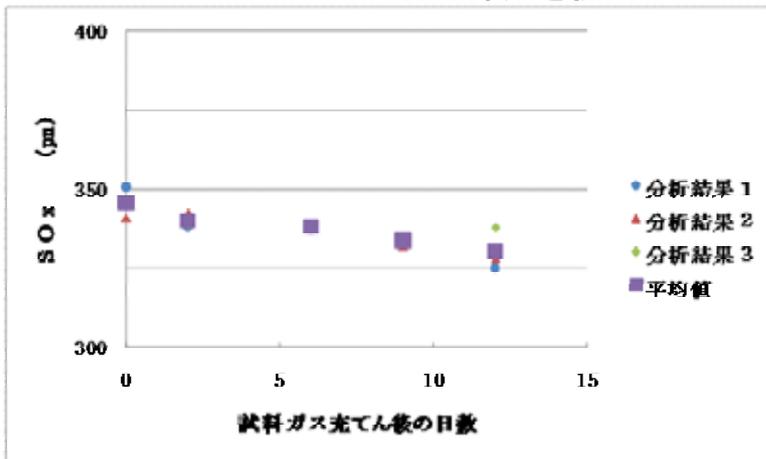


図 2 - 2 - 2 - 1 - 3 硫黄酸化物に関する経時変化（検証試験の結果）

(d) 濃度低下と調査結果（分析結果）

参加機関からの分析結果に関して、外れ値等を棄却後の平均値は244ppm、室間精度CV%は26.8%であり、調製濃度350ppmに比べて低く、ばらつきの大きい結果であった。試料調製日（缶に分注した日）から参加機関での分析実施日まで日数に関する分析結果の解析及び検証試験の結果とも、経時変化（濃度低下）がみとめられ、経過日とともに低下していた。検証試験の期間（60日程度）における濃度低下は350ppmから300ppm程度までであったが、参加機関での分析結果では平均値（240ppm）程度であり、検証試験よりも大きい低下であった。この原因（低下の程度が異なった原因）となりそうな事項を以下に示す。

- ・参加機関での分析方法は表 2 - 2 - 2 - 1 - 5 に示すとおり、イオンクロマトグラフ法、比濁法（光散乱法）、沈殿滴定法（アルセナゾ 法）等であり、一部の方法（定電位電解法）を除くと、硫黄酸化物を溶液（吸収液）に吸収させて測定する方法である。溶液吸収の方法では、酸化や吸収が不十分のために低値となる分析結果も含まれていると考えられる。なお、検証試験ではガスの状態でガスクロマトグラフ法(TCD)により測定してい

る。

- ・濃度低下はアルミニウム製のスプレー缶内での吸着等と考えられ、吸着は一般に温度が高い方が吸着しやすいと言われていることから、気温や缶の保管方法等により濃度低下の程度は異なってくる可能性が考えられる（本調査は9～10月と比較的気温も高い時期であり、この検証試験が12～2月と比較的気温の低い時期であり、保管方法がどちらも室温とすれば、この検証結果よりも調査時の濃度低下が大きい可能性が考えられる）。
- ・なお、アルミニウム缶内の表面での吸着等であり、表面のばらつきのないことが重要である。使用した缶はすべて同一メーカーのものであり、これまでのガス試料の製造経験（ガス試料の製造メーカーの経験）から缶内の表面はいずれの缶も概略同じと考えられる（注）。
- ・また、窒素ベースのガスとしており、缶内でのガス成分の化学変化はなかった（二酸化硫黄、一酸化窒素として存在している）と考えられる。硫酸化物での化学的形態の確認ではないが、共存している窒素酸化物の例を表2 - 2 - 2 - 1 - 7に示す。同じ缶内のガス試料について、窒素酸化物と一酸化窒素を測定したところ、窒素酸化物と一酸化窒素の濃度は変わりなく、窒素酸化物のほとんどが一酸化窒素（調製に用いたガス成分）であり、二酸化窒素等への変化は起こっていないと考えられる。

（注）(i)アルミニウム製のスプレー缶（調査で使用した缶）

- ・缶の材質等：純Al（A-1070） Al99.50%以上
Si0.25%以下、Fe0.40%以下、Cu0.05%以下、Mn0.05%以下、Mg0.05%以下、Zn0.05%以下、Ti0.03%以下、Al99.50%以上
- ・弁の材質等：ガスケット（弁と缶の接触部）は、テフロン製のものを装着している。容器弁のステムラバー及びハウジングを含めて樹脂を使用しており、VOC等は这部分に吸着することがある（高沸点の物質ほど吸着しやすい）。
- ・内面：化学研磨（洗浄）しており、内面粗度は目視では良好である。ただし、内面粗度のデータはなし。
- ・市販している高圧用Al容器（下記(ii)参照）と比較すると経時的な安定性は劣る。
その理由：高圧用Al容器は容積が大きい、またガスの充填量が多い。そのために、容器の内面積 / ガス量が小さくなり、ガス成分の容器内面に吸着する量が少なくなる（比率が小さくなる）。
- ・ただし、ガス成分により経時的な安定性は大きな違いがある。
- ・この容器でのガス（硫酸化物や窒素酸化物）の販売は行っていない。

(ii)高圧用Al容器（調査で使用した缶ではない）

- ・缶の材質等：アルミニウム合金（A-6061合金）
Si0.4～0.8%、Fe0.70%以下、Cu0.15～0.40%、Mn0.15%以下、Mg0.80～1.2%、Zn0.25%以下、Cr0.04～0.30%、Ti0.15%以下、残りはAl
- ・強度は純Al（A-1070）より大きい。
- ・容器メーカーで化学研磨等の表面処理を施し、この処理の良否が経時的な安定性に大きく影響する。

表 2 - 2 - 2 - 1 - 5 分析方法別回答数 (SOx)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					
		n	3	N D 等	Grubbs		計
					小 さ な 値	大 き な 値	
1.イオンクロマトグラフ法	177	0	0	0	2	1	3
2.沈殿滴定法 (アルセナゾ 法)	14	0	0	0	0	0	0
3.沈殿滴定法 (トリン法)	0	0	0	0	0	0	0
4.比濁法 (光散乱法)	31	0	0	0	0	1	1
5.中和滴定法	2	0	0	0	0	1	0
6.その他 定電位電解法 *	2	0	0	0	0	0	0
合計	226	0	0	0	2	3	5

(注) * : 定電位電解法は、JIS B 7981に規定されている。

表 2 - 2 - 2 - 1 - 6 分析方法に関する解析 (SOx)

(外れ値等を棄却後の解析)

分析方法	回 答 数	平均 値 (ppm)	室間精度	
			S.D. (ppm)	CV %
1.イオンクロマトグラフ法	174	239	68.2	28.5
2.沈殿滴定法 (アルセナゾ 法)	14	274	53.4	19.5
3.沈殿滴定法 (トリン法)	0	-	-	-
4.比濁法 (光散乱法)	30	260	51.4	19.8
5.中和滴定法	1	279	-	-

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

表 2 - 2 - 2 - 1 - 7 窒素酸化物と一酸化窒素の濃度

項目	分析結果 (ppm)					平均 値 (ppm)	試料間精度	
	1	2	3	4	5		S.D.	CV%
窒素酸化物 (NOx)	202	203	204	203	203	203	0.71	0.3
一酸化窒素 (NO)	201	202	202	203	201	202	0.84	0.4

(注) 缶に分注後67日経過の試料ガスの結果を示す。

(e) 外れ値の原因、要因別の解析等

以上のように試料ガス中の硫黄酸化物については、経時変化 (濃度低下) があつたと考えられ、他の項目と同様に「外れ値の原因解析」や「要因別の統計解析」を行うことが難しいと考えられる。

したがって、外れ値に関するアンケート調査は実施していない。要因別の統計解析については実施し、例えば、分析方法別の解析の結果は表 2 - 2 - 2 - 1 - 6 に示している。結果の表中の回答数については「分析方法 (水準) の実態の把握となる」が、平均値及び室間精度については「分析方法間 (水準間) の比較は難しく」「分析方法 (その要因) による分析結果への影響をみることは難しい」と考えられる。

(f) 参考 (分析開始日及び分析終了日で区分したときの統計量)

硫黄酸化物の濃度低下については、試料の保管方法や分析での誤差等を考慮しなければ (無視できれば)、スプレー缶へ試料ガスを分注した日から参加機関での分析開始までの日数、または分析終了までの日数に依存すると考えられる (分析開始までの日数又は分析終了までの日数に関する結果の図表は、表 2 - 2 - 2 - 1 - 1、図 2 - 2 - 2 - 1 - 1 及び表 2 - 2 - 2 - 1 - 2、図 2 - 2 - 2 - 1 - 2 に示している)。

そこで、分析開始又は分析終了までの日数に関し区分して統計量を算出する。

試料ガスを分注した日から参加機関での分析開始又は分析終了までの日数については、以下のように日曜日 (図 2 - 2 - 2 - 1 - 1 及び図 2 - 2 - 2 - 1 - 2 において結果のない日数) を区切りとし、2週間単位に3区分とする (ただし、9月3日は分注した日である)。

試料をスプレー缶に分注した日からの日数の区分を表 2 - 2 - 2 - 1 - 8 に示す。

表 2 - 2 - 2 - 1 - 8 統計量算出のための分析開始又は終了までの日数の区分

区分	分析開始日又は終了日	分注からの日数
1	9月 3日(月) ~ 9月23日(日)	0 ~ 19
2	9月23日(月) ~ 10月 7日(日)	20 ~ 33
3	10月 8日(月) ~ 10月21日(日)	34 ~ 57 (最大は51)

表 2 - 2 - 2 - 1 - 8 の区分ごとに、1 . (2) と同様にして外れ値等の棄却を行い、統計量を算出する。

分析開始に関する結果として、外れ値の回答数等を表 2 - 2 - 2 - 1 - 9 (1)、統計量を表 2 - 2 - 2 - 1 - 9 (2) に示す。また、分析終了に関する結果として、外れ値の回答数等を表 2 - 2 - 2 - 1 - 10 (1)、統計量を表 2 - 2 - 2 - 1 - 10 (2) に示す。

全体の分析結果の平均値は244ppm (表 2 - 1 - 7 参照) であったが、分析開始日で区分した場合日数とともに296ppm、249ppm、227ppmと低下している。また、分析終了日で区分した場合も日数とともに290ppm、256ppm、233ppmと低下している。このように、分析開始又は分析終了日での濃度低下は概略同様となっている。

以上の結果から、参加機関ではその状況を理解されて、全体の分析結果の平均値等と比較せず、分析開始又は分析終了までの日数ごとの平均値等を参照してください。

表 2 - 2 - 2 - 1 - 9 (1) 分析開始日に関する解析

外れ値等により棄却した回答数等

日数 区分	回答数	棄却数			Grubbsの検定(ppm)	
		N D 等	Grubbs	計	下限値	上限値
1	44	0	1	1	101	491
2	82	0	2	2	71.4	426
3	100	0	12	12	129	326

(注)日数区分については、表 2 - 2 - 2 - 1 - 8 を参照する。

表 2 - 2 - 2 - 1 - 9 (2) 分析開始日に関する解析

外れ値棄却後の平均値及び精度等

日数 区分	棄 却	回 答 数	平均値 (ppm)	室間精度		最小値 (ppm)	最大値 (ppm)	中央値 (ppm)
				S.D. (ppm)	CV %			
1	前	44	290	73.5	25.3	42.7	449	289
	後	43	296	63.6	21.5	140	449	289
2	前	82	244	63.0	25.9	9.91	380	260
	後	80	249	53.7	21.6	79.3	380	260
3	前	100	228	76.2	33.5	21.4	516	228
	後	88	227	29.4	12.9	150	301	227

(注)日数区分については、表 2 - 2 - 2 - 1 - 8 を参照する。

表 2 - 2 - 2 - 1 - 10 (1) 分析終了日に関する解析

外れ値等により棄却した回答数等

日数 区分	回答数	棄却数			Grubbsの検定(ppm)	
		N D 等	Grubbs	計	下限値	上限値
1	36	0	1	1	106	474
2	65	0	1	1	40.7	471
3	125	0	13	13	126	340

(注)日数区分については、表 2 - 2 - 2 - 1 - 8 を参照する。

表 2 - 2 - 2 - 1 - 10 (2) 分析終了日に関する解析

外れ値棄却前後の平均値及び精度等

日数 区分	棄 却	回 答 数	平均値 (ppm)	室間精度		最小値 (ppm)	最大値 (ppm)	中央値 (ppm)
				S.D. (ppm)	CV %			
1	前	36	283	73.6	26.0	42.7	440	288
	後	35	290	61.9	21.3	140	440	289
2	前	65	252	73.0	28.9	9.91	449	269
	後	64	256	66.8	26.1	79.3	449	267
3	前	125	231	71.9	21.4	21.4	516	232
	後	112	233	31.3	13.4	150	318	234

(注)日数区分については、表 2 - 2 - 2 - 1 - 8 を参照する。

(2) 窒素酸化物

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

排ガス試料の窒素酸化物濃度回答数は182であった。そのうち、検出下限以下という報告が1機関、Grubbs検定により棄却されたのは19機関あり、棄却率としては11.0%と、今年度の他の調査項目に比べると、やや高めの棄却率であった。Grubbs検定で回答が棄却された19機関のうち、高値側に外れたものは3機関、低値側が16機関と、低値側がかなり多かった。この20機関の回答を棄却した後の162機関の回答の平均値は188 ppm、中央値191 ppm（範囲136～230 ppm）と、ほぼ正規分布に近い分布で、室間変動係数（CV）は8.5%と良好であった。ただし、本排ガス試料の調製値は210 ppmであり、平均値、中央値はそれより約10%程度低い値となっている。

用いられた分析方法は、イオンクロマトグラフ法が97機関（棄却前182機関中53%）ともっとも多く、フェノールジスルホン酸吸光光度法（PDS法）が49機関（27%）、亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法（Zn-NEDA法）が23機関（13%）と続き、この化学分析3法で全体の90%以上を占めた。以下ナフチルエチレンジアミン法（NEDA法）が5機関、その他として定電位電解法、化学発光法、連続分析法がそれぞれ2、3、2機関あった。なおGrubbs検定で棄却された機関で使用していた分析方法は、イオンクロマトグラフ法11機関（棄却前97機関中11%）、PDS 3機関（6.1%）、Zn-NEDA 4機関（17%）であり、PDSがやや少なかったものの、分析方法による外れ値の多少に関しては、一定の傾向があるようには見えなかった。

2) 個別機関の外れ値評価

Grubbs検定で棄却された19機関及びNDと報告した1機関、計20機関へのアンケート結果の概要を表に示した。

棄却された機関へのアンケート結果や生データを解析して推定された主な外れ値の原因として、試料ガス採取に問題（リーク等）があったものと計算・報告のミスがそれぞれ6件、酸化不十分が5件であった。計算・報告ミスによる棄却が多いのは例年、どの調査項目でも同様であり、防止することが比較的容易な原因である。それ以外の原因（リーク、酸化不十分）は、それが原因であることを確認できたものではなく、他に明確な原因が見あたらないのでそう推定する、というものにすぎないため、外れ値となった機関では必要に応じて再分析などを行って、原因の確認作業をすることが望まれる。

表 2 - 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	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (小さい値)	Zn-NEDA	酸化が不十分であった	アンケートのとおりと考えられる。
B	Grubbs (小さい値)	化学発光	回答なし	チャート類からは原因はわからなかった。
C	Grubbs (小さい値)	PDS	採取ガス量が不足していた (フラスコに取れるガス量が不足していたため十分に吸収液にガスが吸収されなかった)。	吸光度が著しく低い。報告によれば採取ガス量は十分 (1000 mL以上) だったはずなので、リークなどが疑われる。
D	Grubbs (大きい値)	イオンクロマト	回答なし	イオンクロマトで得られたNO ₃ 濃度 (mg/L) から試料中濃度 (ppm) への変換の際の計算間違いが疑われる。
E	ND	PDS	適切な酸素量の添加を怠った。	本試料とは異なるガス試料で分析したところ問題なかったとのことなので、本試料の分析用のサンプリングにリークなどの問題があったことが疑われる。
F	Grubbs (小さい値)	Zn-NEDA	分析操作自体には問題点は見つからなかった。採取に真空フラスコ法を用いたが、NOの酸化が不十分であったことが考えられる。	アンケートのとおりと考えられる。
G	Grubbs (小さい値)	PDS	酸化に使用した酸素量の不足か、酸化時間が短かったことが原因と考える。	アンケートのとおりと考えられる。
H	Grubbs (大きい値)	イオンクロマト	複数分析を実施し、このうち分析204ppmを報告すべきところ、誤まって577ppmを報告してしまった (汚染のため、数値の大きいデータを報告してしまった)。報告時のチェックが不足していた。	アンケートのとおりと考えられる。

表 2 - 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	アンケート調査での当該機関 の回答	添付資料などから推測された 外れ値の原因・理由
I	Grubbs (小 さい値)	Zn-NEDA	試料を2倍希釈後に分析し て、結果を出すときに測定 値を2倍せずに結果を出し てしまった。	アンケートのとおりと考えら れる。
J	Grubbs (小 さい値)	イソクロマトグ ラフ	プッシュ缶内の残圧がほと んどなくなったため、テド ラーバック内を試料で十分 に置換せずにサンプリング を行ったため空気が混入し た。	アンケートのとおりと考えら れる。
K	Grubbs (小 さい値)	イソクロマトグ ラフ	回答なし	ガス採取量が1桁間違えて計 算に用いられている。それと は別にイソクロマトでのNO ₃ 測定 値のばらつきが非常に大き い。
L	Grubbs (小 さい値)	イソクロマトグ ラフ	回答なし	同時定量している硫黄酸化物 の報告値も窒素酸化物と同程 度低いので、試料ガス採取量 の間違いか、リークが疑われ る。
M	Grubbs (小 さい値)	PDS	PDS法でフラスコに吸収さ せたが、残存酸素が足りな かったため、十分に酸化さ れなかったと思われる。	吸収液の分取量を考慮した補 正を行っていないことが原因 と考えられる。
N	Grubbs (小 さい値)	イソクロマトグ ラフ	窒素酸化物を酸化する際、 過酸化水素水のみで酸化し たため試料中の窒素酸化物 が完全に酸化されず硝酸イ オンとして吸収液に吸収で きなかった。	アンケートのとおりと考えら れる。
O	Grubbs (大 さい値)	イソクロマトグ ラフ		詳細が不明。

表 2 - 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	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
P	Grubbs (小さい値)	イソマトグラフ	空気の清浄な所でサンプリングをしなかったため、空試験値が高くなってしまった。NO ₂ の標準液を開封してから日が経っていたため、NO ₂ に酸化され、NO ₃ の検量線に正の誤差を与えてしまったので、試料の濃度が低くなってしまった。	ブランクは高いが、報告値のかたよりを説明できる程ではない。アンケートのとおり標準液に問題があった可能性が高い。なお、試料ガス中窒素酸化物の安定性には問題はない。
Q	Grubbs (小さい値)	イソマトグラフ	テドラバックから真空フラスコに接続し、採取時にリークした。もしくは再利用テドラバック使用のため、穴があいていたと考えられる。	同時定量している硫黄酸化物の報告値もきわめて低いので、アンケートのとおりと考えられる。
R	Grubbs (小さい値)	イソマトグラフ	10月17日に分析を行ったが、試料受領後数週間を経過しており容器の内壁に対象成分吸着していたと考えられる。	試料ガス中窒素酸化物の安定性は確認してあるので、回答のような理由ではない。同時定量している硫黄酸化物の報告値もきわめて低いので、排ガス試料採取量の不足、リークではないかと推定される。
S	Grubbs (小さい値)	Zn-NEDA	模擬ガスをO ₂ 標準ガスで希釈したが、分析結果に希釈倍率をかけていなかったため、低い結果となった。	アンケートのとおりと考えられる。
T	Grubbs (小さい値)	イソマトグラフ	模擬排ガス試料中に酸素がほとんどないにもかかわらず、オゾン又は酸素を注入して試料を酸化する方法を取らなかったためと考えられる。	アンケートのとおりと考えられる。

(b) 要因別の解析

1) 分析に要した日数

分析に要した日数は、2~5日がもっとも多く、72回答あった。最短で1日、最も長くて11日以上であったが、窒素酸化物濃度の回答の室間精度、平均値に差はもたらさなかった。

2)室内測定精度

ほとんどの機関の室内測定精度は5%未満で(79/90)あるが、それより大きい室内精度を報告した機関と窒素酸化物濃度の回答の平均値、室間精度に有意な差は見られなかった。

3)室内測定回数

室内測定回数は1~5回に分布した。5回測定した機関(n=20)の回答の室間精度(12%)は、それ以下の回数の機関より劣っていた。一般に測定回数が多いほど室内測定精度は向上するものと期待され、また室内精度が高い機関が集まると室間精度も良くなることが期待されるが、この結果は期待に反していた。原因は不明である。

4)分析方法

今回の分析で主に用いられた分析方法のうち、イオンクロマトグラフ法(棄却後n=86)とPDS法(n=46)は平均値がそれぞれ190、185ppmとほぼ同じで、室間精度にも差がなかったが、Zn-NEDA法(n=19)は平均182ppmとイオンクロマトグラフ法に対して有意に低い値であった。ガス採取 酸化 吸収 還元と、還元プロセスの分だけ1段階多いことが関係している可能性もあるが、差はわずかであり、明確なことはいえない。その他の分析方法は回答数が一桁で少ないが、平均値はイオンクロマトグラフ法などとほぼ同じであり、特に分析方法による偏りがあるとは考えられなかった。

