

平成21年度環境測定分析
統一精度管理調査結果
(本編)

平成22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21年度は、基本精度管理調査として、COD等を分析対象とした模擬排水試料及び重金属類（溶出試験による鉛等）を分析対象とした廃棄物（ばいじん）試料について実施した。高等精度管理調査としては、ダイオキシン類を分析対象とした廃棄物（ばいじん）試料及び揮発性有機化合物（ベンゼン等）を分析対象とした模擬大気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22年6月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室長 岩田 剛和

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	7
(4) 測定回数	9
(5) 分析結果等の回答方法	9
4. 参加機関数と回答機関数	9
5. 外れ値等に関する調査	11
(1) アンケート調査	11
(2) 現地調査	11
6. その他	12
第2章 調査結果の概要	13
1. 統計結果	13
(1) はじめに	13
(2) 外れ値等の棄却	16
(3) 統計量	23
(4) ヒストグラム	37
2. 分析項目毎の結果	52
2.1 排水試料	52
(1) COD	52
(2) 全窒素	57
(3) 硝酸性窒素	61

2.2 廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類)	66
(1) 鉛	66
(2) 銅	75
(3) カルシウム	85
2.3 廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類)	93
(1) ダイオキシン類	93
2.4 大気試料	133
(1) ベンゼン	133
(2) 1,3-ブタジエン	138
(3) トリメチルベンゼン類	143
(4) ジクロロジフルオロメタン(CFC12)	149
(5) その他の項目(参照項目)	155
3. 参考	164
(1) 調査結果から自己技術レベルの把握手法例	164
(2) 室内測定精度に関する外れ値の検定について	165

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21年 5月 |
| ・実施方法の検討 | 平成21年 6月 |
| ・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領）の作成 | 平成21年 6～8月 |
| ・同上の送付 | 平成21年 9月 |
| ・参加機関による分析実施 | 平成21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） | |
| 排水試料及び廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：重金属類） | 平成21年10月22日 |
| | （平成21年10月15日） |
| 廃棄物（ばいじん）試料（ダイオキシン類）及び大気試料 | 平成21年11月17日 |
| | （平成21年11月10日） |
| ・分析結果の整理・集計・解析 | 平成21年11月 |
| | ～平成22年3月 |
| ・中間報告書のとりまとめ | 平成22年 1月 |

- | | | |
|----------------|-------|------|
| ・外れ値等に関する調査 | 平成22年 | 1～3月 |
| ・調査結果の考察 | 平成22年 | 1～3月 |
| ・最終的な報告書のとりまとめ | 平成22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。また、地方自治体については、地域ブロックごとの会議にて報告を行う。

3. 分析の概要

(1) 分析対象項目

1) 基本精度管理調査

- a. 模擬排水試料（COD等分析用）
試料中のCOD、全窒素及び硝酸性窒素の3項目を測定対象とする。
- b. 廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：重金属類分析用）
試料中の鉛、銅及びカルシウムの3項目を測定対象とする。

2) 高等精度管理調査

- a. 廃棄物（ばいじん）試料（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(2006年)に提案されたものを用いる。

b. 模擬大気試料(揮発性有機化合物分析用)

試料中のベンゼン、1,3-ブタジエン、トリメチルベンゼン類(1,2,4-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン)(注1)及びジクロロジフルオロメタン(CFC12)の4項目を測定対象(詳細項目)とする。なお、以下に示す有害大気汚染物質(優先取組物質、その他)及びその他の物質(PRTR法の第一種指定化学物質)の項目については、参照項目として測定対象とする(参照項目については、分析条件等の詳細な調査はせず、分析結果の報告のみとする)。

・有害大気汚染物質(優先取組物質)

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン

・有害大気汚染物質(優先取組物質以外)

エチルベンゼン、塩化メチル、キシレン類(m,p-キシレン、o-キシレン)(注2)、クロロエタン、クロロベンゼン、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、p-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン、トルエン、二臭化エチレン、n-ヘキサン

・有害大気汚染物質以外(PRTR法の第一種指定化学物質)

1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン(HCFC142b)、クロロジフルオロメタン(HCFC22)、ジクロロテトラフルオロエタン(CFC114)、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン(HCFC123)、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC141b)、1,3-ジクロロプロペン(cis-1,3-ジクロロプロペン、trans-1,3-ジクロロプロペン)(注3)、HCFC225(1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン(HCFC225ca)、1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン(HCFC225cb))、トリクロロトリフルオロエタン(CFC113)、トリクロロフルオロメタン(CFC11)、プロモメタン(臭化メチル)

(注1)トリメチルベンゼン類は、1,2,4-トリメチルベンゼンと1,3,5-トリメチルベンゼンの濃度の和とする。

(注2)キシレン類は、m,p-キシレンとo-キシレンの濃度の和とする。

(注3)1,3-ジクロロプロペンは、cis-1,3-ジクロロプロペンとtrans-1,3-ジクロロプロペンの濃度の和とする。

(2) 対象試料

参加機関に配布する試料は、COD等分析用の共通試料1（模擬排水試料）、溶出試験による重金属類分析用の共通試料2（廃棄物（ばいじん）試料）、ダイオキシン類分析用の共通試料3（廃棄物（ばいじん）試料）及び揮発性有機化合物分析用の共通試料4（模擬大気試料）の4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（模擬排水試料）

・試料の調製

ラクトースー水和物溶液（70g/L）、グリシン溶液（37.8g/L）、硝酸カリウム溶液（63g/L）、トリポリリン酸ナトリウム溶液（10.5g/L）及び塩化ナトリウム溶液（1050g/L）を調製した後、各1Lを合わせて混合し、水を加えて350Lとする。その後、混合・均一化し、500mlポリエチレン製の瓶に約500mLを入れる。

参加機関へは瓶を各1個送付する。

なお、調製に使用した試薬については、ラクトースー水和物、グリシン、硝酸カリウム及び塩化ナトリウムは特級試薬、トリポリリン酸ナトリウムは鹿1級試薬（純度57.5%）である。

・試料中のCOD等の濃度（調製濃度）

COD、全窒素及び硝酸性窒素の排水基準値程度を目途として、試薬を添加している（試料中の濃度は表1-3-1参照）（注）。

（注）排水基準については、「COD」160mg/L（日間平均120mg/L）、「全窒素」120mg/L（日間平均60mg/L）、「アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物」100mg/Lであり、硝酸性窒素は、「アンモニア性窒素に0.4を乗じたもの、亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素の合計量」としての基準である。

2)共通試料2（廃棄物（ばいじん）試料）（溶出試験用）

廃棄物焼却施設においてばいじんを採取し、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した部分を集め、さらに混合・均質化して、500mLのポリエチレン製の瓶に約160g入れる。

参加機関へは瓶を各1個送付する。

なお、昨年度ではばいじん溶出液試料による調査であり、その追跡調査として、今回は溶出操作も含めた調査としている。試料は、昨年度の溶出液試料の調製に用いたばいじんとほぼ同様なものとしている。

3)共通試料3（廃棄物（ばいじん）試料）

廃棄物焼却施設においてばいじんを採取し、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入れる。

参加機関へは瓶を各1個送付する。

なお、ばいじん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、昨年度の調査結果を踏まえ（追跡調査として）、昨年度より低濃度の試料としている（採取したばいじんは、脱塩素化処理したものである）。

4) 共通試料 4 (模擬大気試料)

・ 試料ガスの調製

質量比混合法により調製した中間原料ガス (1,3-ブタジエン、塩化ビニル等を含む。11成分) と質量比混合法により調製した液体混合原料 (ベンゼン、ジクロロメタン等を含む。15成分) を用い、質量比混合法によりそれぞれの成分を目標濃度 (設定濃度) の1000倍 (例えば、ベンゼンでは0.55ppm) 含む中間原料ガス (容器10L) を調製する。この中間原料をさらに質量比混合法により10倍希釈する工程を3回行い、目標濃度の試料ガスを調製する (容器47L、充填圧力10MPa) 。なお、人工空気にする酸素は、最終の希釈工程のみに加え、途中の希釈工程には使用していない。また、それぞれのガスの調製時には、純水を容器容量10Lあたり50 μ L添加する。

なお、大気試料において添加した項目は、表 1 - 3 - 1 における添加量 (濃度) が「0 (ゼロ) 」でない項目であり、詳細項目としてはベンゼン:0.55ppb、1,3-ブタジエン:0.11ppb、1,2,4-トリメチルベンゼン:0.33ppb、ジクロロジフルオロメタン (CFC12):0.44ppbである。参照項目としてはトリクロロエチレン:0.2ppb、テトラクロロエチレン:0.05ppb、ジクロロメタン:0.6ppb、アクリロニトリル:0.05ppb、塩化ビニルモノマー:0.04ppb、クロロホルム:0.04ppb、1,2-ジクロロエタン:0.05ppb、エチルベンゼン:0.5ppb、塩化メチル:1ppb、m,p-キシレン:0.5ppb、o-キシレン:0.2ppb、クロロエタン:0.05ppb、四塩化炭素:0.1ppb、p-ジクロロベンゼン:0.2ppb、スチレン:0.1ppb、トルエン:2ppb、クロロジフルオロメタン (HCFC22):0.5ppb、ジクロロテトラフルオロエタン (CFC114):0.05ppb、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC141b):0.1ppb、トリクロロトリフルオロエタン (CFC113):0.1ppb、トリクロロフルオロメタン (CFC11):0.4ppb、ブロモメタン (臭化メチル):0.05ppbである。

なお、表 1 - 3 - 1 において濃度が「0」の項目は添加していないが、不純物等として試料ガス中に微量含まれることも考えられ、また試料ガス調製時の汚染も考えられる (注 4) 。

・ 試料採取容器 (キャニスター) への充填

参加機関より送付された試料採取容器 (1 個) の密栓をはずした後、専用の充填マニホールドに取り付け、配管系を試料ガスで置換した後真空状態にし、試料採取容器のバルブを開け容器内の真空度を圧力計で確認した。その後、容器をマニホールドから取り外し、容器のバルブにキャニスター用インジェクションキットを取り付け、マイクロシリンジで容器に純水を100 μ L注入した。

再び容器を充填マニホールドに取り付け、配管を試料ガスで置換・接続部等の漏れの有無を確認した後、試料採取容器に試料ガスを150kPaに充填した。

なお、試料採取容器への充填における汚染等はないため、前記のように試料ガス調製時の汚染があったとしても、各参加機関の試料採取容器へ同じ濃度の試料ガスが充填されたと考えられる。

・ 試料ガス中の揮発性有機化合物濃度 (調製濃度)

各項目とも、全国における環境大気の平均的な濃度レベル程度を添加している。ただし、微量の検出となっている項目等については、試料ガス中での安定性等を考慮して、添加していない。

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)	分析試料濃度等	(備考) 添加試薬等
共通 試料1	模擬排水試料	COD	-	(133mg/L) *	ラクトース水和物 200mg/L
		全窒素	45 mg/L	45 mg/L	グリシン 108mg/L
		硝酸性窒素	25 mg/L	25 mg/L	硝酸カリウム 180mg/L
		(全燐) (塩化ナトリウム)	(7.5 mg/L) (3000mg/L)		トリホリリン酸ナトリウム 30mg/L 塩化ナトリウム 3000mg/L
共通 試料2	ばいじん試料	溶出試験 : 鉛 : 銅 : カルシウム	-	(含まれている濃度)	
共通 試料3	ばいじん試料	ダイオキシン類	-	(含まれている濃度)	
共通 試料4	模擬大気試料 ***	ベンゼン	0.55 ppb	1.79 μg/m ³	(詳細項目)
		1,3-ブタジエン	0.11	0.248	
		トリメチルベンゼン類 **	0.33	1.65	
		CFC12	0.44	2.21	
		トリクロロエレン ****	(0.2) ppb	(1.09) μg/m ³	(参照項目)
		テトラクロロエレン	0.05	0.345	有害大気汚染物質 : 優先取組物質
		ジクロロメタン	0.6	2.12	
		アクリロニトリル	0.05	0.110	
		塩化ビニルモノマー	0.04	0.104	
		クロロホルム	0.04	0.20	
		1,2-ジクロロエタン	0.05	0.206	
		エチルベンゼン	0.5 ppb	2.21 μg/m ³	(参照項目)
		塩化メチル	1	2.10	有害大気汚染物質 : 優先取組物質 以外
		キシレン類 **	0.7	3.09	
		クロロタン	0.05	0.134	
		クロロベンゼン	0	0	
		四塩化炭素	0.1	0.640	
		1,1-ジクロロエタン	0		
		1,2-ジクロロエレン	0		
1,1-ジクロロエレン	0				
1,2-ジクロロプロパン	0				
p-ジクロロベンゼン	0.2	1.22			

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)	分析試料濃度等	(備考) 添加試薬等
	o-ジクロロベンゼン	0		(参照項目)
	スレン	0.1	0.433	有害大気汚染物質：優先取組物質以外
	1,1,2,2-テトラクロロエタン	0		
	1,1,1-トリクロロエタン	0		
	1,1,2-トリクロロエタン	0		
	1,2,4-トリクロロベンゼン	0		
	トルエン ****	(2)	(7.66)	
	二臭化エレン	0		
	n-ヘキサン	0		
	HCFC142b	0 ppb	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	(参照項目)
	HCFC22	0.5	1.80	有害大気汚染物質以外
	CFC114	0.05	0.355	
	HCFC123	0		
	HCFC141b	0.1	0.486	
	1,3-ジクロロベンゼン	0		
	HCFC225ca	0		
	HCFC225cb	0		
	CFC113	0.1	0.780	
	CFC11	0.4	2.29	
	ブロムメタン(臭化メチル)	0.05	0.197	

(注1)*: CODの値は、参加機関の分析結果の平均値を示す(表2-1-6参照)。

(注2)**: トリメチルベンゼン類としては、1,2,4-トリメチルベンゼン0.33ppb($1.65\mu\text{g}/\text{m}^3$)を添加し、1,3,5-トリメチルベンゼンは添加していない。キシレン類は、m,p-キシレン0.5ppb($2.21\mu\text{g}/\text{m}^3$)及びo-キシレン0.2ppb($0.883\mu\text{g}/\text{m}^3$)を添加している。

(注3)***: 模擬大気試料において添加量(濃度)が「0(ゼロ)」の項目は、添加していない。

(注4)****: トリクロロエチレン及びトルエンについては、試料ガス調製時の汚染があり、分析試料中の濃度は、表のとおりでないと考えられる。

- ・トリクロロエチレンについては、人口空気とするための酸素容器弁からの汚染が考えられる(容器弁は、脱脂洗浄としてトリクロロエチレンを使用していることが多く、混入した可能性がある)。
- ・トルエンについては、原料ガスの充填設備における汚染が考えらる。

(3) 分析方法

共通試料1については、「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」(昭和49年環境庁告示64号)に定める方法により分析する。

共通試料2について、鉛は「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(昭和48年環境庁告示第13号)における「埋立処分を行おうとするばいじん」に係る方法に従って分析する。銅及びカルシウムは、鉛と同様に「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に従って検液(溶出液)を調製し、JIS K 0102(工場排水試験方法)に定める方法により分析する(銅及びカルシウムは「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に規

定されていない)。

共通試料3については、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」(平成4年厚生省告示第192号)に定める方法により分析する。ただし、抽出操作については、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に定めるソックスレー抽出の他に、高速溶媒抽出等の抽出方法も可能とする。

共通試料4については、「ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について」(平成9年環境庁告示第4号)に定める方法又は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(平成20年環境省水・大気環境局大気環境課)に定める「容器(キャスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法」により分析する。

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

表1-3-2 共通試料1(排水試料)に関する分析方法の概要

分析方法		COD	全窒素	硝酸性窒素
滴定法				
吸光光度法	総和法			
	紫外吸光光度法			
	還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法			
	銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法			
イオンクロマトグラフ法				

(注) : 排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法に定める方法

表1-3-3 共通試料2(廃棄物(ばいじん)試料)(溶出試験)に関する分析方法の概要

分析方法	鉛	銅	カルシウム
キレート滴定法			1
吸光光度法		1	
フレイム原子吸光法		1	1
電気加熱原子吸光法		1	
ICP発光分光分析法		1	1
ICP質量分析法		1	
イオンクロマトグラフ法			1

(注) : 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に定める方法及び 1: JIS K 0102 に定める方法

表 1 - 3 - 4 共通試料 3 (廃棄物 (ばいじん) 試料) 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ィー質量分析法	

(注) : 特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法に規定する方法

表 1 - 3 - 5 共通試料 4 (大気試料) に関する分析方法の概要

分析方法	揮発性有機化合物
容器 (キャニスター) 採取-ガスクロマトグラフィー質量分析法	

(注) : 大気環境基準告示又は有害大気汚染物質測定方法マニュアルに規定する容器採取による方法

(4) 測定回数 (注)

共通試料 1 の排水試料中の COD 等の分析及び共通試料 2 の廃棄物 (ばいじん) 試料中の溶出試験による重金属類の分析 (基本精度管理調査) については、測定回数を 3 回とする。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 3、4 の廃棄物 (ばいじん) 試料中のダイオキシン類の分析及び大気試料中の揮発性有機化合物の分析 (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。

なお、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。

(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 5 2 2 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 5 1 4、回収率は 9 8 . 5 % 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	63	62	98.4
	市	53	53	100.0
民間機関		406	399	98.3
合計		522	514	98.5

表 1 - 4 - 2 (1) 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料 1 排水試料 (COD等)		共通試料 2 廃棄物(ばいじん)試料 (溶出試験:重金属類)	
		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	59	59 (6)	37	36 (2)
	市	50	50 (4)	35	34 (3)
民間機関		370	364 (17)	351	338 (13)
合計		479	473 (27)	423	408 (18)

(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 廃棄物(ばいじん)試料 (ダイオキシン類)		共通試料 4 大気試料 (揮発性有機化合物)	
		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	19	17 (0)	35	33 (1)
	市	3	3 (0)	15	13 (1)
民間機関		107	104 (2)	37	35 (1)
合計		129	124 (2)	87	81 (3)

(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、模擬排水試料、廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：重金属類）及び模擬大気試料では、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。ただし、模擬大気試料については、分析対象項目のうち詳細項目（4項目）を対象とし、参照項目については調査対象外としている。廃棄物（ばいじん）試料（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（外れ値の詳細は、後記第2章1.（2）参照）。

アンケート調査の実施状況は、表1-5-1のとおりである。

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%)
模擬排水試料	COD	5	4
	全窒素	11	10
	硝酸性窒素	12	8
	計	28	22 (78.6)
ばいじん試料	溶出試験：鉛	15	9
	銅	18 **	13
	カルシウム	10	9
	計	43	31 (72.1)
ばいじん試料	ダイオキシン類	41 (36)	34 (82.9)
模擬大気試料	ベンゼン	3	1
	1,3-ブタジエン	2	1
	トリメチルベンゼン類	3 ***	3
	ジクロロジフルオロメタン (CFC12)	2	1
	計	10 (6)	6 (60.0)

(注) * : ()内は機関数を示す(複数の外れ値等がある場合などがある)。

** : 極端に小さい値(「0」に近い値)2回答を含む。

** : 極端に小さい値(「0」に近い値)1回答を含む。

(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。

現地調査の実施状況は表1-5-2のとおりであり、現地調査への希望はなかった。

表 1 - 5 - 2 現地調査の実施状況

試料	項目	実施数
模擬排水試料	C O D	0
	全窒素	0
	硝酸性窒素	0
ばいじん試料	溶出試験：鉛	0
	銅	0
	カルシウム	0
ばいじん試料	ダイオキシン類	0
模擬大気試料	ベンゼン	0
	1,3-ブタジエン	0
	トリメチルベンゼン類	0
	ジクロロジフルオロメタン (CFC12)	0

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)

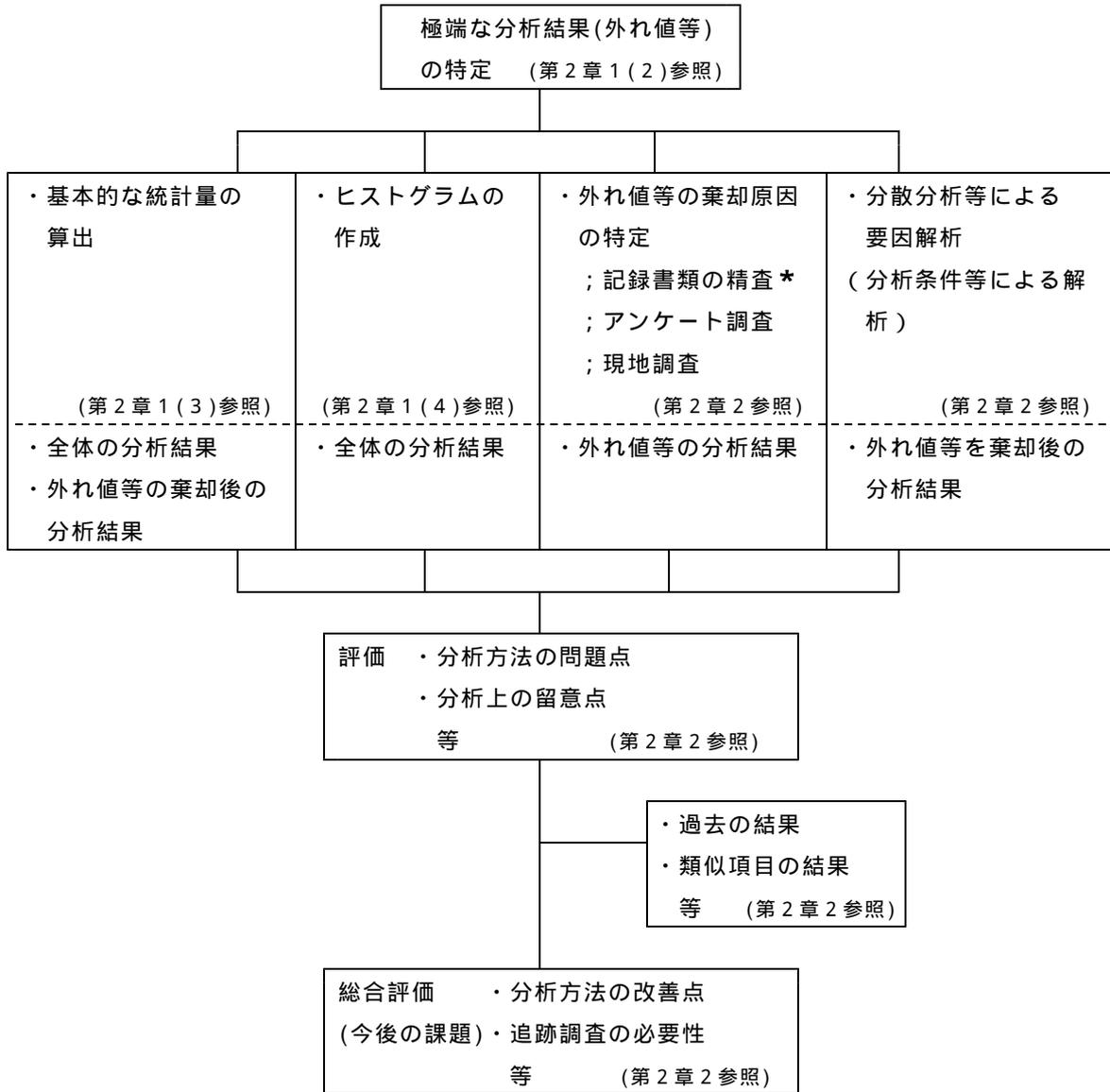
報告書	分析項目	回答数		
		検量線等の添付		検量線等の 添付がない
		HPより送付	用紙による	
[1] 模擬排水試料	COD	(検量線等不要)		
[2] 模擬排水試料	全窒素	271	68	62
[3] 模擬排水試料	硝酸性窒素	280	71	49
[4] ばいじん試料	溶出試験：鉛	280	72	37
[5] ばいじん試料	溶出試験：銅	235	67	37
[6] ばいじん試料	溶出試験：カルシウム	237	55	42
[7] ばいじん試料 (公定法による抽出)	ダイオキシン類	100	20	3
[8] ばいじん試料 (公定法以外の抽出)	ダイオキシン類	1	1	0
[9] 模擬大気試料	揮発性有機化合物	67	14	0

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] 模擬排水試料	C O D	0
[2] 模擬排水試料	全窒素	0
[3] 模擬排水試料	硝酸性窒素	0
[4] ばいじん試料	溶出試験：鉛	0
[5] ばいじん試料	溶出試験：銅	0
[6] ばいじん試料	溶出試験：カルシウム	0
[7] ばいじん試料 (公定法による抽出)	ダイオキシン類	0
[8] ばいじん試料 (公定法以外の抽出)	ダイオキシン類	0
[9] 模擬大気試料	揮発性有機化合物	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、検量線等を示す

図2-1-1 解析方法の概要

(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、模擬排水試料(COD等)及び廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類)の分析については、室内の併行測定回数を3回としており、2回以下の結果は外れ値等として取り扱う(以下、「 $n \geq 3$ 」と示す)。

以上の方法によって、外れ値等として棄却された回答数及び(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)。模擬排水試料(COD等)については表2-1-2、廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類)については表2-1-3、廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類)については表2-1-4、模擬大気試料(揮発性有機化合物)については表2-1-5に示す。

廃棄物(ばいじん)試料については、公定法による抽出(「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に規定する抽出)を対象としており、その結果を表2-1-4に示している。公定法以外の抽出については棄却を行っておらず、表も示していない。

また、模擬大気試料(揮発性有機化合物)については、試料ガス調製時に添加した項目(表1-3-1において添加量が「0(ゼロ)」でない項目)を対象としており、それらの結果を表2-1-5に示す。ただし、添加していない項目については、その回答数と「ND」の回答数を示す。

(注1)「ND」は、「検出されない」を示す。

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

2 - 1 - 2 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (模擬排水試料)

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 %	
		n	3	N D 等	Grubbs		計
C O D	459	0	0	0	5	5	1.1(1.1)
全窒素	401	0	0	0	11	11	2.7(2.7)
硝酸性窒素	400	0	0	0	12	12	3.0(3.0)

(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 (模擬排水試料)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	外れ値棄却 後の平均値 (mg/L)
C O D	105	161	133
全窒素	36.3	53.0	44.6
硝酸性窒素	20.6	27.9	24.3

表 2 - 1 - 3 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (ばいじん試料)

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 %	
		n	3	N D 等	Grubbs		計
溶出試験 : 鉛	389	0	0	0	15	15	3.9(3.9)
溶出試験 : 銅	329	0	0	9	7	16	4.9(2.1)
溶出試験 : カルシウム	334	0	0	0	10	10	3.0(3.0)

(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 (ばいじん試料)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	外れ値棄却 後の平均値 (mg/L)
溶出試験 : 鉛	4.80	16.1	10.4
溶出試験 : 銅	0	0.121	0.0506
溶出試験 : カルシウム	5130	8430	6780

表 2 - 1 - 4 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (ばいじん試料)
(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	123	0	0	0	0.0 (0.0)
	1,2,3,7,8-PeCDD	123	0	2	2	1.6 (1.6)
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	123	0	1	1	0.8 (0.8)
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	123	0	0	0	0.0 (0.0)
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	123	0	1	1	0.8 (0.8)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	123	0	1	1	0.8 (0.8)
	OCDD	123	0	0	0	0.0 (0.0)
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	123	0	0	0	0.0 (0.0)
	1,2,3,7,8-PeCDF	123	0	0	0	0.0 (0.0)
	2,3,4,7,8-PeCDF	123	0	1	1	0.8 (0.8)
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	123	0	0	0	0.0 (0.0)
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	123	1	1	2	1.6 (0.8)
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	123	10	3	13	10.6 (2.4)
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	123	0	3	3	2.4 (2.4)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	123	0	4	4	3.3 (3.3)
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	123	1	3	4	3.3 (2.4)
	OCDF	123	1	1	2	1.6 (0.8)
同族体 PCDDs	TeCDDs	123	0	0	0	0.0 (0.0)
	PeCDDs	123	0	2	2	1.6 (1.6)
	HxCDDs	123	0	1	1	0.8 (0.8)
	HpCDDs	123	0	1	1	0.8 (0.8)
	OCDD	123	0	0	0	0.0 (0.0)
	PCDDs	123	0	1	1	0.8 (0.8)
PCDFs	TeCDFs	123	0	2	2	1.6 (1.6)
	PeCDFs	123	0	2	2	1.6 (1.6)
	HxCDFs	123	0	2	2	1.6 (1.6)
	HpCDFs	123	0	2	2	1.6 (1.6)
	OCDF	123	0	1	1	0.8 (0.8)
	PCDFs	123	0	2	2	1.6 (1.6)
	PCDDs+PCDFs	123	0	1	1	0.8 (0.8)
DL-PCB ノゾルト 異性体	3,4,4',5-TeCB	123	0	4	4	3.3 (3.3)
	3,3',4,4'-TeCB	123	0	5	5	4.1 (4.1)
	3,3',4,4',5-PeCB	123	1	1	2	1.6 (0.8)
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	123	4	11	15	12.2 (8.9)
Eノゾルト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	123	3	7	10	8.1 (5.7)
	2,3',4,4',5-PeCB	123	1	6	7	5.7 (4.9)
	2,3,3',4,4'-PeCB	123	1	6	7	5.7 (4.9)
	2,3,4,4',5-PeCB	123	3	6	9	7.3 (4.9)
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	123	5	8	13	10.6 (6.5)
	2,3,3',4,4',5-HxCB	123	2	9	11	8.9 (7.3)
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	123	5	3	8	6.5 (2.4)
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	123	4	3	7	5.7 (2.4)
DL-PCB その他	ノゾルト体	123	0	6	6	4.9 (4.9)
	Eノゾルト体	123	1	8	9	7.3 (6.5)
	DL-PCB	123	0	8	8	6.5 (6.5)
TEQ	PCDDs+PCDFs	123	0	1	1	0.8 (0.8)
	DL-PCB	123	0	4	4	3.3 (3.3)
	TEQ(Total)	123	0	1	1	0.8 (0.8)

表 2 - 1 - 4 (2) 棄却限界値 (ばいじん試料)
(ダイオキシン類)