5)試料溶液の調製方法

試料ガス採取に関して回答があった機関では真空フラスコ法(棄却後n=120)が注射筒法(n=35)より多く使用されていたが、窒素酸化物濃度の測定結果には影響がなかった。また試料ガス中の一酸化窒素を酸化する方法として、酸素を用いた方法が棄却後n=97ともっとも多く、オゾン(n=41)、その他(空気など、n=15)と続いたが、どの場合も窒素酸化物濃度の測定結果には差が見られなかった。

6)分析方法ごとの解析

窒素酸化物濃度を回答した機関で主に使用されていた3分析方法(Zn-NEDA法、イオンクロマトグラフ法、PDS法)ごとに結果の概説を行う。

Zn-NEDA法

この方法による回答は、3法のうちもっとも少なく、棄却後19機関しかなかったためもあって、試料量(<10mL, 10 or 20mL, 100mL)、空試験と試料の指示値の比(<0.1 vs 0.1-0.3)、試料と標準液の最高濃度の指示値の比(<0.25~>1.5)、とも、とくに結果に有意な差をもたらさなかった。

イオンクロマトグラフ法

この方法では、試料溶液の希釈倍率(1~>10)、装置方式(サプレッサなし/付)、空試験と試料の指示値の比(<0.1 vs 0.1-0.3)に有意な差はみられなかった。ただし試料と標準液の最高濃度の指示値の比は<0.25と回答した機関(n=23)の室間精度(10.8%)が、0.25以上の機関より有意に劣っていた。一般的に検量線を作成した標準液濃度系列の中央付近で定量の方が測定精度の点では好ましく、この結果もそれを反映したものと考えられる。

なおイオンクロマトグラフ法では試料ガス中の窒素酸化物を硝酸イオンとして測定する

一方で、一部酸化しきれずに残存する亜硝酸イオンも検出・定量できるが、回答のあった81機関中硝酸イオンのみ検出した機関が76、亜硝酸イオンが硝酸イオンの1%以下であった機関が4と、ほぼすべての機関で十分な酸化が達成されていたことを示していた。

PDS法

PDS法では空試験と試料の指示値の比 (<0.1 vs 0.1-0.3)、試料と標準液の最高濃度の指示値の比 (<0.25 ~ >1.5) とともに、とくに結果に有意な差をもたらさなかった。

7)その他

国際的な認証の取得状況、昨年度の試料数、経験年数は、窒素酸化物濃度の回答の平均値、室間精度に有意な差を与えなかった。

(c) 過去の結果との比較

これまで本調査において、ガス試料中の窒素酸化物を調査項目としたことはなく、今回が初めてであった。平成15年度に、「模擬排ガス吸収液」として、硝酸カリウム・亜硝酸ナトリウムの硫酸溶液を試料とした。このときの試料は、「試料ガス200mLを20mLの0.005 mol/L硫酸吸収液に吸収させ、水で100mLに希釈したもの」を想定して作製し、0.30 mg N/L (0.985 mg NO₂/L相当)を測定する試料であった(実際にはこの10倍濃度の試料を配付、参加機関は各自水で10倍希釈してから測定)。

回答は289機関からあり、そのうち51機関が棄却され、棄却率は17.7%であった。このうちGrubbs検定で棄却された機関は48(棄却率16.7%)あった。棄却後の238機関で用いられた分析方法は、イオンクロマトグラフ法が168(71%)、PDS法41(17%)、Zn-NEDA法29(12%)で、今回採用された分析法の順位と同じであったが、ややイオンクロマトグラフの割合が多かった。この238機関の平均値は0.936 mg NO₂/L、室間精度は9.2%であった。

今回の結果と比較すると、外れ値としての棄却率が比較的高いこと(今回11.0%、平成15年度17.7%)、棄却後の室間精度(8.5%と9.2%)が類似していることが共通点として指摘できるが、Grubbs検定で棄却された機関では今回は小さい値方向に外れた機関が多かった(16/19)のに対し、平成15年度は大きい値の方向に偏っていたケースが多かった(35/48)ことが相違点として目立つ。すなわち、今回は試料ガス採取 酸化 吸収液に吸収、というステップが入り、このステップにおける操作の不確かさが大きく効いて低い値に外れる機関が多かったということであろう。吸収液に吸収させた以降は、測定値が高めの方向にずれる可能性が高いことは平成15年度の結果が示していると考えられる。

(d) 総括評価・今後の課題

本調査で、排ガス中の窒素酸化物をガス状の共通試料をもとに分析するのは今回が初めての試みであった。窒素ベースで所定の一酸化窒素濃度(210 ppm)になるよう調製・充填したスプレー缶試料中の窒素酸化物濃度が十分安定であることは確認済みである。

このような試料を用いて行った調査結果は、外れ値棄却後の室間精度が8.5%と良好であった。今回、ガス採取 吸収液への吸収というステップが含まれているにもかかわらず、室間精度が吸収液を対象とした平成15年度並であったことは、実質的には今回の方が精度が向上していると評価して良いと考える。

ただし、外れ値棄却後の平均濃度188 ppmは、調製濃度210 ppmの90%にとどまったことには注意が必要であると考えられる。これは分析方法にかかわらずほぼ同じ傾向であったこと

から、試料ガス採取 酸化 吸収液への吸収、という過程で、必ずしも100%回収できていない可能性を示すものと考えることができる。外れ値として棄却された機関はほとんどが低い値であったこと、ガス試料調製機関での確認測定で吸収液に吸収させず、直接ガスを導入して赤外分光法で測定した値はほぼ調製値とおりであったことも、この可能性を間接的に支持するものである。今後、このような前処理のどの部分がもっとも回収率に影響を及ぼすのか、またそうした要因が実際の排ガス測定の際に影響を及ぼす可能性があるのかどうか、詳細な検討が必要である。

2.3 底質試料1 (芳香族化合物)

(1) ベンゾ(a)ピレン

(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

参加機関総数65機関のうち、NDにより棄却された機関はなかったが、1機関のみGrubbsの方法による外れ値(小さな値)で棄却された。ヒストグラム(図2-1-3)を見ると、ピークは現れているものの塩化水素やふっ素化合物などと比較すると、出現頻度が最大の時の値が占める割合が低く、その両側に広く分布していることが分かる。また、平均値を1.0とした時の相対値が0.5から0.8付近にもある程度の数の機関の値が分布していることが分かる。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が74.6 µg/kg、上限値は569 µg/kgとなった。これより、棄却された機関(1機関)を除いた64機関の報告値を用いて解析した平均値は322 µg/kg、室間精度はCV(%)で23.8%となった。なお、今回の結果では、Grubbsの方法で棄却された1機関の値を除き、報告値の平均値に対する比は最も小さい値で29.8%、最も大きい値で161%となり、昨年度調査結果に較べて報告値が中央にまとまっていることを示している。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

今回の調査では、ND等検出時の感度不足により外れ値となった回答はなく、Grubbsの検定により1機関のみが外れ値と判定された。この機関Aのデータについて、添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果、及びこの機関Aに対して行った棄却原因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表2-2-3-1-1に示す。

表2-2-3-1-1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	棄却理由	アンケート調査での当該機関の棄却原因に関する回答	添付資料等から推定できる棄却原因
A	Grubbs(小さい値)	計算シートでの表示単位はµg/kgになっていたが、実際にはµg/gで計算していた。	添付資料から計算したところ、約350 µg/kgと平均値に近い値であった。報告時の単位間違いか、濃度を求める際の計算ミスによると考えられる。

表2-2-3-1-1に示した添付資料から推定した棄却原因と、調査後に外れ値を報告した機関に対して行ったアンケート調査に記載された当該機関が推定した棄却原因を比較した。

添付資料をもとにベンゾ(a)ピレンの濃度を計算したところ、約350 µg/kgと平均値に近い値となった。報告された値はこれより3桁小さい値であり、棄却原因は報告時に単位をよく確認していなかったか、濃度を求める際の計算ミスによると推定した。アンケート調査では、棄却原因を「濃度単位をµg/kgで計算するところをµg/gで計算した」と回答しており、推定された棄却原因と一致した。

このように、単純な計算ミスや報告時の単位の間違いが棄却原因となる例は多く、濃度

の計算結果を複数の人間で確認するなどが対策として有効と考えられる。

(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ベンゾ(a)ピレン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検体数を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。昨年度の調査では試料数が多い水準で精度が優位に上昇する傾向が見られたが、今回は平均値、精度いずれも統計的な有意差は見られなかった。ただし、50未満の水準のCV(%)が25.0であるのに対して、50以上100未満及び100以上500未満の水準は10.2と13.3と低い値であった。今回の調査では、50以上100未満及び100以上500未満の水準に区分される機関数がいずれも3と少なかったために統計的に有意差と判定されなかった可能性がある。

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ところ、5年以上10年未満の水準で他の3水準に較べて精度が優位に上昇した。しかし、10年以上の経験を有する水準での精度は5年未満の2水準と較べると幾らか良いものの、5年以上10年未満に較べると劣っており、今回の結果だけで経験年数による特定の傾向を示しているとは言い切れない。

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日以上に4水準に区分して比較した。1日で測定を行った場合にCV(%)が明らかに小さい値を示していた。

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10%以上の水準では2%未満及び2%以上5%未満の二つの水準と比較して有意に平均値が小さくなった。また、有意ではなかったが、室内測定精度が良いほど室間精度も良好となるように見える。室内測定精度が高いほどデータの信頼性が高いことを意味しており、室間精度も上昇することは予測できるが、室内測定精度が低い場合に平均値が低くなる理由は明確ではない。

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回の5階級に区分して比較した。測定回数1回と4回での平均値が3回に較べて有意に高かったが、精度には有意差はなかった。平均値、精度とも特定の傾向を示しているとは認められなかった。

6) 分析方法に関する解析

解析の対象となった64機関全てが溶媒抽出 - GC / MSによる測定を行っていた。

7) 試料量に関する解析

ベンゾ(a)ピレンの抽出を行う際に使用した底質試料の重量を0.5g未満、0.5～1.0g、1.0～2.5g、2.5～5.0g、5.0～10g、10g以上の6つの水準に区分して比較した。試料量が10g以上では平均値が有意に減少していることが分かる。また、有意ではなかったが試料量が増加するとともに、精度が低下する傾向が見られた。この傾向は昨年度の調査でも明らかとなっており、底質試料からの抽出においては、最適な範囲での操作が重要であることを示唆していると考えられる。

8) 抽出溶媒の種類に関する解析

抽出溶媒は63機関がアセトンを使用していた。その他の抽出溶媒としては、水酸化カリウム/エタノールが1機関であった。

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、シリカゲル、フロリジル、その他(GPC)、その他(アルカリ、酸で洗浄)、実施しないの5区分で解析を行った。シリカゲルを使用したのは47機関、フロリジルが13機関、その他(GPC)が2機関、その他(アルカリ、酸で洗浄)が1機関で、1機関のみクリーンアップを行っていなかった。回答数が多かったシリカゲルカラムとフロリジルクラムを比較すると、平均値、精度とも有意な差はなかった。また、回答数が少なかったため統計的な処理はしていないが、その他の方法でも平均値は大差なかった。しかし、クリーンアップをしなかった機関の結果は著しく小さな値を報告していた。

10) 濃縮方法に関する解析

濃縮方法について、ロータリーエバポレータによるもの、KDによるもの、窒素吹きつけによるもの、これら3種の内の1と2を併用、1と3を併用、2と3を併用、その他(多検体濃縮器)の7区分に分けて解析した。参加機関の約86%にあたる55機関が窒素吹きつけとロータリーエバポレータを併用していた。昨年度の調査では窒素吹きつけとロータリーエバポレータの併用はロータリーエバポレータのみに較べて精度が劣っていたが、今回の結果では有意な差は見られなかった。

11) 測定用試料液の調製方法に関する解析

測定用試料液1mLに濃縮された底質試料の重量を0.10g未満、0.10～0.25g、0.25～0.50g、0.50～1.0g、1.0～2.5g、2.5～5.0g、5.0～10g、10g以上の8つの水準に区分してその影響を検討した。統計的には5.0～10gの水準の平均値が2.5～5.0gの水準の平均値に較べて有意に低かった。その他は統計的には有意ではなかったが、5.0～10gと10g以上の水準は精度が劣っており、また10g以上の水準で平均値が低いといった傾向が見られた。この傾向は昨年度の調査でも見られており、底泥試料の分析においては最適な試料量の設定が重要であることを示しているものと思われる。

12) GC/M S装置の型式に関する解析

イオントラップ型を使用した2機関を除いて、62機関は四重極型GC/M Sを使用していた。

13) GC / MS イオン検出法に関する解析

2機関がMC 検出を行っていたが、その他の62機関はSIM 検出であった。MC の平均値が幾らか高いが、回答数が少ないため有意とは言えない。

14) 注入量に関する解析

GC / MS 法で測定を行った機関について、注入量を1 μ L、2 μ L、2 μ Lを越えるの3階級に区分して解析した。52機関が1 μ L、11機関が2 μ Lの注入量で測定を行っており、2 μ L超の注入量の機関は1機関であった。1 μ Lと2 μ Lでは平均値、精度ともに有意差はなかった。2 μ L超での値は非常に大きなものであったが、1機関のみのため統計的な有意差があるとは言えない。

15) 分析方法別の定量方法に関する解析

回答のあった64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。63機関が内標準法を用いており、1機関のみ絶対検量線法であった。絶対検量線法の値はかなり小さい値となっていたが、1機関のみの値のため統計的な有意差があるとは言えない。

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、精度ともに統計的な有意差はなかった。

17) 測定質量数に関する解析

GC / MS 法による定量を行った機関について、測定質量数を比較した。64機関全てで質量数252による測定を行っていた。

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0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4階級に区分して比較した。回答のあった61機関全てが0.1未満の区分であった。

19) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの区分で比較した。4機関を除いて1.0までの4つの水準に属していた。0.25未満で平均値が低く、精度が劣るという結果となった。試料量が少ないと夾雑物や雰囲気からの汚染などの影響を受ける可能性があることを示していると考えられる。

20) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

シリンジスパイク内標準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。64機関の内61機関がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。平均値、精度ともに統計的な有意差はなかったが、使用しない場合に精度が幾らか劣るようにも見える。

21) サンプルスパイク内標準物質の使用に関する解析

サンプルスパイク内標準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。64機関の内59機関がサンプルスパイク内標準物質を使用していた。平均値、精度ともに有意差は見られなかった。

22) サンプルスパイク内標準物質の回収率に関する解析

底質試料からのベンゾ(a)ピレンの回収率を補正する目的で添加されるサンプルスパイク内標準物質について、その回収率を70%未満、70~80%、80~90%、90~100%、100~110%、110~120%、120%以上の7つの区分で比較した。報告のあった54機関の内、43機関(80%)は回収率80~120%の範囲に入っていた。回答数が2機関と少なかった70%未満の水準を除いた6つの水準では、室間精度は有意な差はなかった。平均値は80~90%と90~100%の水準で幾らか低く、70~80%と120%以上の水準で高い値となった。また70%未満では回答数が少ないため有意ではないが最も低い値となった。

23) その他

留意点等に関するコメントでは多くの機関がベンゾ(a)ピレンの光分解対策について記述していた。光分解対策としては、試料溶液の保存に褐色ビンあるいはアルミホイル等での遮光を行っていた。

コンタミネーション対策では、ガラス器具類を加熱処理し、有機溶媒は未開封のものを使用した等が挙げられていたが、GC/MSの注入口やカラムの汚染があったという報告も見られた。

試料の秤量に関しては、微粒子であるため飛散に注意した、回収率のバラツキを確認するため試料の採取量を変化させたといった報告があった。

クリーンアップに関しては、底質からの抽出液の着色が強くクリーンアップ操作に注意した、クリーンアップの再現性を良くするためにヘキサン転溶後に5%NaCl水溶液50mLで洗浄したといったコメントがあった。一方、ミニカラムによるクリーンアップの回収率が悪かったためクリーンアップ操作を行わなかったという機関もあった。濃縮の際に硫黄と思われる成分の析出が認められたという報告があった。これに関連して、クリーンアップ前に還元銅を一晩接触させたという報告があった。

その他には、溶媒抽出時にエマルションができないように注意した、ロータリーエバポレータの温度を30℃に保った、マトリクス効果を抑えるためにPEGを添加した、ベンゾ(a)ピレン以外の多環芳香族化合物も検出されたので同定に注意したなどが報告されていた。また、どの程度の期間放置することで光分解が問題になるのかといった疑問も寄せられていた。

(c) 過去の結果との比較

ベンゾ(a)ピレンについては、16年度と17年度に模擬水質試料としてベンゾフェノン、4-ニトロトルエンとの3物質同時測定を、18年度には今年度と同様の実底質試料による測定を行ってきた。その結果と今回の結果を表2-2-3-1-1に示す。16年度と17年度の結果を比較すると、設定値からの回収率はほぼ等しく、設定濃度の低い17年度には室間精度が幾らか悪くなっている。一方、18年度の実底質試料では、室間精度が37.4%と非常に

大きくなっており、底質試料の測定で追加される抽出やクリーンアップの操作での誤差が大きく影響していることを示唆している。しかし、今年度の試料に含まれるベンゾ(a)ピレンは322 µg/kgと前年度の1660 µg/kgの1/5程度になっているが、室間精度が23.8%と昨年度の37.4%から大幅に上昇したのは、今年度の調査が追跡調査と位置付けられ、分析操作が全ての機関で同様になるような配慮をしていることが大きいと考えられる。また、今年度の試料でも目標検出下限の60倍の濃度を有していたことも精度上昇の一因と考えられる。

表 2 - 2 - 3 - 1 - 1 ベンゾ(a)ピレンを対象物質とした調査結果一覧

年度	調査対象物質	試料形態	機関数	平均値	CV(%)	設定値	目標検出下限
16	ベンゾ(a)ピレン	模擬水質	83	0.317 µg/L	14.6	0.33 µg/L	0.01 µg/L
17	ベンゾ(a)ピレン	模擬水質	80	0.0305 µg/L	23.0	0.032 µg/L	0.01 µg/L
18	ベンゾ(a)ピレン	実底質	71	1660 µg/kg	37.4	実試料のため なし	5 µg/kg
19	ベンゾ(a)ピレン	実底質	64	322 µg/kg	23.4	実試料のため なし	5 µg/kg

(d) 総括評価・今後の課題

ベンゾ(a)ピレンについては、16年度と17年度にベンゾフェノン、4-ニトロトルエンとの3物質同時測定として模擬水質試料の測定を、18年度には本年度と同様に実際の底質試料を使用しての測定を行っている。模擬水質試料による芳香族化合物の測定の場合と異なり、底質試料においては底質試料からの目的物質の定量的な抽出操作が必要であること、抽出液に多量の夾雑物を含むためクリーンアップ操作が必要であることの2点が特徴となる。昨年度の調査においては、前年度の試料数、室内測定精度、試料量、濃縮方法、測定用試料液の調製方法、試料と標準液の最高濃度の指示値の比の6項目が統計的に有意差を持つ結果を示したが、今年度は経験年数、分析に要した日数、室内測定精度、室内測定回数、試料量、測定用試料液の調製方法、試料と標準液の最高濃度の指示値の比、サンプルスパイク内標準物質の回収率の8項目で有意な差が見られた。また、統計的に有意とは言えなかったものの、昨年度の試料数とシリンジスパイク内標準物質の使用ではある程度の傾向を示しているようにも見えた。

これらの項目の中で、要因別の解析において解説したように、分析値の正確さとバラツキに関して特定の傾向を示していると考えられるのは試料量と測定用試料液の調製方法の2項目である。この2項目は昨年度調査においても分析信頼性を支配する因子として指摘したが、今年度も同様の結果となった。これらはいずれも測定に使用した底質試料の秤量値に関係する項目であり、抽出に使用する底質の量が多すぎると室間精度が低下すること、多すぎると平均値が低下傾向を示すことが明らかとなった。底質に含まれる目的物質の濃度レベルにもよるが、抽出操作の際には適度な量の試料を使用して、抽出効率を高めることが重要であると言える。また、測定の際に試料と標準液の最高濃度の指示値の比を小さくしすぎないということも大切であると考えられる。一方、測定者の技術習熟度に関する項目としては前年度の試料数と経験年数が挙げられる。昨年度調査では前年度試料数が多いと室間精度が良好になる傾向を示したが、経験年数は特定の傾向を示さなかった。今年度の調査においても、前年度の試料数が多いと有意とは言えないものの精度が幾らか良好になるように見えること、経験年数の差は特定の傾向を示さないことが分かる。また、こ

これらの項目と同様に機関内での精度管理への取組を示す基準と考えられる分析機関の国際的な認証等の取得について見ると、平均値には差異はないものの、多くの場合に認証を取得している機関の精度が良好となっていることが分かる。

2.4 底質試料2 (ダイオキシン類)

(1) ダイオキシン類

(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、底質（海域）試料を調製し、参加機関には共通試料4として配布した。

分析方法としては、「ダイオキシン類による大気の汚染、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」（平成11年環境庁告示第68号）に定める方法により分析する。その詳細は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」による。具体的には、試料にクリーンアップスパイクを添加した後、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る。ただし、抽出操作については、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する「トルエンによるソックスレー抽出（16時間以上）」、「湿泥-ヘキサン抽出」又は「湿泥-ソックスレー抽出」の3方法によるが、高速溶媒抽出（ASE）等の「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する方法以外の抽出方法も可能としている。

分析結果の回答数は、「公定法による抽出」が145、「公定法以外の抽出」が4、全体で149であった。両方法により回答した機関は1であったため、回答した機関数としては148であった。すべての回答とも、PCDDs及びPCDFs、DL-PCB（コプラナーPCB）を分析していた。