区分	分析項目	Grubbsの方法		(参考)	
		下限値 (ng/g)	上限値 (ng/g)	平均値 (ng/g)	
異性体 PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	0.128	0.237	0.182	
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.0792	0.148	0.114	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.0109	0.0244	0.0176	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.0404	0.0854	0.0629	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0399	0.0815	0.0607	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.0955	0.230	0.163	
	OCDD	0.0576	0.224	0.141	
	PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.0193	0.0420	0.0307
		1,2,3,7,8-PeCDF	0.00781	0.0271	0.0175
		2,3,4,7,8-PeCDF	0.00919	0.0187	0.0139
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0.00399	0.0141	0.00905	
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0.00682	0.0160	0.0114	
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0.000121	0.00200	0.00106	
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0.00635	0.0159	0.0111	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0.0167	0.0403	0.0285	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0.00186	0.00730	0.00458	
OCDF		0.00822	0.0328	0.0205	
同族体 PCDDs	TeCDDs	27.0	53.7	40.3	
	PeCDDs	5.17	10.6	7.87	
	HxCDDs	1.26	2.60	1.93	
	HpCDDs	0.182	0.434	0.308	
	OCDD	0.0576	0.224	0.141	
PCDFs	PCDDs	35.1	66.1	50.6	
	TeCDFs	1.04	2.26	1.65	
	PeCDFs	0.221	0.407	0.314	
	HxCDFs	0.0681	0.147	0.108	
	HpCDFs	0.0260	0.0759	0.0509	
	OCDF	0.00822	0.0328	0.0205	
	PCDFs	1.43	2.85	2.14	
	PCDDs+PCDFs	37.0	68.6	52.8	
DL-PCB ノゾルト 異性体	3,4,4',5-TeCB	0.00445	0.0100	0.00724	
	3,3',4,4'-TeCB	0.0226	0.0442	0.0334	
	3,3',4,4',5-PeCB	0.00580	0.0136	0.00970	
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00116	0.00377	0.00246	
	Eノゾルト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	0.00117	0.00264	0.00191
		2,3',4,4',5-PeCB	0.0212	0.0448	0.0330
		2,3,3',4,4'-PeCB	0.00663	0.0218	0.0142
		2,3,4,4',5-PeCB	0.00128	0.00356	0.00242
		2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00114	0.00270	0.00192
		2,3,3',4,4',5-HxCB	0.00199	0.00505	0.00352
2,3,3',4,4',5'-HxCB		0.00108	0.00304	0.00206	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB		0.00135	0.00314	0.00224	
DL-PCB その他	ノゾルト体	0.0385	0.0673	0.0529	
	Eノゾルト体	0.0394	0.0827	0.0611	
	DL-PCB	0.0779	0.150	0.114	
TEQ	PCDDs+PCDFs	0.245	0.403	0.324	
	DL-PCB	0.000612	0.00149	0.00105	
	TEQ(Total)	0.246	0.404	0.325	

(注) 「平均値」は、外れ値等を棄却後の値を示す。

表2 - 1 - 5 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (模擬大気試料)

分析項目	回答数 *		棄却数 **			棄却率 ** %
	全体	N D 等	N D 等	Grubbs	計	
(詳細項目)						
ヘンゼン	77	0	0	3	3	3.9(3.9)
1,3-ブタジイン	76	0	0	2	2	2.5(2.5)
トリメチルヘンゼン類	42	1	1	1	2	4.9(2.4)
ジクロロジフルオロメタン (CFC12)	51	0	0	2	2	3.9(3.9)
(参照項目 : 有害大気汚染物質 : 優先取組物質)						
トリクロロエレン	70	0	0	3	3	4.3(4.3)
テトラクロロエレン	69	0	0	5	5	7.2(7.2)
ジクロロメタン	68	0	0	1	1	1.5(1.5)
アクリロニトリル	64	2	2	2	4	6.3(3.1)
塩化ビニルモノマー	66	1	1	2	3	4.5(3.0)
クロホルム	63	0	0	4	4	6.3(6.3)
1,2-ジクロロエタン	64	0	0	2	2	3.1(3.1)
(参照項目 : 有害大気汚染物質 : 優先取組物質以外)						
エチルヘンゼン	39	0	0	3	3	7.7(7.7)
塩化メチル	34	0	0	3	3	8.8(8.8)
キシレン類	41	0	0	0	0	0 (0)
クロロエタン	31	0	0	3	3	9.7(9.7)
クロロヘンゼン *	29	24				
四塩化炭素	37	0	0	1	1	2.7(2.7)
1,1-ジクロロエタン *	30	29				
1,2-ジクロロエレン *	19	18				
1,1-ジクロロエレン *	29	27				
1,2-ジクロロプロパン *	29	26				
p-ジクロロヘンゼン	31	2	2	1	3	9.7(3.2)
o-ジクロロヘンゼン *	27	22				
スレン	34	0	0	0	0	0 (0)
1,1,2,2-テトラクロロエタン *	25	21				
1,1,1-トリクロロエタン *	31	28				
1,1,2-トリクロロエタン *	29	27				
1,2,4-トリクロロヘンゼン *	23	21				
トルエン	42	0	0	5	5	11.9(11.9)
二臭化エレン *	13	12				
n-ヘキサン *	4	0				

表 2 - 1 - 5 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (模擬大気試料)

分析項目	回答数 *		棄却数 **			棄却率 ** %
	全体	N D 等	N D 等	Grubbs	計	
(参照項目 : 有害大気汚染物質以外)						
HCFC142b *	12	11				
HCFC22	17	0	0	1	1	5.9(5.9)
CFC114	33	0	0	4	4	12.1(12.1)
HCFC123 *	11	9				
HCFC141b	13	0	0	2	2	15.4(15.4)
1,3-ジクロロペンテン	25	21				
HCFC225ca *	11	9				
HCFC225cb *	11	10				
CFC113	35	0	0	2	2	5.7(5.7)
CFC11	36	0	0	3	3	8.3(8.3)
ブロムメタン(臭化メチル)	32	0	0	2	2	6.3(6.3)

(注1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

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

(注2) *: 試料ガス調製時に添加していない項目であり、全回答数とNDの回答数を示す。

(注3) **: 試料ガス調製時に添加していない項目 (*の項目) については、棄却検定を行っていないため、棄却数及び棄却率を示していない。

表 2 - 1 - 5 (2) 棄却限界値 (模擬大気試料)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	上限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	外れ値棄却 後の平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
(詳細項目)			
ペンゼン	1.08	2.62	1.85
1,3-ブタジエン	0.130	0.352	0.241
トリメチルベンゼン類	0	3.29	1.61
ジクロロフルオロメタン (CFC12)	1.32	3.32	2.32
(参照項目 : 有害大気汚染物質 : 優先取組物質)			
トリクロロエレン	0.741	2.83	1.79
テトラクロロエレン	0.153	0.570	0.361
ジクロロメタン	1.27	3.12	2.20
アクリロニトリル	0.0172	0.240	0.128
塩化ビニルモノマー	0.0523	0.161	0.106
クロホルム	0.114	0.309	0.212
1,2-ジクロロエタン	0.0823	0.384	0.233

表 2 - 1 - 5 (2) 棄却限界値 (模擬大気試料)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	上限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	外れ値棄却 後の平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
(参照項目 : 有害大気汚染物質 : 優先取組物質以外)			
エチルベンゼン	0.619	4.21	2.41
塩化メチル	1.43	2.87	2.15
キシレン類	0	7.29	3.19
クロロタン	0.0691	0.208	0.138
クロロベンゼン	(添加していない)		
四塩化炭素	0.201	1.19	0.697
1,1-ジクロロタン	(添加していない)		
1,2-ジクロロエチレン	(添加していない)		
1,1-ジクロロエチレン	(添加していない)		
1,2-ジクロロプロパン	(添加していない)		
p-ジクロロベンゼン	0.463	1.96	1.21
o-ジクロロベンゼン	(添加していない)		
スチレン	0	1.10	0.476
1,1,2,2-テトラクロロタン	(添加していない)		
1,1,1-トリクロロタン	(添加していない)		
1,1,2-トリクロロタン	(添加していない)		
1,2,4-トリクロロベンゼン	(添加していない)		
トルエン	9.87	20.1	15.0
二臭化エチレン	(添加していない)		
n-ヘキサン	(添加していない)		
(参照項目 : 有害大気汚染物質以外)			
HCFC142b	(添加していない)		
HCFC22	1.49	2.31	1.90
CFC114	0.212	0.494	0.353
HCFC123	(添加していない)		
HCFC141b	0.412	0.590	0.501
1,3-ジクロロプロパン	(添加していない)		
HCFC225ca	(添加していない)		
HCFC225cb	(添加していない)		
CFC113	0.403	1.23	0.819
CFC11	1.27	3.57	2.42
ブロムメタン(臭化メチル)	0.109	0.316	0.212

(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。

模擬排水試料(COD等)については表2-1-6、廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類)については表2-1-7に示す。

廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類)については、表2-1-8に公定法による抽出(「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に規定する抽出)(注1)の結果を示し、表2-1-9に公定法以外の抽出(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。

模擬大気試料(揮発性有機化合物)については、表2-1-10に示す。ただし、試料ガス調製時に添加していない項目(表1-3-1において添加量が「0(ゼロ)」の項目)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。

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。模擬排水試料及び模擬大気試料については、設定値(調製濃度)も併記する。ただし、廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類)の公定法以外については、回答が少なかった(2回答)ため、平均値のみ示す。

また、模擬排水試料及び廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類)については、3回の室内併行測定を行っており、室内精度(注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「ND等」が含まれている場合、平均値、室間精度等の算出にあたっては、これらの結果を除いている。また、模擬排水試料及び廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類)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」とは、塩酸処理した後、残さの「トルエンによるソックスレー抽出(16時間以上)」、塩酸溶液及びメタノール又はアセトン洗浄液のジクロロメタン抽出である。

「公定法以外の抽出」とは、塩酸処理した後の残さの抽出方法が異なる方法であり、ふたつの回答があった。いずれも、高速溶媒抽出(ASE)であり、抽出時間は0.5時間、0.75時間となっている。

(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（模擬排水試料）

（室間精度等）

分析項目	棄却	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	調製濃度 (設定値) (mg/L)
				S.D. (mg/L)	CV %				
C O D	前	459	133	10.1	7.6	31.0	182	132	
	後	454	133	7.38	5.5	115	159	132	
全窒素	前	401	44.7	5.14	11.5	10.1	124	44.7	45
	後	390	44.6	2.20	4.9	36.9	51.6	44.7	
硝酸性窒素	前	400	24.7	7.75	31.3	5.68	115	24.3	25
	後	388	24.3	0.956	3.9	20.8	27.6	24.3	

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

（室内精度）

分析項目	棄却	室内測定回数	回答数	室内併行測定精度*		室内併行測定精度 CV %		
				S.D. (mg/L)	CV %	最小値	最大値	中央値
C O D	後	3	454	1.92	1.4	0	4.2	0.5
全窒素	後	3	390	0.903	2.0	0	6.3	0.7
硝酸性窒素	後	3	388	0.387	1.6	0	6.1	0.4

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

（注2）*:分散分析の結果を示している。

表 2 - 1 - 7 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（ばいじん試料）

（室間精度等）

分析項目	棄却	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)
				S.D. (mg/L)	CV %			
溶出試験 ：鉛	前	389	10.2	2.26	22.2	0.0690	18.7	10.5
	後	374	10.4	1.49	14.3	4.90	15.6	10.5
溶出試験 ：銅	前	320	0.0544	0.0329	60.5	0.00221	0.330	0.0502
	後	313	0.0506	0.0188	37.1	0.00221	0.119	0.0498
溶出試験 ：カルシウム	前	334	6740	1120	16.6	0.00696	17300	6830
	後	324	6780	441	6.5	5250	8230	6840

（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。

（室内精度）

分析項目	棄却	室内測定回数	回答数	室内併行測定精度 *		室内併行測定精度 CV %		
				S.D. (mg/L)	CV %	最小値	最大値	中央値
溶出試験 ：鉛	後	3	374	0.463	4.4	0	23.7	3.2
溶出試験 ：銅	後	3	313	0.00645	12.7	0	71.3	3.6
溶出試験 ：カルシウム	後	3	324	246	3.6	0	30.5	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）*：分散分析の結果を示している。

表 2 - 1 - 8 (1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (ばいじん試料)
 (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	回答数	平均値 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
					S.D. (ng/g)	CV %			
P C	2,3,7,8-TeCDD	前	123	0.182	0.0157	8.6	0.15	0.23	0.180
		後	123	0.182	0.0157	8.6	0.15	0.23	0.180
D D	1,2,3,7,8-PeCDD	前	123	0.114	0.0113	9.9	0.077	0.16	0.115
		後	121	0.114	0.0101	8.8	0.086	0.14	0.115
異 性 体	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	123	0.0183	0.00716	39.2	0.013	0.094	0.0180
		後	122	0.0176	0.00196	11.1	0.013	0.023	0.0180
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	123	0.0629	0.00653	10.4	0.045	0.081	0.0630
		後	123	0.0629	0.00653	10.4	0.045	0.081	0.0630
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	123	0.0605	0.00635	10.5	0.039	0.080	0.0605
		後	122	0.0607	0.00605	10.0	0.043	0.080	0.0605
	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前	123	0.164	0.0210	12.9	0.11	0.25	0.165
		後	122	0.163	0.0196	12.0	0.11	0.20	0.165
	OCDD	前	123	0.141	0.0241	17.1	0.062	0.22	0.140
		後	123	0.141	0.0241	17.1	0.062	0.22	0.140
P C	2,3,7,8-TeCDF	前	123	0.0307	0.00329	10.7	0.021	0.039	0.0310
		後	123	0.0307	0.00329	10.7	0.021	0.039	0.0310
D F	1,2,3,7,8-PeCDF	前	123	0.0175	0.00280	16.0	0.011	0.024	0.0175
		後	123	0.0175	0.00280	16.0	0.011	0.024	0.0175
異 性 体	2,3,4,7,8-PeCDF	前	123	0.0139	0.00146	10.5	0.0084	0.018	0.0140
		後	122	0.0139	0.00137	9.9	0.011	0.018	0.0140
1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	123	0.00905	0.00147	16.2	0.0054	0.014	0.00900	
	後	123	0.00905	0.00147	16.2	0.0054	0.014	0.00900	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	122	0.0115	0.00143	12.4	0.0078	0.017	0.0114	
	後	121	0.0114	0.00134	11.7	0.0078	0.015	0.0115	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	113	0.00111	0.000414	37.3	0.00037	0.0039	0.00100	
	後	110	0.00106	0.000276	26.0	0.00037	0.0020	0.00100	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	123	0.0112	0.00177	15.8	0.0045	0.019	0.0110	
	後	120	0.0111	0.00139	12.5	0.0075	0.015	0.0110	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	前	123	0.0285	0.00471	16.5	0.0033	0.047	0.0290	
	後	119	0.0285	0.00344	12.1	0.018	0.037	0.0290	
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前	122	0.00464	0.00105	22.6	0.0015	0.010	0.00460	
	後	119	0.00458	0.000793	17.3	0.0020	0.0070	0.00460	
OCDF	前	122	0.0206	0.00376	18.2	0.0090	0.034	0.0205	
	後	121	0.0205	0.00357	17.4	0.0090	0.031	0.0205	

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

表 2 - 1 - 8 (2) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (ばいじん試料)

(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 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
					S.D. (ng/g)	CV %			
P C	TeCDDs	前	123	40.3	3.87	9.6	32	51	40.0
		後	123	40.3	3.87	9.6	32	51	40.0
D D	PeCDDs	前	123	7.93	0.906	11.4	5.4	12	7.85
		後	121	7.87	0.784	10.0	5.4	10	7.85
s 同 族 体	HxCDDs	前	123	1.94	0.208	10.7	1.4	2.8	1.95
		後	122	1.93	0.194	10.0	1.4	2.4	1.95
	HpCDDs	前	123	0.309	0.0390	12.6	0.21	0.46	0.310
		後	122	0.308	0.0367	11.9	0.21	0.38	0.310
	OCDD	前	123	0.141	0.0241	17.1	0.062	0.22	0.140
		後	123	0.141	0.0241	17.1	0.062	0.22	0.140
	PCDDs	前	123	50.5	4.79	9.5	32	61	50.0
		後	122	50.6	4.50	8.9	41	61	50.0
P C	TeCDFs	前	123	1.67	0.217	13.0	1.2	2.9	1.65
		後	121	1.65	0.177	10.7	1.2	2.1	1.64
D F	PeCDFs	前	123	0.316	0.0301	9.5	0.24	0.42	0.315
		後	121	0.314	0.0271	8.6	0.24	0.37	0.312
s 同 族 体	HxCDFs	前	123	0.108	0.0134	12.4	0.063	0.17	0.110
		後	121	0.108	0.0115	10.7	0.080	0.13	0.110
	HpCDFs	前	123	0.0531	0.0228	43.0	0.028	0.29	0.0520
		後	121	0.0509	0.00726	14.3	0.033	0.067	0.0515
	OCDF	前	122	0.0206	0.00376	18.2	0.0090	0.034	0.0205
		後	121	0.0205	0.00357	17.4	0.013	0.030	0.0205
	PCDFs	前	123	2.16	0.247	11.4	1.6	3.4	2.13
		後	121	2.14	0.207	9.7	1.6	2.7	2.10
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		前	123	52.7	4.86	9.2	35	63	52.0
		後	122	52.8	4.59	8.7	43	63	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 - 8 (3) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (ばいじん試料)
(DL - PCB) (公定法による抽出)

区分	分析項目	棄却	回数	平均値 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
					S.D. (ng/g)	CV %			
ノ ン オ ル ト	3,4,4',5-TeCB	前	123	0.00752	0.00268	35.7	0.0042	0.035	0.00735
		後	119	0.00724	0.000812	11.2	0.0047	0.0089	0.00730
異 性 体	3,3',4,4'-TeCB	前	123	0.0343	0.00798	23.3	0.020	0.11	0.0335
		後	118	0.0334	0.00314	9.4	0.026	0.043	0.0330
ト	3,3',4,4',5-PeCB	前	122	0.00991	0.00263	26.5	0.0069	0.036	0.00963
		後	121	0.00970	0.00113	11.7	0.0069	0.013	0.00960
性 体	3,3',4,4',5,5'-HxCB	前	119	0.00285	0.00204	71.4	0.0015	0.023	0.00245
		後	108	0.00246	0.000384	15.6	0.0015	0.0037	0.00240
モ ノ オ ル ト	2',3,4,4',5-PeCB	前	120	0.00201	0.000819	40.7	0.0009	0.010	0.00190
		後	113	0.00191	0.000216	11.3	0.0012	0.0025	0.00190
異 性 体	2,3',4,4',5-PeCB	前	122	0.0377	0.0354	93.8	0.026	0.41	0.0330
		後	116	0.0330	0.00344	10.4	0.026	0.043	0.0324
ト	2,3,3',4,4'-PeCB	前	122	0.0165	0.0170	103	0.0079	0.20	0.0140
		後	116	0.0142	0.00221	15.6	0.0079	0.021	0.0140
性 体	2,3,4,4',5-PeCB	前	120	0.00267	0.00179	67.0	0.0014	0.021	0.00240
		後	114	0.00242	0.000333	13.8	0.0014	0.0032	0.00240
異 性 体	2,3',4,4',5,5'-HxCB	前	118	0.00216	0.00172	79.5	0.0013	0.020	0.00190
		後	110	0.00192	0.000229	11.9	0.0013	0.0025	0.00190
ト	2,3,3',4,4',5-HxCB	前	121	0.00444	0.00590	133	0.0022	0.056	0.00350
		後	112	0.00352	0.000448	12.7	0.0022	0.0050	0.00350
性 体	2,3,3',4,4',5'-HxCB	前	118	0.00216	0.000800	37.1	0.0014	0.0097	0.00200
		後	115	0.00206	0.000286	13.9	0.0014	0.0030	0.00200
ト	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	前	119	0.00232	0.000643	27.7	0.0014	0.0085	0.00225
		後	116	0.00224	0.000262	11.7	0.0014	0.0030	0.00222
そ の 他	ノンオルト *	前	123	0.0536	0.00979	18.3	0.033	0.14	0.0530
		後	117	0.0529	0.00420	7.9	0.043	0.065	0.0530
ト	モノオルト *	前	122	0.0701	0.0635	90.7	0.035	0.73	0.0610
		後	114	0.0611	0.00633	10.4	0.045	0.083	0.0605
計 (DL-PCB)	*	前	123	0.124	0.0712	57.6	0.058	0.87	0.110
		後	115	0.114	0.0105	9.2	0.078	0.14	0.110

(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 - 8 (4) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (ばいじん試料)
 (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 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
					S.D. (ng/g)	CV %			
T E	PCDDs + PCDFs	前	123	0.325	0.0242	7.5	0.27	0.41	0.325
		後	122	0.324	0.0230	7.1	0.27	0.38	0.325
Q	DL-PCB	前	123	0.00103	0.000219	21.1	0.00036	0.0019	0.00100
		後	119	0.00105	0.000128	12.2	0.00077	0.0014	0.00103
	(PCDDs + PCDFs) + (DL-PCB)	前	123	0.326	0.0241	7.4	0.27	0.41	0.325
		後	122	0.325	0.0230	7.1	0.27	0.38	0.325

(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 (1) 外れ値棄却前後の平均値等 (ばいじん試料)

(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 (ng/g)	
P C D D s 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	前	2	0.188	
	1,2,3,7,8-PeCDD	前	2	0.120	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	2	0.0201	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	2	0.0651	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	2	0.0528	
	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前	2	0.164	
	OCDD	前	2	0.132	
	P C D F s 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	前	2	0.0299
		1,2,3,7,8-PeCDF	前	2	0.0179
		2,3,4,7,8-PeCDF	前	2	0.0160
1,2,3,4,7,8-HxCDF		前	2	0.00844	
1,2,3,6,7,8-HxCDF		前	2	0.0102	
1,2,3,7,8,9-HxCDF		前	2	0.00118	
2,3,4,6,7,8-HxCDF		前	2	0.0126	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF		前	2	0.0276	
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前	2	0.00519		
OCDF	前	2	0.0189		

(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 - 9 (2) 外れ値棄却前後の平均値等 (ばいじん試料)

(PCDDs 同族体、 PCDFs 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 (ng/g)
同族体	P TeCDDs	前	2	38.8
	C PeCDDs	前	2	8.41
	D HxCDDs	前	2	1.90
	D HpCDDs	前	2	0.318
	s OCDD	前	2	0.131
	PCDDs	前	2	49.8
	同族体	P TeCDFs	前	2
C PeCDFs		前	2	0.345
D HxCDFs		前	2	0.115
F HpCDFs		前	2	0.0555
s OCDF		前	2	0.0189
PCDFs		前	2	2.10
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		前	2	51.8

(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

表 2 - 1 - 9 (3) 外れ値棄却前後の平均値等 (ばいじん試料)
(DL - PCB) (公定法以外の抽出)

区分	分析項目	棄却	回答数	平均値 (ng/g)
ノンオルト 異性体	3,4,4',5-TeCB	前	2	0.00719
	3,3',4,4'-TeCB	前	2	0.0323
	3,3',4,4',5-PeCB	前	2	0.00921
	3,3',4,4',5,5' -HxCB	前	1	0.00225
モノオルト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	前	2	0.00199
	2,3',4,4',5-PeCB	前	2	0.0301
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	2	0.0141
	2,3,4,4',5-PeCB	前	2	0.00211
	2,3',4,4',5,5' -HxCB	前	1	0.00163
	2,3,3',4,4',5 -HxCB	前	1	0.00338
	2,3,3',4,4',5' -HxCB	前	2	0.00190
2,3,3',4,4',5,5' -HpCB	前	2	0.00230	
その他	ノンオルト *	前	2	0.0503
	モノオルト *	前	2	0.0564
	計 * (DL-PCB)	前	2	0.110

(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。

(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等 (ばいじん試料)
 (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 (ng/g)
T	PCDDs + PCDFs	前	2	0.333
E	DL-PCB	前	2	0.000960
Q	(PCDDs + PCDFs) + (DL-PCB)	前	2	0.338

(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 0 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬大気試料)

分析項目	棄却	回 答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %				
(詳細項目)									
ベンゼン	前	77	1.88	0.476	25.2	0.162	4.73	1.82	
	後	74	1.85	0.235	12.7	1.36	2.55	1.81	1.79
1,3-ブタジエン	前	76	0.241	0.0499	20.7	0.0199	0.474	0.239	
	後	74	0.241	0.0338	14.0	0.163	0.335	0.239	0.248
トリメチルベンゼン類	前	41	1.72	0.853	49.7	0.0254	5.81	1.56	
	後	40	1.61	0.553	34.3	0.0254	2.71	1.54	1.65
ジクロロジフルオロメタン (CFC12)	前	51	2.32	0.527	22.8	0.167	4.41	2.31	
	後	49	2.32	0.320	13.8	1.64	3.17	2.31	2.31
(参照項目 : 有害大気汚染物質 : 優先取組物質)									
トリクロロエチレン	前	70	1.82	0.783	42.9	0.172	7.33	1.80	
	後	67	1.79	0.323	18.1	1.04	2.48	1.80	(-)
テトラクロロエチレン	前	69	0.388	0.180	46.5	0.0321	1.63	0.350	
	後	64	0.361	0.0647	17.9	0.250	0.556	0.346	0.345
ジクロロメタン	前	68	2.17	0.374	17.3	0.175	3.01	2.16	
	後	67	2.20	0.285	13.0	1.41	3.01	2.16	2.12
アクリロニトリル	前	62	0.134	0.0452	33.8	0.0198	0.296	0.123	
	後	60	0.128	0.0348	27.1	0.0198	0.235	0.121	0.110
塩化ビニルモノマー	前	65	0.106	0.0232	21.8	0.00908	0.192	0.105	
	後	63	0.106	0.0169	15.8	0.0746	0.156	0.105	0.104
クロロホルム	前	63	0.219	0.0669	30.6	0.0170	0.604	0.211	
	後	59	0.212	0.0307	14.5	0.148	0.281	0.211	0.200
1,2-ジクロロエタン	前	64	0.232	0.0578	24.9	0.0174	0.406	0.227	
	後	62	0.233	0.0469	20.1	0.159	0.356	0.227	0.206
(参照項目 : 有害大気汚染物質 : 優先取組物質以外)									
エチルベンゼン	前	39	2.60	1.27	48.8	0.275	7.26	2.28	
	後	36	2.41	0.600	24.9	1.30	4.17	2.27	2.21
塩化メチル	前	34	2.17	0.580	26.7	0.0175	4.10	2.10	
	後	31	2.15	0.246	11.4	1.71	2.83	2.10	2.10
キシレン類	前	41	3.19	1.35	42.1	0.459	7.25	3.04	
	後	41	3.19	1.35	42.1	0.459	7.25	3.04	3.09
クロロエタン	前	31	0.163	0.143	87.8	0.0107	0.903	0.136	
	後	28	0.138	0.0241	17.4	0.0978	0.189	0.136	0.134
クロロベンゼン	前	5	0.0227	0.0150	66.2	0.00870	0.0474	0.0203	
	後								0

表 2 - 1 - 1 0 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬大気試料)

分析項目	棄却	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %				
(参照項目：有害大気汚染物質：優先取組物質以外)									
四塩化炭素	前	37	0.680	0.195	28.7	0.0520	1.13	0.652	0.640
	後	36	0.697	0.166	23.8	0.496	1.13	0.654	
1,1-ジクロロエタン	前	1	0.0150	-	-	-	-	-	0
1,2-ジクロロエタン	前	1	0.0158	-	-	-	-	-	0
1,1-ジクロロエタン	前	2	0.0310	-	-	-	-	-	0
1,2-ジクロロエタン	前	3	0.0195	0.0185	94.9	0.00289	0.0395	0.0162	0
p-ジクロロベンゼン	前	29	1.25	0.315	25.3	0.821	2.20	1.19	1.22
	後	28	1.21	0.261	21.5	0.821	1.88	1.17	
o-ジクロロベンゼン	前	5	0.0853	0.0989	116	0.00910	0.218	0.0243	0
	後	34	0.476	0.209	44.0	0.0461	1.04	0.426	
1,1,2,2-テトラクロロエタン	前	4	0.0355	0.0465	131	0.00322	0.104	0.0175	0
1,1,1-トリクロロエタン	前	3	0.0152	0.00114	75.2	0.00200	0.0220	0.0216	0
1,1,2-トリクロロエタン	前	2	0.0128	-	-	-	-	-	0
1,2,4-トリクロロベンゼン	前	2	0.578	-	-	-	-	-	0
トルエン	前	42	15.8	4.50	28.5	1.44	28.4	14.8	(-)
	後	37	15.0	1.71	11.4	12.4	19.9	14.6	
二臭化エタン	前	1	0.0288	-	-	-	-	-	0
n-ヘキサン	前	4	0.341	0.0791	23.2	0.265	0.432	0.333	0

表 2 - 1 - 1 0 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬大気試料)

分析項目	棄却	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %				
(参照項目：有害大気汚染物質以外)									
HCFC142b	前	1	0.0134	-	-	-	-	-	0
HCFC22	前	17	1.81	0.398	21.9	0.390	2.16	1.91	1.80
	後	16	1.90	0.160	8.4	1.58	2.16	1.93	
CFC114	前	33	0.567	1.16	204	0.0296	6.98	0.350	0.355
	後	29	0.353	0.0486	13.8	0.272	0.483	0.350	
HCFC123	前	2	0.0419	-	-	-	-	-	0
HCFC141b	前	13	0.495	0.0853	17.2	0.274	0.649	0.484	0.486
	後	11	0.501	0.0378	7.6	0.454	0.555	0.484	
1,3-ジクロロプロパン	前	4	0.192	0.331	172	0.0150	0.688	0.0333	0
HCFC225c a	前	2	0.101	-	-	-	-	-	0
HCFC225c b	前	1	0.0189	-	-	-	-	-	0
CFC113	前	35	0.817	0.222	27.1	0.0636	1.50	0.783	0.780
	後	33	0.819	0.141	17.2	0.587	1.12	0.783	
CFC11	前	36	2.35	0.727	30.9	0.172	4.39	2.37	2.29
	後	33	2.42	0.389	16.1	1.61	3.33	2.38	
ジクロロメタン (臭化メチル)	前	32	0.212	0.0590	27.8	0.0161	0.393	0.204	0.197
	後	30	0.212	0.0356	16.7	0.160	0.309	0.204	