表2-2-4-1-1 分析方法別の回答数

分析方法（抽出操作）	回答数
1. 公定法による抽出	145
トルエンによるソックスレー抽出（16時間以上）	（144）
湿泥-ヘキサン抽出	（0）
湿泥-ソックスレー抽出	（1）
2. 公定法以外の抽出	4
高速溶媒抽出（ASE）…………抽出時間0.75～1時間	（3）
自動ソックスレー抽出	（0）
迅速自動抽出（ソックスサム）…………抽出時間1.5時間	（1）
計	149

「公定法による抽出」の結果を以下に示す。

試料中の分析対象のダイオキシン類の異性体はPCDDs及びPCDFsが1～1000pg/gレベル、DL-PCBが1～10000pg/gレベル程度であり、DL-PCBの異性体は高濃度であった。「ND」等の検出不足による分析結果は、2項目（PCDDsが各1項目、DL-PCBが1項目）で7回答となっていた（2,3,7,8-TeCDD：2回答、3,3',4,4',5,5'-HxCB：5回答）。これらの「ND」の回答の項目は、いずれも他の異性体に比べて濃度は低かった（いずれも1pg/gレベルであった）。

Grubbsの方法による外れ値の回答数は、TEQ（PCDDs及びPCDFs）が2、TEQ（DL-PCB）が0

であり、全体のTEQはTEQ (PCDDs及びPCDFs) と同様であった。

外れ値等を除くと、室間精度 (CV) はTEQ (PCDDs及びPCDFs) が8.4%、TEQ (DL-PCB) が8.4%、全体のTEQが7.1%であり、PCDDs及びPCDFsとDL-PCBのばらつきは同様であった。平均値はTEQ (PCDDs及びPCDFs) が38.0pg/g、TEQ (DL-PCB) が14.4pg/g、全体のTEQが52.4pg/gであった。

Grubbsの方法による外れ値の回答数は、表 2 - 2 - 4 - 1 - 2 に示した。全体の回答数145のうち28の分析結果 (注) が外れ値を含んでいた。

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。

ダイオキシン類はPCDDs、PCDFs及びDL-PCBに分けられるが、棄却された異性体の分析結果のうち、PCDDsに関するものが8回答、PCDFsが11回答、DL-PCBが16回答であり、複数の項目で棄却された結果もあった。

PCDDsでは、ひとつの異性体が外れ値となっている例が多く、88%であった (各種の異性体が外れ値となっていた)。PCDFsでは1,2,3,7,8,9-HxCDFが多く、またひとつの異性体が外れ値となる例が82%と多かった。PCDDs、PCDFsとも、複数の異性体が外れ値となっている例は29%と少なかった。

DL-PCBの棄却された分析結果は、Non-ortho異性体に関するものが8回答、Mono-ortho異性体が12回答であり、両方の異性体に重複している回答もあり、DL-PCBとしては16回答であった。DL-PCBにおいて、ひとつの異性体が外れ値となっている例は56% (9/16) であり、半分を若干超えていた。

アンケート (注) 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・同定・計算) としている回答が85% (22/26) と多く、12%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多くは、明確なものとしている。また、多くの回答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10%台と少ない。

(注) 異性体等の外れ値を含む分析結果の回答数 (機関数) は28であるが、アンケート数は31となっている。Grubbsの方法による外れ値として、棄却限界の下限を下回る値、上限を超える値の両方があった回答では、それぞれに対してアンケートしているためであり、分析結果の回答数よりもアンケート数は多くなっている。

なお、アンケート数31に対して、その回答は26であった。

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

(1) TEQ

PCDDs &PCDFs	DL-PCB	PCDDs&PCDFs + DL-PCB
2	0	2

(2) 異性体（異性体数別）

異性体数	PCDDs&PCDFs			DL-PCB			PCDDs&PCDFs + DL-PCB
	PCDDs	PCDFs	PCDDs &PCDFs	ノゾルト	モノゾルト	ノゾルト &モノゾルト	
1	7	9	12	5	5	9	16
2	0	1	2	3	3	1	3
3	0	0	0	0	1	2	2
4	1	1	2	0	1	2	4
5	0	0	0	-	1	0	0
6	0	0	1	-	1	0	0
7	0	0	0	-	0	1	2
8	-	0	0	-	0	1	1
9	-	0	0	-	-	0	0
10以上	-	0	0	-	-	0	0
計	8	11	17	8	12	16	28

(3) TEQ及び異性体

TEQ及び異性体
31

表 2 - 2 - 4 - 1 - 3 Grubbsの方法による外れ値の原因別のアンケート回答数

原因	回答数
単純な間違い（記載、計算間違い等）	3
分析法上の問題	22
不明	1
回答なし	5
計	31

表 2 - 2 - 4 - 1 - 4 Grubbsの方法による外れ値の原因の明確さと把握

原因の明確さ	回答数 *	原因の把握	回答数 *
明確な原因	16	原因を把握していた	3
推測の原因	10	アンケートで知る	22
不明	1	アンケートが来ても不明	2
回答なし	5	回答なし	5
計	32	計	32

(注) * : 1回答が重複であり、回答数の合計は全体31と一致しない。

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

外れ値の原因と対応・改善に関して、該当機関に対しアンケート調査を行った結果、31件の外れ値のうち24件について回答が得られた。それらをダイオキシン類の分析操作に沿って、「a.抽出・クリーンアップ操作」、「b.GC/MS測定操作」及び「c.同定・計算」の3項目に分類し、表2-2-4-1-5にまとめた。また、上記の3項目に含まれないものを「d.その他」に分類した。なお、回答のなかった残りの7件の外れ値についても「回答なし」として同じ表の末尾に加えた(a~dの区分については、分類の難しいものもあったが、いずれかの区分へ振り分けている。したがって、該当機関での判断と異なることも考えられる。)。

a.抽出・クリーンアップ操作

抽出・クリーンアップ操作を外れ値の原因とした回答では、すべての外れ値が平均値に対して大きい値となるものであった。この外れ値が大きい値となる傾向は、昨年度と同様であり、また、その原因としても「除去しきれなかった夾雑物(共存物質)による影響が考えられる」という同じ内容であった。対応策は再度クリーンアップを行うことで分析値が正常な範囲に入り改善が得られている。その他、抽出・クリーンアップ操作による影響で外れ値となったケースの回答には「マイクロシリンジでスパイクを採取する際、針の中に洗浄溶媒が残っていることを考慮しなかった」とコンタミネーションにより分析値が大きい値になったと考えているものも含まれた。

b.GC/MS測定操作

GC/MS測定操作を原因とする回答で外れ値となった異性体は、すべて平均値よりも大きい値となっており、その主な原因としては測定対象異性体のピーク分離が十分でなかったことが挙げられている。外れ値となった対象異性体は、2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-HxCDF及びHxCB(#169)であった。対応策としては、いずれも分析条件の問題と判断し、「昇温条件や使用カラム等の分析条件を変更する」としている。その他の回答としては、「マススペクトメータのソフトウェア更新があり、感度が低下していた」と機器管理の問題があり、「メーカーのサービスマンによる再調整」により対応している。

c.同定・計算

同定・計算過程が原因としている回答には、「ピークが小さく、アサインが適切ではなかった」、「隣のピークとアサインミスをした」、「分離が不十分で余分にアサインした」などがあつた。ただし、1,2,3,7,8,9-HxCDFについては分離が不十分であったという回答のうち、改善策として解析方法により処置するとしたものと、GC/MSの測定条件を変更して対応するとしたものがあり、解析方法により処置するとしたものは同定・計算に分類し、また、GC/MSの測定条件の変更により対処するとしてもものは、前項のGC/MS測定操作に含めた。このように「ピーク分離の不足による影響」に対しての改善策としては、測定条件を変更するというGC/MS測定操作で対応するケースと、ピークのアサインを考慮するというよ

うな同定、解析操作による処理が検討されている。また、この項には「抽出液を分取していないものかが分からず、1/2に分取したとして計算していた」、「HP上での入力ミス」という回答も含まれた。

d. その他

その他には「試料のはかり取り量が多かったため検量線の範囲外となった」、「試料分取量が少なかった」というように前処理計画が不適切だったことによるものと、「標準液の調製時および添加時の複合誤差と推測される」と標準物質の管理にも問題があったと考えている回答が含まれた。

以上、今回のアンケート調査による外れ値の原因としての回答のうち、「妨害物質の除去が不十分であった。(2件)」、「ピーク分離が不十分であった。(7件)」、「ピークが小さく、ノイズの影響を受けた(2件)」、「GC/MSの感度の低下(1件)」、「ピークの読み間違い(1件)」、「計算ミス(1件)」、「入力ミス(1件)」、「標準物質の管理の問題(1件)」および「試料採取量が適切でなかった。(3件)」という内容は、これまでのアンケート調査においても回答される頻度が高く、今回も回答数24件のうち19回答がこれらの内容であった。このことから、アンケート調査により外れ値の要因として主に回答されるものが一定の内容に絞られてきていることが考えられる。

表2-2-4-1-5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No	外れ値	具体的な原因	具体的な対応・改善
1	<抽出・クリーンアップ操作> PCDDs 1,2,3,7,8-PeCDD大きい値	ロックスの乱れはなかったが、再度クリーンアップを行って分析値とピーク形状の改善が見られたので、妨害物質の影響が考えられる。	再度クリーンアップ(多層シリカゲル)を行うことにより分析値は上限値を下回り、正常な範囲の値が得られた。
2	PCDDs、PCDFs、DL-PCB 2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)大きい値	分析時のロックマスが安定しており、ピーク形状が良好であったが、もともと共存物質が多く含まれていたため、十分除去できていなかった可能性がある。	共存物質を取り除くための別のクリーンアップ方法や、キャピラリーカラム等の測定条件を変更を検討する。
3	DL-PCB 2,3,3',4,4'-PeCB (#105)2,3',4,4',5,5'-HxCB、(#167)2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)大きい値	マイクロシリンジでスパイクを採取する際、針の中に洗浄溶媒が残っていることを考慮しなかった。雰囲気由来のブランク値が高かった。	清掃によるブランク値を低減する。マイクロシリンジ取扱時に洗浄溶媒に考慮し、再測定を実施する。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No	外れ値	具体的な原因	具体的な対応・改善
4	<p>< GC/MS測定操作 ></p> <p>PCDFs、TEQ大きい値</p> <p>1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、TEQ(PCDD/DFs)、TEQ大きい値</p>	<p>クロマトグラム上のS/N<3のピークを拾った。10月中旬にマススペクトメータのソフトウェア更新があり、感度が低下していた。</p>	<p>統一精度管理試料の分析後、メーカーのサービスマンに来て、マススペクトメータの再調整を行うとともに検量線を引きなおした。</p>
5	<p>PCDDs、PCDFs、TEQ大きい値</p> <p>2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値、TEQ(PCDD/DFs)、TEQ大きい値</p>	<p>定量に用いた321.8936に妨害物までまざってしまった(2,3,7,8,-TeCDD)。1,2,3,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントイオンピークとの分離不十分であった(1,2,3,7,8,9-HxCDF)。</p>	<p>もう一つの319.8965で定量した(2,3,7,8-TeCDD)。カラムを替えることにより、分離することを確認した(1,2,3,7,8,9,-HxCDF)。</p>
6	<p>DL-PCB</p> <p>3,3'4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値</p>	<p>カラムの影響により#169に共存物質のピークが重なっていた。新品のカラムで分析したところ、分離は確認できた。</p>	<p>同様の共存物質を含む試料を測定し、ピークの変換を確認する。昇温条件や、使用するカラム等、分析条件を検討する。</p>
7	<p>PCDDs</p> <p>2,3,7,8-TeCDD大きい値</p>	<p>2,3,7,8-TeCDDの定量チャンネル側に、ほぼ同じ時間に妨害となるピークが確認された。</p>	<p>SP2331カラムから別のカラムへの変更、測定条件の変更を行う。</p>
8	<p>PCDFs</p> <p>1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値</p>	<p>HpCDFの影響。</p>	<p>カラムの変更を検討する。</p>
9	<p>< 同定・計算 ></p> <p>PCDFs</p> <p>1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値</p>	<p>ピークが小さいため、共存物質の影響があったものと思われる。</p>	<p>クロマトなどの再確認を実施する。</p>
10	<p>PCDFs</p> <p>1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値</p>	<p>手前にあるフラグメントピーク(HxCDF)とのピーク分離が十分でない。</p>	<p>ピーク分離が十分でないことを考慮したうえで解析を行う。</p>
11	<p>PCDFs</p> <p>1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値</p>	<p>1,2,3,7,8,9-HxCDFと1,2,3,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントイオンの一部を一緒に定量していた。</p>	<p>フラグメントの干渉や分離しにくいピークなどアサイン時に注意すべき点を再度調整し、ダブルチェック時の留意点として徹底する。</p>

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No	外れ値	具体的な原因	具体的な対応・改善
12	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)大きい値	対象物質の濃度が低く、ピークが小さかった。そのため、すぐ隣の共存物質のピークを対象物質のピークと読み違えてしまった。	クロマトの確認時には、対象ピーク付近も拡大し、小さなピークの同定間違いをよく確認するようにした。
13	DL-PCB 3,4,4',5-TeCB(#81)、3,3',4,4'-TeCB(#77)、2,3',4,4',5-PeCB(#118)、2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)大きい値	毎月実施している濃度既知試料の結果では、DL-PCBはやや高かったが許容内であった。このため標準液の調製時及び添加時の複合誤差と推測される。	標準液の調製時・添加時の分取方法を見直す。調製（希釈）した標準液の管理方法を見直し、調製後の確認を確実にを行う。濃度既知試料による管理図の評価方法を見直す。
14	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)大きい値	該当の異性体のピークが大きく、検量線を超えてしまっていた。	前処理計画（予備測定実施）を強化して濃度範囲を把握し、適切な試料分量にて分析を行う。確認者はクロマト等の内部データ確認も必ず行う。
15	DL-PCB 大部分（7異性体）が大きい値	#81については除去しきれなかった共存物質が、#81のピークと重なったためと思われる。その他の異性体については試料のはかり取り量が多かったため検量線の範囲を超えていたことが原因である。	試料のはかり取り量を減らし、PL-PCBについて再度測定を行う予定である。
16	PCDDs 1,2,3,7,8-PeCDD大きい値	HP上での入力ミスである。	HPに入力した分析結果を送信する前に画面を印刷し、複数人で確認した後、送信する。
17	PCDFs 1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値	ピークの分離が悪かったために、ピークの切り方が不適切であった。	結果の確認は慎重に行い、ピークの分離が不十分なときには速やかにカラムの交換等の処理を行う。また、使用するカラムについても分離が悪くなりやすいので別種のカラムの検討を行う

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No	外れ値	具体的な原因	具体的な対応・改善
18	PCDFs 1,2,3,7,8,9-HxCDF 大きい値	高濃度に検出された異性体に合わせた希釈としたため、対象ピークが小さくなりアサインの際の誤差要因となったと推測する。	濃度既知底質標準物質の分析を繰返し実施して、微小ピーク等のアサイン習熟度をあげる。
19	DL-PCB 2,3',4,4',5-PeCB (#118)大きい値	明確ではないが、検量線作成時のクロマトグラムがテーリングしていたため、RR Fcsが小さくなり、結果が大きい側に外れてしまったものと推測される。	検量線を再度作成する予定である。
20	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)大きい値	確認の段階でわかっていたが、1回目の解析の結果を添付して送付していた。送付後であったため、訂正は行わなかった	今回は実施していないが、試験方法に問題がある場合は再度分析を実施原因の究明を行う。
21	DL-PCB 2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)小さい値	他のピークとの間違い。	2名でピークの確認を行う。
22	<その他> DL-PCB 2,3',4,4',5-PeCB (#118)、2,3,3',4,4'-PeCB (#105)小さい値	該当の異性体のピークが小さく、試料分取量少なかった。	前処理計画（予備測定実施）を強化して濃度範囲を把握し、適切な試料分取量にて分析を行う。確認者はクロマト等の内部データ確認も必ず行う。
23	DL-PCB 2,3,4,4',5-PeCB(#114)、2,3',4,4',5,5'-HxCB, (#167)、2,3,3',4,4',5-HxCB(#157)、2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)大きい値	抽出液の分取をしていないものが分らず、1/2に分取したとして計算していた。	
24	DL-PCB 2,3,4,4',5-PeCB(#114)、2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)大きい値	自動認識されたベースラインが左右の波形の影響により、当該ピークのベースラインとしては下がり気味となり、その結果、面積を大きくとったためと判断される。	ベースラインの範囲を当該ピークの幅より、広く取りすぎないように留意する。手動でベースラインをとる。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No	外れ値	具体的な原因	具体的な対応・改善
25	DL-PCB 2,3,4,4',5-PeCB (#114)大きい値	HT8-PCBカラムの分離は2,3,4,4',5-PeCB(#114)については2,2',3,4',5,5'-HxCB(#146)溶出位置が近いことが知らされている。フラグメントとしてHxCB(#146)の-CIがPeCBモニターイオンに重なって測定される。通常、これらはショルダーピークとして観測されるためピーク分離もある程度は可能である。今回用いたカラムではショルダーは観測されたものの分離が悪く一つのピークとして扱った。クロマトグラムの複数人によるチェックを拡大図で行わなかったためにそのまま数値確定してしまい上側に外れた。	クロマトグラムの拡大図でチェックを行うことをすべてのDL-PCB異性体で行う。
26	< 不明 > PSDDs 1,2,3,7,8,9-HxCDD 大きい値		
27	< 回答なし > DL-PCB 大部分(8異性体)が小さい値		
28	PCDDs 1,2,3,7,8-PeCDD、 1,2,3,4,7,8-HxCDD、 1,2,3,7,8,9-HxCDD 大きい値		
29	PCDDs、 PCDFs、 DL-PCB OCDD、1,2,3,4,7,8, 9-HpCDF、OCDF、3,3 ' ,4,4',5,5'-HxCB (#169)小さい値		

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No	外れ値	具体的な原因	具体的な対応・改善
30	DL-PCB 2,3',4,4',5,5'-HxC B (#167)大きい値		
31	PCDDs 1,2,3,7,8-PeCDD大 きい値		

イ)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）を解析することにより、表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 のアンケートによる外れ値の原因・理由について検証（推定）し、上記のA)と同様に分類した結果を表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 に示す。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 からわかるように、26件のアンケート結果のうち半数以上は、アンケートによる外れ値の原因が添付資料（分析条件、クロマトグラム等）による検証（推定）と合っていた。外れ値の原因としては、次のようであった。

- ・クリーンアップ不足
除去しきれなかった夾雑物と分析対象の異性体ピークの重なり等
- ・GC/MS測定での不適切
カラムの種類選択の不適切によるピーク分離の不十分、共存物ピークとの分離の不十分、感度の低下等
- ・同定・計算が不適切
ピークのアサインミス、分取を考慮しないで間違って計算、入力の違い等
- ・その他
試料量が適切でない（多いため検量線の範囲を超える等）

以上の外れ値の原因うち、ピーク分離に関するものが多くみられた。

アンケートへの回答のなかった外れ値の原因、また添付資料による検証（推定）ができなかったものもあり、今回の試料は有機物を多く含む底質であることから、クリーンアップの方法によっては夾雑物の影響があり、そのことが外れ値の原因となっているものが多いと考えられる。また、GC/MS測定でのピーク分離の不十分としているものでも、その原因がクリーンアップ不足によるものもあると考えられる。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 棄却されたデータの個別の原因・理由

No	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等からの推測
< 抽出・クリーンアップ操作 >			
1	PCDDs 1,2,3,7,8-PeCDD 大きい値	ロックスの乱れはなかったが、再度クリーンアップを行って分析値とピーク形状の改善が見られたので、妨害物質の影響が考えられる。	アンケートのとおりと考えられる。
2	PCDDs、 PCDFs、 DL-PCB 2,3,7,8-TeCDD、 1,2,3,7,8,9-HxCDF、 2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)大きい値	分析時のロックマスが安定しており、ピーク形状が良好であったが、もともと共存物質が多く含まれていたため、十分除去できていなかった可能性がある。	アンケートのとおりかもしれないが、拡大クロマトがないので確認できない。1,2,3,7,8,9-HxCDFは、124678-HpCDFのフラグメントイオンの影響と考えられる。
3	DL-PCB 2,3,3',4,4'-PeCB (#105)2,3',4,4',5,5'-HxCB、 (#167)2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)大きい値	マイクロシリンジでスパイクを採取する際、針の中に洗浄溶媒が残っていることを考慮しなかった。雰囲気由来のブランク値が高かった。	PeCBの内標ピークは、大小散見されるので、可能な限り量は同一にするほうが良い。シリンジの影響であれば、全般に大きくなると考えられるので、ブランク値が影響していると思われる。しかし、ブランク値の確認はできなかった。
< GC/MS測定操作 >			
4	PCDFs、 TEQ大きい値 1,2,3,7,8-PeCDF、 2,3,4,7,8-PeCDF、 1,2,3,7,8,9-HxCDF、 2,3,4,6,7,8-HxCDF、 TEQ(PCDD/DFs)、 TEQ大きい値	クロマトグラム上のS/N<3のピークを拾った。10月中旬にマススペクトメータのソフトウェア更新があり、感度が低下していた。	13C-HxCDFの内標は、1,2,3,4,7,8-HxCDFの1つだけであり、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDFの内標があれば、各化合物の感度や保持時間を正確に見積もることが可能である。1,2,4,6,8-PeCDFのイオン強度が1600万もあり、小さなピークが相対的に見えないので、クロマトを拡大して判定すること。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 棄却されたデータの個別の原因・理由