(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) 調製濃度(設定値)が「0(ゼロ)」となっている項目については、試料ガス調製時に添加していない項目を示す。

(注3) トリクロロエチレン及びトルエンについては、試料ガス調製時の汚染があり、調製濃度(設定値)は、「-」としている。

(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、模擬排水試料(COD等)については図2-1-2、廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類)については図2-1-3に示す。

廃棄物(ばいじん)試料(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(「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に規定する抽出)の結果に関するヒストグラムを示す。公定法以外の抽出については、回答数が少ないため示していない(前記の表2-1-9参照)。

模擬大気試料(揮発性有機化合物)については、図2-1-5に示す。この図では、試料ガス調製時に添加した項目(表1-3-1において添加量が「0(ゼロ)」でない項目)について示す。添加量が「0」の項目については、表2-1-5に示したように大部分が「ND」の結果であり、検出されている結果は1~5回答と少ない(検出された結果の概要は表2-1-10を参照)。

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)は除いている。また、模擬排水試料(COD等)及び廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類)については、「n=3」のもの(前記(2)参照)も除いている。

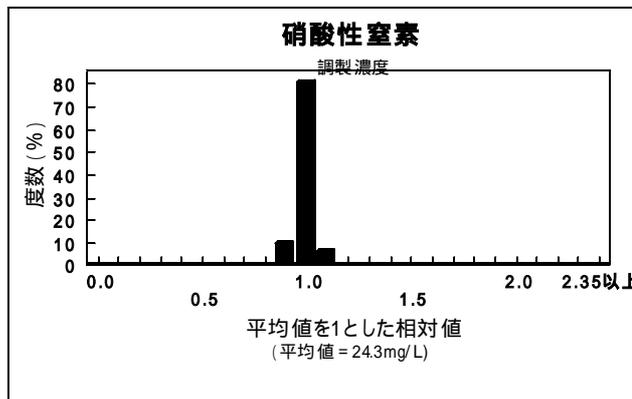
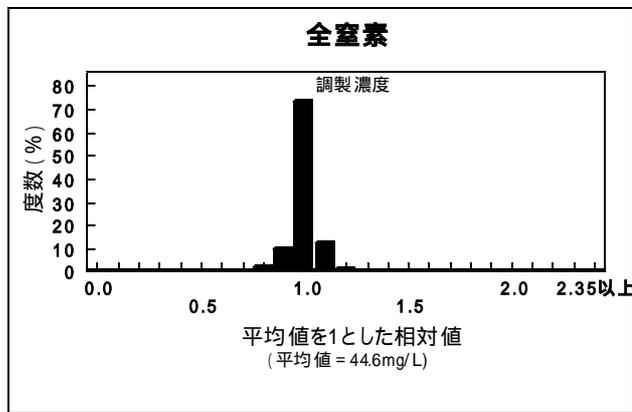
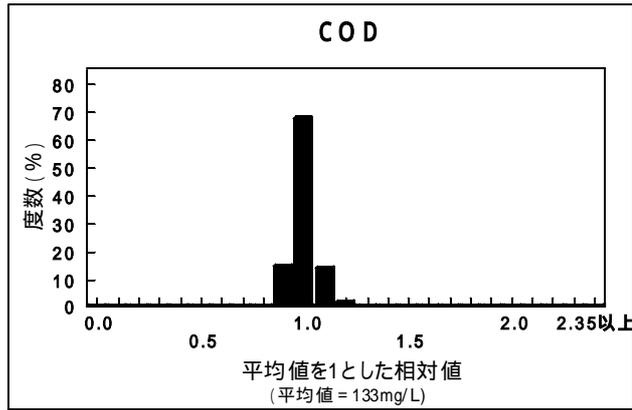


図 2 - 1 - 2 模擬排水試料 (COD 等)
に関するヒストグラム

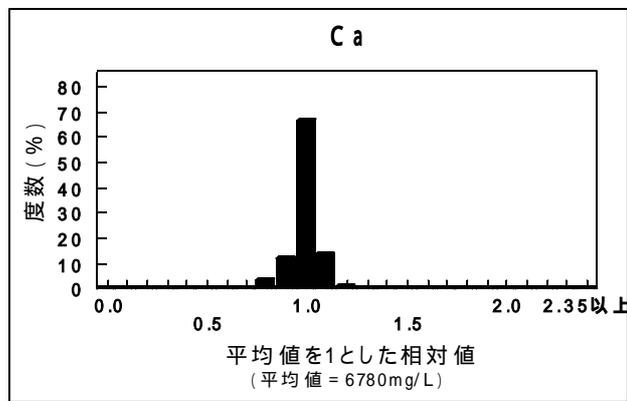
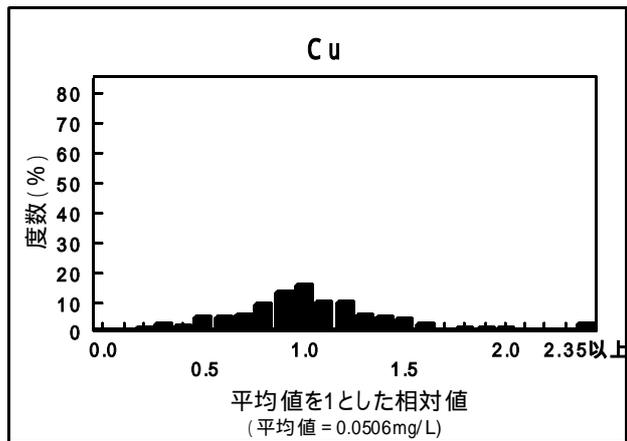
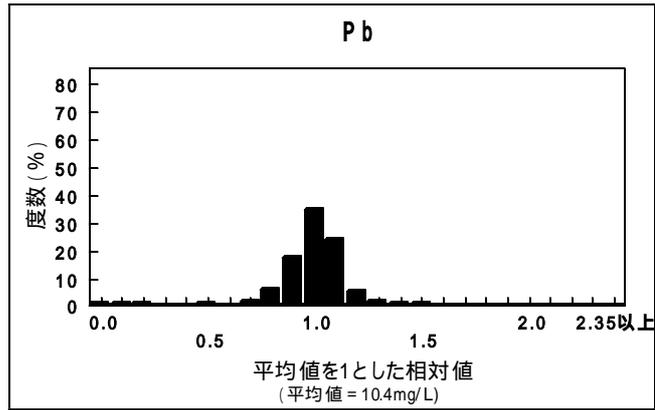


図 2 - 1 - 3 廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：重金属類）に関するヒストグラム

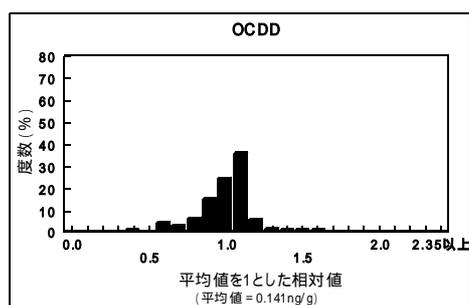
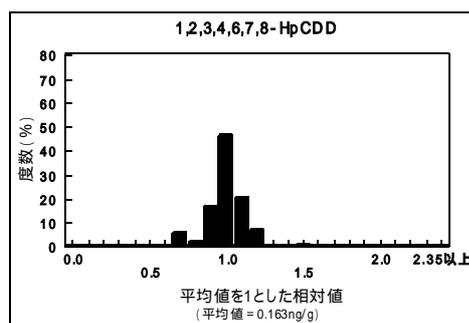
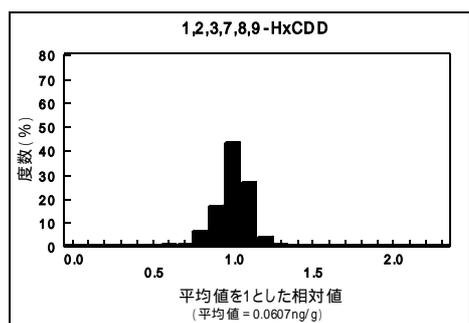
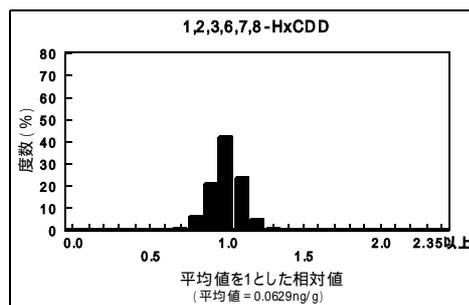
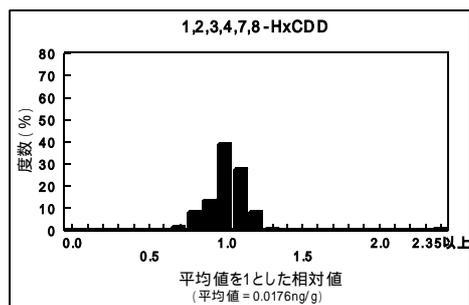
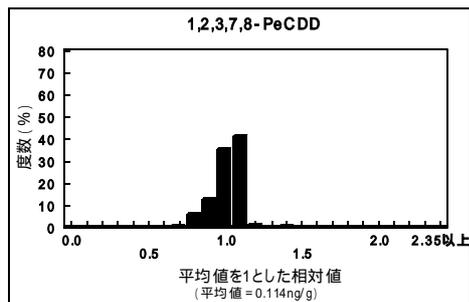
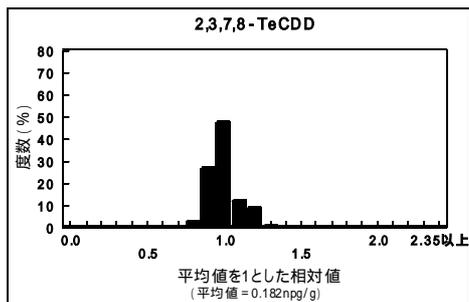


図 2 - 1 - 4 (1) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
P C D D s 異性体

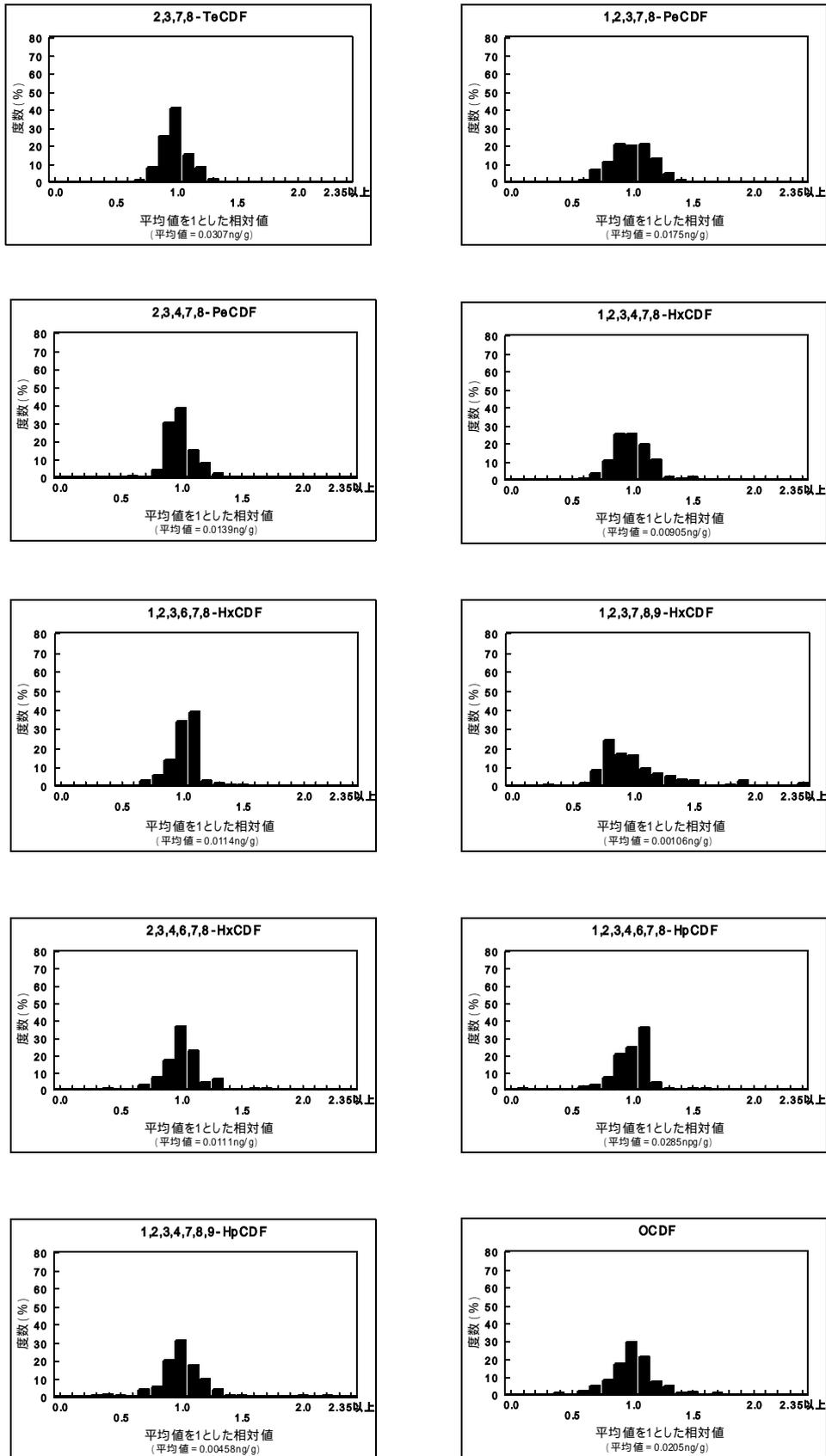


図 2 - 1 - 4 (2) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
P C D F s 異性体

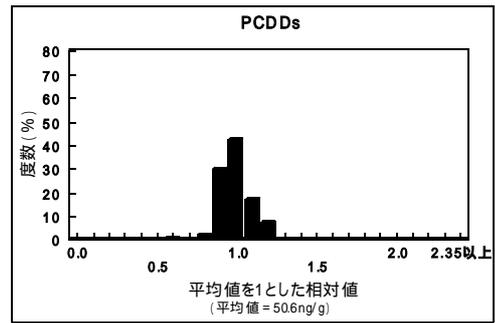
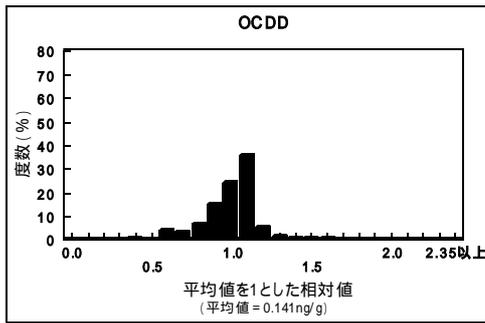
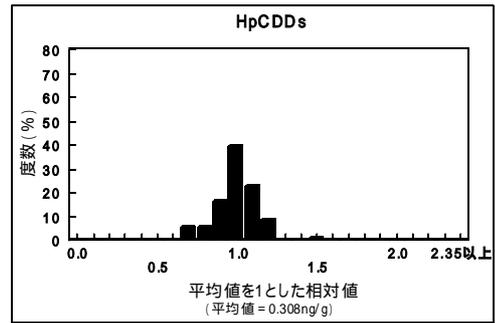
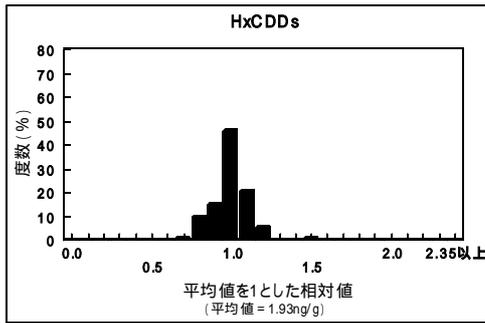
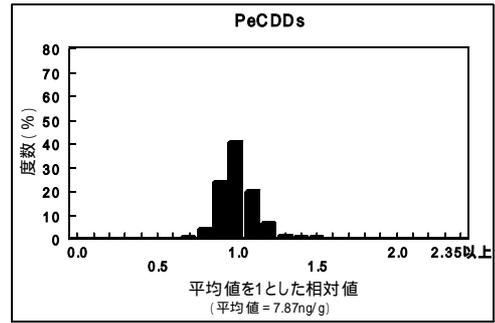
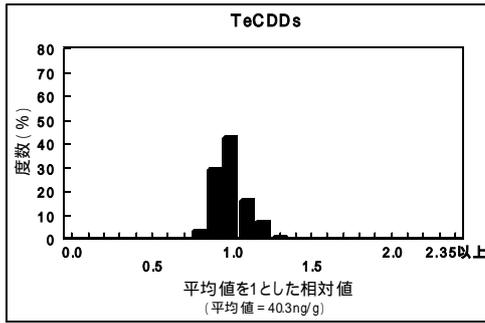


図 2 - 1 - 4 (3) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
P C D D s 同族体

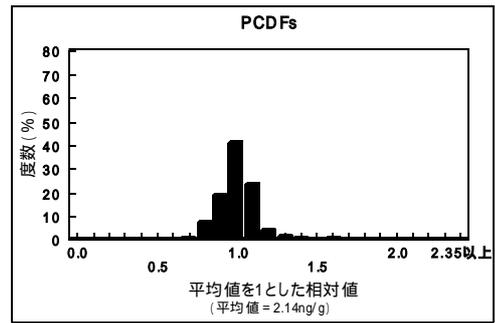
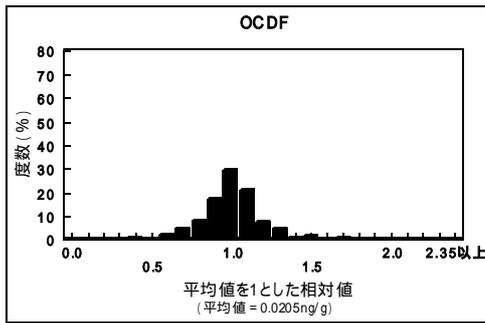
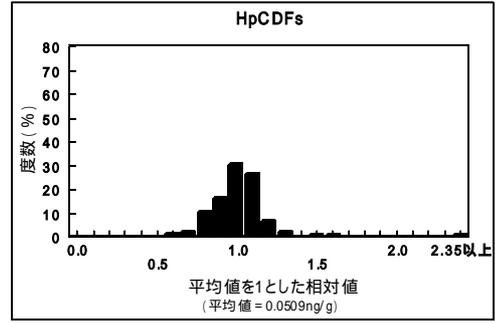
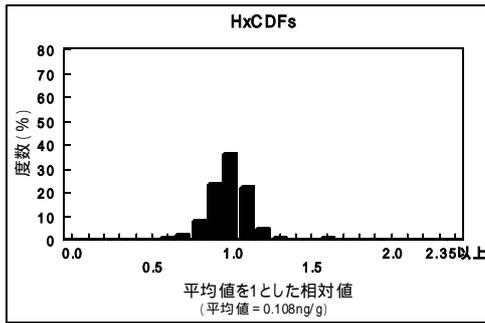
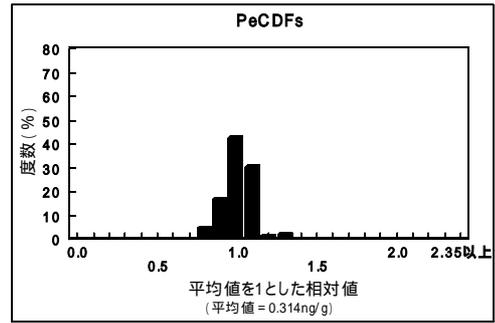
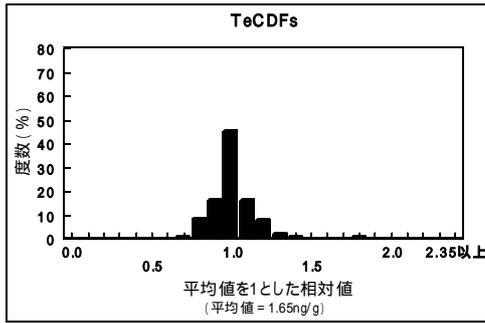


図 2 - 1 - 4 (4) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
P C D F s 同族体

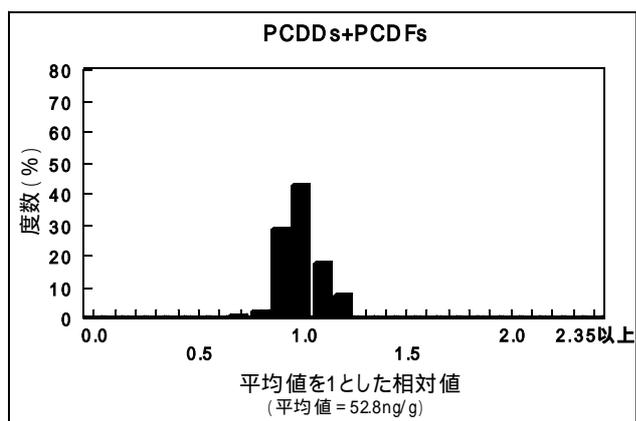


図 2 - 1 - 4 (5) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
同族体 (P C D D s + P C D F s)

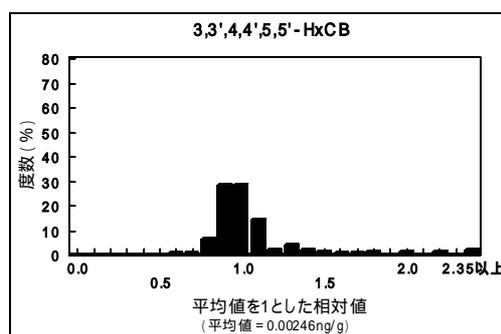
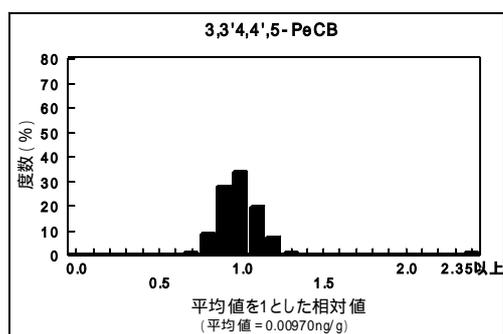
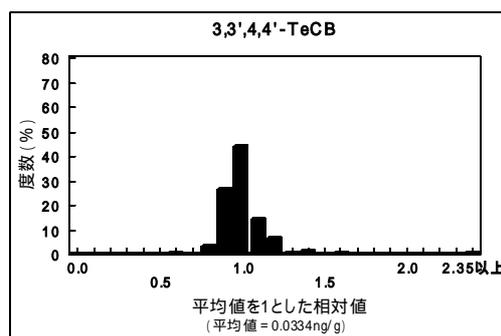
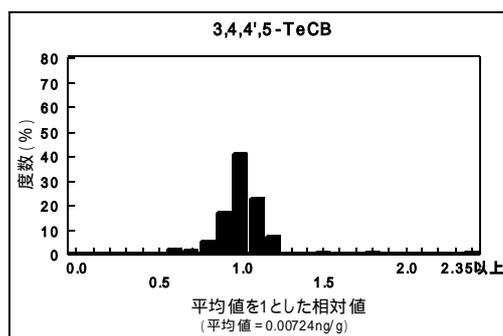


図 2 - 1 - 4 (6) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
D L - P C B (ノンオルト異性体)

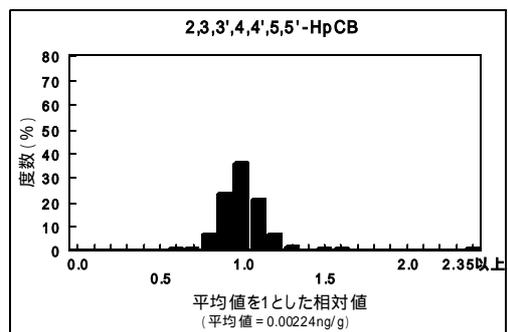
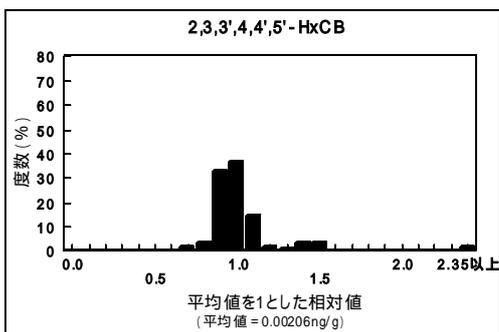
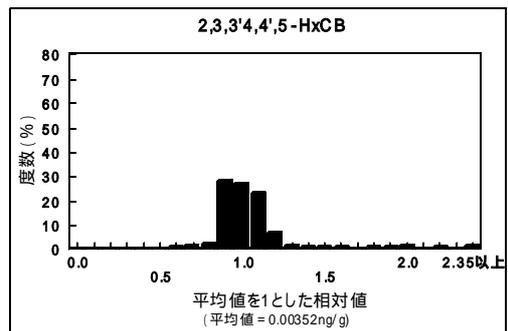
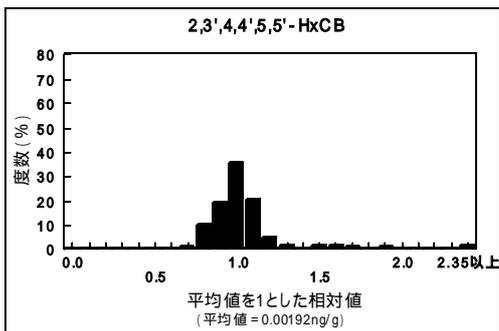
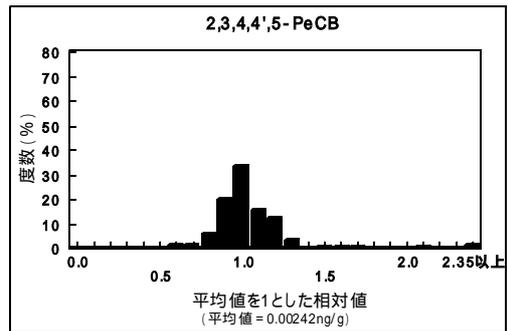
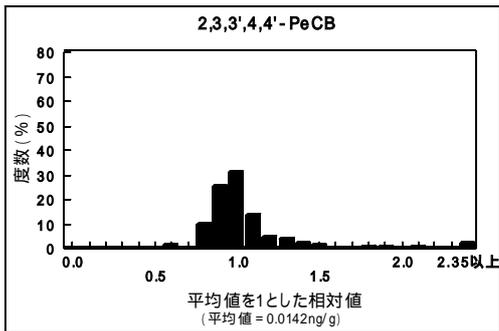
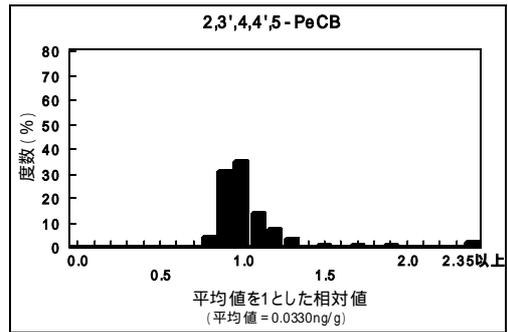
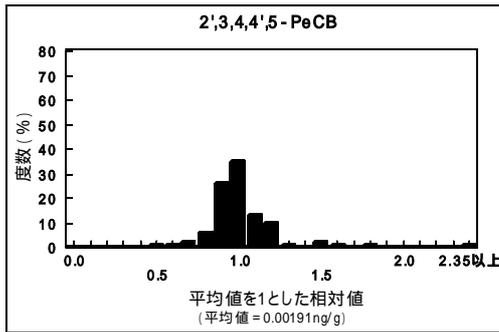


図 2 - 1 - 4 (7) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
DL - PCB (モノオルト異性体)

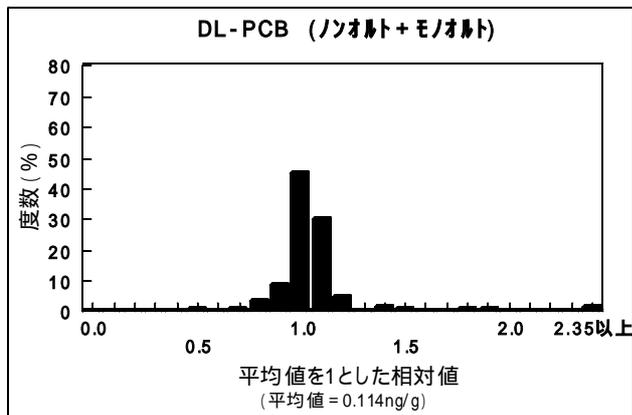
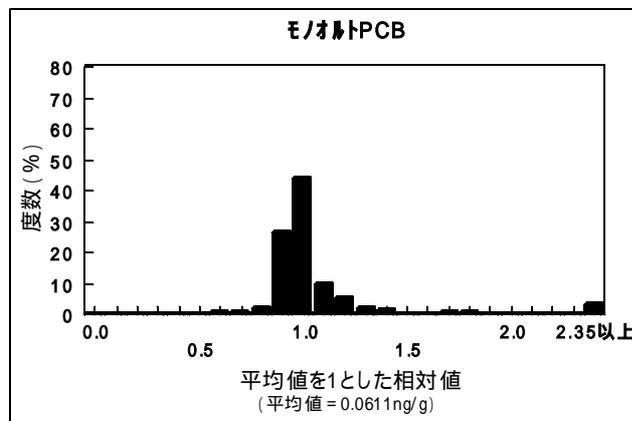
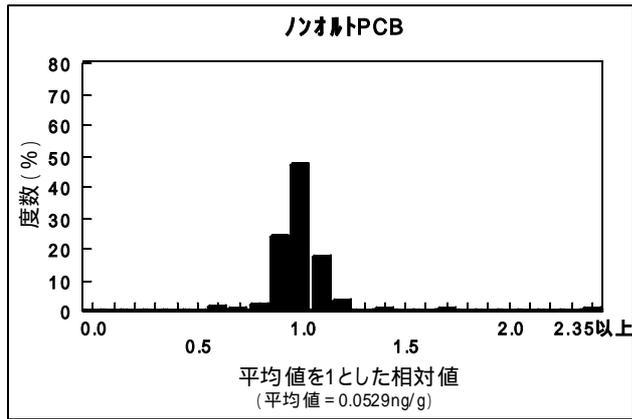