No	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等からの推測	
5	PCDDs、 PCDFs、 TEQ大きい値	2,3,7,8-TeCDD、 1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値、 TEQ(PCDD/DFs)、 TEQ大きい値	定量に用いた321.8936に妨害物までまざってしまった(2,3,7,8,-TeCDD)。1,2,3,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントイオンピークとの分離不十分であった(1,2,3,7,8,9-HxCDF)。	アンケートのとおりと考えられる。
6	DL-PCB	3,3'4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	カラムの影響により#169に共存物質のピークが重なっていた。新品のカラムで分析したところ、分離は確認できた。	アンケートのとおりと考えられる。
7	PCDDs	2,3,7,8-TeCDD大きい値	2,3,7,8-TeCDDの定量チャンネル側に、ほぼ同じ時間に妨害となるピークが確認された。	アンケートのとおりと考えられる。
8	PCDFs	1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値	HpCDFの影響。	アンケートのとおりと考えられる。
9	< 同定・計算 > PCDFs	1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値	ピークが小さいため、共存物質の影響があったものと思われる。	13C-HxCDFの内標は、1,2,3,4,7,8-HxCDFの1つだけであり、1,2,3,7,8,9-HxCDFの内標があれば、この化合物の感度や保持時間を正確に見積もることが可能である。おそらく、1,2,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントイオンの影響であろう。
10	PCDFs	1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値	手前にあるフラグメントピーク(HxCDF)とのピーク分離が十分でない。	1,2,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントイオンの影響。
11	PCDFs	1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値	1,2,3,7,8,9-HxCDFと1,2,3,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントイオンの一部を一緒に定量していた。	アンケートのとおりと考えられる。
12	DL-PCB	3,3'4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	対象物質の濃度が低く、ピークが小さかった。そのため、すぐ隣の共存物質のピークを対象物質のピークと読み違えてしまった。	アンケートのとおりと考えられる。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 棄却されたデータの個別の原因・理由

No	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等からの推測
13	DL-PCB 3,4,4',5-TeCB(#81)、3,3',4,4'-TeCB(#77)、2,3'4,4',5-PeCB(#118)、2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)大きい値	毎月実施している濃度既知試料の結果では、DL-PCBはやや高かったが許容内であった。このため標準液の調製時及び添加時の複合誤差と推測される。	DL-PCBの回収率が全般に低い(50-60%、#81と#167は50%台)。#81、#77のシリンジスパイクとクリーンアップスパイクの内標のピーク面積と添加量と合わない。
14	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)大きい値	該当の異性体のピークが大きく、検量線を超えてしまっていた。	不明である。
15	DL-PCB 大部分(7異性体)が大きい値	#81については除去しきれなかった共存物質が、#81のピークと重なったためと思われる。その他の異性体については試料のはかり取り量が多かったため検量線の範囲を超えていたことが原因である。	アンケートのとおりと考えられる。
16	PCDDs 1,2,3,7,8-PeCDD 大きい値	HP上での入力ミスである。	アンケートのとおりかもしれないが、ピークの形状がM+と(M+2)+で違う。
17	PCDFs 1,2,3,7,8,9-HxCDF 大きい値	ピークの分離が悪かったために、ピークの切り方が不適切であった。	アンケートのとおりかもしれないが、拡大クロマトがないので確認できない。1,2,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントイオンの影響と考えられる。
18	PCDFs 1,2,3,7,8,9-HxCDF 大きい値	高濃度に検出された異性体に合わせた希釈としたため、対象ピークが小さくなりアサインの際の誤差要因となったと推測する。	アンケートのとおりかもしれないが、拡大クロマトがないので確認できない。1,2,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントイオンの影響と考えられる。
19	DL-PCB 2,3',4,4',5-PeCB (#118)大きい値	明確ではないが、検量線作成時のクロマトグラムがテーリングしていたため、RRFcsが小さくなり、結果が大きい側に外れてしまったものと推測される。	不明である。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 棄却されたデータの個別の原因・理由

No	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等からの推測
20	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)大きい値	確認の段階でわかっていたが、1回目の解析の結果を添付して送付していた。送付後であったため、訂正は行わなかった	拡大クロマト図がないので、#169は、クロマトグラム上から判断できない。不明である。
21	DL-PCB 2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)小さい値	他のピークとの間違い。	#156のピークであって、読み違いではない。原因は不明である。
<その他>			
22	DL-PCB 2,3',4,4',5-PeCB (#118)、2,3,3',4,4'-PeCB (#105)小さい値	該当の異性体のピークが小さく、試料分取量少なかった。	不明である。
23	DL-PCB 2,3,4,4',5-PeCB (#114)、2,3',4,4',5,5'-HxCB, (#167)、2,3,3',4,4',5-HxCB(#157)、2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)大きい値	抽出液の分取をしていないものか分らず、1/2に分取したとして計算していた。	1/2分取したとしての計算結果としているが、ならば同一のクロマトグラムにある他の化合物も大きい値になるのでは。詳細は不明である。
24	DL-PCB 2,3,4,4'5-PeCB(#114)、2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)大きい値	自動認識されたベースラインが左右の波形の影響により、当該ピークのベースラインとしては下がり気味となり、その結果、面積を大きくとったためと判断される。	拡大クロマト図がないので、#114は、クロマトグラム上から判断できないが、アンケートのとおりと考えられる。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 棄却されたデータの個別の原因・理由

No	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等からの推測
25	DL-PCB 2,3,4,4',5-PeCB (#114)大きい値	HT8-PCBカラムの分離は2,3,4,4',5-PeCB(#114)については2,2',3,4',5,5'-HxCB(#146)溶出位置に近いことが知らされている。フラグメントとしてHxCB(#146)の-CIがPeCBモニターイオンに重なって測定される。通常、これらはショルダーピークとして観測されるためピーク分離もある程度は可能である。今回用いたカラムではショルダーは観測されたものの分離が悪く一つのピークとして扱った。クロマトグラム of 複数人によるチェックを拡大図で行わなかったためにそのまま数値確定してしまい上側に外れた。	アンケートのとおりと考えられる。
26	< 不明 > PSDDs 1,2,3,7,8,9-HxCDD D大きい値	不明	共存物質の影響が見られる。クリーンアップ不足と考えられる。
27	< 回答なし > DL-PCB 大部分(8異性体)が小さい値		全般に1/2の値になっているので、計算違いと思われる。
28	PCDDs 1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD大きい値		不明である。
29	PCDDs、PCDFs、DL-PCB OCDD、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF、OCD F、3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)小さい値		不明である。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 棄却されたデータの個別の原因・理由

No	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等からの推測
30	DL-PCB 2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)大きい値		#167のピークの隣に共存物質が重なっている。他のDL-PCBのクロマトグラムにも共存物質多く、適切なクリーンアップが求められる。
31	PCDDs 1,2,3,7,8-PeCDD 大きい値		不明である。

(b) 要因別の解析・評価の概要

ここでの解析結果は、TEQ (PCDDs及びPCDFs) 及びTEQ (DL-PCB) を対象として、要因ごとに行ったものである。ただし、下記の5)分析方法 (抽出操作) 以外については、「公定法による抽出」での結果を示している。

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38.8pg-TEQ/g (PCDDs及びPCDFs)、14.6 pg-TEQ/g (DL-PCB)、民間機関が37.9pg-TEQ/g (PCDDs及びPCDFs)、14.3pg-TEQ/g (DL-PCB) であり、両者の差はほとんどなかった。

室間精度 (CV%) も、公的機関が7.4% (PCDDs及びPCDFs)、7.9% (DL-PCB)、民間機関が8.6% (PCDDs及びPCDFs)、8.5% (DL-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、室間精度とも一定の傾向はみられなかった。また、ISO 9001、ISO 17025、MLAP、環境省が実施するダイオキシン類の請負調査の受注資格 (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)、外れ値を含む回答の割合が少ない傾向であった。特に、MLAP、環境省受注資格については、顕著な傾向であった。

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50未満、50~100、100~500、500以上の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、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2年未満、2~5、5~10、10年以上の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) 室内測定回数及び室内測定精度

各機関における測定回数について、5回以内となっており、1から5までの各回数の5水準に区別して比較した。1~4回の回答であったが、多くは1、2回であった。なお、5回の回答はなかった。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

なかった。

室内測定精度について、測定回数が3以上の回答を対象として、CVを2%未満、2~5%、5~10%、10%以上の4水準に区別して比較した。3以上は7回答と少なく、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なかった（回答数が少なくではっきりとわからなかった）。

5)分析手法

（抽出操作、クリーンアップ操作及びガスクロマトグラフ質量分析による測定操作）

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

抽出操作としては、「公定法による抽出」（「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する抽出）と「公定法以外の抽出」（「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する方法以外の抽出）がある。底質試料に関する「公定法による抽出」としては、「トルエンによるソックスレー抽出（16時間以上）」、「湿泥-ヘキサン抽出」、「湿泥-ソックスレー抽出」の3方法が示されており、「湿泥-ソックスレー抽出」が1回答、残りはすべて（142回答）とも「トルエンによるソックスレー抽出」であった。

「公定法以外の抽出」としては、高速溶媒抽出（ASE）、迅速自動抽出（ソックスサム）の回答であったが、それらの回答（4回答）は少なかった。なお、抽出時間は、「公定法による抽出」である「トルエンによるソックスレー抽出（16時間以上）」に比べて少なく、1.5時間以内となっていた。

高速溶媒抽出（ASE） ……3回答、抽出時間0.75~1時間

迅速自動抽出（ソックスサム） ……1回答、抽出時間1.5時間

分析結果との関係については、「公定法以外の抽出」の回答が少ないためか、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認めらなかった。

・クリーンアップ操作

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ィー」、「多層シリカゲルクロマトグラフィー」、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ィー」又は「硫酸処理-多層シリカゲルクロマトグラフィー」であり、次いで「硫酸処理-シリカゲルクロマトグラフィー」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なかった。

次のクリーンアップ操作としては、「PCDDs及びPCDFs用」と「DL-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ィーによる分画を行って調製する方法」の回答が多く、次に「液を2分割後それぞれをアルミナクロマトグラフィー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は、平均値、室間精度と一部の方法間に差がみられていたが、一定の傾向は認めなかった。

その他の処理としては、多層シリカゲルクロマトグラフィーも硫黄（硫化物）に対する処理に含めると、すべての回答は硫黄に対する処理を行っていた。多くの回答は、「銅による処理と多層シリカゲルクロマトグラフィーの組み合わせ」、次が「多層シリカゲルクロマトグラフィー」単独、などであった。硫黄に対する処理方法は多くの組み合わせがあ

り、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が認められなかった。

・ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作

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。

添加箇所については、抽出前に添加（試料に添加）が87回答、抽出後に添加（抽出液に添加）が52回答であり、抽出前に添加が多かった。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70～100%であり、70%未満は少なく、100%以上も少なかった。PCDDs及びPCDFs、DL-PCBとも、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。

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、1～25gの範囲が多く、特に5、10g程度が多かった。

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。

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、ダイオキシン類（「PCDDs及びPCDFs」及び「DL-PCB」）の場合には、回答の多くはカラム数3（115回答）であり、次にカラム数4（28回答）、カラム数5（2回答）であり、カラム数1、2の回答はなかった。

PCDDs及びPCDFsの場合には、回答の多くはカラム数2（136回答）であり、次にカラム数3（6回答）、カラム数4（1回答）であった。DL-PCBの場合には、回答の多くはカラム数1（121回答）であり、残りはカラム数2（24回答）であった。

したがって、多くの機関ではカラム数3で分析し、PCDDs及びPCDFs分析に2、DL-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。

9)ガスクロマトグラフ質量分析計への注入量

注入量については、大部分の回答が1～2μlであり（143回答中の138）であり、多くは1μl（95回答）であった。2μlを超える回答は（5回答）と少なく、1μl未満の回答はなかった。

分析結果の関係については、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられなかった。

10)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、すべての回答が10000～12000以上であり（143回答）、10000未満の回答はなかった。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未滿の回答が多く（143回答中の113）、40～70Vが31回答であり、70Vを超える回答は1と少なかった。分析結果との関係については、一定の傾向はみられなかった。

（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（19年度）で10年目となる。これまでの試料、参加機関数等を表2-2-4-1-7に示す。

底質試料については、これまでに調査を実施しており（10年度及び12年度のダイオキシン類に関する調査が始まった頃と18、19年度に実施）、固形試料としては底質試料の他、ばいじん試料、土壌試料について実施している。

結果としては、TEQに関する室間精度では19年度の底質試料は7.1～8.4%、18年度の底質試料は8.6～9.7%であり、10年度の底質試料が19.2%、12年度の底質試料が14.6～18.8%であり、精度は良くなっている。このような傾向は、異性体の結果についても同様であり、ダイオキシン類に関する分析技術の向上を示していると考えられる。

なお、18年度の底質試料が環境基準（150pg-TEQ/g）程度の濃度（平均値164pg-TEQ/g）であり、19年度がその1/3程度（平均値52.4pg-TEQ/g）と低濃度になっているが、18、19年度の精度としては大きな違いがなかった。

以下に、10～19年度の項目別の結果の概略を示す。

1) PCDDs及びPCDFs異性体

結果は表2-2-4-1-8のとおりである。固形試料では、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、16、18、19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（12年度底質試料では117%）、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、16年度の土壌試料及び18、19年度の底質試料では室間精度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、10年度と12、18、19年度の底質試料での個々の項目別の比較では、18年度の室間精度は1,2,3,7,8,9-HxCDFを除くと20%以下、10、12年度はすべての項目とも20%を超えている。1,2,3,7,8,9-HxCDFについても、18、19年度とも室間精度は20%程度、10、12年度は100%程度である。このように、すべての項目とも、精度が良くなっていることがわかる。

2) PCDDs及びPCDFs類同族体

これまでの結果は表2-2-4-1-9のとおりである。10～13、15、16、18、19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、10年度と11、18、19年度の底質試料での項目別の比較では、異性体と同様に18、19年度の室間精度は10、12年度よりも良くなっている項目がみられる。

3)DL-PCB

これまでの結果は表2-2-4-1-10のとおりである。11年度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く、11～13年度では外れ値棄却後の室間精度(CV)は10～30%程度であり、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(同様の傾向)である。

15、16、18、19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)TEQ

これまでの結果は表2-2-4-1-11のとおりである。底質試料に関するTEQ(PCDDs及びPCDFs)については、10年度は外れ値を除くと、平均値94.6pg/g、室間精度(CV)19.2%である。12年度は平均値8.39pg/g、室間精度21.1%であり、10年度と同程度の精度を示している。18年度は平均値123pg/g、室間精度9.4%、19年度は平均値38pg/g、室間精度8.4%となり、これまでよりも良い精度を示している。

TEQ(DL-PCB)については、10年度は実施しておらず、12年度は平均値0.474pg/g、室間精度18.8%、18年度は平均値40.9pg/g、室間精度9.7%、19年度は平均値14.4pg/g、室間精度8.4%となり、濃度に違いはあるが、精度は良くなっている。

TEQ(ダイオキシン類)については、概略TEQ(PCDDs及びPCDFs)とほぼ同様の傾向である。

表2 - 2 - 4 - 1 - 7 これまでの調査対象試料等（ダイオキシン類）

年度	試料	分析対象	回答 機関 数	参加 機関 数	備考
10	ばいじん試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体)	61	75	
	底質試料(海域)	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体)	59		
11	ナフ溶液調製試料	PCDDs & PCDFs(異性体)	97	112	(標準液試料)
	土壌試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	96		
12	標準液試料A	PCDDs & PCDFs(異性体)	62	140	A、Bのうち1試料を配布(ナフ溶液)
	標準液試料B	PCDDs & PCDFs(異性体)	64		
	底質試料(湖沼)	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	126		
13	ばいじん試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	153	165	
14	ばいじん試料A	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	77	176	A～Dのうち2試料を配布
	ばいじん試料B	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	81		
	ばいじん試料C	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	83		
	ばいじん試料D	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	73		
15	土壌試料A	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	87	175	A～Dのうち2試料を配布
	土壌試料B	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	88		
	土壌試料C	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	88		
	土壌試料D	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	87		
16	土壌試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	180	182	公定法による抽出が178回答、その他13
17	ばいじん抽出液試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	160	167	トルエン抽出液
18	底質試料(海域)	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	152	158	公定法による抽出が147回答、その他7
19	底質試料(海域)	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	148	153	公定法による抽出が145回答、その他4

表 2 - 2 - 4 - 1 - 8 (1) PCDDs及びPCDFs異性体の結果 (固形試料)
 (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	ばいじん 試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	61	3.39 (2.3)	97.7
			後	59	2.89 (2.3)	66.5
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	23.4 ~ 84.3
	底質試料 (海域)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	32	0.0274 (0.012)	170.1
			後	31	0.0202 (0.011)	116.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	26.3 ~ 246.3
11	土壌試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	73	0.0127 (0.0078)	124.8
			後	67	0.00870 (0.0060)	93.3
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	26.4 ~ 77.0
12	底質試料 (湖沼)	2,3,7,8-TeCDD	前	87	0.000626 (0.00033)	270.1
			後	83	0.000413 (0.00033)	51.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	95	0.00160 (0.00090)	166.3
			後	86	0.000989(0.00080)	60.3
上記の2項目以外 の15異性体	前	-	-	24.9 ~ 247.4		
13	ばいじん 試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	153	4.09 (3.2)	73.8
			後	136	3.18 (3.2)	30.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.3 ~ 81.5
14	ばいじん 試料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	63	0.00153 (0.0014)	66.6
			後	60	0.00136 (0.0014)	47.0
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	29.2 ~ 146.0
	ばいじん 試料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	63	0.00159 (0.00095)	234.7
			後	60	0.000916 (0.00093)	41.9
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	29.3 ~ 132.4
	ばいじん 試料 C	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	52	0.000938 (0.00081)	76.6
			後	49	0.000783 (0.00080)	39.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	24.8 ~ 63.0
	ばいじん 試料 D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	54	0.000962 (0.00091)	52.5
			後	52	0.000882 (0.00090)	33.4
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	28.1 ~ 64.8
			後	-	-	17.7 ~ 50.1

表 2 - 2 - 4 - 1 - 8 (1) PCDDs及びPCDFs異性体の結果 (固形試料)
 (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	土壌試料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	87	0.00403 (0.0036)	57.6
			後	83	0.00366 (0.0035)	25.0
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	16.0 ~ 25.9
			後	-	-	12.9 ~ 25.9
	土壌試料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	88	0.00371 (0.0032)	59.1
			後	84	0.00334 (0.0032)	26.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	17.2 ~ 24.2
			後	-	-	10.8 ~ 24.2
	土壌試料 C	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	86	0.00280 (0.0024)	60.5
			後	81	0.00249 (0.0023)	34.4
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.2 ~ 26.8
			後	-	-	10.6 ~ 26.3
土壌試料 D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	86	0.00231 (0.0017)	72.5	
		後	76	0.00177 (0.0016)	32.2	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.6 ~ 29.5	
		後	-	-	13.8 ~ 29.5	
16	土壌試料 (公定法に よる抽出)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	177	0.00211 (0.0017)	84.8
			後	170	0.00185 (0.0017)	31.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.3 ~ 31.9
		後	-	-	13.8 ~ 29.5	
18	底質試料 (海域) (公定法に よる抽出)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	146	0.0254 (0.018)	246
			後	138	0.0177 (0.017)	20.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	52.5 ~ 107
		後	-	-	10.1 ~ 16.7	
19	底質試料 (海域) (公定法に よる抽出)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	145	0.00493 (0.0045)	31.0
			後	135	0.00459 (0.0045)	18.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	10.2 ~ 416
		後	-	-	9.6 ~ 16.4	

表 2 - 2 - 4 - 1 - 8 (2) PCDDs及びPCDFs異性体の結果 (液体試料)
 (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/mL	室間精度 CV%
11	ナソ溶液 調製試料 (標準液 試料)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	96	7.83 (7.6)	28.4
			後	94	7.74 (7.6)	20.5
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	17.0 ~ 28.2
			後	-	-	13.5 ~ 18.6
12	標準液試 料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	62	4.01 (1.2)	377.8
			後	60	1.91 (1.2)	85.3
		上記の 2 項目以外 の15異性体	前	-	-	156.8 ~ 203.9
			後	-	-	8.5 ~ 21.8
	標準液試 料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	64	1.98 (1.2)	84.6
			後	60	1.65 (1.2)	64.9
上記の 2 項目以外 の15異性体	前	-	-	16.6 ~ 59.7		
	後	-	-	8.1 ~ 14.9		
17	ばいじん 抽出液試 料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	159	0.0857 (0.011)	1063.3
			後	149	0.0115 (0.011)	21.6
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	1068.8 ~ 1094.5
			後	-	-	6.5 ~ 14.9

表 2 - 2 - 4 - 1 - 9 (1)
PCDDs及びPCDFs同族体の結果 (固形試料)
(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	ばいじん 試料	前	23.7 ~ 47.7
		後	22.4 ~ 30.7
	底質試料 (海域)	前	26.3 ~ 190.3
		後	18.2 ~ 30.4
11	土壌試料	前	26.1 ~ 85.2
		後	22.1 ~ 34.5
12	底質試料 (湖沼)	前	22.9 ~ 231.5
		後	8.9 ~ 18.9
13	ばいじん 試料	前	13.8 ~ 22.8
		後	11.4 ~ 22.8
14	ばいじん 試料 A	前	27.4 ~ 168.8
		後	22.6 ~ 68.0
	ばいじん 試料 B	前	28.9 ~ 146.2
		後	15.6 ~ 58.0
ばいじん 試料 C	前	20.6 ~ 62.8	
	後	20.1 ~ 57.7	
ばいじん 試料 D	前	20.7 ~ 61.3	
	後	18.7 ~ 50.7	
15	土壌試料 A	前	15.3 ~ 24.3
		後	12.9 ~ 22.6
	土壌試料 B	前	17.2 ~ 21.7
		後	10.8 ~ 21.7
土壌試料 C	前	14.2 ~ 23.1	
	後	11.1 ~ 23.1	
土壌試料 D	前	15.8 ~ 32.0	
	後	13.8 ~ 28.4	
16	土壌試料 D	前	14.3 ~ 31.9
		後	13.8 ~ 28.4
18	底質試料 (海域)	前	55.8 ~ 80.5
		後	10.7 ~ 17.8
19	底質試料 (海域)	前	10.2 ~ 20.8
		後	9.6 ~ 13.0