図 2 - 1 - 4 (8) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
DL - PCB (異性体濃度の総和)

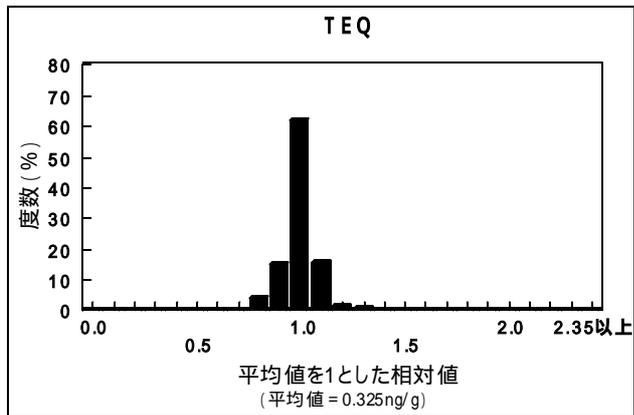
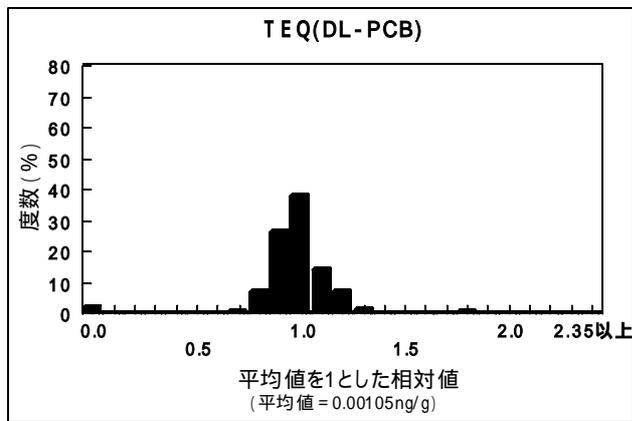
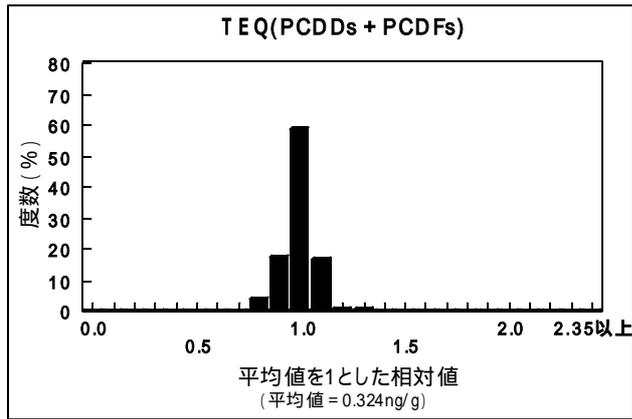


図 2 - 1 - 4 (9) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
毒性当量 (TEQ)

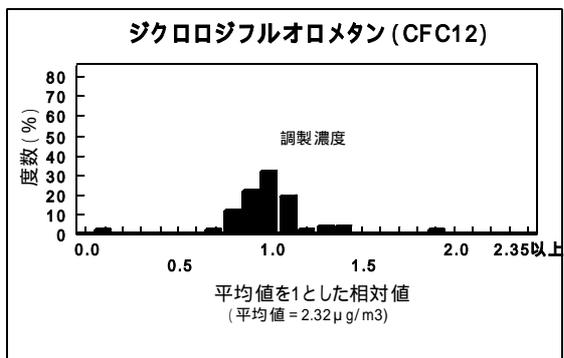
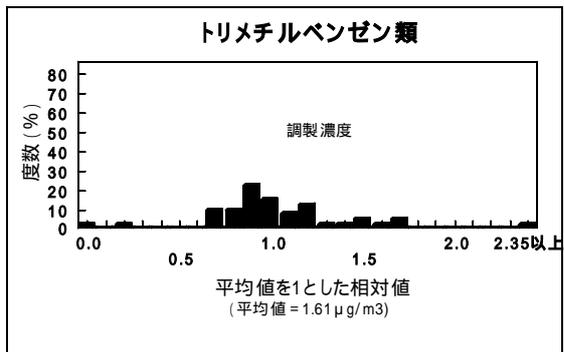
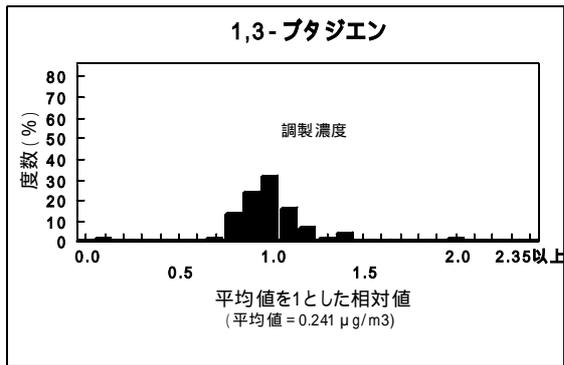
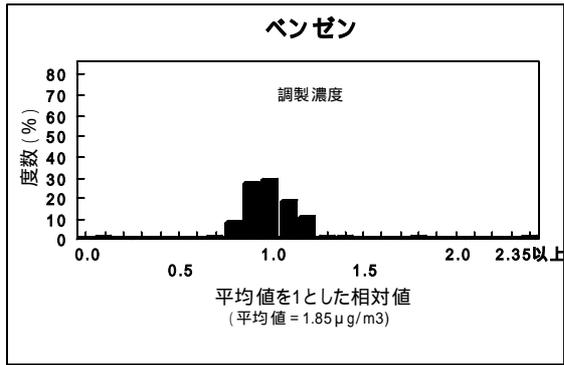


図 2 - 1 - 5 (1) 模擬大気試料 (揮発性有機化合物)
詳細項目に関するヒストグラム

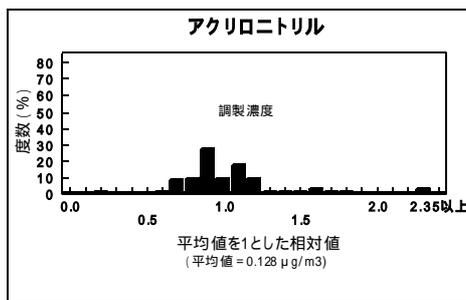
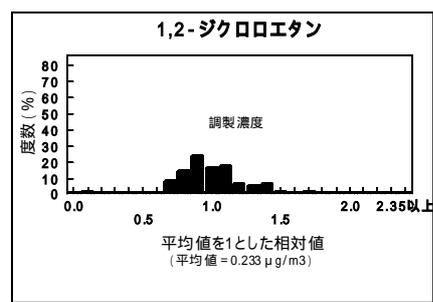
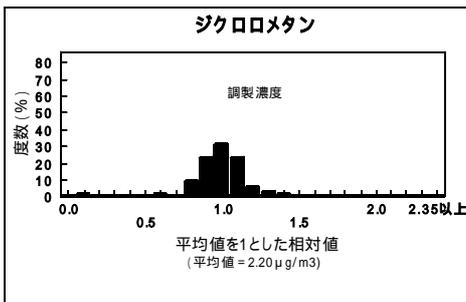
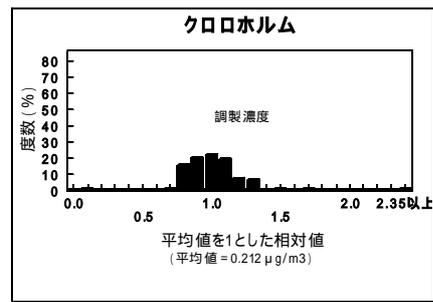
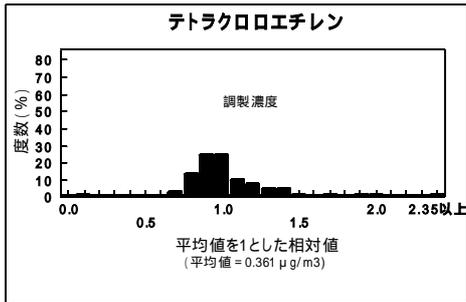
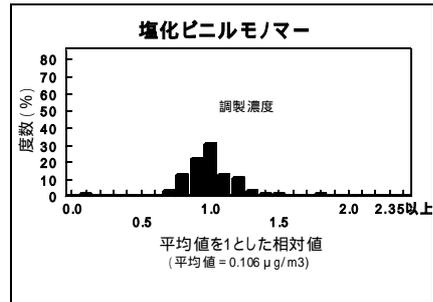
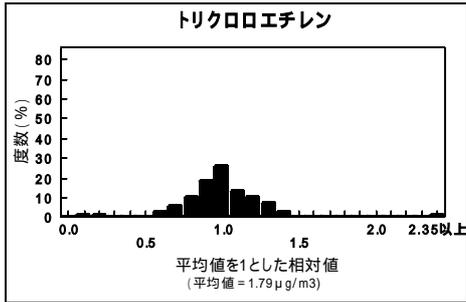


図 2 - 1 - 5 (2) 模擬大気試料 (揮発性有機化合物)
 参照項目 (有害大気汚染物質 : 優先取組物質) に関するヒストグラム

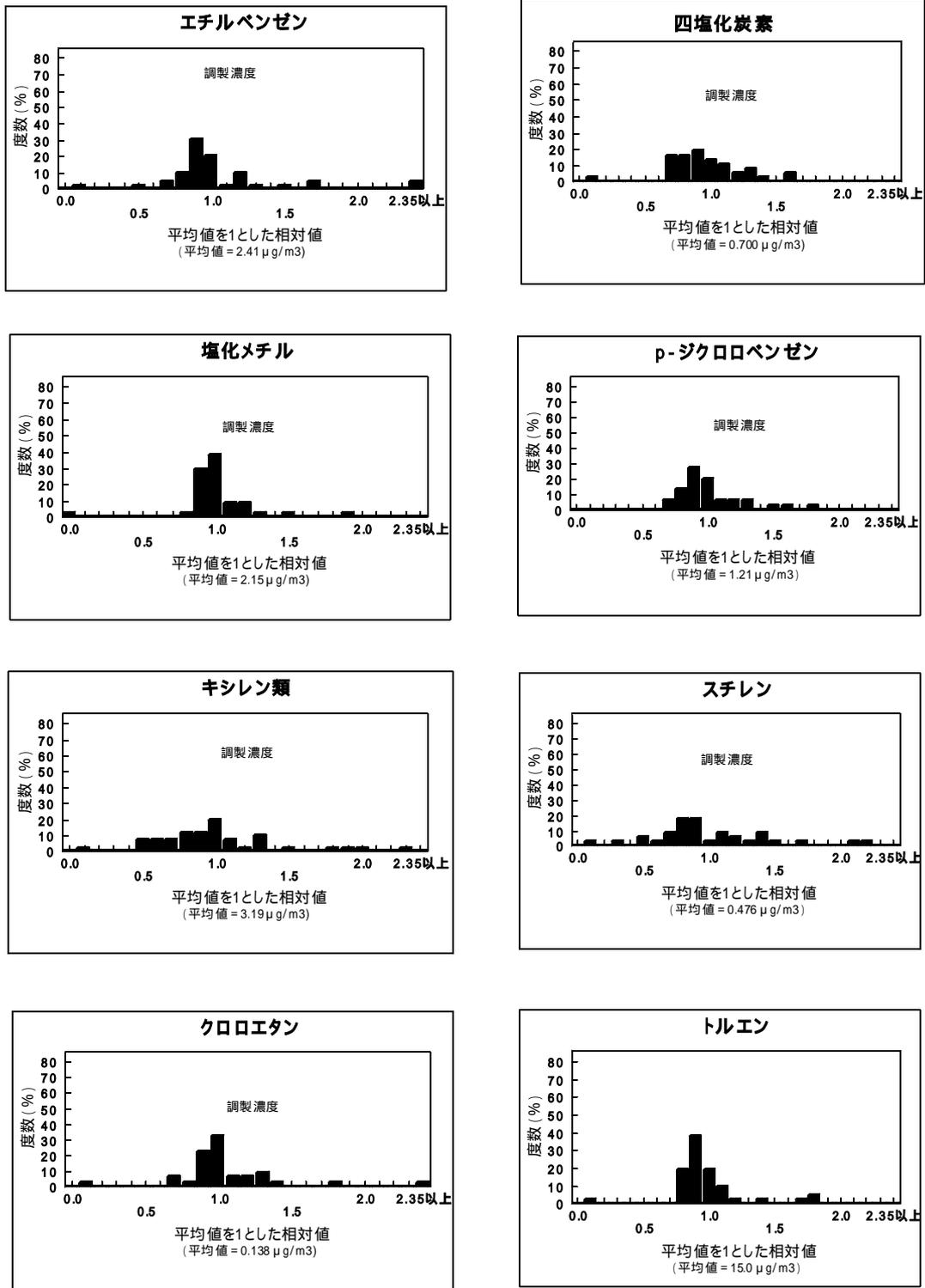


図 2 - 1 - 5 (3) 模擬大気試料 (揮発性有機化合物)
 参照項目 (有害大気汚染物質: 優先取組物質以外) に関するヒストグラム

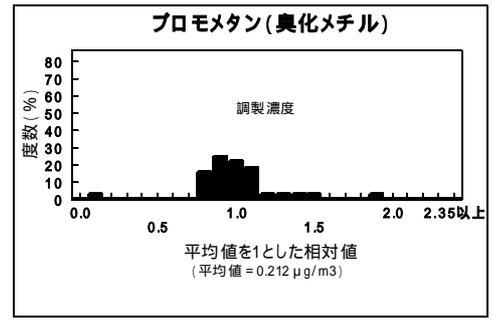
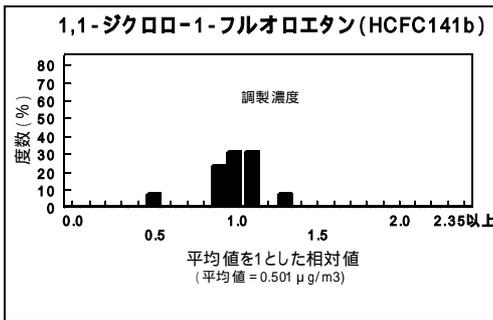
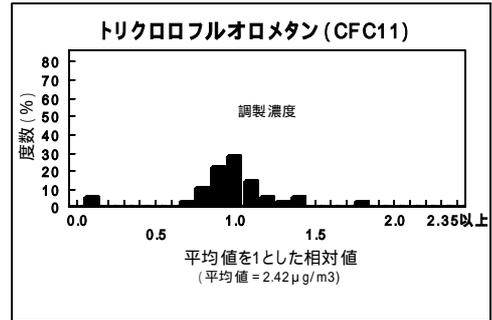
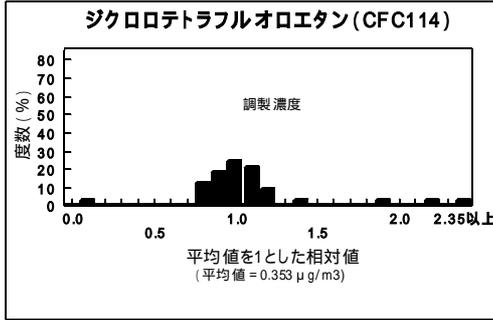
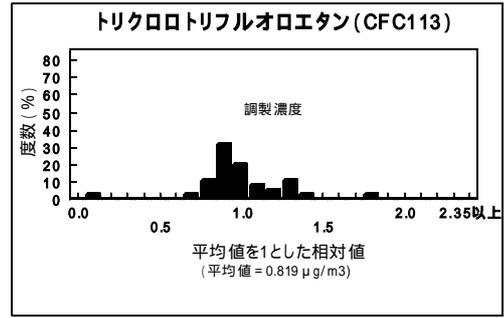
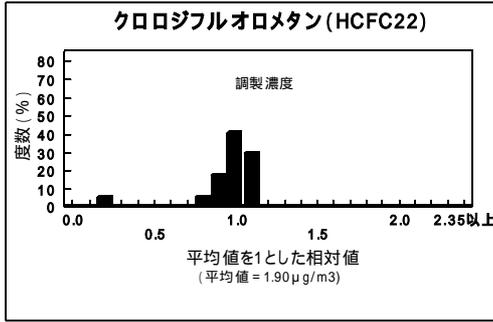


図 2 - 1 - 5 (4) 模擬大気試料 (揮発性有機化合物)
参照項目 (有害大気汚染物質以外) に関するヒストグラム

2. 分析項目毎の結果

2.1 排水試料

(1) COD

(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解析・評価結果の概要

回答数は459であり、全分析項目中最大であった。

「ND」等の検出不足による分析結果はなかったが、Grubbsの方法による外れ値は5回答であった（低値側に棄却されたのは3、高値側に棄却されたのは2機関であった）。外れ値を除くと、平均値133mg/L、室間精度（CV）は5.5%であり、ばらつきは非常に小さく、ヒストグラムは分布幅の狭い正規分布に近い分布であった（平均値付近の分析結果が多く、平均値の0.95～1.05倍の分析結果が全体の70%程度であった）。

「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」（昭和49年環境庁告示64号）に定める方法は、JIS K 0102の17によると規定されている滴定法である。この方法は、試料を硫酸酸性とし、酸化剤として過マンガン酸カリウムを加え、沸騰水浴中で30分間反応させ、そのときに消費した過マンガン酸の量を滴定法で求め、相当する酸素の量（mgO/L）で表す。この方法を推奨方法としており、すべての回答はこの方法を用いていた。

また、CODについては基本精度管理調査として行われ、3回の併行測定結果の報告が行われている。一元配置分散分析の結果、室内測定精度をCVで表すと1.4%であり、非常に良好な精度であった。

2) 個別機関の棄却原因の解析・評価結果の概要

Grubbsの方法で棄却された5機関へのアンケート結果を表2-2-1-1-1に示した。外れ値の原因としては、計算間違いと考えられる結果が2回答であった。

CODの値は、試料量が多いと小さい値、少ないと大きい値となる傾向があり、試料量が多いと特に注意が必要である。今回では参加機関の平均値が133mg/Lであり、分析における試料の分取量としては7mL程度となる（下記(2)6参照）。小さい値で外れ値となった回答では試料量（10mL）が多いこと、大きい値となった回答では試料量（5mL）が少ない（また銀の使用が多くばらつきが大きい）こと、試料量が原因のひとつと考えられる。

表 2 - 2 - 1 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs(小さい値)	滴定法	AgNO ₃ によるClマスク不足 (Cl濃度が高いと判別せずに低マトリクス用の添加量とした)	試料量(10mL)が多いため、小さい値となった可能性が考えられる。なお、硝酸銀不足であれば、大きい値となると考えられる。
B	Grubbs(小さい値)	滴定法	(回答なし)	不明。(試料量17mLと多いが、計算間違いはない。試料量7mL程度であれば、妥当な値となる。)
C	Grubbs(小さい値)	滴定法	希釈操作した者とCOD測定者が異った。希釈からCOD測定までに時間が空いた。	計算間違いと考えられる。分析条件から計算すると124mg/Lとなる(報告値31mg/L)。
D	Grubbs(大きい値)	滴定法	結果128mg/lを182mg/lと記載してしまった。	アンケートのとおりと考えられる。
E	Grubbs(大きい値)	滴定法	不明	硝酸銀を多量に添加(硝酸銀20g + 硝酸銀溶液5mL)したためか、3回測定の滴定値がばらつき(分析結果もばらつき)、また試料量が5mLと少ないため、結果的に大きい値となったと考えられる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1)分析機関区分

公的機関が平均値133mg/L、室間精度CV6.5%、民間機関が平均値133mg/L、室間精度CV5.2%であり、平均値、室間精度には大きな差がなかった。

2)国際的な認証等の取得

国際的な認証等の取得に対しては、認証のある場合とない場合で平均値及び室間精度に一定の傾向は認められなかった。

3)分析者の経験度

昨年度分析した試料数及び経験年数に関して、平均値、室間精度とも一定の傾向は認められなかった。

4)分析に要した日数

CODの分析は2日に渡ることはないが、20%近くが2日以上分析に要した日数としてい

た（2日以上としていた回答では、試薬調製等の日を含めていた可能性があると考えられる）。

なお、分析に要した日数に関して、平均値、室間精度とも一定の傾向は認められていない。

5)室内測定精度

室内測定回数は3回であり、室内測定精度の回答のすべてはCV2%未満であり、多くはCV2%未満であった。

室内測定精度「2%未満」と「2以上5%未満」では、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

6)試料の分取量

CODの試験では、過マンガン酸カリウムの残留量が4.5～6.5mLになるように試料の適量を分取しなければならない。このために通常は予備試験を行い、試料のCOD値の概略値を求める。この概略値が11mg/L以下の場合には、試料の適量は100mLとしなければならない。

今年度対象とした試料は、予備試験を行えば平均値程度130mg/Lであることが判明するので、規定の方法によって分析すれば、試料量は7mL程度を使用しなければならない（分析における試料の分取量としては、滴定量4.5mLとして試算すると、「 $4.5 \times 1000 \times 0.2 \div 133 = 6.9$ 」となる）

大部分の回答は試料量。5～8ml又は10mL以下となっているが、5mL以下の回答が3、10mLを超える回答が5あり、5mL以下では平均値が大きく、10mLを超える回答では平均値が小さくなる傾向がみられた。

7)使用した銀の種類に関する解析

硫酸銀粉末を添加した場合、硝酸銀溶液又は硝酸銀粉末に比べて平均値が大きくなった。平成13年度及び9年度に行った本調査においても、硫酸銀粉末の使用は平均値が大きかった。共存する塩化物イオンのマスキングに必要な銀塩が添加されれば、銀塩の種類による違いはないはずであるが、従来から指摘されている硫酸銀添加の分析結果は大きな値となる傾向が認められた。ただし、室間精度については、有意な違いはみられなかった。

なお、回答の80%近くは硝酸銀溶液(200g/L)を使用しており、他に硝酸銀や硫酸銀の粉末の使用、小数ではあるが濃度の異なった硝酸銀溶液(1000g/L、500g/L)の使用例もあった。

8)水浴中の温度

水浴中の温度については、試料を入れた時点、15分後、30分後の3回の平均値を求めて解析した。回答数としては、95～100、100が多く、95未満は少なかった。

分析結果との関係については、平均値、室間精度とも一定の傾向は認められなかった。

9)試料、空試験の滴定量

試料の滴定量は4.5～6.5mLになるように試料量をとって分析する。大部分の回答は、滴定量4～6mLとなっていた。滴定量が少ない4mL未満では平均値が大きく、滴定量が多く6mL以上では平均値が小さい傾向がみられた。なお、滴定量7mL以上の回答は少なかったが、室

間精度は悪くなっていた。

空試験の滴定量については、大部分の回答は0.1～0.75mL未満の範囲であった。0.75mL以上で、1.0mLの回答もあった。空試験の値が大きいと、分析結果への影響が大きいと考えられるが、今回の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認められなかった。

空試験と試料の滴定量の比（空試験の滴定量/試料の滴定量）は「0.01～0.05」、「0.05～0.10」、「0.10～0.50」の回答がほとんどであった。「0.10～0.50」で平均値が若干大きい傾向であり、一般に空試験の割合は大きくない方が望ましいが、室間精度については一定の関係はみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

今回の調査結果を平成9、13年度に行った結果と比較したものを2-2-1-1-2に示す。

9、13年度は環境水を想定した試料であり、濃度は10mg/L以下となっているが、21年度は排水を想定した試料であり、濃度は100mg/Lを超えている。また、試料中のCOD源としては13、21年度はラクトースであり、9年度はグルコースであり、ラクトースはグルコースよりも酸化分解しにくい有機物質である。

このように、9、13、21年度では、想定している試料の種類（COD濃度）やCOD源とする有機物質の種類は異なっているが、外れ値を除くと室間精度CVは5.5～6.0%と概略同じであり、いずれも良好な結果となっている。

表2-2-1-1-2 過去の結果との比較（COD）

区分	想定している試料	試料中の主なCOD源	棄却	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
						S.D. (mg/L)	CV %
9年度	環境水	グルコース	前後	491	9.49	1.25	13.2
				481	9.42	0.545	5.8
13年度	環境水	ラクトース	前後	517	8.47	27.4	323.9
				505	5.17	0.312	6.0
21年度	排水	ラクトース	前後	459	133	10.1	7.6
				454	133	7.83	5.5

（注）9年度は計算間違いや単位間違いは参加機関からの申し出により訂正しているが、13、21年度は訂正していない。このために大きな値の外れ値があった13年度の棄却前の精度は悪くなっている。

(d) 総括評価・今後の課題

回答数は459であり、全分析項目中最大であった。分析結果については、検出限界以下として棄却された機関はなく、統計的な外れ値として棄却されたのは5機関であった。棄却後の平均値133mg/L、室間精度は5.5%であり、分析結果はヒストグラムにみられたとおり、非常に精度の高いものであった。

しかし、CODの試験では規定の方法に従って分析することを求められており、試料の分取量や滴定量は分析結果への影響がみられ、適切な操作が望まれる。

また、添加する銀塩による影響は、従来から指摘されているように硫酸銀の添加ではCODが大きな値となる傾向が認められた。この原因の検討や添加する銀塩の統一への検討の必要性に関しては、今後の課題と考えられる。

(2) 全窒素

(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

排水試料の全窒素濃度回答数は401と、CODに次いで回答数が多かった。このうち、Grubbs検定により棄却されたのは11回答あり、棄却率としては2.7%と低い値となった。この11機関からの回答を棄却した後の390機関の回答の平均値は44.6 mg/Lであり、調製値45 mg/Lとよい一致をみた。回答の分布は分布幅の狭い正規分布に近い分布で、標準偏差は2.2 mg/Lであり、室間測定精度を変動係数(CV)で表すと4.9%と良好であった。

用いられた分析方法は、紫外吸光光度法が345機関(棄却前401機関中86%)と最も多く、もう一つの推奨方法(告示法)であった総和法は12機関にとどまった。推奨分析法以外ではオートアナライザー及びCFA法が31機関のほか、銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法、熱分解法などが使用されていた。ここでオートアナライザー及びCFAとした31機関のうち、測定原理的には紫外吸光光度法であるものもあるであろうし、逆に紫外吸光光度法とした345機関のうち、使用したのはオートアナライザー・CFAであったものもあると考えられるが、以下では各機関からの申告に基づき分類して話を進める。Grubbs検定で棄却された機関で使用していた分析方法は、紫外吸光光度法が6機関(棄却率1.7%)であったが、総和法は12機関中3機関、すなわち25%が棄却された。外れた方向はどちらの分析方法でも小さい値、大きい値に分布し、特別どちらかに偏るわけではなかった。

排水試料の全窒素は基本精度管理調査として行われたので、各機関ともn=3の併行分析の結果を報告した。一元配置分散分析の結果、室内併行測定精度はCVで表すと2.0%ときわめて良好な室内精度であった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

Grubbs検定で棄却された11機関へのアンケート結果の概要を表に示した。なお、全窒素と後述する硝酸性窒素ともに棄却された機関は3機関(下表で機関に*が付してある機関)であった。この3機関の全窒素と硝酸性窒素の推定棄却理由は硝酸性窒素を窒素濃度に変換し忘れた1機関(全窒素は総和法で分析)では共通であったが、残りの2機関については理由に共通性はなかった。

表 2 - 2 - 1 - 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 (大きい値)	紫外吸光度法	ブランク補正をしなかった	回答のとおりと考えられる。
B	Grubbs (大きい値)	紫外吸光度法	分解時に妨害物質が混入した	空試験値が高いので汚染の可能性はあるが、室内精度は良好。はっきりした原因は不明である。
C	Grubbs (小さい値)	紫外吸光度法	標準溶液の濃度を2倍間違えた	回答のとおりと考えられる。
D	Grubbs (小さい値)	総和法	希釈倍率の計算間違い	回答のとおりと考えられる。
E	Grubbs (大きい値)	紫外吸光度法	計算間違い	回答のとおりと考えられる。
F	Grubbs (小さい値)	総和法	蒸留不足、還元不足	回答のとおりである可能性はあるが確認できない。
G*	Grubbs (小さい値)	還元蒸留ケルダール法	推奨法以外なので感度が不足	原因は不明である。
H	Grubbs (大きい値)	紫外吸光度法	ブランク補正をしなかった	回答のとおりである可能性はあるがブランク値が記載されていないので確認できない。
I*	Grubbs (小さい値)	熱分解法	海水試料分析後の洗浄が不足	回答のとおりである可能性はあるが確認できない。
J*	Grubbs (大きい値)	総和法	回答なし	硝酸性・亜硝酸性窒素の値を窒素濃度に変換していない。
K	Grubbs (小さい値)	紫外吸光度法	回答なし	原因は不明である。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 昨年度の試料数、経験年数、分析に要した日数
いずれも室間精度、平均値との関連はなかった。

2) 室内測定精度

室内測定精度が2%未満の機関がほとんど(342/390=88%)で、それらの機関間の精度(4.6%)は、室内精度が2~5%及び5%以上の機関よりも有意によかった。この関係は例年

どの試験項目でも共通してみられるものである。

3)分析方法

紫外吸光光度法、オートアナライザー・CFA法、総和法による測定値の平均値は43.9～44.7mg/Lと設定値に近かったが、熱分解法による分析の平均値（39.2 mg/L）は、他のほとんどの分析方法による測定値の平均値よりも有意に低い値となった。熱分解法を用いた機関数が3と少ないので、この結果が一般性を持つのか不明である。

一方、総和法による測定値の室間精度（9.9%）は他の分析方法（3.5～5.8%）に比べて有意に劣っていた。硝酸性窒素＋亜硝酸性窒素、有機窒素を別々に定量して合算するという分析の手順が煩雑なためにどうしても得られる値の精度が悪くなるものと考えられる。

4)窒素の形態について

総和法では、硝酸性窒素＋亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素＋有機性窒素を別々に定量して合計する。棄却されなかった9機関のうち、すべての機関で硝酸性＋亜硝酸性は設定値付近の分析値となった。

一方、有機窒素（アンモニア性窒素は添加していない）は、設定値は20 mg/Lであるが、15mg/L未満、25mg/L以上と回答した機関が1機関ずつあった。それらの機関では、当然であるが、全窒素の測定値はそれぞれ低め、高めになっている。