表 2 - 2 - 4 - 1 - 10 (1)
DL-PCB異性体の結果 (固形試料)
(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	土壌試料	前	45.7 ~ 152.7
		後	21.1 ~ 64.8
12	底質試料 (湖沼)	前	19.7 ~ 509.9
		後	13.6 ~ 29.9
13	ばいじん 試料	前	63.5 ~ 261.1
		後	12.2 ~ 21.6
14	ばいじん 試料 A	前	23.1 ~ 115.0
		後	19.8 ~ 32.3
	ばいじん 試料 B	前	47.5 ~ 679.1
		後	13.1 ~ 43.9
ばいじん 試料 C	前	23.8 ~ 712.4	
	後	17.5 ~ 40.2	
ばいじん 試料 D	前	38.1 ~ 179.8	
	後	15.8 ~ 50.3	
15	土壌試料 A	前	14.8 ~ 29.2
		後	10.6 ~ 22.2
	土壌試料 B	前	16.7 ~ 34.7
		後	12.0 ~ 21.1
土壌試料 C	前	14.9 ~ 122.0	
	後	13.3 ~ 23.9	
土壌試料 D	前	16.5 ~ 65.5	
	後	13.2 ~ 23.1	
16	土壌試料	前	13.1 ~ 49.4
		後	10.9 ~ 16.4
18	底質試料 (海域)	前	57.7 ~ 419
		後	9.0 ~ 14.4
19	底質試料 (海域)	前	9.8 ~ 41.3
		後	6.9 ~ 12.9

表 2 - 2 - 4 - 1 - 9 (2)

PCDDs及びPCDFs同族体の結果 (液体試料)

(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%
17	ばいじん 抽出液試 料	前 後	809.4 ~ 829.2 5.8 ~ 10.8

表 2 - 2 - 4 - 1 - 10 (2)

DL-PCB異性体の結果 (液体試料)

(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%
17 年	ばいじん 抽出液試 料	前 後	921.2 ~ 1094.6 9.1 ~ 25.2

表2 - 2 - 4 - 1 - 11 (1) TEQの結果 (固形試料)

(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	ばいじん 試料	PCDDs & PCDFs	前	61	25.9 (26)	22.7
			後	61	25.9 (26)	22.7
	底質試料 (海域)	PCDDs & PCDFs	前	59	0.112 (0.096)	81.1
			後	54	0.0946(0.095)	19.2
11	土壌試料	PCDDs & PCDFs	前	96	0.0835 (0.081)	46.9
			後	93	0.0785 (0.081)	21.1
		DL-PCB	前	78	0.00139 (0.0013)	73.7
			後	74	0.00125 (0.0013)	27.3
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	78	0.0804 (0.082)	23.7		
	後	76	0.0792 (0.082)	21.2		
12	底質試料 (湖沼)	PCDDs & PCDFs	前	126	0.00960 (0.0084)	111.1
			後	121	0.00839 (0.0084)	14.6
		DL-PCB	前	123	0.000636(0.00047)	263.6
			後	116	0.000474(0.00047)	18.8
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	123	0.0102 (0.0089)	107.3		
	後	118	0.00887(0.0088)	14.9		
13	ばいじん 試料	PCDDs & PCDFs	前	153	73.7 (74)	12.5
			後	148	74.1 (74)	9.0
		DL-PCB	前	153	0.463(0.44)	67.1
			後	151	0.467(0.44)	12.9
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	153	74.2 (75)	12.3		
	後	148	74.5 (75)	9.0		
14	ばいじん 試料 A	PCDDs & PCDFs	前	77	0.0278 (0.031)	32.4
			後	77	0.0278 (0.031)	32.4
		DL-PCB	前	77	0.000861(0.00079)	86.4
			後	74	0.000758(0.00079)	19.6
	PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	77	0.0288(0.031)	32.3	
		後	77	0.0288(0.031)	32.3	
	ばいじん 試料 B	PCDDs & PCDFs	前	81	0.0207 (0.021)	31.9
			後	79	0.0200 (0.021)	24.1
		DL-PCB	前	81	0.000546(0.00048)	57.1
			後	75	0.000486(0.00048)	12.9
	PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	81	0.0214(0.022)	32.2	
		後	79	0.0206(0.021)	23.8	
	ばいじん 試料 C	PCDDs & PCDFs	前	83	0.0144 (0.015)	28.5
			後	83	0.0144 (0.015)	28.5
		DL-PCB	前	83	0.000346(0.00034)	31.4
			後	80	0.000347(0.00034)	20.3
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	83	0.0147(0.015)	28.0		
	後	83	0.0147(0.015)	28.0		
ばいじん 試料 D	PCDDs & PCDFs	前	73	0.0137 (0.013)	33.4	
		後	70	0.0129 (0.013)	20.2	
	DL-PCB	前	73	0.000348(0.00028)	118.7	
		後	66	0.000284(0.00028)	18.0	
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	73	0.0140(0.013)	33.3		
	後	70	0.0133(0.013)	20.2		

表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 1 (1) TEQの結果 (固形試料)

(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	土壌試料 A	PCDDs & PCDFs	前	87	0.0955 (0.094)	20.2
			後	87	0.0955 (0.094)	20.2
		DL-PCB	前	87	0.00502(0.0050)	20.2
			後	85	0.00503(0.0050)	19.6
	PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	87	0.101(0.099)	19.8	
		後	87	0.101(0.099)	19.8	
	土壌試料 B	PCDDs & PCDFs	前	88	0.0840 (0.083)	19.1
			後	88	0.0840 (0.083)	19.1
		DL-PCB	前	88	0.00399(0.0041)	19.8
			後	87	0.00404(0.0041)	17.1
	PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	88	0.0880(0.087)	19.0	
		後	88	0.0880(0.087)	19.0	
	土壌試料 C	PCDDs & PCDFs	前	88	0.0661(0.066)	21.3
			後	88	0.0661(0.066)	21.3
		DL-PCB	前	88	0.00243(0.0024)	25.7
			後	85	0.00239(0.0024)	17.9
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	88	0.0685(0.068)	21.0		
	後	88	0.0685(0.068)	21.0		
土壌試料 D	PCDDs & PCDFs	前	87	0.0505 (0.051)	23.4	
		後	84	0.0493 (0.050)	20.1	
	DL-PCB	前	87	0.00125(0.0013)	23.0	
		後	86	0.00123(0.0012)	19.6	
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	87	0.0518(0.052)	23.3		
	後	84	0.0505(0.051)	19.9		
16	土壌試料 (公定法に よる抽出)	PCDDs & PCDFs	前	178	0.0441 (0.045)	15.6
			後	177	0.0442 (0.045)	14.8
		DL-PCB	前	178	0.00235 (0.0024)	15.5
			後	176	0.00236 (0.0024)	14.2
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	178	0.0464 (0.047)	15.4		
	後	177	0.0466 (0.047)	14.6		
18	底質試料 (海域) (公定法に よる抽出)	PCDDs & PCDFs	前	147	0.584 (0.12)	944
			後	144	0.123 (0.12)	9.4
		DL-PCB	前	147	0.860 (0.041)	1150
			後	142	0.0409 (0.041)	9.7
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	147	1.47 (0.16)	1070		
	後	144	0.164 (0.16)	8.6		
19	底質試料 (海域) (公定法に よる抽出)	PCDDs & PCDFs	前	145	0.0388 (0.038)	21.7
			後	143	0.0380 (0.038)	8.4
		DL-PCB	前	145	0.0144 (0.014)	8.4
			後	145	0.0144 (0.014)	8.4
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	145	0.0532 (0.053)	15.6		
	後	143	0.0524 (0.052)	7.1		

表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 1 (2) TEQの結果 (液体試料)

(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/mL	室間精度 CV%
11	ナフ溶液 調製試料 (標準液 試料)	PCDDs & PCDFs	前	96	29.3 (29)	20.0
			後	93	28.9 (29)	11.8
12	標準液試 料 A	PCDDs & PCDFs	前	62	15.5 (12)	171.1
			後	58	12.1 (12)	10.3
	標準液試 料 B	PCDDs & PCDFs	前	64	10.0 (10)	16.8
			後	61	10.2 (10)	9.7
17	ばいじん 抽出液試 料	PCDDs & PCDFs	前	160	2.80 (0.41)	1081.3
			後	155	0.405 (0.41)	5.9
		DL-PCB	前	159	0.0342 (0.0045)	1093.0
			後	152	0.00454 (0.0045)	8.4
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	160	2.83 (0.41)	1081.6
			後	155	0.409 (0.41)	5.7

(d) 総括評価・今後の課題

分析試料としては、昨年度に引き続き、底質（海域）試料を調製し、参加機関に配布した。

分析方法としては、「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質汚染を含む。）及び土壌汚染に係る環境基準」に定める方法により分析する。その詳細は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」による。具体的には、試料にクリーンアップスパイクを添加した後、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る。ただし、抽出操作については、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する「トルエンによるソックスレー抽出（16時間以上）」、「湿泥-ヘキサン抽出」又は「湿泥-ソックスレー抽出」の3方法によるが、高速溶媒抽出（ASE）等の「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する方法以外の抽出方法も可能としている。

分析結果の回答数は、「公定法による抽出」が145、「公定法以外の抽出」が4、全体で149であった。両方法により回答した機関は1であったため、回答した機関数としては148であった。

「公定法による抽出」での結果を示すと以下のとおりである。

試料中の分析対象のダイオキシン類の異性体はPCDDs及びPCDFsが1～1000pg/gレベル、DL-PCBが1～10000pg/gレベル程度であり、DL-PCBの異性体は高濃度であった。「ND」等の検出不足による分析結果は少なく、2項目（PCDDsが各1項目、DL-PCBが1項目）で7回答となっていた（2,3,7,8-TeCDD：2回答、3,3',4,4',5,5'-HxCB：5回答）。これらの「ND」の回答の項目は、いずれも他の異性体に比べて濃度は低かった（いずれも1pg/gレベルであった）。

Grubbsの方法による外れ値の回答数は、TEQ（PCDDs及びPCDFs）が2、TEQ（DL-PCB）が0であり、全体のTEQはTEQ（PCDDs及びPCDFs）と同様であった。外れ値等を除くと、室間精度（CV）はTEQ（PCDDs及びPCDFs）が8.4%、TEQ（DL-PCB）が8.4%、全体のTEQが7.1%であり、PCDDs及びPCDFsとDL-PCBのばらつきは同様であった。平均値はTEQ（PCDDs及びPCDFs）が38.0pg/g、TEQ（DL-PCB）が14.4pg/g、全体のTEQが52.4pg/gであった。昨年度（18年度）の底質試料のCVは8.6～9.7%であり、18と19年度の精度としては大きな違いがなかった。なお、平成10、12年度に実施した底質試料の室間精度は15～20%程度であり、分析技術の向上がうかがわれる。

ダイオキシン類はPCDDs、PCDFs及びDL-PCBに分けられるが、棄却された異性体の分析結果のうち、PCDDsに関するものが8回答、PCDFsが11回答、DL-PCBが16回答であり、複数の項目で棄却された結果もあった。

PCDDsでは、ひとつの異性体が外れ値となっている例が多く、88%であった（各種の異性体が外れ値となっていた）。PCDFsでは1,2,3,7,8,9-HxCDFが多く、またひとつの異性体が外れ値となる例が82%と多かった。PCDDs、PCDFsとも、複数の異性体が外れ値となっている例は29%と少なかった。DL-PCBの棄却された分析結果は、Non-ortho異性体に関するものが8回答、Mono-ortho異性体が12回答であり、両方の異性体に重複している回答もあり、DL-PCBとしては28回答であった。DL-PCBにおいて、ひとつの異性体が外れ値となっている例は56%であり、半分を若干超えていた。

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・同定・計算）としている回答が85%と多く、12%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多くは、明確なものとしている。また、多くの回答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）と知っていたのは少ない。

外れ値の原因、分析結果の要因別解析等から、分析実施上の留意点等としては、次のように考えられた。

- ・抽出・クリーンアップ操作

底質試料中には多くの有機物が含まれることから、クリーンアップの不足や不適のため夾雑物の影響により分析対象の異性体ピークの重なり等が生じ、外れ値となっている例がみられる。適切なクリーンアップが望まれる。

- ・GC/MS測定操作

カラムの種類選択の不適切によるピーク分離の不十分、共存物ピークとの分離の不十分の例が多くみられ、カラムの選定等は重要となっている。

なお、ピーク分離の不十分としては、1,2,3,7,8,9-HxCDFに関するものが多くみられた。

- ・同定・計算

ピークの間違い、分取を考慮しないで間違っ て計算、入力の間違い等が主なものである。これらの多くは、再計算等を行うと外れ値でなくなる例であり、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、ピークの切り方のミスや計算ミス等の不注意をなくし、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

試料利用が適切でない、例えば試料量が多すぎて検量線の範囲での定量したため外れ値となっていることがあり、適切な量での定量が望まれる。

また、今回の試料は有機物を多く含む底質であり、クリーンアップの方法によっては夾雑物の影響があり、そのことが外れ値の原因となっているものが多いと考えられる。したがって、「ピーク分離の不十分」や「ベースラインの乱れ」等が原因をGC/MS測定操作としているものの中にもクリーンアップ不足もあると考えられる。

以上の主な留意点等の多くは、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。なお、「ISO 9001」、「ISO 17025」、「MLAP」又は「環境省が実施するダイオキシン類の請負調査の受注資格（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）、外れ値を含む回答の割合が少ない傾向となっていた。特に、MLAP、環境省受注資格については、顕著な傾向であった。

2.5 水質試料（有機スズ化合物及び有機塩素化合物）

（1）トリブチルスズ化合物

（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57機関のうち、NDにより棄却された機関はなかったが、1機関がGrubbsの方法による外れ値（小さな値）で、7機関がGrubbsの方法による外れ値（大きな値）で棄却された。ヒストグラム（図2-1-5（1））を見ると、調製濃度付近にピークは現れているものの、その分布は広がっており、相対値0.5以下及び2.0以上にも値が報告されていた。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が0.0222 µg/L、上限値は0.117 µg/Lとなった。これより、棄却された機関（8機関）を除いた49機関の報告値を用いて解析した平均値は0.0696 µg/L、室間精度はCV(%)で21.8%となった。なお、今回の結果では、Grubbsの方法で棄却された8機関の値を除き、報告値の平均値に対する比は最も小さい値で39.2%、最も大きい値で155%となった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

今回の調査では、ND等検出時の感度不足により外れ値となった回答はなく、Grubbsの検定により8機関が外れ値と判定された。この機関A～Hのデータについて、添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果、およびこれらの8機関に対して行った棄却原因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表2-2-5-1-1に示す。

表2-2-5-1-1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	棄却理由	アンケート調査での当該機関の棄却原因に関する回答	添付資料等から推定できる棄却原因
A	Grubbs (小さい値)	TBT-d ₂₇ の誘導体化率が不十分である。	添付資料からTBT0濃度を計算したところ、約0.007 µg/Lと報告値に近い値となった。クロマトグラムには問題はなく、試料調製時の希釈の間違いか、検量線作成時の濃度間違いとみられる。
B	Grubbs (大きい値)	理解不足により、SOPの計算式が間違っていた。	添付資料から濃度を計算したところ、約0.07 µg/Lと設定値に近い値となった。クロマトグラムや検量線にも問題はなく、濃度を求める際の計算ミスとみられる。トリフェニルスズ(TPT)の機関Bと同一機関であり、報告値の傾向も同様であった。

表 2 - 2 - 5 - 1 - 1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機 関	棄却理由	アンケート調査での当該機関の 棄却原因に関する回答	添付資料等から推定できる棄却原因
C	Grubbs (大きい 値)	答えに対して1000倍していた。	添付資料から濃度を計算したところ、約 0.07 µg/Lと設定値に近い値となった。 クロマトグラムには問題はなく、報告時 の単位間違いか、濃度を求める際の計算 ミスとみられる。TPTの機関Cと同一機関 であり、報告値の傾向も同様であった。
D	Grubbs (大きい 値)	検量線作成用標準液と模擬試料 液に添加したサロゲート物質の 添加量に差があったのではない かと思われる。	添付資料から濃度を計算したところ、約 0.08 µg/Lと設定値に近い値となった。 クロマトグラムには問題はなく、濃度を 求める際の計算ミスとみられる。
E	Grubbs (大きい 値)	検量線の標準をヘキサン1mLで 調製し、誘導体化後ヘキサンで 抽出して10mLとする。この操作 により標準列の濃度が10分の1 となっているが、計算時に割り 戻しを実施し忘れた。	添付資料から濃度を計算したところ、約 0.7 µg/Lと報告値に近い値となった。ク ロマトグラムには問題はなく、試料調製 時の希釈の間違いか検量線作成時の濃度 間違いとみられる。TPTの機関Fと同一機 関であり、報告値の傾向も同様であっ た。
F	Grubbs (大きい 値)	試料量1000mL、定容量（測定用 試料液量）0.2mLなので5000倍 濃縮となっているのに、濃度計 算において1000倍濃縮として計 算してしまった。担当者及び確 認者のチェック不足である。	添付資料から濃度を計算したところ、約 0.06 µg/Lと設定値に近い値となった。 クロマトグラムには問題はなく、濃度を 求める際の計算ミスとみられる。TPTの 機関Gと同一機関であり、報告値の傾向 も同様であった。
G	Grubbs (大きい 値)	回答なし。	試料及び標準溶液の応答値から濃度を計 算したところ、約0.5 µg/Lとなった。単 位間違いか計算ミスの可能性が高いが、 添付資料がなく、これ以上の原因推定は できなかった。TPTの機関Hと同一機関で あり、報告値の傾向も同様であった。
H	Grubbs (大きい 値)	回答なし。	試料及び標準溶液の応答値から濃度を計 算したところ、約0.009 µg/Lとなった。 濃度を求める際の計算ミスの可能性が高 いが、添付資料がなく、これ以上の原因 推定はできなかった。

表 2 - 2 - 5 - 1 - 1 に示した添付資料から推定した棄却原因と、調査後に外れ値を報告した機関に対して行ったアンケート調査に記載された当該機関が推定した棄却原因を比較した。アンケート調査では、機関 G、H からは回答がなかった。

機関 A について添付資料をもとにピストリブチルスズオキシド(TBT0)濃度を計算したと

ころ、約0.007 µg/Lと報告値に近い値となった。報告値は設定値より1桁小さい値であり、クロマトグラムに問題はなかったことから、棄却原因は試料調製時の希釈の間違いか、検量線作成時の濃度間違いによると推定した。アンケート調査では、機関Aは棄却原因を「TBT-d27の誘導体化率が不十分であったため」と回答した。

機関BについてTBT0濃度を計算したところ、約0.07 µg/Lと設定値(TBT0として0.069 µg/L)に近い値となった。クロマトグラムや検量線に問題はないことから、棄却原因は試料濃度を求める際の計算ミスと推定した。アンケート調査では、機関Bは棄却原因を「標準操作手順書(SOP)の計算式が間違っていた」と回答した。

機関CについてTBT0濃度を計算したところ、約0.07 µg/Lと設定値に近い値となった。クロマトグラムに問題はなく、報告値が設定値より3桁大きい値であったことから、棄却原因として報告時の単位間違いの可能性が高いと推定した。アンケート調査では、機関Cは棄却原因を「答えに対して1000倍していた」と回答した。

機関DについてTBT0濃度を計算したところ、約0.08 µg/Lと設定値に近い値となった。クロマトグラムには問題はなく、試料濃度を求める際の計算ミスと見られる。アンケート調査では、機関Dは棄却原因を「検量線作成用標準液と試料に添加したサンプルスパイクの添加量が異なっていたことによる」と回答した。

機関EについてTBT0濃度を計算したところ、約0.7 µg/Lと報告値に近い値となった。この値は設定値より1桁大きい値で、クロマトグラムに問題はなかったことから、棄却原因は試料調製時の希釈の間違いか、検量線作成時の濃度間違いによると推定した。アンケート調査では、機関Eは棄却原因を「検量線溶液調製の際の操作で標準物質の濃度が10分の1になったことを失念した」と回答した。

機関FについてTBT0濃度を計算したところ、約0.06 µg/Lと設定値に近い値となった。クロマトグラムに問題はなく、試料濃度を求める際の計算ミスと推定した。アンケート調査では、機関Fは棄却原因を「試料の濃縮率を5000倍で計算するところを1000倍で計算した」と回答した。

機関Gについて試料溶液及び標準溶液の応答値からTBT0濃度を計算したところ、約0.5 µg/Lとなった。報告値は設定値より3桁大きい値であり、棄却原因として報告時の単位間違いや計算ミスの可能性が考えられたが、添付資料がなく、これ以上の原因推定はできなかった。

機関Hについて、試料溶液及び標準溶液の応答値からTBT0濃度を計算したところ、約0.009 µg/Lとなった。棄却原因として濃度を求める際の計算ミスの可能性が考えられたが、添付資料がなく、これ以上の原因推定はできなかった。

このように、棄却原因としては試料濃度を求める際の計算ミスとみられるものが多く、SOPの計算式や濃度の計算結果を複数の人間で確認するなどが対策として有効と考えられる。また、誘導体化が不十分であるものに関しては、事前に添加回収実験を行い、十分な回収率が得られることを確認してから実際の分析を行うようにすべきである。サンプルスパイク内標準物質の添加量や最終定容量をSOPから変更することは本来避けるべきであるが、変更した場合には記録を残しておいて複数人で確認することが必要である。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬水質試料を用いたトリブチルスズ化合物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検体数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較した。50以上100未満と500以上の水準はいずれも該当する機関が1機関のため統計的な比較はできなかった。50未満と100以上500未満の水準について比較すると平均値、精度いずれも統計的な有意差は見られなかった。ただし、100以上500未満の水準のCV(%)がいくらか優れているようにも見える。

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ところ、2年以上5年未満の水準で他の3水準に較べて精度が有意に上昇した。また、2年未満の水準を除くと、経験年数の上昇とともに精度が悪化するようにも見える。一般的には経験年数が増えることで測定の正確さと精度が上昇してくるものと考えたと今回の結果は逆の傾向であり、外れ値ではないが真値から大きく離れた値の分布状況などに左右されている可能性が考えられる。

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日以上の4水準に区分して比較した。平均値、精度とも統計上の有意な差は示さなかった。なお、1日で分析を終了した機関はなく、誘導体化などの操作に時間がかかっていることを示していると思われた。

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。平均値は有意差は見られなかったが、室内測定精度が2%未満の機関の精度が有意に高くなった。これは室内測定精度が高いほどデータの信頼性が高いことを示している。

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回の5階級に区分して比較した。測定回数2回での精度が有意に劣っていたが、平均値に有意差は見られなかった。なお、幾らかのパラッキはあるが、測定回数が増えるに従い精度が幾らか上昇するようにも見える。

6) 分析方法に関する解析

測定用試料液の作成と測定方法について、溶媒抽出-プロピル化-GC/MS、溶媒抽出-プロピル化-GC/FPD、エチル化-溶媒抽出-GC/MS、その他の誘導体化-GC/MSの4水準に区分して比較した。49機関のうち、55%が溶媒抽出-プロピル化-GC/MS法を、35%がエチル化-溶媒抽出-GC/MS法を使用していた。この2方法は平均値、精度ともに有意差はなかったが、その他の誘導体化-GC/MS法は精度が劣っていた。その他の誘導体化と回答した機関は、いずれも推奨方法とは異なる方法でエチル化を行っていた。

7) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した1000倍希釈試料液の液量を、1000mL未満、1000mL、1000mL超の3つ

の水準に区分して比較した。1000mL超を使用した機関はなく、73%の機関が1000mLを使用していた。平均値、精度とも有意差は見られなかった。

8)抽出溶媒の種類に関する解析

抽出溶媒は48機関がヘキサンを使用していた。その他の抽出溶媒としては、ジクロロメタンが1機関であった。

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、シリカゲル、フロリジル、その他、実施しないの4区分で解析を行った。37機関がクリーンアップを実施しておらず、実施した12機関では全てフロリジルカラムであった。フロリジルカラム使用とクリーンアップなしとの間に有意差はなかった。

10)濃縮方法に関する解析

濃縮方法について、ロータリーエバポレータによるもの、KDによるもの、窒素吹きつけによるもの、これら3種の内の1と2を併用、2と3を併用、3とその他(多検体濃縮器)、実施しないの7区分に分けて解析した。参加機関の約86%にあたる42機関がKDと窒素吹きつけを併用しており、ロータリーエバポレータ及びKDを単独で使用している機関はなかった。

11)測定用試料液の調製方法に関する解析

測定用試料液1mLに濃縮された測定用1000倍希釈試料液の量を1000mL未満、1000mL、1000mL超5000mL未満、5000mL、10000mLの5つの水準に区分してその影響を検討した。平均値、精度ともに統計的な有意差は見られなかったが、1000mL超から5000mL及び5000mLの2水準の精度が他の3水準よりも幾らか良好のようにも見える。

12)GC/MS装置の型式に関する解析

イオントラップ型を使用した2機関を除いて、43機関は四重極型GC/MSを使用していた。

13)GC/MSイオン検出法に関する解析

2機関がMC検出を行っていたが、その他の45機関はSIM検出であった。

14)注入量に関する解析

GCへの注入量を1 μ L、1 μ L超2 μ L、2 μ Lを超えるの3水準に区分して解析した。30機関が1 μ L、17機関が1 μ L以上2 μ Lの注入量で測定を行っており、2 μ L超の注入量の機関は3 μ Lと5 μ Lの2機関であった。なお、1 μ L超2 μ Lの水準は1機関を除いて2 μ Lであった。統計的には平均値、精度共に有意差はなかったが注入量が増えると平均値が幾らか低下するようにも見える。

15)分析方法別の定量方法に関する解析

回答のあった49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。45機関が内標準法を用いており、4機関のみ絶対検量線法であった。絶対検量線法では精度が劣っていたが、有意差があるとは言えなかった。

15) 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、精度共に統計的な有意差はなかった。

16) 測定質量数に関する解析

GC / MS法による定量を行った47機関について、測定質量数を比較した。21機関が質量数277、16機関が263、5機関が291による測定を行っていた。その他に179、207、261、275、289が報告されていた。

17) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4階級に区分して比較した。49機関中48機関が0.1未満の区分であった。

18) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの区分で比較した。3機関を除いて1.0までの4つの水準に属していた。統計的には平均値、精度とも有意差は見られなかったが、指示値の比が大きくなるとともに平均値が小さくなっていく傾向があるようにも見える。低濃度領域でのコンタミネーション、高濃度領域での沈殿生成などの可能性も考えられる。

19) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

シリンジスパイク内標準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。49機関の中で42機関がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。平均値、精度ともに統計的有意差はなかったが、使用しない場合に平均値がやや高く、精度が幾らか劣るようにも見える。

20) サンプルスパイク内標準物質の使用に関する解析

サンプルスパイク内標準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。49機関の中で43機関がサンプルスパイク内標準物質を使用していた。平均値は差はないが、サンプルスパイク内標準物質を使用しない場合に精度が有意に劣っていた。

21) サンプルスパイク内標準物質の回収率に関する解析

1000倍希釈の試料液からヘキサンへ抽出し、測定を行うまでの回収率を補正する目的で添加されるサンプルスパイク内標準物質について、その回収率を60%未満、60~70%、70~80%、80~90%、90~100%、100~110%、110%以上の7つの区分で比較した。報告のあった41機関の内、100%を越えたのは2機関のみであった。71%の機関は60%~90%の3水準に含まれた。80~90%の水準の精度が60~70%の水準の精度よりも有意に劣っていた。しかし、特定の傾向を示しているとは見えなかった。

22)分析用試料の調製方法に関する解析（使用した容器）

模擬水質試料を作成する際に使用した容器を、全量フラスコとその他の2水準に区分して解析した。全量フラスコ以外で希釈を行った機関は5機関あり、その内訳はメスシリンダーが3機関、分液ロートが1機関、ガラスピンが1機関であった。平均値に有意差はなかったが、精度はその他の方が明らかに良好であった。全量フラスコで希釈操作を行う際に、攪拌の効率が悪い等の可能性が考えられるが、その他の水準の機関数が少ないため、今回の結果のみで結論することは危険とも考えられる。また、その他で使用している容器はいずれも定容測器ではないことから、正確な希釈が行われたのかという疑問が残る。

23)分析用試料の調製方法に関する解析（使用した水）

測定に使用した水の種類を、蒸留水、イオン交換水、超純水、その他の4水準に区分して比較した。その他の水準にはヘキサン洗浄水とミネラルウォーターの報告が1機関ずつあった。これらの内、超純水の精度が有意に良好であった。

24)分析用試料の調製方法に関する解析（分析操作までの時間）

試料の調整から分析操作までに要した時間について、10分以下、10～60分、60～360分、360分超の4水準に区分して比較を行った。60～360分の水準で精度が極めて良好になった。ただし、60～360分と360分超の水準はいずれも3機関のみであり、報告値はいずれも平均値よりも小さい値であった。また、有意差はなかったが、60分を越えると平均値が小さくなる傾向があるようにも見える。

25)その他

留意点等に関するコメントではコンタミネーション対策について記述している機関が多かった。ガラス器具類の洗浄に塩酸・メタノールを使用したという報告が複数あった。また、誘導体化操作などが含まれるため、回収率の低下防止に注意を払っている機関が多かった。誘導体化反応の際の攪拌効率に注意すること、ヘキサン濃縮の際にロータリーエバポレータの加熱方法や加熱温度に注意を払うこと、窒素吹きつけによる飛散に留意することなどが報告されていた。また、ガラス器具への吸着に注意することや、試料の調整から測定までを速やかに行ったことなども報告されていた。一方、ブランク測定時にトリブチルスズの位置にピークが現れて測定を妨害するという報告があった。また、誘導体化など複雑な手順が含まれるため、回収率がばらつきやすいとの指摘も見られた。

（c）過去の結果との比較

有機スズ化合物は、過去に昭和63年度と平成元年度に模擬排水試料として調査を実施している。昭和63年度、平成元年度ともに模擬排水試料としていることから設定濃度は高濃度であったが、変動係数は36.9、43.3%と比較的高かった。これは、昭和63年度は抽出後のトリブチルスズを水素化物としてGC/ECDで測定する方法、平成元年度はグリニャール試薬でアルキル化物としてGC/FPDで測定する方法を参考方法としたことから分かるように当時は分析方法が固まっておらず、参加機関も有機スズ化合物の分析に習熟していなかったことによると考えられる。

模擬水質試料で誘導体化の操作を含む有機化合物としてはビスフェノールA（平成11年度）とエストラジオール類（平成12年度）が挙げられる。（アルキルフェノール類（平成11、13、14年度）では誘導体化の操作をせずに測定を行う機関が多数あったため、今回の比較には適さないと判断した。）有機スズ化合物の測定においては、測定マニュアルにより目標検出下限値が異なるため精密な比較はできないが、表2-2-5-1-2に示したように今回の有機スズ化合物の濃度設定は目標検出下限値との比率的にはこれまでの化合物の設定と大差ないと考えられる。今回の測定結果は設定濃度に対する比、変動係数ともにこれまでの誘導体化反応を含む有機化合物の結果と較べて非常に良好であったと言える。

表2-2-5-1-2 誘導体化反応を含む模擬水質試料での調査結果一覧

年度	調査対象物質	機関数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	CV(%)	設定濃度比 (%)	目標検出下限 ($\mu\text{g/L}$) *
S 63	トリブチルスズ化合物	87	403	36.9	100.8	-
H 1	トリブチルスズ化合物	95	259	43.3	81.9	0.003
11	ビスフェノールA	99	0.103	29.5	86.0	0.01
12	17 - エストラジオール	27	0.0276	48.1	92.0	0.0001
12	17 - エストラジオール	28	0.0223	40.8	89.2	0.0001
12	エチニルエストラジオール	24	0.0372	42.3	93.0	0.0001
19	トリブチルスズ化合物	49	0.0696	21.8	100.9	0.001 * 0.01 * 0.0003 *
19	トリフェニルスズ化合物	50	0.0949	21.5	99.9	0.001 * 0.01 * 0.0002 *

(注)*：目標検出下限値の上・中段は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」（溶媒抽出-プロピル化-GC/MS、溶媒抽出-プロピル化-GC/FPD）、下段は「要調査項目等調査マニュアル」（エチル化-溶媒抽出-GC/MS）に規定する方法の値を示す。

(d) 総括評価・今後の課題

有機スズ化合物についての調査は、昭和63年、平成元年に模擬排水試料としてトリブチルスズを測定対象とした調査以来である。今回はトリブチルスズとトリフェニルスズを測定対象として模擬水質試料を調査したが、トリブチルスズの測定に参加した機関数は外れ値等の棄却を行う前で57機関と、今回の調査の中でも少ない。これは個別要因の調査項目である昨年度の試料数で50以下と答えた機関が棄却前で47機関（81%）あることを考えると、分析機関にとってトリブチルスズ化合物が中心的な測定対象ではないことを示しており、そのため参加機関が少なかった可能性がある。また、トリブチルスズ及びトリフェニルスズ化合物の測定ではプロピル化又はエチル化という誘導体化反応の操作が含まれており、模擬水質試料でありながら操作手順が複雑なことも参加機関数が少なかったことの原因と考えられる。

参加機関数が少ないため、統計上有意な差を示す要因は少なく、有意差を示したのは経験年数、室内測定精度、室内測定回数、分析方法、サンプルスパイク内標準物質の使用及

びサンプルスパイク内標準物質の回収率、使用した容器、使用した水、分析操作までの時間であった。これらのうちで、分析方法は推奨法として記載されている、溶媒抽出-プロピル化-GC/MS、溶媒抽出-プロピル化-GC/FPD、エチル化-溶媒抽出-GC/MSの3方法以外の方法での精度が有意に劣っており、推奨法の使用が良好な測定結果をもたらすものと説明できる。また、推奨法には記載されているものの、溶媒抽出-プロピル化-GC/FPDは平均値が幾らか低めとなっていた。これはGC/MSによる定量に較べてGC/FPDの検出感度が悪いことによる可能性が示唆された。一方、室内測定精度、室内測定回数、サンプルスパイク内標準物質の使用、使用した水についてはいずれも実験操作中でのコンタミネーションやロスによる誤差要因を抑えることの重要性を示していると言明できる。有機スズ化合物の測定では誘導体化の操作があるため、操作が煩雑でコンタミネーションやロスが影響することが予想される。測定回数を複数回とすることで操作への習熟度が上昇すること、その結果として室内測定精度が良好になること、測定に使用する水を超純水として不純物を可能な限り排除することでコンタミネーションや沈殿生成によるロスを防ぎ、誘導体化反応の条件を均一にコントロールすることができること、さらにはサンプルスパイク内標準物質の使用により誘導体化反応の反応率や抽出・濃縮操作での回収率を正確に補正することが可能となることなどを考慮することが正確な測定につながるものと考えられる。

分析用試料の調製に使用した容器については、全量フラスコでの希釈の際の攪拌の効率によるものとも考えられるが、その他の水準のサンプル数を増やして信頼性の高い比較を行う必要がある。分析操作までの時間は60～360分の水準で精度が著しく良好となっているが、これはこの水準に含まれる機関数が少ないために近い値が偶然に集まった可能性もあり、今後の検討が必要と思われる。ただし、有意差ではないが操作に長時間かけることで平均値が減少傾向を示しているようにも見え、この点も検討する必要があると思われる。いずれにせよ、これらの化合物はガラス壁への吸着性が高いこと、pH中性領域で水への溶解度が極小となること、水中では加水分解を受けて2量体を生成することなど複雑な反応が影響している可能性があるため注意を要すると考えられる。

(2) トリフェニルスズ化合物

(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58機関のうち、NDにより棄却された機関はなかったが、1機関がGrubbsの方法による外れ値(小さな値)で、7機関がGrubbsの方法による外れ値(大きな値)で棄却された。ヒストグラム(図2-1-5(1))を見ると、調製濃度の前後にピークが現れており、その分布は正規分布とはかなり外れたものとなっている。また、相対値0.5以下及び2.0以上にも値が報告されていた。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が $0.0310 \mu\text{g/L}$ 、上限値は $0.159 \mu\text{g/L}$ となった。これより、棄却された機関(8機関)を除いた50機関の報告値を用いて解析した平均値は $0.0949 \mu\text{g/L}$ 、室間精度はCV(%)で21.5%となった。なお、今回の結果では、Grubbsの方法で棄却された8機関の値を除き、報告値の平均値に対する比は最も小さい値で49.6%、最も大きい値で159%となった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

今回の調査では、ND等検出時の感度不足により外れ値となった回答はなく、Grubbsの検定により8機関が外れ値と判定された。この機関A~Hのデータについて、添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果、およびこれらの8機関に対して行った棄却原因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表2-2-5-2-1に示す。

表2-2-5-2-1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	棄却理由	アンケート調査での当該機関の棄却原因に関する回答	添付資料等から推定できる棄却原因
A	Grubbs(小さい値)	機器分析途中で感度変動が発生し、目的物質のサロゲート物質の強度比が変動したため、変動する前の検量線を用いて定量した結果、低値を示したと考えられる。	添付資料からトリフェニルスズ(TPT)濃度を計算したところ、約 $0.017 \mu\text{g/L}$ と報告値に近い値となった。クロマトグラムには問題はなく、試料調製時の希釈率の間違いか検量線調製時の濃度の間違いとみられる。
B	Grubbs(大きい値)	理解不足により、SOPの計算式が間違っていた。	添付資料から濃度を計算したところ、約 $0.09 \mu\text{g/L}$ と設定値に近い値となった。クロマトグラムや検量線にも問題はなく、濃度を求める際の計算ミスとみられる。トリブチルスズ(TBT)の機関Bと同一機関であり、報告値の傾向も同様であった。

表 2 - 2 - 5 - 2 - 1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機 関	棄却 理由	アンケート調査での当該機関 の棄却原因に関する回答	添付資料等から推定できる棄却原因
C	Grubbs (大きい値)	答えに対して1000倍していた。	添付資料から濃度を計算したところ、約0.09 $\mu\text{g/L}$ と設定値に近い値となった。クロマトグラムには問題はなく、報告時の単位間違いか、濃度を求める際の計算ミスとみられる。TBTの機関Cと同一機関であり、報告値の傾向も同様であった。
D	Grubbs (大きい値)	分析者が分析前にフローシートを作成して分析を行ったが、標準液作成時に標準分取量を当初の予定の半分にしたが、それが検量線作成時の濃度に反映されていなかった。	添付資料から濃度を計算したところ、約0.2 $\mu\text{g/L}$ と報告値に近い値となった。クロマトグラムを確認したところ、バックグラウンドが高く、装置の調整が不十分である可能性がある。
E	Grubbs (大きい値)	回答なし。	添付資料から濃度を計算したところ、約4.6 $\mu\text{g/L}$ と報告値、設定値とも一致しなかった。クロマトグラムを確認したところ、サンプルスパイク(トリペンチルスズ)が夾雑物質の影響を受けている可能性がある。
F	Grubbs (大きい値)	検量線の標準をヘキサン1mLで調製し、誘導体化後ヘキサンで抽出して10mLとする。この操作により標準列の濃度が10分の1となっているが、計算時に割り戻しを実施し忘れた。	添付資料から濃度を計算したところ、約0.7 $\mu\text{g/L}$ と報告値に近い値となった。クロマトグラムには問題はなく、試料調製時の希釈の間違いか検量線調製時の濃度の間違いとみられる。TBTの機関Eと同一機関であり、報告値の傾向も同様であった。
G	Grubbs (大きい値)	試料量1000mL、定容量(測定用試料液量)0.2mLなので5000倍濃縮となっているのに、濃度計算において1000倍濃縮として計算してしまった。担当者及び確認者のチェック不足である。	添付資料から濃度を計算したところ、約0.08 $\mu\text{g/L}$ と設定値に近い値となった。クロマトグラムには問題はなく、濃度を求める際の計算ミスとみられる。TBTの機関Fと同一機関であり、報告値の傾向も同様であった。
H	Grubbs (大きい値)	回答なし。	報告された試料及び標準溶液の応答値から濃度を計算したところ、約0.03 $\mu\text{g/L}$ となった。単位間違いか計算ミスの可能性が高いが、添付資料がなく、これ以上の原因推定はできなかった。TBTの機関Gと同一機関であり、報告値の傾向も同様であった。

表 2 - 2 - 5 - 2 - 1 に示した添付資料から推定した棄却原因と、調査後に外れ値を報告した機関に対して行ったアンケート調査に記載された当該機関が推定した棄却原因を比

較した。機関EとHからは回答が得られなかった。

機関Aについて添付資料をもとにトリフェニルスズ(TPT)濃度を計算したところ、約0.017 µg/Lと報告値に近い値となった。報告値は設定値より1桁小さい値であり、クロマトグラムに問題はなかったことから、棄却原因は試料調製時の希釈の間違いか、検量線作成時の濃度間違いによると推定した。アンケート調査では、機関Aは棄却原因を「測定途中の感度変動のために目標物質とサンプルスパイクとの強度比が変動したため、感度変動以前の検量線を用いて定量したため低値となった」と回答した。

機関BについてTPT濃度を計算したところ、約0.09 µg/Lと設定値(塩化物として0.095 µg/L)に近い値となった。クロマトグラムや検量線に問題はなく、試料濃度を求める際の計算ミスと推定された。この機関はトリブチルスズ(TBT)で外れ値を報告した機関Bと同一機関であり、両物質とも設定値の約5倍高い濃度であった。アンケート調査では、機関Bは棄却原因を「SOPの計算式が間違っていた」と回答した。

機関CについてTPT濃度を計算したところ、約0.09 µg/Lと設定値に近い値となった。クロマトグラム等に問題はなく、報告値が設定値より3桁大きい値であったことから、棄却原因として報告時の単位間違いの可能性が高いと推定した。この機関はTBTの機関Bと同一機関であり、両物質とも設定値より3桁高い濃度であった。アンケート調査では、機関Cは棄却原因を「答えに対して1000倍していた」と回答した。

機関DについてTPT濃度を計算したところ、約0.2 µg/Lと報告値に近い値となった。クロマトグラムを確認したところ、バックグラウンドが高く、感度不足等装置の調整不良である可能性が考えられた。アンケート調査では、機関Dは棄却原因を「検量線溶液作成時に標準分取量を予定の半分にしたが、検量線の濃度を半分とするのを失念した」と回答した。

機関EについてTPT濃度を計算したところ、約4.6 µg/Lと報告値、設定値とも一致しなかった。クロマトグラムを確認したところ、サンプルスパイク(トリペンチルスズ)のピークの周囲に妨害ピークが多数見られ(図2-2-5-2-1)、夾雑物質の影響を受けて外れ値となった可能性がある。機関Eはクリーンアップを実施しておらず、夾雑物質を除去できなかったものと思われる。