5)分解瓶の種類

紫外吸光光度法のJISでは、試料の分解に使用する分解瓶の材質として四ふっ化エチレン樹脂又はガラス瓶が指定されている。分解には高压蒸気滅菌器（約120℃）を使用するからである。紫外吸光光度法で分析した339機関のうち、ガラス製分解瓶を使用した254機関と四ふっ化エチレン樹脂製分解瓶を使用した73機関の全窒素濃度平均値はどちらも44.7 mg/Lで設定値に近く、室間精度もそれぞれ5.0%、4.0%と良好であった。ポリプロピレンなどその他の材質の瓶を使用した少数の機関（16機関）でも平均値、室間精度とも問題なく、むしろ室間精度は他よりよかった。しかし高温高压条件となるため、適切な材質の分解瓶を使用しないと汚染の原因となる可能性もあるだけでなく、破裂など安全面からも問題がありうるので、JISとおりの材質を選択することが望ましい。

6)空試験と試料の指示値の比

空試験の指示値が試料の指示値の10%以下であった機関が253機関（76%）、10～30%であった機関は75（23%）であった。ごく少数の機関が30%以上であり、その平均値は他よりも有意に高かった（47.4 mg/L）が、3機関と少数なのでこの結果の持つ意味は不明である。

一般に全窒素分析では空試験値が出るのが少なくないので、ブランクの管理には注意が必要である。

7)試料と標準液の最高濃度の指示値の比

標準液の最高濃度の指示値の25～75%の範囲、すなわち検量線の濃度範囲のほぼ真ん中付近で試料の定量を行っている機関が215機関と多かった。ついで75～100%の範囲で定量を行った機関が96あり、これらで96%の機関になる。検量線の低い方（<25%）、あるいは

検量線の範囲を超えての定量は一般的には適切でないことが多いが、今回の結果は平均値、室間精度とも検量線の適切な範囲内で定量した機関と差が出なかった。しかし、検量線の濃度範囲の中央付近で定量するのが望ましいことにはかわりはない。

(c) 過去の結果との比較

平成11年度の本調査においては、模擬水質試料中全窒素が、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素とともに対象項目となった。このときの全窒素の設定値は1.35 mg/L (135mg/Lの試料を配布、各機関で正確に100倍希釈して分析試料とする)と、排水を前提とした今年度に比較するとかなり低い濃度設定であった。平成11年度は合計で501機関が回答し、棄却されたのは21機関(棄却率4.2%)、棄却後の平均値は1.37 mg/Lと、設定値とよく一致した。室間精度は9.3%で今回よりもやや悪かったが、これは濃度が低い設定であったことを考えると仕方がないものと考えられる。用いられた分析方法は紫外吸光光度法が380機関(76%)、総和法が69機関(14%)と、今年度の方がやや紫外吸光光度法の割合が増えている。総和法の方が棄却率が高く、室間精度も劣ったのも今年度と同様である。

平成13年度にも全窒素が分析対象項目となっている。このときの設定濃度は0.40 mg/L (20 mg/Lの試料を配布、各機関でこれを正確に50倍希釈して分析試料とする)と、平成11年度よりさらに低く、今年度の100分の1のレベルであった。用いられた分析方法の内訳は平成11年度とほぼ同様である。491回答のうち34回答が棄却され、棄却率は6.9%であった。棄却後の平均値は0.415 mg/L、室間精度9.3%と、平成11年度なみであった。ばらつきがやや大きかった理由として汚染が挙げられており、とくに紫外吸光光度法の前処理に使用した分解瓶の材質がガラス製の機関で棄却が多いことが指摘されているが、今年度程度の濃度レベルであれば分解瓶の材質による影響はみえないものと考えられ、実際影響はみられていない。

(d) 総括評価・今後の課題

排水基準値付近の高い濃度設定であったこともあり、全窒素の分析値の平均値(44.6 mg/L)は調製濃度(45 mg/L)と一致し、室内精度(2.0%)、室間精度(4.9%)ともきわめて小さい値で、全体として大きな問題はなかった。ただし、総和法による分析値の棄却率が高いことがやや目立った。この分析方法は硝酸性窒素・亜硝酸性窒素とアンモニウム性窒素・有機性窒素を別々に求めて合計するもので、それぞれの分析方法は別途確立したものであるが、両方の不確かさが合計されてばらつきが大きくなるものと考えられる。その一方で、全窒素の分析方法は徐々に紫外吸光光度法にシフトしてきており、手数のかかる総和法は減少傾向にある。数少ない棄却回答の原因は、計算ミスなどの不注意によるものが多いことは例年どの項目でも指摘されることであり、このようなミスの起こらない体制作りが望まれる。

(3) 硝酸性窒素

(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

排水試料の硝酸性窒素濃度回答数は400と、COD・全窒素に次いで回答数が多かった。このうち、Grubbs検定により棄却されたのは12機関あり、棄却率としては3%と低い値となった。この12機関の回答を棄却した後の388機関の回答の平均値は24.3 mg/Lであり、調製値25 mg/Lとよい一致をみた。回答の分布は幅の狭い正規分布に近い分布で、標準偏差は0.956 mg/Lであり、室間測定精度を変動係数(CV)で表すと3.9%と良好であった。

用いられた分析方法は、イオンクロマトグラフ法が302機関(棄却前400機関中76%)と最も多く、以下銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルジアミン吸光光度法が67機関(17%)、還元蒸留 - インドフェノール青吸光光度法が13機関(3%)であった。推奨方法以外ではオートアナライザー及びCFA法が14機関、還元蒸留 - 中和滴定法、ブルシン吸光光度法(どちらもJIS法)がそれぞれ2機関であった。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が9機関(棄却率3.0%)と最も多く、外れた方向は小さい値、大きい値それぞれ5、4機関と、特別どちらかに偏るわけではなかった。銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルジアミン吸光光度法は2機関(棄却率3.0%)で、どちらも小さい値に外れていたが、これに意味があるかどうかは数が少ないのでわからない。以上のように分析方法による棄却率の大小はなかった。

排水試料の硝酸性窒素は基本精度管理調査として行われたので、各機関ともn=3の併行分析の結果を報告した。一元配置分散分析の結果、室内併行測定精度はCVで表すと1.6%ときわめて良好な精度であった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

Grubbs検定で棄却された12機関へのアンケート結果の概要を表に示した。なお、このうち機関に*を付した3機関は全窒素の測定値も棄却されている。前述のように、このうち1機関は、全窒素・硝酸性窒素とも、得られた硝酸性窒素濃度を窒素濃度に変換し忘れたため棄却されたが、残りの2機関の推定棄却理由は全窒素と硝酸性窒素で異なるものであった。

表 2 - 2 - 1 - 3 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (小さい値)	イソマトグラフ	装置の最適化不十分	測定値の精度は良好であり、回答のような理由でこれほどの低値になるとは考えづらい。測定値を0.2259で割るとほぼ平均値となる。検量線をNO ₃ -Nで調製した可能性があるのではないか
B	Grubbs (小さい値)	銅カドミウム還元	回答なし	検量線は問題ない。原因は不明である。
C	Grubbs (大きい値)	イソマトグラフ	硝酸性窒素への換算をしなかった	回答のとおりと考えられる。
D*	Grubbs (大きい値)	還元蒸留中和滴定	感度不足	回答のとよりの可能性がある。
E	Grubbs (小さい値)	イソマトグラフ	野帳への記入ミス、希釈倍率間違い。再計算で27.3 mg/L	回答のとおりと考えられる。
F	Grubbs (大きい値)	イソマトグラフ	回答なし	硝酸性窒素への換算をしなかったためであると考えられる。
G*	Grubbs (小さい値)	イソマトグラフ	希釈倍率間違い	回答のとよりの可能性がある。
H	Grubbs (小さい値)	イソマトグラフ	希釈倍率をかけていない	資料に記載された希釈倍率をかけても平均値付近とならない。他の原因があると考えられる。
I	Grubbs (大きい値)	イソマトグラフ	「感度に直線性がない」	回答については資料からは確認できなかった。検量線の範囲を超えた領域で定量していることが関係しているかもしれない。
J*	Grubbs (大きい値)	イソマトグラフ	回答なし	硝酸性窒素への換算をしなかったためであると考えられる。
K	Grubbs (小さい値)	イソマトグラフ	回答なし	室内精度は良好。原因は不明である。
L	Grubbs (小さい値)	銅カドミウム還元	銅・カドミウムカラムの還元率の低下	回答のとよりの可能性がある。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 昨年度の試料数、経験年数

昨年度の分析試料数が多いほど室間精度は良好になった(5.5% 2.7%)。一方、経験年数が多いほど精度がよくなるわけではなかった。扱った試料数が多いほど精度もよくなる、という単純なものではないようである。測定値の平均値に有意な変動はなかった。

2) 室内測定精度

室内測定精度が2%未満の機関がほとんど(363/388=94%)で、それらの機関間の精度は、室内精度が2~5%及び5%以上の機関よりも有意によかった。この関係は例年どの試験項目でも共通してみられるものである。

3) 分析方法

分析方法による測定値の平均値には有意な変動はなかった。還元蒸留 - インドフェノール青吸光光度法を用いた機関(n=13)の室間精度(CV=7.0%)は、銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルエチレンジアミン吸光光度法(n=65, 4.3%)、イオンクロマトグラフ(n=293, 3.6%)に比べて若干劣った。

4) 亜硝酸性窒素について

還元蒸留 - インドフェノール青吸光光度法、銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルエチレンジアミン吸光光度法では試料中の硝酸性窒素を還元して亜硝酸性窒素として定量するため、試料中に亜硝酸性窒素が含まれる場合、別途亜硝酸性窒素の分を差し引く必要がある。今回の試料は純水に硝酸イオンのみを添加して作成したものであるため亜硝酸性窒素は検出されないはずであり、実際にすべての機関で不検出であった。したがって「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」の分析結果は硝酸性窒素としての定量値と同じになるはずであるが、銅・カドミウム還元 - 吸光光度法で分析した4機関で硝酸性窒素の結果と異なった。これは記載ミスと考えられる。

5) 試料の前処理、希釈

前処理としてろ過をした機関が100、塩化物除去をした機関が2あった。ろ過なしの機関の結果と平均値、精度とも差はなかった。これは試料が純水をベースに調製したものであるためと考えられ、実際の環境水、排水の場合には差が出る可能性がある。

イオンクロマトグラフ法の感度からみると濃度の高い試料であったため、10~50倍程度の希釈をした機関が最も多かった(167/289=58%)。100倍以上の希釈をした機関の室間精度が、それ以下の希釈倍率の機関のそれに比べてやや劣った結果となった。これは希釈しすぎて感度不足となった例が含まれているためと考えられる。また、50~100倍希釈の20機関の平均値(23.9 mg/L)が5~10倍、10~50倍の機関の平均値(どちらも24.3 mg/L)よりもごくわずかに低く、統計的にも有意であったが、その差はわずかなのでこの有意差に実際上の意味があるとは考えられない。

6) イオンクロマトグラフの装置型式

用いたイオンクロマトグラフ装置がサプレッサー型かノンサプレッサー型かによる硝酸性窒素の測定値の差、室間精度の差はなかった。

7)イオンクロマトグラフ法における空試験値指示値、検量線と測定値の関係

空試験の指示値が測定値の10%を超える機関はなかった。硝酸性窒素の定量にあたり、検量線の濃度範囲の25～75%程度の範囲で定量した機関が70%以上であった。検量線の下側（最高濃度の標準液の指示値の25%未満）、あるいは検量線範囲を超えた領域で測定した機関間の精度は、それ以外の機関のそれに比べてやや劣った。検量線の中央付近で定量するのが最も適切なことは周知であるが、それを反映した結果であろう。しかし検量線の範囲のどこで測っても、平均値には統計的な有意差はみられるものの、その差はきわめて小さく、実質的には問題ではなかった。

(c) 過去の結果との比較

過去約10年間の本調査をみると、平成10年度及び平成11年度に模擬水質中の窒素関係が対象項目となっている。平成10年度は「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」が対象項目となった。設定濃度は硝酸態：亜硝酸態 = 5:3とし、合計で0.8 mg/Lであった。348機関が回答し、棄却されたのは42機関（棄却率12%）と今年度の3.0%と比べると高いが、今年度の設定値が25mg/Lと高かったことを考えると自然な結果であろう。しかし、棄却後の平均値は0.792 mg/L、室間精度は5.7%と、設定値にも近く、精度も良好であった。用いられた分析方法はイオンクロマトグラフ法（51%）、銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルエチレンジアミン吸光光度法（28%）が多く、還元蒸留 - インドフェノール青法、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 + イオンクロマトグラフ法、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 + ブルシン吸光光度法がそれぞれ5～6%ずつであり、今年度に比較して銅・カドミウムカラム還元 ナフチルエチレンジアミン吸光光度法の比重が高かった。この10年間でイオンクロマトグラフがさらに普及したものと考えられる。なおこの試料中の亜硝酸態が調査期間中徐々に硝酸態に変化して最終的には100%硝酸態になってしまったことが報告されている。

平成11年度の本調査においては、模擬水質試料中硝酸性窒素が、亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素、全窒素とともに対象項目となった。このときの硝酸性窒素の設定値は0.50 mg/Lと、やはり今年度に比較するとかなり低い濃度設定であった。平成11年度は合計で504機関が回答し、棄却されたのは33機関（棄却率6.5%）、棄却後の平均値は0.500mg/Lと、設定値と一致した。室間精度は7.1%で今回よりもやや悪かったが、これは濃度が低い設定であったことを考えると仕方がないものと考えられる。用いられた分析方法は平成10年度とほぼ同様である。イオンクロマトグラフ法と銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルエチレンジアミン吸光光度法の室間精度はほぼ同等で、蒸留還元 - インドフェノール青吸光光度法がやや室間精度が劣る、というのは平成10、11年度、今年度を通じて共通してみられる傾向である。

(d) 総括評価・今後の課題

排水基準を視野に入れた今年度の硝酸性窒素の設定値は25 mg/Lと高いものであった。そのためか、棄却率も低く（3%）、平均値（24.3 mg/L）も設定値にほぼ一致し、また室内精度（1.6%）、室間精度（3.9%）ともきわめて良好であった。棄却の原因も多くは測定値が窒素濃度に変換されていない、希釈倍率を間違えた、などの不注意によるミスが多く、分析操作・条件などに問題が疑われるケースはなかった。わが国の分析者は、イオンクロマトグラフ法をはじめ、銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルエチレンジアミン吸光光度

法、蒸留還元 - インドフェノール青吸光光度法など、硝酸性窒素の分析方法として一般的な分析方法に十分習熟しているものと考えられる。

10年前の本調査時と比較すると、イオンクロマトグラフ法の適用がますます増加している（51% 76%）。一方で、銅・カドミウムカラム還元 - ナフチルエチレンジアミン吸光光度法も精度・感度とも十分良好な分析方法で依然として比較的多くの機関で使用されているが、この10年間で減少傾向にある（28% 17%）。これはこの分析方法では廃液に有害物が含まれるといった問題と関係しているのかもしれない。

2.2 廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：重金属類）

（1）鉛

（a）外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

回答数は389機関で、外れ値として棄却されたのは、Grubbsの方法により統計的に棄却されたのが15機関（小さな値として棄却されたのが13機関、大きな値として棄却されたのが2機関）、検出限界以下との報告はなかった（棄却率は3.9%）。棄却後の平均値は10.4mg/L、室間精度は14.3%で、Grubbs検定の下限值は4.80mg/L、上限値は16.1mg/Lであった。今回は溶出液の作成を含む調査であったため、溶出液を配布して行った昨年度（室間精度10.0%）に比べ、若干室間精度が大きくなったが、以前に行った溶出液の作成を含む調査と比べると大きく改善されていた。

溶出液の作成においては、溶出操作時の振とう方法で、縦置き/縦振り、横振りの場合と比べ、平均値、室間精度ともやや大きい値になった。また、溶出操作後は、グラスファイバーフィルターペーパー（GFP）でろ過することになっているが、それ以外のろ紙を使用した報告もあり、特にセルロースのろ紙を使用した場合は、ほとんどが小さい値として棄却された。溶出液はカルシウム等の塩類をマトリックスとして高濃度に含んでおり、マトリックスの影響を取り除く操作を行わない場合、方法により差がみられたが、今回は溶出操作から行ったことや、鉛も10mg/L程度含まれていたため、全体的な傾向としては顕著ではなかった。

分析方法別では、フレーム原子吸光法を用いたのが126機関で、棄却されたのは1機関（小さな値）、電気加熱原子吸光法は19機関で棄却されたのが3機関（大きな値1機関、小さな値2機関）。ICP発光分光分析法は178機関と最も多く使用され、棄却されたのも9機関（すべて小さな値）と最も多く、ICP質量分析法は66機関で棄却されたのが2機関（大きな値1機関、小さな値1機関）であった。ただし、ICP発光分光分析法のうちの4機関及びフレーム原子吸光法、ICP質量分析法の小さな値（各1機関）は、セルロースろ紙の使用によるもので、分析方法が原因ではないと思われる。棄却後の平均値は電気加熱原子吸光法（11.7mg/L）がその他の方法（10.3～10.7mg/L）に比べ大きい値になったが、室間精度は、各方法とも13～15%程度で差はなかった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

棄却された機関へのアンケート結果や添付された生データ等から推定された棄却原因の多くは、セルロースろ紙の使用（6機関、うち1機関は機器の調整不足も考えられる）、またはマトリックスの影響を取り除く操作が行われなかったこと（6機関）によるものであった。その他としては、容器の汚染（溶出操作含む）（1機関）、計算違い（1機関）、不明（1機関）であった。

溶出液の作成過程の原因としては、セルロースろ紙の使用以外は明確にならなかったが、マトリックスの影響等の分析上の原因とした4機関のうち2つは、溶出条件（セルロースろ紙の使用）が原因の可能性であった。

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)	ICP発光分光分析法	(回答なし)	チャート類が確認できずはっきりしたことは不明だが、内標準法を用いてはいるものの、マトリックスの濃い溶液をほぼそのまま測定しており、マトリックスの影響を受けたものと思われる。また、溶出操作が500mlの容器に520mlの溶媒を入れて行っており疑問が残る。
B	Grubbs(小さい値)	ICP発光分光分析法	試料液をろ過する時に、ろ紙上に試料液を一気に注ぎ込んだ為ろ紙が目詰まりを起こし、鉛の大部分がろ紙上に残り、検液(溶出液)中の鉛が低濃度となってしまった。	ろ過をセルロースのろ紙で行ったためであると思われる。今回、セルロースのろ紙を使用した場合、すべて低い値になっており、推奨方法とおりの、ガラス繊維ろ紙を使う必要がある。
C	Grubbs(小さい値)	ICP発光分光分析法	計算シートの単純な入力ミス(希釈課程)	計算過程が確認できないため詳細は不明だが、アンケートのとおりと思われる。
D	Grubbs(小さい値)	ICP質量分析法	ICP-MSのP/A係数の調整がずれていた。オペレーターによる調整不足	チャート類が確認できないが、アンケートの回答も原因の一つと思われる。また、ろ過をセルロースのろ紙で行っていることも原因と思われる。
E	Grubbs(小さい値)	ICP発光分光分析法	(回答なし)	前処理過程で溶出液を4倍に濃縮したにもかかわらず、マトリックスの影響を取り除く操作が行われていないため、マトリックスの影響が考えられる。また、銅でも検出限界以下と報告されているため、濃縮時の沈殿によるロスや溶出操作がうまくいっていないことも考えられる。

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
F	Grubbs(小さい値)	ICP発光分光分析法	(回答なし)	ろ過をセルロースのろ紙で行ったためであると思われる。推奨法とおりの、ガラス繊維ろ紙を使う必要がある。
G	Grubbs(小さい値)	ICP発光分光分析法	(回答なし)	添付資料が確認できないため詳細は不明だが、銅では高い値が報告されているので、マトリックスの影響を取り除く操作が行われていないことも原因と思われる。
H	Grubbs(小さい値)	ル-ム原子吸光法	(回答なし)	ろ過をセルロースのろ紙で行ったためであると思われる。推奨法とおりの、ガラス繊維ろ紙を使う必要がある。(また、マトリックスの影響を取り除く操作が行われていないことも原因と思われる。)
I	Grubbs(小さい値)	ICP発光分光分析法	検液作成時の振とう操作において外気温を常温に保たずに、室温(約15~19)のまま振とうを行った。これにより溶出効率が下がり、小さい値になったと考えられる。	マトリックスの影響を取り除く操作や、測定時のバックグラウンド補正が行われておらず、マトリックスの影響を受けた可能性がある。また、溶出操作を、2リットルの容器に60gの試料と2リットルの溶媒を入れて行っているが、添付資料から推察すると、推奨法との試料と溶媒の体積重量比の違いの補正がなされていない可能性も考えられる。
J	Grubbs(小さい値)	ICP発光分光分析法	遠心分離の有無や方法(条件)。ろ紙の孔径や種類の選択	ろ過をセルロースのろ紙で行ったためであると思われる。推奨法とおりの、ガラス繊維ろ紙を使う必要がある。

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
K	Grubbs(小さい値)	ICP発光分光分析法	スタンダードの強度はしっかり出るが試料では強度が確認されなかった。2度溶出液を作製しても同様の結果だった。標準添加した場合、添加した分の鉛の強度は出るが検液中に存在するはずの鉛分の強度が出なかった。	ろ過をセルロースのろ紙で行ったためであると思われる。推奨法とおりの、ガラス繊維ろ紙を使う必要がある。
L	Grubbs(小さい値)	電気加熱原子吸光法	(回答なし)	電気加熱原子吸光法には希釈倍率が小さく、溶媒抽出等のマトリックスからの分離操作もされていないため、マトリックスの影響を受けたことが考えられる。また、カルシウムも棄却値ぎりぎりの小ささであることから、溶出がうまくいっていない可能性も考えられる。
M	Grubbs(小さい値)	電気加熱原子吸光法	AAGを導入した所であり調整不足	アンケートの回答も原因と思われるが、チャート類が確認できず、溶媒抽出をしているものの、銅では大きい値に外れており、原因は不明。
N	Grubbs(大きい値)	ICP質量分析法	試料の内標元素(TI)のカウント数が、標準試料と比較して約4割低下。メーカーに問い合わせたところ、ばいじん等の高マトリックス試料の場合、共存物質に妨害されて内標のカウント数が低下することはあるとの回答であった。	アンケートのとおりと思われる。今回の鉛含有量であれば高倍率に希釈しても十分な感度が得られるので、希釈倍率を変えた溶液を測定して比較すると良い。

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
0	Grubbs(大きい値)	電気加熱原子吸光法	振とう容器からの汚染。振とう容器を縦置き/縦振りにしていたが、横置き/横振りにして測定した方が、値が低くなり中央値に近づいた	今回、縦置き/縦振りで振とうを行った場合に高い値になる傾向があり、アンケートのとおりの可能性が高いが、振とう方向に関係なく、容器からの汚染には常に注意してほしい。

(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

何らかの資格を有する場合、分析の精度管理が行われているため、室間精度がよくなる(小さくなる)ことが期待され、ISO、MLAPの取得の有無による差がわずかにあるもののその差は小さかった。

2) 室内測定精度

室内測定精度は半数以上が2%未満で、9割以上の機関が5%未満であった。5%未満と以上間で室間精度について明らかな差があり、室内精度が良くなると室間精度も良くなる傾向があった。

3) 担当者の経験度

溶出、分析とも経験年数は2年以上5年未満が最も多く、次いで10年以上、2年未満、5年以上10年未満の順であったが、差はみられなかった。昨年度の分析試料数では、溶出の100以上500未満でやや大きく、分析の50以上100未満でやや小さい値になっている。一般に経験年数が長く、試料数が多いほど室間精度が良くなることが期待されるが、今回の結果からは、その差はみられなかった。

4) 溶出操作

溶出時の容器の置き方は、横置き(130機関)、縦置き(142機関)間で差はなかったが、振とう方法で縦振り(107機関)の場合、横振り(265機関)より平均値、室間精度とも大きな値になった。特に、縦置き/縦振り(79機関)の場合、平均値が10.9mg/Lと、他の組み合わせ(10.3~4mg/L)より明らかに大きく、分析値の大きいほうから5%(19機関)の半数以上(11機関)が縦置き/縦振りであった。また、横置き/横振り(102機関)は、室間精度が9.9%と最も小さく、昨年分析操作のみの場合の精度と同じになった。

溶媒と容器の容量の比は、多くの機関が溶媒500mlを1Lの容器(容量比0.5)に入れて行っていた。容量比の違いによる差は、全体では明確でなかったが、振とう方法ごとでは、縦置き/縦振りで、0.6以上(10機関、平均9.6mg/L、室間精度23.6%)、0.4~0.6(54機関、平均11.3mg/L、室間精度16.6%)、0.4未満(15機関、平均10.2mg/L、室間精度15.0%)間で違いがみられ、横振りでも、0.4未満(15機関)の平均が10.7mg/Lと、0.4以上(250機関)の10.3mg/Lよりやや大きい値になった。0.4以上0.6未満以外の回答数が少ないた

め明確ではないかもしれないが、精度の向上には、こうした条件をきちんと定め、それを守ることが必要と思われる。容器の材質は、大部分がポリエチレン瓶で行われ、ガラス、ポリプロピレン等も使用されていたが、材質による違いはみられなかった。

溶媒に使用した水は、使用した機関が多い順に、超純水、蒸留水、イオン交換水が用いられ、蒸留水の室間精度が若干大きかったが、明確な差はなかった。溶媒のpHは、ほとんどが推奨法で指定された5.8~6.3で行っていたが、一部6.3を超えるpHの溶媒で行っており、その場合、室間精度が大きくなった。

5)ろ過

推奨法では、溶出液は孔径1 μ mのGFPでろ過することになっており、大部分はメーカーからJIS K 0102記載の水中の懸濁物質(SS)用と記載されているGS25(161機関)、GF/B(39機関)及び保留粒子径1.0 μ mのGA100(117機関)が用いられ、これらについてはろ紙の違いによる差はみられなかった。他に孔径(ないし保留粒子径)0.4~1.0 μ m程度のGFPが使われており、一般に孔径が小さい場合、分析値も小さくなることが予想されるが、今回は使われたGFP各々の回答数が少ないこともあり、違いは明らかにならなかった。GFP以外では、メンブランフィルターやセルロースろ紙が使用され、メンブランフィルターについては回答数が少なく、種類もばらばらであったため明確な差は見出せなかったが、セルロースろ紙(主にJIS 5種C相当品を使用)は、7機関中6機関が小さい値で棄却され、4種相当の硬質ろ紙を使用した残りの1機関も、棄却されなかった値では最小であり、以前から指摘されているとおり、溶出試験での使用には不適當と思われる。

ろ過の方法は、大部分が吸引ろ過で、一部自然ろ過であったが、差はみられず、遠心分離は90機関がろ過と併用していたが、ろ過のみの場合と比べ違いはなかった。振とう後、ろ過開始までの放置時間は、ほとんどが1時間未満であったが、6時間以上放置した場合(31機関)、それ未満の場合より若干値が小さくなる傾向があった。ろ過をし易くするため、ある程度放置する(懸濁が落ち着くのを待つ)ことはあると思うが、長時間の放置は再吸着等の心配もあり、好ましくないと思われる。

6)分析に要した日数

溶出液の作成後、分析に要した日数は、2~5日が最も多く、次いで1日で、11日以上(60機関)かけた場合、10日以下に比べ平均値が小さくなっている。試料の前処理やマトリックスからの分離操作を入れても数日以内に完了できる操作で、溶出液の作成後、いたずらに時間をかけることは沈殿の生成や吸着損失、汚染といった誤差要因を増やすだけであり、できるだけ速やかに処理することが望ましい。

7)溶出液の保存及び前処理

溶出液の保存は、何もしない(酸無添加)が2/3、硝酸添加が1/3程度であったが、違いはなかった。分析前の試料の前処理では硝酸酸性で煮沸が151機関、硝酸による分解が121機関と多く用いられていたが、前処理を行わない場合を含め、違いははっきりとはしなかった。両者の組み合わせでは、前処理をしない場合で、何もしないで保存したもの(8機関)は平均値9.7mg/Lと、硝酸添加保存(8機関、平均値10.7mg/L)に比べやや小さい値になった。回答数が少なく、保存時間の問題もあり明確ではないが、何らかの処理(又は酸添加保存)を行うことが望ましいと思われる。また、今回のように塩濃度が高い試料を、前処理

段階で濃縮することは、さらにマトリックスの影響を大きくさせ、沈殿生成によるロス等も考えられるため推奨できない。

8)分析方法

用いられた分析方法（棄却前）は、フレイム原子吸光法126機関（32%）、電気加熱原子吸光法19機関（5%）、ICP発光分光分析法178機関（46%）、ICP質量分析法66機関（17%）で、各分析方法の比率は昨年度とほぼ同じであった。棄却率は電気加熱原子吸光法が約16%と最も高く、フレイム原子吸光法は棄却された値は無かった。棄却後の平均値は電気加熱原子吸光法（11.7mg/L）が、ICP質量分析法（10.7mg/L）、ICP発光分光分析法（10.4mg/L）及びフレイム原子吸光法（10.3mg/L）と比べ大きい値になった。室間精度はフレイム原子吸光法が14.8%と最も大きく、ICP質量分析法は12.7%と最も小さかったが、昨年度と比べると、溶出操作を含んでいるためICP質量分析法は倍の値（昨年度6.3%）になっており、分析方法による室間精度の差は小さくなっている。電気加熱原子吸光法は標準添加法の採用率が高いこと（16機関中の9機関）及び、溶媒抽出を行わない絶対検量線法の場合の平均値が11.1mg/Lと、フレイム原子吸光法（9.9mg/L）やICP発光分光分析法（10.0mg/L）と比べて大きいため、平均値が大きくなったものと思われる。

9)溶媒抽出等の分離操作

鉛とマトリックス成分との分離操作は、溶媒抽出を行ったのが104機関、キレート樹脂による分離が1機関で、分離操作を行わなかったのが269機関であった。昨年度は溶媒抽出を行った場合、分離操作を行わない場合に比べて、明らかに平均値が大きく、室間精度は小さくなり、溶媒抽出によりマトリックスから分離する効果ははっきりとみられたため、溶媒抽出を行った機関数・割合とも増加したが、今回は溶出操作から行ったこともあり、その効果ははっきりとはしなかった。分析方法別では、昨年度はフレイム原子吸光法及びICP発光分光分析法で、溶媒抽出を行った場合、明らかに、平均値が大きく、室間精度が小さくなっており、分離操作の必要性が確認されたが、今回は、フレイム原子吸光法の平均値は大きくなったものの、室間精度も大きくなっており、ICP発光分光分析法では違いがみられなかった。使用された溶媒は主に酢酸ブチル（73機関）、MIBK（18機関）で、キレートはほとんどがDDTCであったが、溶媒がキシレン（4機関）の場合はAPDCが使われている。