機関FについてTPT濃度を計算したところ、約0.7 µg/Lと報告値に近い値となった。クロマトグラムに問題はなく、棄却原因としては試料調製時の希釈の間違いか、検量線調製時の濃度間違いと考えられた。この機関はTBTの機関Eと同一機関であり、両物質とも設定値より1桁高い値であった。アンケート調査では、機関Fは棄却原因を「検量線溶液作製の際の操作で濃度が10分の1になったことを失念した」と回答した。

機関GについてTPT濃度を計算したところ、約0.08 µg/Lと設定値に近い値となった。クロマトグラムに問題はなく、棄却原因としては試料濃度を求める際の計算ミスが考えられた。この機関はTBTの機関Fと同一機関であり、両物質とも設定値の数倍高い濃度であった。アンケート調査では、機関Gは棄却原因を「試料の濃縮率を5000倍で計算するところを1000倍で計算した」と回答した。

機関HについてTPT濃度を計算したところ、約0.03 µg/Lとなった。報告値は設定値より3桁高濃度であり、棄却原因として報告する際の単位間違いか計算ミスである可能性が考えられたが、添付資料がなかったため、これ以上の原因推定はできなかった。この機関はTBTの機関Gと同一機関であり、両物質とも設定値より3桁高い濃度であった。

このように、棄却原因としては試料濃度を求める際の計算ミスとみられるものが多く、SOPの計算式や濃度の計算結果を複数の人間で確認するなどが対策として有効と考えられる。

誘導体化が不十分であるものに関しては、事前に添加回収実験を行い、十分な回収率が得られることを確認してから実試料の分析を行うようにすべきである。また、クロマトグラム上で妨害があったり感度変化などの測定上の問題が発生した場合には、これまでの測定結果を破棄し、問題を解消した後に再度測定を行うようにすべきである。サンプルスパイク内標準物質の添加量や最終定容量をSOPから変更することは本来避けるべきであるが、変更した場合には記録を残しておいて複数人で確認することが必要である。

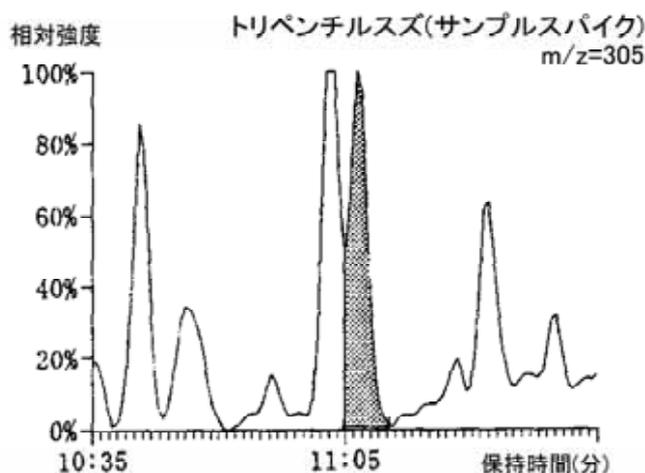


図 2 - 2 - 5 - 2 - 1 機関Eのサンプルスパイク(トリペンチルスズ)のSIMクロマトグラム

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬水質試料を用いたトリフェニルスズ化合物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検体数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較した。50以上100未満の水準が2機関、500以上の水準が1機関のためこの二つの水準は統計的な比較はできなかった。50未満と100以上500未満の水準について比較すると平均値、精度いずれも統計的な有意差は見られなかった。

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ところ、平均値、精度とも統計的な有意差は見られなかった。

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日以内、2～5日、6～10日、11日以上に区分して比較した。平均値、精度とも統計上の有意な差は示さなかった。しかし、11日以上水準では平均値が幾らか低い値となっているようにも見える。なお、1日で分析を終了した機関はなく、誘導体化などの操作に時間がかかっていることを示していると思われた。

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。平均値、精度ともに有意差は見られなかったが、CV値が大きくなるにつれて、精度が幾らか上昇するようにも見える。これは従来報告されてきた傾向とは逆であり、その理由は不明である。

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回の5階級に区分して比較した。測定回数1回での精度が有意に良好であること、それ以外は2回から5回まで測定回数が増えるとともに精度が良好になっていくことが分かる。

6)分析方法に関する解析

測定対象化合物の作成と測定方法について、溶媒抽出-プロピル化-GC/MS、溶媒抽出-プロピル化-GC/FPD、エチル化-溶媒抽出-GC/MS、その他の誘導体化-GC/MSの4水準に区分して比較した。50機関のうち、58%が溶媒抽出-プロピル化-GC/MS法を、36%がエチル化-溶媒抽出-GC/MS法を使用していた。この2方法では、精度の差はなかったが、平均値はエチル化-溶媒抽出-GC/MS法の値が低めとなった。また、溶媒抽出-プロピル化-GC/FPD法とその他の誘導体化-GC/MS法は平均値が著しく低い値となった。その他の誘導体化と回答した機関は、いずれも推奨方法とは異なる方法でエチル化を行っていた。

7)試料量に関する解析

1回の測定に使用した1000倍希釈試料液の液量を、1000mL未満、1000mL、1000mL超の3つの水準に区分して比較した。1000mL超を使用した機関は1機関のみで、72%の機関が1000mLを使用していた。1000mL未満と1000mLでは平均値、精度とも有意差は見られなかった。1000mL長は平均値が幾らか低い値となった。

8)抽出溶媒の種類に関する解析

抽出溶媒は49機関がヘキサンを使用していた。その他の抽出溶媒としては、ジクロロメタンが1機関であった。

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、シリカゲル、フロリジル、その他、実施しないの4区分で解析を行った。36機関がクリーンアップを実施しておらず、実施した14機関では全てフロリジルカラムであった。フロリジルカラム使用とクリーンアップなしとの間に有意差はなかった。

10)濃縮方法に関する解析

濃縮方法について、ロータリーエバポレータによるもの、KDによるもの、窒素吹きつけによるもの、これら3種の内の1と2を併用、2と3を併用、3とその他(多検体濃縮器)、実施しないの7区分に分けて解析した。参加機関の90%にあたる45機関がKDと窒素吹きつけを併用しており、ロータリーエバポレータ及びKDを単独で使用している機関はなかった。

11)測定用試料液の調製方法に関する解析

測定用試料液1mLに濃縮された測定用1000倍希釈試料液の量を1000mL未満、1000mL、1000mL超5000mL未満、5000mL、10000mLの5つの水準に区分してその影響を検討した。1000mLと5000mLの水準間で平均値に有意差があり5000mLでの値が幾らか小さかった。なお、統計的な有意差はなかったが、1000mL及び1000mL超5000mL未満の水準で精度が他の3水準よりも幾らか良好のようにも見える。

12)GC/MS装置の型式に関する解析

イオンラップ型を使用した2機関を除いて、45機関は四重極型GC/MSを使用していた。

13)GC/MSイオン検出法に関する解析

2機関がMC検出を行っていたが、その他の47機関はSIM検出であった。

14)注入量に関する解析

GCへの注入量を1 μ L、1 μ L超2 μ L、2 μ Lを超えるの3水準に区分して解析した。31機関が1 μ L、18機関が1 μ L以上2 μ Lの注入量で測定を行っており、2 μ L超の注入量の機関は5 μ Lの1機関のみであった。なお、1 μ L超2 μ Lの水準は1機関を除き2 μ Lであった。統計的には平均値、精度ともに有意差はなかった。2 μ L超の水準が1機関のため統計的な解析は行っていないが、値が著しく小さかった。

15)分析方法別の定量方法に関する解析

回答のあった50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。47機関が内標準法を用いており、3機関のみ絶対検量線法であった。平均値、精度ともに有意差は見られなかった。

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、精度ともに統計的な有意差はなかった。

17)測定質量数に関する解析

GC/MS法による定量を行った49機関について、測定質量数を比較した。48機関が質量数351による測定を行っていた。1機関は349を使用していた。

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0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4階級に区分して比較した。報告された47機関全てが0.1未満の区分であった。

19)試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの区分で比較した。7機関を除いて1.0までの4つの水準に属していた。統計的には平均値、精度と

も有意差は見られなかったが、指示値の比が大きくなるとともに平均値が小さくなっていく傾向があるようにも見える。低濃度領域でのコンタミネーション、高濃度領域での沈殿生成などの可能性も考えられる。

20) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

シリンジスパイク内標準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。49機関中45機関がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。平均値、精度ともに統計的有意差はなかったが、使用しない場合に平均値がやや高く、精度が幾らか劣るようにも見える。

21) サンプルスパイク内標準物質の使用に関する解析

サンプルスパイク内標準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。46機関がサンプルスパイク内標準物質を使用していた。平均値、精度ともに有意差は見られなかった。

22) サンプルスパイク内標準物質の回収率に関する解析

1000倍希釈の試料液からヘキサンへ抽出し、測定を行うまでの回収率を補正する目的で添加されるサンプルスパイク内標準物質について、その回収率を60%未満、60~70%、70~80%、80~90%、90~100%、100~110%、110%以上の7つの区分で比較した。報告のあった46機関の内、100%を越えたのは20機関あった。34%の機関は90%~110%の2水準に含まれた。80~100%の2水準の精度が有意に良好であった。

23) 分析用試料の調製方法に関する解析（使用した容器）

模擬水質試料の作成時に使用した容器を全量フラスコとその他の2水準に区分して比較した。全量フラスコ以外を使用した機関は6機関あり、その内訳はメスシリンダーが3機関、分液ロートが2機関、ガラスビンが1機関であった。平均値に有意差はなかったが、精度はその他の方が明らかに良好であった。全量フラスコで希釈操作を行う際に、攪拌の効率が悪い等の可能性が考えられるが、その他の水準の機関数が少ないため、今回の結果のみで結論することは危険とも考えられる。また、その他で使用している容器はいずれも定容測器ではないことから、正確な希釈が行われたのかという疑問が残る。

24) 分析用試料の調製方法に関する解析（使用した水）

測定に使用した水の種類を、蒸留水、イオン交換水、超純水、その他の4水準に区分して比較した。その他の水準にはヘキサン洗浄水とミネラルウォーターの報告が1機関ずつあった。超純水の精度が幾らか良いように見えるが有意差はなかった。

25) 分析用試料の調製方法に関する解析（分析操作までの時間）

試料の調整から分析操作までに要した時間について、10分以下、10~60分、60~360分、360分超の4水準に区分して比較を行った。60~360分の水準で精度が極めて良好になった。ただし、60~360分と360分超の水準は4機関と3機関であり、報告値はいずれも平均値よりも小さい値であった。また、有意差はなかったが、60分を越えると平均値が小さくなる傾向があるようにも見える。

26)その他

留意点等に関するコメントではコンタミネーション対策について記述している機関が多かった。ガラス器具類の洗浄に塩酸 - メタノールを使用したという報告が複数あった。また、誘導体化操作などが含まれるため、回収率の低下防止に注意を払っている機関が多かった。誘導体化反応の際の攪拌効率に注意すること、ヘキサン濃縮の際にロータリーエバポレータの加熱方法や加熱温度に注意を払うこと、窒素吹きつけによる飛散に留意することなどが報告されていた。また、ガラス器具への吸着に注意することや、試料の調整から測定までを速やかに行ったことなども報告されていた。また、誘導体化など複雑な手順が含まれるため、回収率がばらつきやすいとの指摘も見られた。

(c) 過去の結果との比較

有機スズ化合物は、過去に昭和63年度と平成元年度に模擬排水試料として調査を実施している。昭和63年度、平成元年度ともに模擬排水試料としていることから設定濃度は高濃度であったが、変動係数は36.9、43.3%と比較的高かった。これは、昭和63年度は抽出後のトリブチルスズを水素化物としてGC/ECDで測定する方法、平成元年度はグリニャール試薬でアルキル化物としてGC/FPDで測定する方法を参考方法としたことから分かるように分析方法が固まっておらず、参加機関も有機スズ化合物の分析に習熟していないことによると考えられる。

模擬水質試料で誘導体化の操作を含む有機化合物としてはビスフェノールA（平成11年度）とエストラジオール類（平成12年度）が挙げられる（アルキルフェノール類（平成11、13、14年度）では誘導体化の操作をせずに測定を行う機関が多数あったため、今回の比較には適さない）。有機スズ化合物の測定においては、測定マニュアルにより目標検出下限値が異なるため精密な比較はできないが、表2-2-5-2-2に示したように今回の有機スズ化合物の濃度設定は目標検出下限値との比率的にはこれまでの化合物の設定と大差ないと考えられる。今回の測定結果は設定濃度に対する比、変動係数ともにこれまでの誘導体化反応を含む有機化合物の結果と較べて非常に良好であったと言える。

表 2 - 2 - 5 - 2 - 2 誘導体化反応を含む模擬水質試料での調査結果一覧

年度	調査対象物質	機関数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	CV(%)	設定値比 (%)	目標検出下限 ($\mu\text{g/L}$) *
S 63	トリブチルスズ化合物	87	403	36.9	100.8	
H 1	トリブチルスズ化合物	95	259	43.3	81.9	0.003
11	ビスフェノール A	99	0.103	29.5	86.0	0.01
12	17 -エストラジオール	27	0.0276	48.1	92.0	0.0001
12	17 -エストラジオール	28	0.0223	40.8	89.2	0.0001
12	エチルエストラジオール	24	0.0372	42.3	93.0	0.0001
19	トリブチルスズ化合物	49	0.0696	21.8	100.9	0.001 * 0.01 * 0.0003 *
19	トリフェニルスズ化合物	50	0.0949	21.5	99.9	0.001 * 0.01 * 0.0002 *

(注)* : 目標検出下限値の上・中段は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」(溶媒抽出-プロピル化-GC/MS、溶媒抽出-プロピル化-GC/FPD)、下段は「要調査項目等調査マニュアル」(エチル化-溶媒抽出-GC/MS)に規定する方法の値を示す。

(d) 総括評価・今後の課題

有機スズ化合物についての調査は、昭和63年、平成元年に模擬排水試料としてトリブチルスズを測定対象とした調査以来である。今回はトリブチルスズとトリフェニルスズを測定対象として模擬水質試料を調査したが、トリフェニルスズの測定に参加した機関数は外れ値等の棄却を行う前で58機関と、トリブチルスズと共に最も少ない部類であった。これは個別要因の調査項目である昨年度の試料数で50以下と答えた機関が棄却前で49機関(86%)あることを考えると、検査機関にとって有機スズ化合物が中心的な測定対象ではないことを示しており、そのため参加機関が少なかった可能性がある。また、トリブチルスズ及びトリフェニルスズ化合物の測定ではプロピル化又はエチル化という誘導体化反応の操作が含まれており、模擬水質試料でありながら操作手順が複雑なことも参加機関数が少なかったことの原因と考えられる。

参加機関数が少ないため、統計上有意な差を示す要因は少なく、有意差を示したのは室内測定回数、分析方法、測定用試料液の調製方法、サンプルスパイク内標準物質の回収率、使用した容器、分析操作までの時間であった。これらの内で、明確に特定の傾向を示し、その理由も説明しうるものとしては、室内測定回数が多いほど精度が上昇する傾向にあることとサンプルスパイク内標準物質の回収率が80~100%の時に精度が有意に上昇することである。有機スズ化合物の測定では誘導体化の操作があるため、操作が煩雑でコンタミネーションやロスが影響することが予想される。測定回数を複数回とすることで操作への習熟度が上昇すること、その結果として室内測定精度が良好になること、サンプルスパイク内標準物質の使用により誘導体化反応の反応率や抽出・濃縮操作での回収率を正確に補正することが可能となることなど、これらの因子を考慮することが正確な測定につながるものと考えられる。なお、分析方法はエチル化-溶媒抽出-GC/MS法が溶媒抽出-プロピル化-G

C/MS法よりも幾らか平均値が低くなった。また、溶媒抽出-プロピル化-GC/FPDでは1機関のみの報告ではあるが非常に小さい値となった。GC/FPD法の感度などの問題かどうかの検討が必要であろう。また、測定用試料液の調製方法において試料1mL中の試料が1000mLと1000~5000mLの水準で精度が幾らか良好となっているのは、このような測定の際に最適な濃度領域を使用することの必要性を示しているとも考えられる。

分析用試料の調製に使用した容器については、全量フラスコでの希釈の際の攪拌の効率によるものとも考えられるが、その他の水準のサンプル数を増やして信頼性の高い比較を行う必要がある。分析操作までの時間は60~360分の水準で精度が著しく良好となっているが、これはこの水準に含まれる機関数が少ないために近い値が偶然に集まった可能性もあり、今後の検討が必要と思われる。ただし、有意差ではないが操作に長時間かけることで平均値が減少傾向を示しているようにも見え、この点を検討する必要があると思われる。いずれにせよ、これらの化合物はガラス壁への吸着性が高いこと、pH中性領域で水への溶解度が極小となること、水中では加水分解を受けて2量体を生成することなど複雑な反応が影響している可能性があるため注意を要すると考えられる。

(3) p,p'-DDE

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

水質試料（有機塩素化合物）では41の参加機関があり、すべての機関がp,p'-DDE及びp,p'-DDDの2物質を回答していた。p,p'-DDEについては、平均値は0.173 µg/L、室間相対標準偏差（CV%）は17.5%、Grubbs検定の下限值及び上限値はそれぞれ0.0810及び0.265 µg/Lであり、NDあるいはGrubbsの方法で棄却された回答はなかった。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 昨年度の試料数に関する解析

昨年度取り扱った試料数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較した。平均値については、試料数の水準間に有意な差はみられなかった。室間精度については、試料数が50未満の機関の区分群に対して、50以上100未満の機関の区分群及び100以上500未満の機関の区分群との間に有意差が認められた。取り扱った試料数が少ない機関はCV%が大きいという傾向がみられた。

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水準の区分で比較した。平均値については、経験年数の水準間に有意な差はみられなかった。室間精度については、2以上5未満の経験年数の区分の群と5以上10未満の経験年数の区分の群との間に違いが認められた。2以上5未満の経験年数の区分におけるCV%が最も小さいという結果であったが、特定の傾向を示しているとは言えなかった。

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日以上に4水準に区分して検定した。平均値及び室間精度について統計的な有意差はみられなかった。

4) 室内測定精度に関する解析

各機関が測定した分析値の室内測定精度（CV%）を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して比較を行った。31機関が3回以上測定を行い、変動係数（CV%）を算出していた。そのうち、26機関のCV%が5%未満であった。平均値及び室間精度については、室内測定精度の水準間に有意な差はみられなかった。

5) 室内測定回数に関する解析

各機関が行った測定回数を1、2、3、4及び5回の5水準に区分して検定した。平均値及び室間精度については、室内測定回数の水準間に有意な差はみられなかった。

6) 分析方法別に関する解析

39機関が「溶媒抽出-GC/MS法」で、他の2機関が「固相抽出-GC/MS法」により測定していた。

7) 試料量に関する解析

測定に使用した試料量 (mL) を1000未満、1000、1000を超えるの3水準で検定した。参加41機関中34機関が1000mLで測定を行っており、残りの6機関は500mL、1機関は100mLを使用していた。平均値及び室間精度の違いは水準間で認められなかった。

8)抽出溶媒の種類に関する解析

「溶媒抽出-GC/MS」法を採用したすべての機関が抽出溶媒としてヘキサンを使用していた。

9)クリーンアップの方法に関する解析

3機関がシリカゲルカラムによるクリーンアップ操作を実施しており、37機関はクリーンアップを行っていなかった。各水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

10)濃縮方法に関する解析

濃縮方法を検討したところ、すべての機関がロータリーエバポレーター、窒素吹き付けにより濃縮を行っており、KDを使用した機関はなかった。そのうち、37機関が2つの濃縮方法を併用しており、ロータリーエバポレーターあるいは窒素吹き付けのみの機関はそれぞれ1及び3機関しかなかった。ロータリーエバポレーターと窒素吹き付け併用と窒素吹き付けのみの水準間で平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

11)測定用試料液の調製方法 (濃縮倍率) に関する解析

使用した試料量 (mL) / 測定用試料液量 (mL) (= 濃縮倍率) に関して、1000未満、1000及び2000の3区分で比較した。1000倍濃縮と回答した機関が最も多く、34機関であった。各水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

12)GC / MS装置の型式に関する解析

測定に用いたGC / MS装置の種類に関して検討したところ、41機関中35機関 (85.4%) が四重極型を使用しており、残り3機関ずつが二重収束及びイオントラップ型で測定を行っていた。これら3種の型式間で平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

13)GC / MSイオン検出法に関する解析

GC / MSイオン検出法について解析したところ、41機関中、37機関 (90.2%) が選択イオンモニタリング法 (SIM) で、残りの4機関 (9.8%) がマスクロマトグラム法 (MC) で測定を行っていた。2種の検出法間で平均値及び室間精度に有意な差はなかった。

14)注入量に関する解析

GC / MSへの注入量について解析したところ、41機関中、29機関 (70.7%) が1 μ lで、12機関 (29.3%) が2 μ lで測定を行っていた。1 μ lと2 μ l注入群間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

15)分析方法別の定量方法に関する解析

GC / MSの分析方法を比較したところ、41機関中40機関が内標準法を、1機関のみが絶対検

量線法を採用していた。

16) 標準原液に関する解析

標準原液の調製方法としては24機関が市販品を購入しており、16機関が自家調製を行っていた。両水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

17) 測定質量数に関する解析

測定質量数を比較したところ、38機関が測定質量数として「246」を用いており、あとの3機関は「318」を使用していた。

18) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験と試料の指示値の比（空試験/試料）を検討したところ、回答のあった39機関において空試験/試料の比はすべて0.1未満であった。

19) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料と標準液の最高濃度の指示値の比（試料/標準液の最高濃度）に関して0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7水準の区分において検討した。平均値については、指示比の水準間に偏りはみられなかった。室間精度は0.75以上1.0未満の区分が統計的に有意に小さいという結果になったが、特定の傾向は確認できなかった。また、比が1.5以上と回答した機関が1機関あった。

20) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

「15) 分析方法別の定量方法に関する解析」で示したように、40機関がシリンジスパイクを使用し、内標準法で定量を行っていた。添加物質としては、40機関中、24機関（60.0%）が「フルオランテン-d10」を使用しており、次に「フェナントレン-d10」（8機関）の使用が多かった。

21) サンプルスパイク内標準物質の使用に関する解析

41機関中、約半分の21機関がサンプルスパイクを使用しており、そのうち12機関（57.1%）がp,p'-DDT-13C12を添加していた。サンプルスパイク添加と無添加の水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

22) サンプルスパイク内標準物質の回収率に関する解析

サンプルスパイクを使用した21機関中19機関がおおよそマニュアルに記載されている80から120%の回収率の範囲内であったが、2機関が43%及び66%という回収率であった。回収率が低い原因は提出資料からはみいだせなかった。

23) 分析用試料の調製方法に関する解析

分析用試料の調製方法に関して、使用した容器、使用した水及び分析操作までの時間について検討したところ、容器は全量フラスコ（40機関）、使用した水は超純水（26機関）、分析操作までの時間は60分以内（37機関）の機関が多かった。使用した水の種類（蒸留水、

イオン交換水及び超純水)によって、平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。また、分析操作までの時間(分)を10以下、10~60、60~360、360を超えるの4区分で比較したところ、分析操作までの時間が長いほど平均値が低くなる傾向がみられたが、統計的有意差はなかった。

24)その他

留意点に関するコメントでは、複数の機関が汚染防止と試料の揮散を挙げていた。具体的には、分析器具・試薬からの汚染及び分析試料間でのクロスコンタミネーションに注意をしていた。また、ロータリーエバポレーター及び窒素吹き付けの濃縮の際に乾固をしないように配慮していた。

その他に、サンプルスパイクとして添加したp,p'-DDT-13C12の分解防止や検量線が二次曲線にならないように測定用分析試料にポリエチレングリコールを添加したなどGC/MS測定における留意点等も報告されていた。

(c) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、p,p'-DDEの平均値は0.173 µg/Lであり、調製濃度(設定値)の96.1%、室間相対標準偏差(CV%)は17.5%となった。外れ値を出した機関もなく、ヒストグラムの形状はやや低濃度側が高かったものの(図2-1-5(2)参照)、総合的に良好な結果であったと評価できる。良い結果であった理由としては、分析操作が比較的簡単であったことが挙げられる。今回同じ模擬水質試料として調査を行ったトリブチルスズ化合物及びトリフェニルスズ化合物の分析では誘導体化を行う必要があるが、p,p'-DDE及びp,p'-DDDの分析ではその必要はなく、前処理操作としては抽出・濃縮及びクリーンアップのみである。さらに、調査試料は特に夾雑物もなく、クリーンアップの必要性もなかったことから、前処理操作でのばらつきやミスを犯す頻度が小さかったと考えられる。

p,p'-DDEの設定濃度(調製濃度)は0.180 µg/Lであり、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成10年10月環境庁水質保全局水質管理課)における目標検出限界(水質:0.025 µg/L)の7.2倍であり、このマニュアルを参考にしていれば検量線の濃度範囲は大きくかたよることは少ないと推測された。しかし、検量範囲を超え、試料指示値が検量作成用標準液の最大指示値の約17倍となる機関が1機関あった。検量線上の正確さを評価した上で、分析する試料濃度に適切な検量線範囲を設定していただきたい。また、サンプルスパイク内標準物質の回収率が非常に低い機関があったが、このような場合は計算過程を追跡して問題がなければ、さらに分析方法の再検討を行うなどの対応をしていただきたい。

今回、参加機関の母集団数が小さいためか、要因別の解析については、平均値や室間精度に対して同時に分析を行ったp,p'-DDDと共通した誤差要因を統計的に明確にすることはできなかった。このような点に関しては更なる調査・検討が必要であると思われる。また、今後はさらに低濃度で、実試料に類似した夾雑物を含有し、クリーンアップ操作が必要な試料を調査対象にすることなどが考えられる。

(4) p,p'-DDD

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

水質試料（有機塩素化合物）では41の参加機関があり、すべての機関がp,p'-DDE及びp,p'-DDDの2物質を回答していた。p,p'-DDDについては、参加41機関の平均値は0.120 g/L、室間相対標準偏差（CV%）は22.3%であった。Grubbs検定の下限值及び上限値はそれぞれ0.0542、0.181 µg/Lであった。Grubbsの検定で棄却された機関は1機関で、Grubbs検定の上限値を超えた測定値を回答していることにより棄却された。棄却率は、2.4%であった。棄却された1機関からの外れ値を除いた40機関の平均値は0.118 g/L、室間相対標準偏差（CV%）は17.7%であった。

アンケートの回答で、外れ値を出した原因として別の検量線を用いて計算したとの回答があった。実際の外れ値を出してしまったのは、指摘のように誤った検量線を用いたことによると考えられる。しかし、サンプルスパイクの回収率が43%と低く、前処理操作に課題がある、検量線を作成する濃度として8点設定されていると報告書には記載されているが、提出されたクロマトグラムは2点分しかなく、試料測定時に精度の高い分析ができたのか不明、検量線の濃度範囲が必ずしも適切でない、添加量を変えているのかもしれないが、シリンジスパイクのアバンダンスが検量線作成時と試料測定時とで異なっている、検量線作成時のシリンジスパイクの感度変動が大きい、などの分析上検討すべき課題が提出された報告書類から示唆される。特に、回収率が50%未満であることは、通常の回収率であるのかあるいは今回のみ低かったのかによるが、最も検討を要する重要な課題であろう。また、検量線作成においては、各測定点のばらつきはどうか、検量線の範囲は適切かなどを評価し、十分な精度を確保するための検量線の作成ができていないかを検討する必要があろう。

表 2 - 2 - 5 - 4 - 1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	外れ値	アンケート調査での当該機関の棄却原因に関する回答	是正措置の回答	添付資料等から推定できる棄却原因
A	Grubbs (大きい値)	検量線の範囲が不適切であった。エクセル計算で、別の検量線を誤使用した。	データ入力前の再確認を必ず行う。	誤った検量線を用いたことによると考えられる。しかし、サンプルスパイクの回収率が低い、提出されたクロマトグラムは2点分しかない、検量線の濃度範囲が必ずしも適切でない、シリンジスパイクのアバンダンスが検量線作成時と試料測定時と異なっている、検量線作成時のシリンジスパイクの変動が大きい、などの分析上検討すべき課題が提出された報告書類から示唆される。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 昨年度の試料数に関する解析

昨年度取り扱った試料数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較した。平均値及び室間精度について、試料数の水準間に統計的有意差はみられなかった。

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水準の区分で比較した。平均値については、経験年数の水準間に統計的有意差はみられなかった。室間精度については、2年未満の区分の群と2年以上5年未満の経験年数の区分の群、2年以上5年未満の経験年数の区分の群と5年以上10年未満の経験年数の区分の群、2年以上5年未満の経験年数の区分の群と10年以上の経験年数の区分の群との間に違いが認められた。2年以上5年未満の経験年数の区分におけるCV%が最も小さいという結果であったが、回答数も最も少なく特定の傾向を示しているとは言えなかった。

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4水準に区分して検定した。平均値及び室間精度について統計的有意差はみられなかった。

4) 室内測定精度に関する解析

各機関が測定した分析値の室内測定精度(CV%)を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して比較を行った。30機関が3回以上測定を行い、変動係数(CV%)を算出していた。そのうち、22機関のCV%が5%未満であった。平均値及び室間精度については、室内測定精度の水準間に統計的有意差はみられなかった。

5) 室内測定回数に関する解析

各機関が行った測定回数を1、2、3、4及び5回の5水準に区分して検定した。平均値及び室間精度については、室内測定回数の水準間に統計的有意差は認められなかった。

6) 分析方法別に関する解析

38機関が「溶媒抽出-GC/MS法」で、2機関が「固相抽出-GC/MS法」により測定していた。

7) 試料量に関する解析

測定に使用した試料量を1000mL未満、1000mL、1000mLを超える、の3水準で検定した。40機関中33機関が1000mLで測定を行っており、残りの6機関は500mL、1機関は100mLを使用していた。平均値及び室間精度の違いは水準間で統計的有意差は認められなかった。

8) 抽出溶媒の種類に関する解析

「溶媒抽出-GC/MS」法を採用したすべての機関が抽出溶媒としてヘキサンを使用していた。

9) クリーンアップの方法に関する解析

3機関がシリカゲルカラムによるクリーンアップ操作を実施しており、36機関はクリーンアップを行っていなかった。各水準間で平均値及び室間精度に統計的有意差は認められな

かった。

10)濃縮方法に関する解析

濃縮方法は、ロータリーエバポレーターのみで濃縮した機関は1機関、窒素吹き付けのみの機関は3機関を除き、36機関はロータリーエバポレーター濃縮後窒素吹き付けを行って濃縮していた。ロータリーエバポレーター濃縮と窒素吹き付け併用の群と窒素吹き付けのみの群の水準間で平均値及び室間精度に統計的有意差はみられなかった。

11)測定用試料液の調製方法（濃縮倍率）に関する解析

使用した試料量(mL)/測定用試料液量(mL) (=濃縮倍率)に関して、1000倍未満、1000倍及び2000倍以上の3区分で比較した。1000倍濃縮と回答した機関が最も多く、33機関であった。各水準間で平均値及び室間精度に統計的有意差は認められなかった。

12)GC/MS装置の型式に関する解析

測定に用いたGC/MS装置の種類に関して検討したところ、40機関中34機関(85.0%)が四重極型を使用しており、残り3機関ずつが二重収束及びイオントラップ型で測定を行っていた。これら3種の型式間で平均値及び室間精度に統計的有意差はみられなかった。

13)GC/MSイオン検出法に関する解析

GC/MSイオン検出法について解析したところ、40機関中、36機関(90.0%)が選択イオンモニタリング法(SIM)で、残りの4機関(10.0%)がマスクロマトグラム法(MC)で測定を行っていた。2種の検出法間で平均値及び室間精度に統計的有意差はなかった。

14)注入量に関する解析

GC/MSへの注入量について解析したところ、40機関中、28機関(70.0%)が1 μ lで、12機関(30.0%)が2 μ lで測定を行っていた。1 μ lと2 μ l注入群間で平均値及び室間精度に統計的有意差は認められなかった。

15)分析方法別の定量方法に関する解析

GC/MSの分析方法を比較したところ、40機関中39機関が内標準法を、1機関のみが絶対検量線法を採用していた。

16)標準原液に関する解析

標準原液の調製方法としては23機関が市販品を購入しており、16機関が自家調製を行っていた。両水準間で平均値及び室間精度に統計的有意差は認められなかった。

17)測定質量数に関する解析

測定質量数を比較したところ、全ての40機関が測定質量数として「235」を使用していた。

18)空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験と試料の指示値の比(空試験/試料)を検討したところ、回答のあった36機関において空試験/試料の比はすべて0.1未満であった。

19) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料と標準液の最高濃度の指示値の比（試料/標準液の最高濃度）に関して0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7水準の区分において検討した。平均値及び室間精度については、指示比の水準間に統計的有意差は認められなかった。また、比が1.5以上と回答した機関が1機関あった。

20) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

「15) 分析方法別の定量方法に関する解析」で示したように、1機関を除く39機関がシリンジスパイクを使用し、内標準法で定量を行っていた。添加物質としては、39機関中、23機関（59.0%）が「フルオランテン-d10」を使用しており、次に「フェナントレン-d10」（7機関）の使用が多かった。

21) サンプルスパイク内標準物質の使用に関する解析

40機関中、約半分の20機関がサンプルスパイクを使用しており、そのうち13機関（65.0%）がp,p'-DDT-13C12を添加していた。サンプルスパイク添加と無添加の水準間で平均値及び室間精度に統計的有意差は認められなかった。

22) サンプルスパイク内標準物質の回収率に関する解析

サンプルスパイクを使用した20機関中18機関がおおよそマニュアルに記載されている80以上120%未満の回収率の範囲内にあったが、2機関が43%及び120%という回収率であった。回収率が低い原因は提出資料からはみいだせなかった。

23) 分析用試料の調製方法に関する解析

分析用試料の調製方法に関して、使用した容器、使用した水及び分析操作までの時間について検討したところ、容器は全量フラスコ（39機関）、使用した水は超純水（26機関）、分析操作までの時間は60分以内（36機関）の機関が多かった。使用した水の種類（蒸留水、イオン交換水及び超純水）によって、平均値及び室間精度に統計的有意差は認められなかった。

24) その他

複数の機関が、汚染防止と試料の揮散を留意点として挙げていた。具体的には、分析器具・試薬からの汚染及び分析試料間でのクロスコンタミネーションに注意をしていた。また、ロータリーエバポレーター及び窒素吹き付けの濃縮の際に乾固をしないように配慮していた。

その他に、サンプルスパイクとして添加したp,p'-DDT-13C12の分解防止や検量線が二次曲線にならないように測定用分析試料にポリエチレングリコールを添加したなどGC/MS測定における留意点等も報告されていた。

(c) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、p,p'-DDDの参加41機関の平均値は0.120 g/L、室間相対標準偏差（CV

%)は22.3%であった。Grubbsの検定で棄却された機関は1機関で、Grubbs検定の上限値を超えた測定値を回答していることにより棄却され、棄却率は2.4%であった。外れ値を除いた40機関の平均値は0.118 g/Lとなり、調製濃度(設定値)の98.3%、室間相対標準偏差(CV%)は17.7%となった。

ヒストグラムの形状は低濃度側に頻度がやや高い傾向が見られるものの(図2-1-5(2)参照)、平均値に近い値を回答した機関の頻度が高く、総合的に良好な結果であったと評価できる。良い結果であった理由としては、分析操作が比較的簡単であったことが挙げられる。今回同じ模擬水質試料として調査を行ったトリブチルスズ化合物及びトリフェニルスズ化合物の分析では誘導体化を行う必要があるが、p,p'-DDE及びp,p'-DDDの分析ではその必要はなく、前処理操作としては抽出・濃縮及びクリーンアップのみである。さらに、調査試料は特に夾雑物もなく、クリーンアップの必要性もなかったことから、前処理操作でのばらつきやミスを犯す頻度が小さかったと考えられる。

p,p'-DDDの設定濃度(調製濃度)は0.120 µg/Lであり、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成10年10月環境庁水質保全局水質管理課)における目標検出限界(水質:0.025 µg/L)の4.8倍であり、p,p'-DDEと同様、このマニュアルを参考にしていれば検量線の濃度範囲は大きくかたよることは少ないと推測された。しかし、検量範囲を超えて試料指示値が検量作成用標準液の最大指示値の約6倍となる機関や、試料指示値が検量作成用標準液の最大指示値の約0.009倍と検量作成用標準液の最大指示値が不適切な機関がみられた。検量線上の正確さを評価した上で、分析する試料濃度に適切な検量線範囲を設定していただきたい。

また、サンプルスパイク内標準物質の回収率が非常に低い機関があったが、このような場合は計算過程を追跡して問題がなければ、さらに分析方法の再検討を行うなどの対応をしていただきたい。また、検量線を作成する濃度として複数点設定されていると報告書には記載されているが、提供されたクロマトグラムは一部しかない、表記の問題であるかもしれないがクロマトグラムと検量線の濃度が一致しないなど、十分な情報を提供していただいていない場合が見られる。これは、試料の濃度を算出する過程が明示されていないことも含め、計算間違い等の外れ値の原因解析をするためにも、濃度算出にいたる全ての数値と過程を是非報告していただきたい。

今回、参加機関の母集団数が小さいためか、要因別の解析については、平均値や室間精度に対して同時に分析を行ったp,p'-DDEと共通した誤差要因を統計的に明確にすることはできなかった。このような点に関しては更なる調査・検討が必要であると思われる。また、今後はさらに低濃度で、実試料に類似した夾雑物を含有し、クリーンアップ操作が必要な試料を調査対象にすることなどが考えられる。

3.3 参考

(1) 外れ値等の棄却 (Cochran検定の適用例)

排ガス吸収液試料中の塩化水素及びふつ素化合物の分析については、室内の併行測定回数が3回であり、分析結果は3個となっている。前記1.(2)では、各分析項目とも、併行測定回数が2回以下の結果(「n=3」)及び「ND等」の結果を除き、3個の分析結果の平均値に対してGrubbsの検定を行い「統計的外れ値(Grubbs)」とした。

ここでは、室内の併行測定回数が3回であり、この併行測定精度に関しても検定の対象として、Cochranの検定を付加して外れ値の検定を行った。その方法は、以下のとおりである。

各分析項目とも、

まず、併行測定回数が2回以下の結果(「n=3」)を除き、

(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)

を外れ値等として除く。次に、3個の分析結果の分散(ばらつき)について、「JIS Z 8402-2 (ISO 5725-2)」に準じて、

(ロ) Cochranの検定(注2)を行い、検定統計量が5%棄却限界値を超えるもの
(以下、「統計的外れ値(Cochran)」と示す)

を外れ値として棄却する。次に、3個の分析結果の平均値について、「JIS Z 8402-2 (ISO 5725-2)」に準じて、

(ハ) Grubbsの検定(注3)を行い、検定統計量が5%棄却限界値を超えるもの
(以下、「統計的外れ値(Grubbs)」と示す)

を外れ値として棄却する。

この方法によって、外れ値等として棄却された回答数、並びに上記(ロ)Cochranの検定及び(ハ)Grubbsの検定による棄却の限界値(棄却限界値としては、Cochranの検定では3個の分析結果の標準偏差、Grubbsの検定では3個の分析結果の平均値の下限値、上限値を示す)を表2-4-1に示す。

次に、外れ値等の棄却前後の統計量(平均値、室間精度等)を表2-4-2に示す。

(注1)「ND」は、「検出されない」を示す。

(注2)「Cochranの検定」は、室内分散に関する数値的な外れ値の検定方法である。JIS Z 8402及びISO 5725に規定されている一般的な方法である。

(注3)「Grubbsの検定」は、分析結果に関する数値的な外れ値の検定方法である。JIS Z 8402及びISO 5725に規定されている一般的な方法である。

表 2 - 4 - 1 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (模擬排ガス吸収液試料)

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 ** %
		n 3	ND等	Cochran	Grubbs*	計	
塩化水素	370	3	0	23	14 (15)	40	10.8(10.0)
ふっ素化合物	289	1	0	26	12 (20)	39	13.5(13.1)

(注 1) * : () 内はCochranの検定による外れ値に該当する回答を含む。

(注 2) ** : 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

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

表 2 - 4 - 1 (2) 棄却限界値 (模擬排ガス吸収液試料)

分析項目	Cochranの検定 (3個の結果の S.D.の限界値)	Grubbsの検定 (3個の結果の平均値の限界値)		(参考) 外れ値棄却 後の平均値
		下限値	上限値	
塩化水素	3.51	96.6	143	120
ふっ素化合物	0.0723	1.12	2.25	1.69

(注) 単位 : 「 mg / L 」 である。

表 2 - 4 - 2 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬排ガス吸収液試料)

(室間精度等)

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 **	室間精度 ***		最小値 **	最大値 **	中央値 **
				S.D. **	CV %			
塩化水素	前	367	119	14.5	12.2	2.15	241	120
	後	330	120	6.23	5.2	97.0	142	120
ふっ素化合物	前	288	2.58	11.2	434.6	0.636	181	1.70
	後	250	1.69	0.153	9.10	1.13	2.21	1.70

(室内精度)

分析項目	棄却 *	室内 測定 回数	回答 数	室内併行測定精度 ****		室内併行測定精度 CV %		
				S.D. **	CV %	最小値	最大値	中央値
塩化水素	後	3	330	1.66	1.4	0	2.9	0.5
ふっ素化合物	後	3	250	0.0347	2.1	0	4.4	0.9

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

(注 2) ** : 単位は「 mg / L 」 である。

(注 3) *** : 3 回の併行測定結果の平均値より求めた精度 (S.D. 及び CV %) を示している。

(注 4) **** : 分散分析の結果を示している。

(2) 調査結果から自己技術レベルの把握手法例

調査結果から自己技術レベルの把握方法としては、外れ値棄却後の平均値や中央値があり、その値に近いかどうかで把握できる（特に離れていれば、外れ値となる）。また、Zスコアについては、調査結果から算出することは可能である。

自己技術レベルの把握方法例を以下に示す。

参加機関の分析結果と参照値との差による方法

・ 差 = $x - X$

ここで、 x : 参加機関の分析結果

X : 参照値（外れ値棄却後の平均値又は中央値、または調製濃度等）

・ 評価

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

Z得点（Zスコア）法

・ Z得点（注）は、次式で算出する。

$$Z = \frac{x - X}{S}$$

x : 参加機関の分析結果

X : 参照値（外れ値棄却後の平均値）（注）

S : 標準偏差（外れ値棄却後の標準偏差(S.D.)）（注）

・ 評価

Z得点の「0」からの離れが大きくなると良くない（離れが「2」、「3」を区切りとして、以下のように評価される）。なお、離れが大きいと、「外れ値（Grubbs）」になる。

$|Z| \leq 2$: 満足できる

$2 < |Z| < 3$: 疑わしい

$|Z| \geq 3$: 満足できない

（注） X 及び S 値の算出方法については、各種の方法がある。

ここでは、 X として「外れ値棄却後の平均値」、 S として「外れ値棄却後の標準偏差(S.D.)」を用いることができる。「外れ値棄却後の平均値」及び「外れ値棄却後の標準偏差(S.D.)」については、「第2章1.(3)統計量」を参照する（硫黄酸化物については、60～61ページ（経過日数を考慮した表2-2-2-1-9又は表2-2-2-1-10の値）を参照する）。