10)定量方法

フレイム原子吸光法では標準添加法が7機関で、大部分（115機関）は絶対検量線法、電気加熱原子吸光法では、絶対検量線法7機関、標準添加法9機関であった。ICP発光分光分析法では、絶対検量線法67機関、標準添加法13機関、内標準法86機関、ICP質量分析法では、ほとんどが内標準法であった。内標準物質はICP発光分光分析法ではほとんどがイットリウムで、ICP質量分析法ではタリウムが41機関と大部分で、他にはビスマス（12機関）などが使われていた。全体的な傾向として標準添加法が最も平均値が大きく、内標準法、絶対検量線法の順で小さくなっている。室間精度は、電気加熱原子吸光法を除き、標準添加法が最も小さく、内標準法、絶対検量線法の順で大きくなり、絶対検量線法では、マトリックスの影響を受けていることが伺える。また、内標準法では、マトリックスにより内標元素の強度が、標準液よりかなり小さくなったとのコメントがいくつもなされており、適切な補正が行えなかった可能性も考えられた。

溶媒抽出を行った場合、フレイム原子吸光法ではほとんどが絶対検量線法（47機関、平均値10.8mg/L、室間精度14.7%）で、抽出なしの絶対検量線法（68機関、平均値9.9mg/L、室間精度13.2%）と比べ、平均値は大きくなっているが、室間精度はかわらない。ICP発光分光分析法では絶対検量線法（27機関、平均値10.1mg/L、室間精度11.8%）と内標準法（19機関、平均値10.7mg/L、室間精度15.5%）が使われているが、抽出なしの絶対検量線法（40機関、平均値10.0mg/L、室間精度19.5%）、内標準法（67機関、平均値10.5mg/L、室間精度12.0%）と比べ、絶対検量線法での室間精度は小さくなっているものの、それ以外は、抽出の有無による差ははっきりしなかった。

11) バックグラウンド補正

バックグラウンド補正は、電気加熱原子吸光法ではすべて、フレイム原子吸光法及びICP発光分光分析法ではほとんどの機関が、何らかの補正を行っていたが、方法の違いによる差はみられなかった。今回同時に行った銅のフレイム原子吸光法での分析において、溶媒抽出後、有機溶媒のまま測定した場合に、重水素補正と偏光ゼーマン補正で平均値に大きな違いがあったため、鉛の同じ条件での値を比較したところ、重水素補正（8機関、平均値9.8mg/L）は、偏光ゼーマン補正（10機関、平均値11.8mg/L）より、2mg/L小さい値になった。機関数が少なくはっきりはしないが、溶出液について行った昨年度については、こうした違いがなかったことから、溶出操作での違いが出てきた可能性が考えられる。

（c）過去の結果との比較

鉛を対象とした調査は、平成8年度ばいじん（溶出・酸抽出）、平成10年度模擬水質、平成14年度土壌、平成15年度土壌（高度精度管理）、平成16年度廃棄物、平成17年度模擬水質、平成20年度ばいじん溶出液がある。昨年度（平成20年度）の溶出液試料と比較すると、精度としては、Grubbs検定の下限值～上限値の幅が昨年度より広がり、室間精度が14.3%と昨年度（10.0%）より4%ほど大きくなった。鉛濃度が昨年度とほぼ同じで、各分析方法の割合も変わらないことから、この差は溶出操作による影響と捉えることができる。そのため、分析操作において、昨年度は明確であった溶媒抽出によるマトリックスからの分離操作や、定量方法による違いが、はっきりしない結果になった。しかしながら、平成8年度に行った溶出試験と比較すると、8年度の鉛溶出量が7.8mg/Lと今回よりやや小さいものの、38.1%と非常に大きかった室間精度が、その1/3近くまで改善されている。8年度は、溶出操作では、セルロースろ紙を使用した結果が、外れ値の棄却後も5%程度あることや、分析方法では、フレイム原子吸光法が73%で、次いで電気加熱原子吸光法（12%）とICP発光分光分析法（13%）、ICP質量分析法は2%程度しか使われていない、といった違いはあるものの、GFPに限った結果でも室間精度が35.4%と大きかったことから、非常によく改善されたことがわかる。

（d）総括評価・今後の課題

今回の調査は、昨年度（平成20年度）の追跡調査であり、溶出操作を含めて行った場合にどういった結果が得られるかが注目された。結果は、室間精度が若干大きくなったものの、以前（平成8年度）の溶出試験結果と比較すると、大きく改善された。溶出操作においては、振とう方法による差がみられ、今後、方法の統一を含め検討が必要と思われたが、それ以外では、使用するろ紙等、定められた方法を遵守することにより、今回程度の鉛溶

出量があれば、一定レベルの精度で分析できることが確認できた。分析操作では、マトリックスの影響をどう処理するかという基本的な問題点は昨年度と同じであり、寄せられた報告も同様のものが多かったが、昨年度の結果をふまえ、溶媒抽出を行う機関が増えている等の改善がみられた。今回は溶出操作から行ったため、昨年度のように溶媒抽出等による分離操作や定量方法によるマトリックスの影響除去の効果が明確にはならなかったが、これに惑わされることなく、マトリックスの影響を取り除くために必要な操作をよく検討し、適切に用いることが、分析の信頼性を向上させる上で必要であると考えられる。

(2) 銅

(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329機関で、外れ値として棄却されたのは、Grubbsの方法により統計的に棄却されたのが7機関（下限値が0であったためすべて大きな値として棄却）、検出限界以下との報告が9機関で、計16機関が棄却された（全体の棄却率は4.9%）。棄却後の平均値は0.0506mg/Lであったが、室間精度は37.2%と大きな値になった。これはGrubbs検定の下限值が0mg/L、上限値が0.121mg/Lと幅が広いので、Grubbs検定による棄却率は2.1%と小さくなり、ヒストグラムは非常になだらかになっている。感度の違いもあり直接の比較は難しいが、溶出液を配布して行った昨年度のカドミウム（平均値0.0364mg/L、室間精度18.5%）に比べ、今回は溶出液の作成を含む調査であったため、室間精度はかなり大きくなったが、以前に行った溶出液の作成を含む調査と比べると改善された。

溶出液の作成においては、溶出操作後、グラスファイバーフィルターペーパー（GF P）でろ過することになっているが、ここでセルロースのろ紙を使用した場合は、鉛ほど顕著ではなかったが、明らかに小さい値になった。溶出液はカルシウム等の塩類をマトリックスとして高濃度に含んでおり、マトリックスの影響を取り除く操作を行わない場合、方法によって検出限界以下との報告の原因となるなどの影響がみられたが、今回は溶出操作から行ったこともあり、室間精度が大きくなったため、全体的な傾向としては昨年度のカドミウムほど顕著にはならなかった。

分析方法別では、フレーム原子吸光法を用いたのが62機関で、うち棄却されたのが6機関（すべて検出限界以下）、電気加熱原子吸光法は49機関で棄却されたのが2機関（すべて大きな値）。ICP発光分光分析法は162機関と最も多く使用され、棄却されたのも8機関（検出限界以下3機関、大きな値5機関）と最も多く、ICP質量分析法は55機関で棄却されたものはなかった。棄却後の平均値は方法による差がほとんどなかったが、室間精度はICP質量分析法が30.4%と最も小さく、フレーム原子吸光法が42.0%と最大であった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

棄却された機関（及びGrubbs検定の下限值が0であったため、平均値の0.113倍以下の小さい値2機関を含む）へのアンケート結果や添付された生データ等から推定された棄却原因の多くは、マトリックスの影響によるもので（12機関）、検出限界以下と報告された9機関は、セルロースろ紙の使用と思われる1機関を除き、すべて溶媒抽出を行わない絶対検量線法であり、ICP発光分光分析法で大きな値として棄却された5機関中4機関は溶媒抽出を行わない内標準法であった。その他は、セルロースろ紙の使用（3機関）、計算ミス（1機関）、検出下限の設定違い（1機関）、不明（1機関）であった。

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	ND	ル-ム原子吸光法	測定値に対し、分析機器の選択が正しくなかった。	添付資料では、やや小さい値ながらも定量できており、定量下限が高い値に設定されたためと思われる。また、マトリックスの濃い溶液を4倍に濃縮し、マトリックスの影響を除く操作無しに測定したことも原因と思われる。
B	ND	ICP発光分光分析法	当初の産廃溶出試験（環告13号、14号）では、特にお客様の御要望が無い限り、銅の定量下限値は0.1mg/Lに設定している。今回も、平常の分析方法について精度管理を行うべきと考えた。また、ピークプロファイルを精査したところバックグラウンドの影響を受け0.1mg/L以下のピークトップの位置が標準と1ピクセル分ずれており、正確な積分・補正が難しい状況であった。同時に内標準元素の応答値（Y, In, Rh）が標準より試料で増加しているため、マイナス方向の補正が行われ低値となる要因を助長することになっていた。以上の事から、当社のICP発光を使用している定量は不適切であった。	アンケートのとおりと思われるが、今回用いられた装置でも、溶媒抽出等によりマトリックスからの分離濃縮操作を行うことで定量可能になると思われるので、必要に応じ試みてほしい。
C	ND	ル-ム原子吸光法	当初の定量下限値が0.05mg/Lであったため。	アンケートのとおりと思われるが、溶媒抽出等によりマトリックスからの分離濃縮操作を行うことで定量可能になるので試みてほしい。

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
D	ND	フルム原子吸光法	定量下限値を0.2mg/Lと設定し、検量線を作成したため。	添付資料をみると、それなりの結果が得られており、アンケートのとおり定量下限が高く設定されたためと思われる。今回の試料では、溶媒抽出等によりマトリックスからの分離濃縮操作を行うことで定量可能になるので試みてほしい。
E	ND	ICP発光分光分析法	(回答なし)	前処理過程で溶出液を4倍に濃縮したにもかかわらず、濃縮溶液のままマトリックスの影響を取り除く操作が行わないうで測定しており、マトリックスの影響が考えられる。また、鉛でも小さい値に外れているため、濃縮時の沈殿によるロスや溶出操作がうまくいっていないことも考えられる。
F	ND	フルム原子吸光法	感度の低いフレーム原子吸光法で分析を行った。	アンケートのとおりと思われる。フレーム原子吸光法でも溶媒抽出等によるマトリックスからの分離濃縮操作を行うことで定量可能になるので試みてほしい。
G	ND	フルム原子吸光法	濃縮有での下限値を記入していたが、実際は濃縮なしで測定していた。	アンケートのとおりと思われる。また、検量線の最低濃度でも試料の倍以上の濃度であり、できるだけ試料濃度に近いところで検量線を作成することが望ましい。

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
H	ND	フルム原子吸光法	0.01mg/Lの定量下限値を測定するための前処理（溶媒抽出）を行わなかった	前処理過程で溶出液を5倍に濃縮し、濃縮溶液のままマトリックスの影響を取り除く操作を行わないで測定しており、マトリックスの影響と思われる。アンケートの回答のように溶媒抽出等によるマトリックスからの分離濃縮操作を行うと良い。
I	ND	ICP発光分光分析法	ICP/AESの感度不足	ろ過をセルロースのろ紙で行ったためであると思われる。推奨法とおりの、ガラス繊維ろ紙を使う必要がある。
J	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	夾雑物除去を行わないことによる干渉及びプランク値が高いこと	内標準法を用いているが、それ以外のマトリックスからの分離操作等が行われておらず、濃い溶液のまま測定されているため、マトリックスの影響を受けたものと思われる。
K	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	(回答なし)	添付資料の検量線溶液や試料のピーク値から計算すると、ICP-AESの内標準法の平均に近くなるため、計算間違いや転記ミスが考えられる。また、検量線の直線性が良いとはいえ、試料濃度と大きく違うところで作成されており、なるべく試料濃度に近いところで行うことが望ましい。

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
L	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	(回答なし)	チャート類が確認できずはっきりしたことは不明だが、内標準法を用いてはいるものの、マトリックスの濃い溶液をほぼそのまま測定しており、マトリックスの影響を受けたものと思われる。また、溶出操作が500mlの容器に520mlの溶媒を入れて行っており疑問が残る。
M	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	(回答なし)	チャート類が確認できずはっきりしたことは不明だが、内標準法を用いてはいるものの、マトリックスの濃い溶液をほぼそのまま測定しており、マトリックスの影響を受けたものと思われる。
N	Grubbs(大きい値)	電気加熱原子吸光法	共存するカルシウムの影響	チャート類が確認できずはっきりしたことは不明だが、濃いマトリックスからの分離操作が行われておらず、マトリックスの影響を受けたものと思われる。
O	Grubbs(大きい値)	ICP発光分光分析法	他の波長でも測定して、考察する予定である。	マトリックスの影響を取り除く操作や、測定時のバックグラウンド補正が行われておらず、マトリックスの影響を受けたものと思われる。
P	Grubbs(大きい値)	電気加熱原子吸光法	不明	チャート類が確認できず、溶媒抽出をしているものの、鉛では小さい値に外れており、原因は不明。

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
Q	「0」に近い値	電気加熱原子吸光法	試料液をろ過する時に、ろ紙上に試料液を一気に注ぎ込んだため、ろ紙が目詰まりを起こし、銅の大部分がろ紙上に残り、検液（溶出液）中の銅が低濃度となってしまった。	ろ過をセルロースのろ紙で行ったためであると思われる。今回、セルロースのろ紙を使用した場合、明らかに低い値になっており、推奨法とおりの、ガラス繊維ろ紙を使う必要がある。
R	「0」に近い値	ICP発光分光分析法	(回答なし)	ろ過をセルロースのろ紙で行ったためであると思われる。推奨法とおりの、ガラス繊維ろ紙を使う必要がある。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析機関の国際的な認証等の取得

ISO、MLAP、環境省受注資格等の取得の有無による差は、何らかの資格を有する場合、分析の精度管理が行われているため、室間制度がよくなる（小さくなる）ことが期待される。全般的に室間精度が大きいと明確ではないかもしれないが、個別の資格毎では若干そういった傾向がみられ、ISO 17025の有無では室間精度に9%程度違いがあった。

2) 室内測定精度

全体的にばらつきが大きく、室内測定精度2%未満は全体の1/4程度で、5%未満を加えると約6割になった。5%未満と10%以上間で平均値について、5%未満と以上間で室間精度について明らかな差がみられ、室内精度が良くなると室間精度も良くなる傾向があった。

3) 担当者の経験度

溶出、分析とも経験年数は2年以上5年未満が最も多く、次いで10年以上、2年未満、5年以上10年未満の順であったが、差はみられなかった。昨年度の分析試料数では、50以上100未満でやや小さい値になっている。一般に経験年数が長く、試料数が多いほど室間精度が良くなることが期待されるが、今回の結果からは、その差はみられなかった。

4) 溶出操作

溶出時の容器の置き方は、横置き（108機関）、縦置き（203機関）間で差はなかったが、振とう方法で、縦振り（91機関、平均0.0527mg/L、室間精度41.7%）の場合、横振り（220機関、平均0.0498mg/L、室間精度35.0%）より平均値、室間精度とも大きな値になり、室間精度が大きいため、鉛ほど顕著ではないが同様の傾向がみられた。

溶媒と容器の容量の比は、多くの機関が溶媒500mlを1Lの容器（容量比0.5）に入れて行っていた。容量比の違いによる差はみられず、鉛の縦置き/縦振りで見られたような違いは、室間精度がかなり大きいこともあり明らかにならなかった。容器の材質は、大部分が

ポリエチレン瓶で行われ、ガラス、ポリプロピレン等も使用されていたが、材質による違いはみられなかった。

溶媒に使用した水は、使用した機関が多い順に、超純水、蒸留水、イオン交換水が用いられ、イオン交換水の室間精度が若干大きかったが、明確な差はなかった。溶媒のpHは、ほとんどが推奨法で指定された5.8~6.3で行っていたが、これ以外のpHで行った場合、回答数は少ないものの、室間精度はやや大きくなった。

5)ろ過

推奨法では、溶出液は孔径1 μ mのGFPでろ過することになっており、大部分はメーカーからJIS K 0102記載の水中の懸濁物質(SS)用と記載されているGS25(140機関)、GF/B(26機関)及び保留粒子径1.0 μ mのGA100(92機関)が用いられ、これらについてはろ紙の違いによる差はみられなかった。他に孔径(ないし保留粒子径)0.4~1.0 μ m程度のGFPが使われており、一般に孔径が小さい場合、分析値も小さくなることが予想されるが、今回は使われたGFP各々の回答数が少ないこともあり、違いは明らかにならなかった。GFP以外では、メンブランフィルターやセルロースろ紙が使用され、メンブランフィルターについては回答数が少なく、種類もばらばらであったため明確な差は見出せなかったが、セルロースろ紙(主にJIS 5種C相当品を使用)は、室間変動が大きいと、鉛のように大部分が棄却ということではなかったが、明らかに小さい値であり、以前から指摘されているとおり、溶出試験での使用には不相当と思われた。

ろ過の方法は、大部分が吸引ろ過で、1割が自然ろ過であったが、自然ろ過の場合、若干平均値が小さく、室間変動は大きかった。自然ろ過にはセルロースろ紙が含まれるため、その結果を除いた場合、平均値0.0437mg/L、室間変動48.3%と、吸引ろ過との違いは微妙であった。遠心分離は81機関がろ過と併用していたが、ろ過のみの場合と比べ違いはなかった。振とう後、ろ過開始までの放置時間は、8割が1時間未満であったが、12時間以上放置した場合(10機関)、それ未満の場合より若干値が大きくなる傾向があった。

6)分析に要した日数

分析に要した日数は1日から11日以上でばらついており、2~5日が最も多かったが、日数の違いによる明確な差はなかった。試料の前処理やマトリックスからの分離操作を入れても通常は数日以内に完了できる操作で、一般に、いたずらに時間をかけることは吸着損失や汚染といった誤差要因を増やすだけである。今回のようにマトリックスが高濃度の試料の場合、予備分析の実施や、分析の条件設定等の検討十分に行おうとすると一定の時間を要すると思うが、できるだけ速やかに処理することが望ましい。

7)溶出液の保存及び前処理

溶出液の保存は、何もしない(酸無添加)が2/3、硝酸添加が1/3程度であったが、違いはなかった。分析前の試料の前処理では硝酸酸性で煮沸が112機関、硝酸による分解が99機関と多く用いられていたが、前処理を行わない場合を含め、違いははっきりとはしなかった。両者の組み合わせでも、室間精度が大きいと、鉛の場合のような違いは見出せなかった。また、今回は銅の溶出量が少なく、分析方法によっては感度不足になる恐れがあるため、試料を濃縮したところもあったが、マトリックスの塩濃度が高い試料を、前処理段階で濃縮することは、さらにマトリックスの影響を大きくさせ、沈殿生成によるロス等も

考えられるため推奨できない。濃縮が必要な場合は、前処理後に、溶媒抽出等のマトリックスからの分離操作を伴った濃縮を行うべきである。

8) 分析方法

用いられた分析方法（棄却前）は、フレイム原子吸光法63機関（19%）、電気加熱原子吸光法49機関（15%）、ICP発光分光分析法162機関（49%）、ICP質量分析法55機関（17%）で、棄却率はフレイム原子吸光法が約10%と最も高く、ICP発光分光分析法が約5%、電気加熱原子吸光法約4%、ICP質量分析法は棄却されなかった。棄却後の平均値はICP発光分光分析法が0.0519mg/Lと最も大きく、電気加熱原子吸光法が0.0470mg/Lと最も小さかったが違いは明確ではなかった。室間精度は、棄却率の最も高いフレイム原子吸光法（室間精度42.0%）と棄却された値がなかったICP質量分析法（室間精度30.4%）で10%以上の差があった。昨年度のカドミウムではフレイム原子吸光法の棄却率が最も小さく、室間精度も最も小さかったが、今回の銅の溶出量では、溶媒抽出等のマトリックスからの分離濃縮操作を行わずに、フレイム原子吸光法で定量することが難しかったことが原因と思われ、フレイム原子吸光法で棄却されたのはすべて、溶媒抽出を行わない絶対検量線法で検出限界以下と報告された値であり、ICP発光分光分析法でも同様の傾向はみられた

9) 溶媒抽出等の分離操作

銅とマトリックス成分との分離操作は、溶媒抽出を行ったのが109機関、その他の分離操作が2機関、分離操作を行わなかったのが202機関で、溶媒抽出等を行った割合は昨年度のカドミウムの場合とほぼ同じであった。溶媒抽出を行った場合（平均値0.0466mg/L）、分離操作を行わなかった場合（平均値0.0528mg/L）と比べ、やや小さい値になったが、室間精度はほぼ同じであり、溶出操作から行ったため、昨年度のカドミウムの場合のような明確な効果は明らかにならなかった。分析方法別でも、すべての方法で溶媒抽出を行った場合の平均値が小さくなっており、室間精度はフレイム原子吸光法では、溶媒抽出を行った場合の方が大きくなった。使用された溶媒は主に酢酸ブチル（79機関）、MIBK（14機関）で、他にキシレン、クロロホルムなどが用いられていた。キレートはほとんどがDDTCで、キシレン溶媒ではAPDCが使われていた。

10) 定量方法

2つの原子吸光法ではほとんどが絶対検量線法、ICP発光分光分析法では絶対検量線法65機関、標準添加法11機関、内標準法74機関、ICP質量分析法ではほとんどが内標準法で、標準添加法を用いた5機関も内標準法を併用していた。内標準物質はICP発光分光分析法ではほとんどがイットリウムで、ICP質量分析法ではイットリウム（18機関）、コバルト（12機関）、ガリウム（9機関）などが使われていた。全体的な傾向として標準添加法が最も平均値が大きく、内標準法、絶対検量線法の順で小さくなっている。室間精度は、標準添加法と内標準法が同程度で、絶対検量線法で大きく、絶対検量線法では、マトリックスの影響を受けていることが伺える。また、内標準法では、マトリックスにより内標元素の強度が、標準液よりかなり小さくなったとのコメントがいくつもなされており、適切な補正が行えなかった可能性も考えられ、ICP発光分光分析法では大きい値に外れた4機関が、溶媒抽出を行わない内標準法であった。

溶媒抽出の有無による違いをICP発光分光分析法で比較すると、抽出を行った場合、絶対検

量線法（28機関、平均値0.0432mg/L、室間精度29.7%）は、内標準法（20機関、平均値0.0517mg/L、室間精度33.1%）と比べ、平均値は小さくなったが、室間精度はかわらない。抽出を行わない場合、絶対検量線法（36機関、平均値0.0486mg/L、室間精度46.2%）は、内標準法（52機関、平均値0.0566mg/L、室間精度28.9%）と比べ、平均値は同じく小さくなったが、室間精度は大きくなった。標準添加法は抽出無しで行われているが0.12mg/Lと跳びぬけて大きい値を除くと（10機関、平均値0.0596mg/L、室間精度22.3%）、抽出有りの内標準法に近い。昨年度のカドミウムで、溶媒抽出を行わない内標準法で、波長の違いによる差が大きく出たが、今回主に使われた、324.8nmと327.4nmでは差はなく、絶対検量線法（抽出の有無の区別なく）で327.4nmがやや小さい値になる傾向があったが、室間精度が大きいためにはっきりしなかった。

11) バックグラウンド補正

バックグラウンド補正は、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法及びICP発光分光分析法でほとんどの機関が、何らかの補正を行っていたが、フレイム原子吸光法で、重水素ランプ補正と偏光ゼーマン補正で平均値に違いがみられた。これは、溶媒抽出後、有機溶媒のまま測定した場合の違いによるもので、溶媒抽出後、硝酸溶液にした場合、重水素補正（10機関、平均値0.0478mg/L）と偏光ゼーマン補正（8機関、平均値0.0443mg/L）でほとんど違いがないのに対し、有機溶媒のまま測定した場合は、重水素補正（7機関、平均値0.0283mg/L）は、偏光ゼーマン補正（9機関、平均値0.0694mg/L）の半分以下の値になった。原因としては、銅の定量において、有機溶媒測定時の補正方法に何らかの影響があった可能性や、溶媒抽出時の濃縮倍率（溶媒抽出に使用した溶出液量 / 抽出溶媒量）が、重水素補正機関の平均17倍（5～25倍）に対し、偏光ゼーマン補正機関の平均6.6倍（2.5～15倍）と大きく違うことから（硝酸溶液にして測定している場合はどちらも平均5倍程度）抽出効率に差が出たことも考えられる。また、今回の鉛でも、同じ条件の場合2mg/L程度の違いがあったこと、溶出液について行った昨年度の鉛では（カドミウムも含め）このような違いがないことから、溶出操作での違いがたまたま出てしまった可能性もあるが、いずれも回答数が少ないこともありはっきりとはしない。

（c）過去の結果との比較

銅を対象とした調査は、平成8年度ばいじん（溶出・酸抽出）までさかのぼる。平成8年度のばいじん試料では、今回の試料より溶出量は多いものの（平均値0.0821mg/L）、室間精度は53.1%と大きく、今回の室間精度は8年度の7割程度まで改善されている。分析方法では、フレイム原子吸光法が7割、次いで電気加熱原子吸光法とICP発光分光分析法（各14%程度）、ICP質量分析法は2%未満しか使われていない、といった違いがあり、統計的異常値の棄却率は、Grubbs検定の上限值が今回の倍であったため（下限値は0）、3.0%と今回と同程度であったものの、検出下限以下の値が5.7%と多かった。また、8年度調査では、溶出液の水温が高くなると、銅水酸化物沈殿生成により溶出量が少なくなるという傾向がみられた。今回の調査では水温ではなく、溶出操作時の気温での報告で、ほとんどが20～28の間で行われていたが、気温による溶出量の違いは見出せなかった。

（d）総括評価・今後の課題

今回の調査は、昨年度（平成20年度）の追跡調査であり、対象項目をカドミウムから銅

に変更して行われた。溶出操作を含めて行ったこと及び溶出液中の銅の濃度が、フレイム原子吸光法やICP発光分光分析法では、マトリックスからの分離濃縮なしで定量が難しかったこともあり、室間精度は昨年度のカドミウムと比べると倍になった。しかしながら、平成8年度に行った溶出試験と比べると、銅の溶出量が少ないにもかかわらず室間精度はかなり改善された。高感度のICP質量分析法の導入が進んだこともあるが、それ以外の方法でも室間精度は良くなり改善されている。

室間精度が大きかったこともあり、各要因解析において特徴があまり明確にはならなかったが、溶出操作においては、鉛ほどではないが、振とう方法による差がみられ、今後、方法の統一等の検討が必要と思われた。また、使用するろ紙等、定められた方法を遵守することも重要であった。分析操作では、マトリックスの影響をどう処理するかという基本的な問題点は昨年度と同じであり、そういった内容の報告も多くなされた。今回は溶出操作から行ったため、棄却下限値が0になってしまい、昨年度のように溶媒抽出等による分離濃縮操作や定量方法によるマトリックスの影響除去の効果が明確にはならなかったが、比較的感度が低いフレイム原子吸光法やICP発光分光分析法での重要性はみて取れた。分析操作では、まず溶出操作を含まない調査（条件）で、マトリックスの影響を取り除くために必要な操作をよく検討し、それを適切に用いて試験を行うことが、精度を向上させる上で必要であると考えられる。

(3) カルシウム

(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

昨年度は、ばいじん溶出液試料による調査であり、その追跡調査として、今回は溶出操作も含めた調査となっていることから、昨年度の結果と比較しながら考察するのが適当であろう。このため、昨年度の値を括弧内に記した。回答数は全体で334(336)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0(0)件、検出限界以下として棄却されたものが0(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10(14)件あり、統計的外れ値の棄却率は3.2(4.2)%であった。また、棄却前と後の室間精度は各々16.6(11.7)%と6.5(4.4)%と、他の鉛、銅に比べて非常に低い値であった。これは、カルシウム濃度が約6780(5620)mg/Lと高いためである。ヒストグラムの分布も1を中心非常に狭い範囲に左右対称の分布となっている。分析方法別の内訳は、キレート滴定法が19(15)件、フレイム原子吸光法が107(127)件、ICP発光分光分析法が176(164)件、イオンクロマトグラフ法が30(26)件であったが、その他に推奨方法外としてICP質量分析法が2(4)件あった。このうちキレート滴定法、ICP質量分析法で棄却されたものはなかった。イオンクロマトグラフ法の棄却率は6.7(0)%であり、フレイム原子吸光法の2.8(8.7)%、ICP発光分光分析法の2.8(1.8)%に比べやや高い値を示した。分析方法の違いによる分析結果の差に関しては、偏り(平均値の差)及び室間精度に差はみられなかった。以上、溶出操作が加わったため室間精度が若干悪くなった以外は、昨年度の結果とほぼ同じ結果であった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

棄却された10件のうち、希釈倍率を間違えて計算した例が4件、検量線から濃度を求めるときの計算ミスが1件、分析結果の転記時に「10の3乗」とすべきところを「10の-3乗」とした例が1件と、いわゆるイージーミスによるものが6件と多かった。

残りの4件のうち、1件は溶出試験操作の不適のための小さい値と考えられた(溶液体積と容器容量が近く、振とうによる溶出が不十分と考えられた)。また、昨年度と同様にカルシウム濃度が高いため、数千倍の希釈が行われているが、昨年度に引き続き、希釈を1段階で行ったために大きな誤差を生んだと考えられる例が1件であった。あとの2件は、溶出操作に不適な点がみられたが、はっきりした原因は不明であった。

表 2 - 2 - 2 - 3 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (小さい値)	ル-ム原子吸光法	原子吸光測定時の試料の容量を1/10として間違えて計算した。	回答のとおり。希釈率を考慮せず計算したためと考えられる。
B	Grubbs (小さい値)	ル-ム原子吸光法	溶出振とう操作に容量が500mLより少し大きいくらいの容器を使用した。溶液量が500mL程度であったので空間がわずかになった。結果として高濃度成分のカルシウムでは振とうによる溶出が不十分となり、測定値が低くなった。外れ値とわかってから、残っていたばいじん12.6gを使い、溶媒126mL、250mL容量の容器で溶出操作を行い同様に測定した結果、中央値に近い7000mg/L程度の値を得たので、改善を確認した。	回答のように、溶液体積と容器容量が近いことが原因と考えられる。また、両者の差を大きくすることによって改善されることも確認されているため、回答のとおりと考えられる。しかし、Caより溶出されにくいPbとCuでこの現象がみられないことから他の原因も検討すべきであるが、その原因を特定することはなきなかった。
C	Grubbs (小さい値)	ル-ム原子吸光法	検液作成時の振とう操作において外気温を常温に保たずに、室温(約15~19)のまま振とうを行った。これにより溶出効率が下がり、小さい値になったと考えられる。	試料量60gに対して、溶媒量が2000mlとなっており、溶出液量1900mlを採取したと記録されているが、この記載どおりであれば、試料と溶媒を1:10で混合することが守られていない。Pbに関してもGrubbs(小さい値)として棄却されている。棄却の原因ではないが、Caのブランク値が他の機関に比べて1桁程度高く、何らかの汚染源があると考えられる。
D	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	濃度が高かったため希釈して測定したが、希釈時の誤差が大きかったのかと考えている。	回答にあるような希釈時の誤差ではなく、検量線から濃度を算出するときの計算間違いと考えられる。
E	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	試料を1000倍希釈して測定したが、測定結果をそのまま試料の分析結果とした。	回答のとおり。希釈率を考慮せず計算したため。

表 2 - 2 - 2 - 3 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
F	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	分析結果 6.91×10^3 , 6.94×10^3 , 7.03×10^3 (mg/L)の転記の際、べき乗部 10^3 を 10^{-3} と記載した。3乗を-3乗と誤ってしまった。	回答のとおり。転記ミスと考えられる。
G	Grubbs (小さい値)	イオンクロマト法	計算における桁数間違い	回答のとおり。希釈率を1桁小さく間違えて、計算したためと考えられる。
H	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	プラズマトーチにおける目的物質のメモリー効果及び検液希釈に伴う分取誤差	回答のとおり。検液の希釈率が1000倍と高いので、この間の誤差又は汚染が原因と考えられる。
I	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	(回答なし)	原因不明。容器容量が溶液体積よりも小さい、あるいは測定波長が184.006nmとなっているなど、理解しがたいデータが記録されている。希釈する際にも、0.025mlしか用いておらず、誤差が大きくなるおそれがある。Pb、CuではGrubbs(小さい)という理由で棄却されている。
J	Grubbs (大きい値)	イオンクロマト法	溶出液の希釈倍率の間違い	回答のとおり。希釈率を間違えて、計算したためと考えられる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

分析全般に関する結果を1)、検液(溶出液)の作成に関する結果を2)、検定の方法に関する結果を3)に示す。

1)分析全般

1-1)分析機関区分

偏り及び室間精度に関する検定は行っていないが、市に属する機関の室間精度が棄却前で53.3%と他に比べ悪い値であった。

1-2)室内測定精度

室内測定精度が平均値に及ぼす影響に関しては、水準間に差がみられたが、特定の傾向は認められず、その原因について分からなかった。一方、室内測定精度が悪化するにつれて室間測定精度が悪化するという一般的な傾向が認められた。昨年度は、分析機関の約90%が室内測定精度2%未満という値を出していたことから、この傾向は認められなかったが、今年度は溶出操作が加わって室間精度が若干悪くなったため、差がみられたものと考えら

れる。

2) 検液（溶出液）の作成

2-1) 分析者の経験度

昨年度の分析試料数及び経験年数が平均値又は室間精度に及ぼす影響について、水準間にほとんど差はみられなかった。経験年数2年未満で室間精度が若干悪かったが、その差は僅かであった。

2-2) 試料液の調製

容器の種類、試料量、溶媒（水）の種類、溶媒のpH、溶媒と容器の容量の比が平均値又は室間精度に及ぼす影響について、水準間に殆ど差はみられなかった。差がみられた要因のうち合理的な原因があると考えられるのは、溶媒（水）の種類として「その他」を用いた場合に、平均値の差が大きくなり、室間精度が悪くなる傾向がみられたことである。「その他」として何を用了か不明であるが、蒸留水、イオン交換水、超純水を用いることが重要であることを示唆している。

溶媒のpHは溶出量に影響すると考えられ、実際、平均値に差もみられたが、特定の傾向は認められなかった。ばいじんの緩衝能のため、振とう溶出後のpHは、当初の溶媒のpHにかかわらず一定値になったものと考えられる。また、試験に用いたばいじん中のカルシウムが水に溶出されやすい状態で存在していたためと考えられた。溶媒と容器の容量の比が大きくなると攪拌が弱まるため溶出量が少なくなる可能性が考えられる。「0.6以上」で平均値が若干低くなっていることが、これを反映している可能性も考えられるが、鉛と銅ではその傾向はみられないため、カルシウムでもその可能性は少ないと考えられる。なお、水準間に差が認められないからといって、試料量やpHが環境庁告示第13号で規定された範囲外となっている（銅とカルシウムは規定されていないが）ことは問題であろう。試料量が「40 g未満」は環境庁告示第13号に従ったことにならない。溶媒のpHも「5.8以上6.3以下」にすべきである。

2-3) 試料液調製後の放置時間

試料液調製後の放置時間（溶出操作を行うまでの）が平均値及び室間測定精度に及ぼす影響について、水準間に差は認められなかった。

2-4) 溶出操作

溶出操作（容器の置き方／振とう方法）が平均値及び室間測定精度に及ぼす影響について、水準間に差は認められなかった。

2-5) 振とう後の放置時間

長時間放置すると、溶解度の低い金属では、金属が水酸化物として再沈殿、容器壁への吸着損失のため、濃度低下のおそれがある。振とう後の放置時間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。一方、室間測定精度は放置時間が長くなると悪くなる傾向がみられた。溶出液中の金属の安定性は、溶出液の保存処理（酸添加の有無）とも関係するが、なるべく早く過することが好ましい。なお、カルシウムの溶解度は大きいいため、水酸化物としての損失は少ないと考えられるが、硫酸イオン等が多量に存在す

ると同様の損失が起こり得ることに留意すべきであろう。

2-6)ろ過等

「ろ過のみ」と「ろ過と遠心分離の併用」を比べると、偏りはみられないが、室間精度に差がみられた。しかし、鉛と銅では差はみられていないため、特に意味があるとは考えられない。

ろ紙に関わる項目として、ろ紙の材質、メーカー、型式の影響を調べたが、材質、メーカーが平均値及び室間測定精度に及ぼす影響について、水準間に差は認められなかった。型式については、大多数が特定の型式を用いているため、他の型式に関しては件数が少なく、意味のある結論は導けなかった。なお、環境庁告示第13号では孔径1 μ mのガラスファイバーフィルター（GFP）を用いることと規定されており、これを使用すべきである。

ろ過の方法（吸引ろ過、加圧ろ過、自然ろ過）が平均値及び室間測定精度に及ぼす影響について、水準間に差は認められなかった。

ろ液量と溶媒量の比が小さいと、特に0.1以下で平均値が低下し、室間精度が悪くなる傾向がみられた。件数が少ないが、平均値に関しては鉛でも同様の傾向がみられている。

2-7)溶出液の保存

溶液の保存処理（酸添加の有無）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。鉛、銅に関しても特定の傾向はみられないことから、金属が水酸化物として再沈殿、容器壁へ吸着して失われるという現象は起こらなかったと考えられる。これは2-5)振とう後の放置時間とも関係しており、最も損失が起こりやすいのは、酸を添加せず、かつ放置時間も長い場合であると考えられるので、そのような状態は避けるべきであろう。

一方、酸を添加した場合の室間精度は、添加しない場合に比べて良好な値を示していたが、鉛と銅では有意な差が出ていないので、一般的な現象とは確認できなかった。また、保存場所（冷暗所かその他（おそらく常温））が平均値及び室間測定精度に及ぼす影響について、水準間に差は認められなかった。

3)検定の方法

3-1)分析者の経験度

昨年度の分析試料数及び経験年数が平均値に及ぼす影響について、水準間に差はみられなかった。一方、室間精度に及ぼす影響について、経験が最も少ない（試料数50以下、経験年数2年未満）水準と、経験が最も多い（試料数500以上、経験年数10年以上）水準とで、若干悪くなる傾向がみられたが、鉛と銅ではその傾向はみられず一般的な現象ではないと考えられた。

3-2)分析に要した日数

分析に要した日数が平均値及び室間測定精度に及ぼす影響について、水準間に差は認められなかった。

3-3)分析方法

分析方法が平均値及び室間測定精度に及ぼす影響について、水準間に差は認められなかった。昨年度は、キレート滴定法とイオンクロマトグラフ法との間で平均値に差がみられ、

前者がやや低い値を示したが、今年度はその傾向はみられなかった。一方、室間精度に関して、昨年度はキレート滴定法（2.8%）とイオンクロマトグラフ法（2.9%）が、フレイム原子吸光法（4.6%）とICP発光分光分析法（4.6%）に比べて優れた値を出していたが、今年度はその傾向も認められなかった。キレート滴定法は精度の高い方法であり、また、イオンクロマトグラフ法も自動化が進み経時的なドリフトが小さいため、フレイム原子吸光法やICP発光分光分析法より優れた室間精度を与えた原因と考えられるが、今年度は溶出操作が加わったため、室間精度が分析方法ではなく、溶出量の再現性によって決められたことが、その理由と考えられる。

3-4)前処理方法

酸処理を行った割合は、フレイム原子吸光法で53%（昨年度15%）、ICP発光分光分析法では69%（39%）と昨年度に比べて増加した。この原因は、今年度は溶出操作を伴ったため、ろ液中に存在するおそれのある懸濁物を酸処理する意図が働いたためと考えられる。酸処理が平均値及び室間精度に及ぼす影響に関して、水準間に差はみられなかった。また、イオンクロマトグラフ法で酸処理を行った例が1件あったが、イオンクロマトグラフは液性の影響を受けやすいため、酸処理は行わないか、行った場合には中和操作を行う等適切な処理が必要であろう。

3-5)バックグラウンド補正

フレイム原子吸光法はバックグラウンド補正法を用いないと、平均値が若干高くなったが、件数が少なく統計的には有意な差とはならなかった。ICP発光分光分析法でも、平均値及び室間精度に関して差は認められなかった。今回の試料に限れば、カルシウム濃度が非常に高く補正の効果が認められなかったということであろう。

3-6)フレイムの種類（フレイム原子吸光法）

カルシウムはりん酸塩、硫酸塩、アルミニウムなどと、りん酸カルシウム、硫酸カルシウム、アルミン酸カルシウムなどの難解離性化合物を生成するが、アセチレン - 空気フレイムは、温度が低いため、これらの化合物の解離が進まず干渉が著しい。これを防ぐ目的で高温のアセチレン - 一酸化二窒素フレイムを使うこともある。今回の結果では、アセチレン - 一酸化二窒素フレイムを用いた場合に平均値が高くなったが、件数が少なく統計的に有意の差とはならなかった。すなわち、いずれのフレイムを用いても平均値及び室間精度に関して差は認められなかった。カルシウム濃度が妨害成分に比べて高かったため、影響が出なかったものと考えられる。また、アセチレン - 空気フレイムを用いた場合の平均値は6800 mg/LとICP発光分光分析法の値とほとんど同じであることも干渉が無視できることを示している。

3-7)干渉抑制剤（フレイム原子吸光法）

アセチレン - 空気フレイムを使用する場合、上記の難解離性化合物による妨害を抑制する方法として、ランタンやストロンチウムを干渉抑制剤として添加することが行われる。今回の試験では、添加しない方がむしろ平均値が高くなっており、その原因を特定することはできなかった。なお、昨年度の検討では、平均値及び室間精度に関して認められなかった。

3-8)装置の型式（イオンクロマトグラフ法）

サプレッサー型とノンサプレッサー型の違いが、平均値及び室間測定精度に及ぼす影響は認められなかった。

3-9)空試験と試料の指示値の比

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。一般に、空試験値/試料の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及びバラツキは大きくなるが、今回の試験では、この比が0.1未満の割合が約96%と大部分を占めたため、真値からの偏りとバラツキが小さかったと考えられる。

3-10)試料と標準液の最高濃度の指示値の比

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は、水準間に差はみられなかった。また、室間精度に関して、幾つかの水準間に差がみられたが、その原因に関して意味のある結論を得ることはできなかった。原子吸光法は検量線が曲がりやすいため、比が1以内で定量することは基本であり、これが守られていないことは問題である。

3-11)定量方法

今回の試験では、フレーム原子吸光法では1件を除いて絶対検量線法が用いられており、他の定量方法との比較から統計的な意味を見出すことはできなかった。ICP発光分光分析法では絶対検量線法が59%、標準添加法が3%、内標準法が38%であった。絶対検量線法と内標準法とで、平均値及び室間精度に差がみられたが、その差は僅かであり、特定の原因を見出すことはできなかった。標準添加法と内標準法はマトリックスマトリックス干渉を補正する手法として有効であるが、今回の試験ではカルシウム濃度が妨害成分に比べて高かったため、その効果は認められなかったと考えられる。

3-12)使用した水の種類

カルシウム濃度が高いため、蒸留水、イオン交換水、超純水のいずれの種類の水を用いても平均値に差はみられなかった。一方、室間精度に差がみられたが、その差は僅かであり、特定の原因を見出すことはできなかった。

(c)過去の結果との比較

昨年度は、ばいじん溶出液試料による調査であり、その追跡調査として、今回は溶出操作も含めた調査となっていることから、昨年度の結果と比較しながら考察するのが適当であろう。具体的な統計量は、「(a)1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価」に記したので、そちらを参照して戴きたい。分析対象濃度及び共存物質の濃度は、ほぼ同じものであり、今回は溶出操作も含めたことが違いであることから、昨年度は分析方法の精度を、今年度は溶出操作と分析方法の両方の精度を評価したものと考えられる。

棄却後の室間精度は今年度が6.5%であり、昨年度は4.4%であり、この差が溶出操作に起因するものとして、単純に誤差が伝播するものと仮定して計算すると、 $4.4^2 + x^2 = 6.5^2$ から、 $x = 4.8$ となり、溶出操作に起因する室間精度は4.8%となる。一般的には、溶出操作の

再現性は、分析方法の再現性よりもかなり悪いと考えられていたと思うが、今回の結果はこれまでの通念の変更を迫るものである。ただし、カルシウムは、鉛などの重金属に比べれば、ばいじん中の存在状態としても、水に溶けやすい画分に大部分が存在しており、また再沈殿や再吸着といった問題も起こりにくいため、溶出操作の再現性も重金属に比べれば、再現性が得やすいということも考えられるため、今回の結果から、溶出操作の再現性は高いと結論することは早急すぎるであろう。すなわち、ばいじん以外の廃棄物あるいは土壌などに関して、分析対象重金属の種類も増やして、検討することが重要であろう。

(d) 総括評価・今後の課題

回答数334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10件あり、統計的外れ値の棄却率は3.2%であった。また、棄却前と後の室間精度は各々16.6%と6.5%と、他の元素に比べていずれも非常に低い値であった。これは、カルシウム濃度が約6780 mg/Lと高いためである。ヒストグラムの分布も1を中心に非常に狭い範囲に左右対称の分布となっている。

棄却された10件のうち、希釈倍率を間違えて計算した例が4件、分析結果の転記時に「10の3乗」とすべきところを「10の-3乗」とした例が1件、検量線から濃度を求めるときの計算ミスが1件と、いわゆるイージーミスによるものが6件と多く、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働いていないと考えられる。今回の試料でも昨年度と同様にカルシウム濃度が高いため、数千倍の希釈が行われているが、昨年度に引き続き、希釈を1段階で行ったために大きな誤差を生んだと考えられる例が1件あった。

また、溶出試験においては、試料と溶媒を1:10で混合しなければならないが、これが守られていないものが1件、また、溶液量に比べて十分大きい振とう容器を使用しなかったため空隙が狭くなり抽出効率が低下したと考えられる例が1件みられた。また、振とう容器の容量が溶液量よりも小さい例や、ICP発光分光分析法で真空紫外域の波長を用いた例など、理解しがたい記録がみられた。おそらく記載ミスと考えられるが、このような記載ミスは信頼性を大きく損なうため、十分注意すべきである。

なお、昨年度にはフレーム原子吸光法の検量線の直線領域が狭いことを認識できていない例として、試料/標準液の最高濃度の指示値の比が6近くで分析を行っていた例や、検量線の直線性が確保できていない範囲で標準添加法を用いた例があったが、今年度はほとんどの機関が適切な検量線範囲で分析しており、改善がみられた。

2.3 廃棄物（ばいじん）試料（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、廃棄物（ばいじん）試料を調製し、参加機関には共通試料3として配布した。

分析方法としては、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」（平成4年厚生省告示第192号）に定める方法により分析する。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、抽出操作（塩酸処理・ダイオキシン類の抽出）、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となる。ただし、抽出操作については、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」では、試料にクリーンアップスパイクを添加した後、塩酸処理を行い、ろ液及び洗浄液はジクロロメタンによる液・液抽出、残さはトルエンによるソックスレー抽出（16時間以上）を行うが、本調査における残さの抽出操作については「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に定めるソックスレー抽出の他に、高速溶媒抽出（ASE）等の抽出方法も可能としている。

分析結果の回答数は、「ソックスレー抽出（公定法による抽出）」が123、「公定法以外の抽出」が2、全体で125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124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。分析方法別の回答数は、表2-2-3-1-1に示すとおりである。

抽出操作については、すべての回答とも塩酸処理を行っており、またすべての回答とも塩酸溶液及び洗浄液は液・液抽出を行っていた。残さについては、多くは「公定法による抽出」（トルエンによるソックスレー抽出（16時間以上））を行っていた。他の方法（「公定法以外の抽出」）としては「高速溶媒抽出（ASE）」になっており、公定法よりも抽出時間は少なくなっていた。

クリーンアップ操作については、「公定法による抽出」での回答数では各種の方法が適用されていたが、多層シリカゲルクロマトグラフィーを行い、その後活性炭カラムによる分画が多かった。

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、すべての回答とも高分解能のガスクロマトグラフ質量分析計を用いて概略同様に行っていた。

「公定法による抽出」の結果を以下に示す。

分析対象のダイオキシン類の異性体は、0.001~0.1ng/gレベル程度であり、ばいじんとしては低濃度であり、異性体中には「ND」等の検出不足による分析結果もみられた。「ND」等の結果は、PCDFの4異性体（1,2,3,7,8,9-HxCDFが10回答、1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF、OCDFが各1回答）、ノンオルトのDL-PCBの2異性体（3,3',4,4',5,5'-HxCBが4回答、3,3',4,4',5-PeCBが1回答）及びモノオルトのDL-PCBの6異性体（2,3',4,4',5,5'-HxCB、2,3,3',4,4',5'-HxCBが各5回答、2,3,3',4,4',5,5'-HpCBが4回答、2',3,4,4',5-PeCB、2,3,4,4',5-PeCBが各3回答、2,3',4,4',5-PeCB、2,3,3',4,4'-PeCBが各1回答）に

あった。「ND」等であった異性体濃度は0.001~0.01ng/gレベルであり、「ND」等のなかった項目に比べて低濃度であった。「ND」等が多かったPCDF(1,2,3,7,8,9-HxCDFが10回答)、ノンオルトのDL-PCB(3,3',4,4',5,5'-HxCBが4回答)及びモノオルトのDL-PCBの5異性体(2,3',4,4',5,5'-HxCB、2,3,3',4,4',5'-HxCB各5回答、2,3,3',4,4',5,5'-HpCB4回答、2',3,4,4',5-PeCB、2,3,4,4',5-PeCB各3回答)については、いずれの項目も0.001ng/gレベルであり、0.001ng/gに近い濃度であった。

Grubbsの方法による外れ値の回答数は、TEQ(PCDDs及びPCDFs)が1、TEQ(DL-PCB)が4であり、全体のTEQも1であった。

外れ値を除くと、室間精度(CV)はTEQ(PCDDs及びPCDFs)が7.1%、TEQ(DL-PCB)が12.2%、全体のTEQが7.1%であり、PCDDs及びPCDFs、TEQ(DL-PCB)とも同程度のばらつきを示していた。平均値はTEQ(PCDDs及びPCDFs)が0.324ng/g、TEQ(DL-PCB)が0.0105ng/g、全体のTEQが0.325ng/gであった。

ばいじん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、追跡調査として実施している。

昨年度の平均値は、TEQ(PCDDs及びPCDFs)1.09ng/g、TEQ(DL-PCB)0.0239ng/g、全体のTEQ1.11ng/gであり、今年度の濃度は昨年度の1/3程度(特別管理廃棄物に関する基準値3ng/gの1/10程度)と低濃度となっていたが、室間精度TEQ(PCDDs及びPCDFs)及び全体のTEQは大きく変わらなかった。しかし、TEQ(DL-PCB)の室間精度は若干悪くなっていた(昨年度の室間精度(CV)はTEQ(PCDDs及びPCDFs)が8.9%、TEQ(DL-PCB)が9.9%、全体のTEQが9.0%であった)。

表 2 - 2 - 3 - 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 ・ 塩酸処理、塩酸溶液及び洗浄液は液・液抽出、残さはトルエンによるソックスレー抽出 (抽出時間16時間以上)	123
2. 公定法以外の抽出 ・ 塩酸処理、塩酸溶液及び洗浄液は液・液抽出、残さは高速溶媒抽出(ASE) (抽出時間0.6~0.9時間)	2
計	125

Grubbsの方法による外れ値の回答数は、表2-2-3-1-2に示した。全体の回答数123のうち36の分析結果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30であり、小さい値は11と少なかった(大きい値と小さい値を重複したものが5回答ある)(注)。

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5回答、PCDFsが9回答、DL-PCBが29回答であり、複数の項目で棄却された結果もあった。

外れ値となっていた異性体のうち複数回答のあったものとしては、PCDDsでは1,2,3,7,8-PeCDD及び1,2,3,7,8,9,-HxCDFが2回答、PCDFsでは1,2,3,7,8,9-HxCDFが4回答及び1,2,3,4,6,7,8-HpCDFが3回答であり、表2-2-3-1-2からわかるようにひとつの異性体が

外れ値となっていた回答は69% (9/13)であった。

DL-PCBの棄却された分析結果は、ノンオルト異性体に関するものが17回答、モノオルト異性体が18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29回答であり、PCDDs、PCDFsに比べて多かった。DL-PCBにおいて、ひとつの異性体が外れ値となっている回答は52% (15/29)と約半数であった。外れ値となっていた異性体としては、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)が多く、2,3,3'4,4',5-HxCB(#156)、2,3,4,4',5-PeCB(#114)、3,3',4,4'-TeCB(#77)、2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)等に複数の回答があった。

表 2 - 2 - 3 - 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
1	4	1

(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	ノンオルト	モノオルト	ノンオルト &モノオルト	
1	5	5	9	13	9	15	16
2	0	3	2	4	4	8	9
3	0	0	1	0	0	1	2
4	0	0	0	0	0	0	1
5	0	1	1	-	2	1	1
6	0	0	0	-	2	2	2
7	0	0	0	-	0	1	1
8	-	0	0	-	1	0	0
9	-	0	0	-	-	0	0
10以上	-	0	0	-	-	1	2
計	5	9	13	17	18	29	34

(3) TEQ及び異性体

TEQ及び異性体
36

アンケートによると、Grubbsの方法による外れ値の原因は表 2 - 2 - 3 - 1 - 3 からわかるように、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68% (28/41) (注)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、明確となっている場合も多い。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22%と少ない。

(注)外れ値の回答数 (機関数) は表 2 - 2 - 3 - 1 - 2 のとおり36であるが、異性体等により大きい値、小さい値の外れ値を含む回答があり、アンケート数は41となっている。

表 2 - 2 - 3 - 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）	5
分析法上の問題	28
不明	1
回答なし	7
計	41

表 2 - 2 - 3 - 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	18	原因を把握していた	9
推測の原因	13	アンケートで知る	23
不明	3	アンケートが来ても不明	2
回答なし	7	回答なし	7
計	41	計	41

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、41件の外れ値のうち34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 - 3 - 1 - 5 にまとめた。なお、具体的な原因が空欄であった回答2件及び回答のなかった7件については「不明及び回答なし」として同じ表の末尾に加えた（a～c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数は18件であり、全体（32件）の6割近くを占めた。そのうち、大きい値の外れ値の原因として回答された主な内容は、試料量の不足、精製が不十分、および器具からの汚染であった。試料量の不足に関する具体的な内容は、「HxCBのピークが小さく、試料量が少なすぎたと思われる」、「試料量が足りなかったため当該ピークが小さくなり、共存物質の影響があった」などであり、試料量不足によりピークが小さくなり、ノイズの影響を受けたものと考えられる。精製が不十分によるという回答は、すべてDL-PCBに関するもので、TeCB(#77)、HxCB(#156)及びHxCB(#169)が対象となっていた。その内容は「精製が不十分のため、対象の異性体ピークに妨害成分が重なりピークを大きくアサインしてしまった」、「共存物質の影響による過剰量と考えられる」などで、その対応としては活性炭カラムやアルミナカラムなどによる精製方法を改善するとしている。器具からの汚染は、「事前に高濃度PCBに汚染された試料を扱い、その使用した器具からの汚染」、「高濃度PCB汚染試料を扱った直後に試料の前処理を行った」という内容で、いずれもDL-PCBに関するものであったが、外れ値となった異性数は10

異性体と7異性体であり、多数の異性体に影響を及ぼしているものであった。

一方、小さい値の外れ値の原因としては、「試料量不足による感度不足」、「ブランク値を差し引いた影響」、および「カラムからの溶出不足」となっていたが、その数は4回答であり、大きい値の外れ値(14回答)と比べて少ない。

b. GC/MS測定操作

GC/MS測定操作を外れ値の原因とした回答のうち、大きい値となる原因として回答されたものはピークの分離不良とクロスコンタミに関するものであった。ピーク分離不良には、「使用したBPX-DXNとRH-12msで単独分離できない異性体が、いずれも高めの結果となってしまった」、「HT-8では#169の分離は不十分であった」と単独分離できない異性体に関するものに加え、「共存物質とのピーク分離が不完全なため、定量値に影響を与えた」という共存物質とのピーク分離があった。共存物質とのピーク分離に対する対応としては、前述の前処理による対応と、GC/MS測定における対応に分かれる。クロスコンタミに関するものは、「インジェクションリストを見直すと、直前にトルエンを測定していたが、この前にPCB濃度がかなり高い試料を測定していた」という内容で、外れ値となった異性体は7項目で影響が多数の異性体に及んでいる。

一方、外れ値が小さい値となった回答では感度不足が原因であり、測定感度を上げて全異性体を検出することを具体的な改善としている。

c. 同定・計算

同定・計算過程が原因としている回答は、ピーク面積の取り方と転記ミスに分類される。ピーク面積の取り方が原因とした回答の内容は、「該当ピークの前後に大きめのピークがあったため、ベースラインを高めに設定してしまい、ピーク面積が過小になった」、「Te CBの測定チャンネルに多くの共存(妨害)物質がみられ、ピークの取り方が不十分であった」というものであった。転記ミスについては、「0.017と入力するところを0.17と入力していた」、「DL-PCB#81の分析結果を0.0063と入力すべき所を0.063と入力ミス」、「計算結果を報告書に転記する際、1ケタ小さい値を誤って記載した」など、桁数を間違えるケースが多く、測定値への影響が大きいのが特徴となっている。

表 2 - 2 - 3 - 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> DL-PCB	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)大きい値	HxCBのピークが小さく、試料量が少なすぎたと思われる。	試料量を増やして再分析を行う。
2	DL-PCB	2,3,4,4',5-PeCB(#114)大きい値	試料量が足りなかったため当該ピークが小さくなり、共存物質の影響があったと考えられる	試料量を増やして再分析を行う。
3	DL-PCB	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169),2,3,3',4,4'-PeCB(#105),2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)大きい値	DL-PCBに対して、PCDD及びPCDFが高濃度であり、ピークの重なりがある。	試料を多くし再分析を行う。試料を多くとりDL-PCBの検出量が多くなるようにし、PCDD、PCDFの影響をおさえる。
4	PCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値	測定時にTeCDDとHxCDFでは、ピークの強度差が非常に大きく、TeCDDの強度が振りきれないように検出器の電圧を下げたため、1,2,3,7,8,9-HxCDFはノイズの影響で測定できなかった。検出器電圧を上げて再測定を行った結果は、中央値付近となった。	試料量を増やす。今回のようなピークがある場合、2378体のみを検出器の感度を上げて測定する。
5	PCDDs, TEQ	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF及びOCDF大きい値、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)及び2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)大きい値	濃縮後20mLに定容し、クリーンアップ用の試料として5mL分取した。このこと(希釈)による感度不足と考えられる。	希釈倍率の異なる試料を作成し、感度不足を防ぐ。

表 2 - 2 - 3 - 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
6	PCDDs, TEQ	1,2,3,7,8-PeCDD D、TEQ(PCDD)及び TEQが大きい値	<p>今回の試料で予備試験を行ったところ、4～5塩素体のピークが他の異性体のピークより大きい特徴を持つことが分かった。そこで、分取試料量を1g、5g、10g、20gとして、それぞれ前処理し分析用試料を調製した。これらの試料を分析した結果、4、5塩素体については、同族体のピークがスケールオーバーしない分取試料1gのデータを採用した。他のダイオキシン類については、適宜、5g、10g、20g分取した試料のデータを採用して、報告値とした。今回、棄却されたデータ1,2,3,7,8-PeCDDの他の試料分取量における分析結果は、5g:0.12ng/g 10g:0.12ng/g 20g:0.12ng/gであった。したがって、分取量1g以外のデータを採用していれば、結果的に、報告値は、棄却されていなかったと推測する。GC/MS分析条件、ピークの同定、回収率等は、問題なかったため、分析値として確定したが、分取量1gの0.16ng/gと他の分取量の分析値との違いの原因は、分取量の違いによる影響が大きいと考える。</p>	<p>試料を分析した結果得られたデータで定量可能なデータは、すべて定量し、比較検討して、報告値を決定する。原則として、定量対象の異性体のデータは、試料分取量の少ないものよりは多い方を採用する。</p>

表 2 - 2 - 3 - 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
7	DL-PCB	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	精製が不十分のため、対象の異性体ピークに妨害成分が重なりピークを大きくアサインしてしまった。	精製の方法を改善すると共に、このような場合に他カラムでも測定できるように前処理及び分析条件の検討を試みる。
8	DL-PCB	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	共存物質の影響による過大定量と考えられる。	アルミナカラムクロマトグラフィ等を組み合わせたクリーンアップの再検討
9	DL-PCB	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	共存物質と目的ピークとの分離が不十分であった。	異なるカラムによる確認及び前処理のやり直し。
10	DL-PCB, TEQ	3,3',4,4'-TeCB(#77), 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169), TEQ(DL-PCB)大きい値	DL-PCBの共存物質の影響と考えている	DL-PCBの共存物質を完全に除去できる様な方法(クリーンアップ方法)を検討する(活性炭シリカゲルによる精製等)
11	DL-PCB	3,3',4,4'-TeCB(#77)大きい値	4塩素化PCBの当該チャンネルへの共存物質の影響	前処理操作に別の操作を追加した上で確認測定を実施。
12	DL-PCB	1 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169), 2,3,3'4,4',5-HxCB(#156)大きい値	妨害物質(PeCDDs)との精製分離及びGCカラム分離が不十分であった	今回の試料ではPeCDDsとDL-PCBの濃度差が非常に大きく、通常の精製工程として多層シリカゲル、アルミナカラムクロマト処理を行ったが、DL-PCB画分のPeCDDsの除去が不十分であったため、HxCBのモニタースイオンに干渉した。今後、同様の干渉が出た場合、#156についてはアルミナカラムクロマト処理を、#169については活性炭カラムクロマト処理を追加し、DL-PCB画分とDXN画分を分けて分析を行うこととする。
13	DL-PCB	DL-PCB10項目が大きい値	事前に高濃度PCBに汚染された試料を扱い、その使用した器具からの汚染	使用した器具の変更(廃棄、買換含む)試料の再測定による確認、前処理室の換気、清掃

表 2 - 2 - 3 - 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
14	DL-PCB	DL-PCB7項目が大きい値	高濃度PCB汚染試料を扱った直後に試料の前処理を行った。雰囲気による汚染と考えられる。	前処理を行った部屋の清掃、使用した器具の洗浄を徹底する。空試験を行い、汚染状況を把握した後、再分析を行った。その結果は良好であった。
15	TEQ	DL-PCB(DL-PCB)小さい値	分析試料量採取不足による感度不足	今回は時間の都合で行うことができなかったが、分析試料量の不足が確認できた時点で分析試料量を増した再分析を行っている。
16	PCDFs	2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF小さい値	定量下限近くの値であったため感度不足が考えられ、チャートを精査したところ分離しているものの近傍に夾雑ピークがあったため、その影響が考えられる。	感度不足にならないよう事前の採取量の検討を正確に行う。解析の際クロマトグラムで夾雑ピークの確認等を行う。
17	PCDFs	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF小さい値	低濃度領域の定量にもかかわらずブランク値が高く、相対的に定量値を低く評価してしまった。	ブランクの低減化を実施する。
18	PCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF小さい値	7~8塩素化物の損失で大きいことから、活性炭分散シリカゲルカラムのトルエン溶出不足と思われる。	分画条件の確認試験を行う。

表2 - 2 - 3 - 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
19	< GC/MS測定操作 > DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxC B(#169)大きい値	HT-8では#169の分離は不十分であった。RH-12msを使用して再分析した所、分離でき範囲内に値もおさまった。	RH-12msの導入の検討を行いたい。
20	PCDDs, PCDFs, DL-PCB 1,2,3,4,6,7,8-HpCD D,2,3,4,6,7,8-HxCd F,1,2,3,4,6,7,8-Hp CDF,2',3,4,4',5-Pe CB(#123),2,3',4,4 ' ,5,5'-HxCB(#167) が大きい値	使用したBPX-DXNとRH-12msでは、単独分離できない異性体が、いずれも高めの結果となってしまったこと。活性炭カラム1画分溶出法による、PCDD/FsとDL-PCBsの相互影響が無視できなかったこと。空試験値がやや高めであったので、blank補正をしなかったことが、定量値を高めの数値となってしまったこと。	空試験値の低減に努める。活性炭カラム1画分溶出法で問題となる場合、2画分溶出法(PCDD/FsとDL-PCBsの分画)を実施する。
21	DL-PCB 2,3,4,4',5-PeCB(#14) 大きい値	共存物質とのピーク分離が不完全なため、定量値に影響を与えた。	現在使用している種類のカラムではピーク分離が不完全なため、このことを確認したうえで解析を実施する。
22	DL-PCB 2,3,3'4,4',5-HxCB(#156) 大きい値	カラムの劣化によりピークの分離が不十分であり、ピーク形状がよくない状態で解析を行っていた。	カラムを使用し始めた状態のクロマトと比較し、劣化等の状況を把握することと、解析の際、クロマトグラムの確認を厳密に行う。
23	DL-PCB DL-PCB7項目が大きい 値	GC/MSで再度測定し定量したところ問題となる値でなかった。インジェクションリストを見直すと、直前にトルエンを測定していたが、この前にPCB濃度がかなり高い試料を測定していたため、これが原因と考えられる。	PCB濃度が高い試料の測定後は現状のトルエン1回では足りず、2回以上トルエンを測定しないと汚染を引きずってしまうため、トルエンを2回測定することにした。

表 2 - 2 - 3 - 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
24	TEQ	TEQ(DL-PCB)小さい値	感度不足で検出されない異性体があり、TEQが小さい値となった。また下限値よりの小さい値は0となり、加算されなかった。	GC/MSの測定感度を上げて前に調製した検液を再測定し、すべてのDL-PCBの異性体を検出する。また検出下限値を定めずTEQの計算をする。
25	< 同定・計算 > DL-PCB	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)大きい値	ピークの過大評価によるものであると推測された。ピークのベースラインやピークチェックを再度行った結果、Grubbsの検定の上限值以内に入った。	ピークのチェックを十分に行う。
26	DL-PCB	2',3,4,4',5-PeCB(#123)小さい値	該当ピークの前後に大きめのピークがあったため、ベースラインを高め設定してしまい、ピーク面積が過小になった。	クロマトグラムの確認をより厳密に行うこととする。
27	DL-PCB	3,4,4',5-TeCB(#81),3,3',4,4'-TeCB(#77)小さい値	TeCBの測定チャンネルに多くの共存(妨害)物質がみられ、ピークの取り方が不十分であった	GC/MSカラムの変更、標準液の新調
28	PCDDs	1,2,3,4,7,8-HxCDD大きい値	0.017と入力するところを0.17と入力していた。	画面でのチェックだけでなくプリントアウト出力したものでチェックを行うようにする。
29	DL-PCB	3,4,4',5-TeCB(#81)大きい値	ホームページ上での報告値入力の際、DL-PCB#81の1回目の分析結果を0.0063と入力すべき所を0.063と入力ミスし、その後の確認作業(読み合わせ)でもミスを発見できなかった。	今後、転記作業を行う場合は2回以上の読み合わせを行う事を徹底する。(通常の特定計量証明業務においては、異性体ごとの数値について転記作業は発生しないシステムで運用している)。
30	DL-PCB	3,3',4,4',5-PeCB(#126)大きい値	転記ミス	ホームページ入力後に複数人で確認をする事とする。その後確定の操作を行う。

表2 - 2 - 3 - 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
31	PCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 小さい値	計算結果を報告書に転記する際、1ケタ小さい値を誤って記載した。	各段階での確認作業を徹底する。
32	PCDDs	1,2,3,7,8-PeCDD 小さい値	転記ミス	ホームページ入力後に複数人で確認をする事とする。その後確定の操作を行う。
33	< 不明及び回答なし > DL-PCB		(不明)	GC昇温条件の改善、新しいクリーンアップ方法の模索
		2,3,4,4',5-PeCB(#114),2,3,3'4,4',5-HxCB(#156)大きい値		
34	DL-PCB	2,3',4,4',5-PeCB(#118)大きい値	(不明)	弊社において本試料はn=2で分析し、各2回測定を実施しております。その結果は#118についてn間は2.2%及び4.0%、Run間は7.3%と良好でした。本調査用紙を受け取ってから、再分析を実施したところ#118の値は0.040ng/gとなり棄却上限値内に入りはしたものの依然として高めの値を示しています。また、#118以外にも5塩素のモノオルトPCBが高めの値となっており、これらも再分析の前後で大きな値の変化はありません。その他の異性体、同族体のZスコアがマイナス傾向を示している中で、5塩素のモノオルトPCBのZスコアは高めのプラス傾向を示しています。なお同時期に分析した日本分析化学会のクロスチェック(ばいじん)では良好な結果を得ております(Z 1.18)
35	DL-PCB	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	(回答なし)	

表 2 - 2 - 3 - 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
36	DL-PCB	3,4,4',5-TeCB(#81),3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	(回答なし)	
37	DL-PCB	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167),2,3,3'4,4',5-HxCB(#156)大きい値	(回答なし)	
38	PCDFs, DL-PCB	1,2,3,7,8,9-HxCDF, DL-PCB6項目が大きい値	(回答なし)	
39	PCDFs, DL-PCB	PCDF5項目が大きい値、DL-PCB6項目が大きい値	(回答なし)	
40	PCDDs	1,2,3,7,8,9-HxCDD 小さい値	(回答なし)	
41	TEQ	TEQ(DL-PCB)小さい値	(回答なし)	

1)分析条件、クロマトグラムからみた外れ値の原因

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2-2-3-1-5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2-2-3-1-6に示す。

表2-2-3-1-6からわかるように、外れ値41件のうちアンケート結果は34（原因不明の回答を除くと32）であり、そのうちの26について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）と合っていると考えられた。外れ値の主な原因・理由を以下に示す。

a.抽出・クリーンアップ操作

大きい値の外れ値の原因として試料量の不足（定量下限値の設定が大きくなる）、クリーンアップが不十分、および器具からの汚染である。

一方、小さい値の外れ値の原因として試料量不足による感度不足、ブランク値を差し引いた影響、カラムからの溶出不足である。

b.GC/MS測定操作

大きい値となる原因としてピーク分離不良とクロスコンタミに関するものである。共存物質とのピーク分離に対する対応策としては、前述の前処理による対応と、GC/MS測定における対応に分かれる。クロスコンタミに関するものは、「直前にPCB濃度がかなり高い試料を測定していた」という内容である。

一方、外れ値が小さい値となった回答では感度不足である。

c.同定・計算

ピーク面積の取り方と転記ミスに分類される。

ピーク面積の取り方については、共存物質の影響でピーク面積の取り方が過小になったというものである。

転記ミスについては、桁数を間違えるケースが多く、測定値への影響が大きいのが特徴となっている。

全体的には、今年度の濃度は昨年度（平均値TEQ 1.11ng/g）の1/3程度（平均値TEQ 0.325ng/g）であり、低濃度となったためか、外れ値の機関数36（表2-2-3-1-2（3）TEQ及び異性体）は昨年度の19に比べて2倍と多かった。特に、DL-PCBに関するものが多かった。

なお、アンケートによる外れ値の原因は、添付資料による検証とよく合っていたと考えられる（26/41=63%が合っていた）。

表 2 - 2 - 3 - 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
1	<抽出・クリーンアップ操作> DL-PCB 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)大きい値	HxCBのピークが小さく、試料量が少なすぎたと思われる。	不明(チャート類提出なし)。試料量は16gで少なくはない。
2	DL-PCB 2,3,4,4',5-PeCB(#114)大きい値	試料量が足りなかったため当該ピークが小さくなり、共存物質の影響があったと考えられる。	アンケートのとおりと考えられる。 試料量：0.53g
3	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169),2,3,3',4,4'-PeCB(#105),2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)大きい値	DL-PCBに対して、PCDD及びPCDFが高濃度であり、ピークの重なりがある。	アンケートのとおりと考えられる。
4	PCDF 1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値	測定時にTeCDDとHxCDFでは、ピークの強度差が非常に大きく、TeCDDの強度が振りきれないように検出器の電圧を下げて測定をおこなったため、1,2,3,7,8,9-HxCDFはノイズの影響で測定できなかった。検出器電圧を上げて再測定を行った結果は、中央値付近となった。	SEM電圧を変えることは不適切である。
5	PCDDs, TEQ 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF及びOCDF大きい値、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)及び2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)大きい値	濃縮後20mLに定容し、クリーンアップ用の試料として5mL分取した。このこと(希釈)による感度不足と考えられる。	アンケートのとおりと考えられる。 3gを分取(1/4)し、0.75gで定量している。

表 2 - 2 - 3 - 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
6	PCDDs, TEQ 1,2,3,7,8-PeCD D、TEQ(PCDD)及び TEQが大きい値	今回の試料で予備試験を行ったところ、4～5塩素体のピークが他の異性体のピークより大きい特徴を持つことが分かった。そこで、分取試料量を1g、5g、10g、20gとして、それぞれ前処理し分析用試料を調製した。これらの試料を分析した結果、4、5塩素体については、同族体のピークがスケールオーバーしない分取試料1gのデータを採用した。他のダイオキシン類については、適宜、5g、10g、20g分取した試料のデータを採用して、報告値とした。今回、棄却されたデータ1,2,3,7,8-PeCDDの他の試料分取量における分析結果は、5g:0.12ng/g 10g:0.12ng/g 20g:0.12ng/gであった。したがって、分取量1g以外のデータを採用していれば、結果的に、報告値は、棄却されていなかったと推測する。GC/MS分析条件、ピークの同定、回収率等は、問題なかったため、分析値として確定したが、分取量1gの0.16ng/gと他の分取量の分析値との違いの原因は、分取量の違いによる影響が大きいと考える。	不明（前処理技術はしっかりしている）。
7	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-H xCB(#169)大きい 値	精製が不十分のため、対象の異性体ピークに妨害成分が重なりピークを大きくアサインしてしまった。	アンケートのとおりと考えられる。

表 2 - 2 - 3 - 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
8	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	共存物質の影響による過大定量と考えられる。	アンケートのとおりと考えられる。
9	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)大きい値	共存物質と目的ピークとの分離が不十分であった。	アンケートのとおりと考えられるが、エリアの取り方にも問題がある。
10	DL-PCB, TEQ 3,3',4,4'-TeCB(#77), 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169), TEQ(DL-PCB)大きい値	DL-PCBの共存物質の影響と考えている。	アンケートのとおりと考えられる。 前処理の内容が貧弱である。PCBのクリーンアップを考える必要がある。
11	DL-PCB 3,3',4,4'-TeCB(#77)大きい値	4塩素化PCBの当該チャンネルへの共存物質の影響	不明。
12	DL-PCB 1,3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169), 2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)大きい値	妨害物質(PeCDDs)との精製分離及びGCカラム分離が不十分であった	アンケートのとおりと考えられる。
13	DL-PCB DL-PCB10項目が大きい値	事前に高濃度PCBに汚染された試料を扱い、その使用した器具からの汚染	アンケートのとおりと考えられる。
14	DL-PCB DL-PCB7項目が大きい値	高濃度PCB汚染試料を扱った直後に試料の前処理を行った。雰囲気による汚染と考えられる。	空試験値報告なし。操作ブランク値を確認する必要がある。
15	TEQ DL-PCB(DL-PCB)小さい値	分析試料量採取不足による感度不足	アンケートのとおりと考えられる。 #77, #81以外NDである。試料量1.0gであり、定量下限値が高いのでNDになってしまう。
16	PCDFs 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF小さい値	定量下限近くの値であったため感度不足が考えられ、チャートを精査したところ分離しているものの近傍に夾雑ピークがあったため、その影響が考えられる。	アンケートのとおりと考えられる。 試料量1g。添付クロマトグラム(PCDF)は画面表示のまま貼り付けなので詳細がみえない。

表 2 - 2 - 3 - 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
17	PCDFs 1,2,3,4,7,8,9-Hp CDF小さい値	低濃度領域の定量にもかかわらずブランク値が高く、相対的に定量値を低く評価してしまった。	アンケートのとおりと考えられる。 試料量 1g。添付クロマトグラム (PCDF) は画面表示のまま貼り付けなので詳細がみえない。
18	PCDF 1,2,3,4,6,7,8-Hp CDF小さい値	7~8塩素化物の損失で大きいことから、活性炭分散シリカゲルカラムのトルエン溶出不足と思われる。	チャート類提出なし。回収率が 57% であることから、アンケートのとおりと考えられる。
19	< GC/MS測定操作 > DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-H xCB(#169)大きい 値	HT-8では#169の分離は不十分であった。RH-12msを使用して再分析した所、分離でき範囲内に値もおさまった。	アンケートのとおりと考えられる。 ネイティブのピーク分離不十分。STDのクロマトグラムと試料のクロマトグラムのRTが違う。
20	PCDDs, PCDFs, DL-PCB 1,2,3,4,6,7,8-Hp CDD,2,3,4,6,7,8- HxCDF,1,2,3,4,6, 7,8-HpCDF,2',3, 4,4',5-PeCB(#12 3),2,3',4,4',5,5' '-HxCB(#167)が大 きい値	使用したBPX-DXNとRH-12msでは、単独分離できない異性体が、いずれも高めの結果となってしまったこと。活性炭カラム1画分溶出法による、PCDD/FsとDL-PCBsの相互影響が無視できなかったこと。空試験値がやや高めであったので、ブランク補正をしなかったことが、定量値を高めの数値となってしまったこと。	アンケートのとおりと考えられる。 空試験値報告なし。2,3,4,6,7,8-HxCDFが単独分離できないが、他の異性体は分離できる。
21	DL-PCB 2,3,4,4',5-PeCB (#114)大きい値	共存物質とのピーク分離が不完全なため、定量値に影響を与えた。	アンケートのとおりと考えられる。
22	DL-PCB 2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)大きい値	カラムの劣化によりピークの分離が不十分であり、ピーク形状がよくない状態で解析を行っていた。	アンケートのとおりと考えられる。 試料量 1g。添付クロマトグラム (PDF) は画面表示のまま貼り付けなので詳細がみえない。

表 2 - 2 - 3 - 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
23	DL-PCB DL-PCB7項目が大きい値	GC/MSで再度測定し定量したところ問題となる値でなかった。インジェクションリストを見直すと、直前にトルエンを測定していたが、この前にPCB濃度がかなり高い試料を測定していたため、これが原因と考えられる。	アンケートのとおりと考えられる。
24	TEQ TEQ(DL-PCB)小さい値	感度不足で検出されない異性体があり、TEQが小さい値となった。また下限値よりの小さい値は0となり、加算されなかった。	試料量が2gであり、このうち1/3を使用しており、0.67g使用では少ない。
25	< 同定・計算 > DL-PCB 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)大きい値	ピークの過大評価によるものであると推測された。ピークのベースラインやピークチェックを再度行った結果、Grubbsの検定の上限值以内に入った。	アンケートのとおりと考えられる。
26	DL-PCB 2',3,4,4',5-PeCB(#123)小さい値	該当ピークの前後に大きめのピークがあったため、ベースラインを高め設定してしまい、ピーク面積が過小になった。	アンケートのとおりと考えられる。 #106と#118の間にあるが、提出されたクロマトグラム上では確認できない。
27	DL-PCB 3,4,4',5-TeCB(#81),3,3',4,4'-TeCB(#77)小さい値	TeCBの測定チャンネルに多くの共存(妨害)物質がみられ、ピークの取り方が不十分であった	提出クロマトグラムは平均値のみ。アンケートのとおりと考えられる。
28	PCDDs 1,2,3,4,7,8-HxCDD大きい値	0.017と入力するところを0.17と入力していた。	アンケートのとおりと考えられる。
29	DL-PCB 3,4,4',5-TeCB(#81)大きい値	ホームページ上での報告値入力の際、DL-PCB#81の1回目の分析結果を0.0063と入力すべき所を0.063と入力ミスし、その後の確認作業(読み合わせ)でもミスを発見できなかった。	アンケートのとおりと考えられる。しかし、M+で大きい妨害物質がある。

表 2 - 2 - 3 - 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 3,3',4,4',5-PeCB (#126)大きい値	転記ミス	アンケートのとおりと考えられる(2回目の結果0.009の記載を0.09としている)。
31	PCDF 1,2,3,4,6,7,8-Hp CDF小さい値	計算結果を報告書に転記する際、1ケタ小さい値を誤って記載した。	アンケートのとおりと考えられる。
32	PCDDs 1,2,3,7,8-PeCDD 小さい値	転記ミス	アンケートのとおりと考えられる(2回目の結果0.11の記載を0.011としている)。
33	<不明及び回答なし> DL-PCB 2,3,4,4',5-PeCB (#114),2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)大きい値	(不明)	不明。拡大したクロマトグラム必要である。
34	DL-PCB 2,3',4,4',5-PeCB (#118)大きい値	(不明)	空試験値報告なし。操作ブランク値の確認が必要である。
35	DL-PCB 3,3',4,4',5,5'-H xCB(#169)大きい 値	(回答なし)	共存物質とのピーク分離が不完全なため、定量値に影響を与えている。
36	DL-PCB 3,4,4',5-TeCB(#8 1),3,3',4,4',5,5 '-HxCB(#169)大き い値	(回答なし)	不明。拡大クロマトグラムが必要である。
37	DL-PCB 2,3',4,4',5,5'-H xCB(#167),2,3,3' 4,4',5-HxCB(#15 6)大きい値	(回答なし)	不明。チャート類提出なし。
38	PCDFs, DL-PCB F,DL-PCB6項目が 大きい値	(回答なし)	BPX-DXNカラムは、1,2,3,7,8,9 -HxCDFは1,2,3,4,8,9-HxCDFが 重なる。 PeCBの内標準として#123,#114 がないので、あるもので代用し たと思われるが、すべての内標 準があることが望ましい。HxCB の内標準も#156,#169の2つしか ない。
39	PCDFs, DL-PCB PCDF5項目が大き い値、DL-PCB6項 目が大きい値	(回答なし)	不明。硫酸処理ーシリカゲルカ ラムーアルミナカラムでは分画 が不十分の可能性はある。

表 2 - 2 - 3 - 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
40	PCDDs	1,2,3,7,8,9-HxCDD 小さい値	(回答なし)	不明。
41	TEQ	TEQ(DL-PCB)小さい 値	(回答なし)	TEQ(TEF)計算間違い(又はTEFの 間違い)。チャート類提出なし。

(b) 要因別の解析・評価の概要

1) 毒性当量 (TEQ) に関する解析

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、下記のウ)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。

ア) 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0.324ng-TEQ/g (PCDDs及びPCDFs)、0.00106ng-TEQ/g (DL-PCB)、民間機関が0.324ng-TEQ/g (PCDDs及びPCDFs)、0.00105pg-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7.7% (PCDDs及びPCDFs)、12.4% (DL-PCB)、民間機関が7.0% (PCDDs及びPCDFs)、12.2% (DL-PCB) であり、両者の差は大きくなかった。

イ) 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。しかし、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、ISO 17025及び環境省受注資格については、顕著な傾向であった。

ウ) 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。

エ) 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。多くは1~3回であった。4回の回答は1であり、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れなかった。

室内測定精度について、測定回数が3回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。5%以上の回答は少なく、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れなかった (全体の回答も少なく、はっきりとわからなかった)。

オ) 分析方法

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

抽出操作については、すべての回答とも塩酸処理を行っており、またすべての回答とも塩酸溶液及び洗浄液は液・液抽出を行っていた。残さについては、大部分の122回答は「公定法による抽出」（トルエンによるソックスレー抽出（16時間以上））を行っていた。他の方法（「公定法以外の抽出」）としては、「高速溶媒抽出（ASE）」2回答であり、公定法よりも抽出時間は少なくなっていた（前記の表2-2-3-1-1参照）。

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れなかった。

・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、多くの回答は多層シリカゲルクロマトグラフィー、または硫酸処理・多層シリカゲルクロマトグラフィーの組み合わせであった。分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

次のクリーンアップ操作では、クリーンアップと共に分画を行って「PCDDs及びPCDFs用」と「DL-PCB用」の試料液を調製していた。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回答が67%と多かった（特に、リバースカラムによる方法が多く、全体の49%であった）。他にはアルミナカラムによる方法等、全体的には多くの方法となっていた。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、一定の傾向は認められなかった。

硫黄（硫化物）に対する処理として多層シリカゲルクロマトグラフィー、または多層シリカゲルクロマトグラフィーに銅による処理等を組み合わせていた（前記の多層シリカゲルクロマトグラフィーでは硝酸銀シリカゲルを使用しており、硫黄に対する処理となっている）。硫黄に対する処理を行っていない回答はなかった。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。

か)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94回答、抽出後に添加（抽出液に添加）が27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、抽出前の添加では大部分の回答は回収率70～100%、抽出後の添加では大部分の回答は回収率80～100%であり、抽出後の添加の方が回収率が良い傾向であった。全体的には70%未満は少なく、また110%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。

キ) 試料量

試料のはかり取り量については、1～25 g の範囲が多く、特に5～25 g 程度が多かった。

分析結果との関係については、25 g 以上では4回答と少ないが、平均値が小さい傾向であった。25 g 未満では、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

ク) 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（ガスクロマトグラフの分析条件を変えて測定した数）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（81回答）であり、次にカラム数2（28回答）、カラム数4（12回答）、カラム数5（3回答）であり、カラム数1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（114回答）であり、次にカラム数3（8回答）、カラム数1（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（83回答）であり、残りはカラム数2（39回答）、カラム数3（1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。

ケ) 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1～2 μLの範囲であり（118回答）であった。2 μLを超える回答は（5回答）と少なく、1 μL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。

コ) 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、2回答を除きが10000～12000以上であり、10000未満の回答はなく、12000を超える回答は2であった。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、40 V 未満の回答が多く（104回答）、40～70 V が18回答であり、70 V 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。

2) 異性体濃度に関する解析

分析条件（GCカラム等）から、「単独で定量できているか、または重なっている異性体があるか」、「それはカラムの種類と関係するか」、これらを要因として、異性体濃度を対象として解析を行ったものである。ただし、ここでの解析は「公定法による抽出」での結果を示している。

今年度の調査で2,3,7,8-PCDDs（7異性体）、2,3,7,8-PeCDFs（10異性体）及びDL-PCB（12異性体）の合計29異性体のうち、「重なっている異性体あり」と回答された異性体は、下記のとおり10異性体であった。

分析項目		回答数	
		単独で定量	重なっている異性体あり
P C D F s	1,2,3,7,8-PeCDF	43	75
	2,3,4,7,8-PeCDF	112	2
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	44	74
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	112	2
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	104	10
DL-PCB ノンオルト	3,3',4,4',5-PeCB	113	1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	113	2
DL-PCB モノオルト	2,3',4,4',5-PeCB	112	3
	2,3,3',4,4'-PeCB	110	4
	2,3,4,4',5-PeCB	110	4

ア) 1,2,3,7,8-PeCDF

1,2,3,7,8-PeCDFについては、全118回答のうち「単独で定量」は43回答で少なく、「重なっている異性体あり」が75回答あり、単独で定量している回答数の2倍程度であった。分析結果との関係については、「重なっている異性体あり」と「単独で定量」において室間精度に違いは認められないが、平均値は「重なっている異性体あり」(0.0189ng/g)が「単独で定量」(0.0150ng/g)に比べ大きい値となった。

重なっている異性体は、いずれの回答も1,2,3,4,8-PeCDFであった。

主な使用GCカラムは、「単独で定量」ではBPX-DXN (34回答)であり、その他ではBPX-DXN、DB5(MS)及びRH12(MS)が用いられているが、それらの回答数は2～4回答と少数であった。「重なっている異性体あり」の使用カラムはSP-2331 (66回答)が多く、その他ではCP-Sil88 (8回答)、RTX-2330 (1回答)であった。分析結果との関係については、「重なっている異性体あり」のSP-2331及びCP-Sil88における平均値は、それぞれ0.0189ng/g及び0.0195ng/gであり、「単独で定量」のBPX-DXN (0.0149ng/g)、BPX-DXN (0.0141ng/g)及びRH12(MS) (0.0163ng/g)と比較して大きい値となっている。

イ) 1,2,3,4,7,8-HxCDF

1,2,3,4,7,8-HxCDFについては、全118回答のうち「単独で定量」は44回答で少なく、「重なっている異性体あり」が74回答あり、単独で定量している回答数の2倍程度となった。分析結果との関係については、「重なっている異性体あり」と「単独で定量」で室間精度に違いは認められないが、平均値は「重なっている異性体あり」(0.00954ng/g)が「単独で定量」(0.00822ng/g)に比べ大きい値となった。

重なっている異性体は、いずれの回答も1,2,3,4,7,9-HxCDFであった。

主な使用GCカラムは、「単独で定量」ではBPX-DXN (34回答)であり、その他のカラムの回答数は1～3回答で少数である。「重なっている異性体あり」の使用カラムはSP-2331 (64回答)が多く、その他ではCP-Sil88 (8回答)などであった。分析結果との関係については、「重なっている異性体あり」のSP-2331及びCP-Sil88における平均値は、それぞれ0.00953ng/g及び0.00968ng/gであり、「単独で定量」のBPX-DXN(0.00819ng/g)と比較して大きい値となっている。

ウ) 2,3,4,6,7,8-HxCDF

2,3,4,6,7,8-HxCDFについては、大部分の回答が「単独で定量」(104回答)であった。

「重なっている異性体あり」は10回答で少ない。重なっている異性体は1,2,3,6,8,9-HxCDF(8例)、1,2,3,4,6,9-HxCDF(1例)及び不明(2例)であった。分析結果との関係については、単独で定量した場合の室間精度(CV%:11.7%)が、重なっている異性体があり(CV%:17.1%)に比べて良い結果となった。

主な使用GCカラムは、「単独で定量」ではSP-2331(65回答)が最も多く、その他ではBPX-DXN(17回答)及びCP-Si188(9回答)が比較的多い。「重なっている異性体あり」ではBPX-DXN(7回答)などであった。分析結果との関係については、平均値及び室間精度とも一定の傾向はみられなかった。

I) その他の異性体

「重なっている異性体あり」の回答のあった異性体は、上記ア)~ウ)の3つの他に7異性体であったが、それぞれの異性体の回答は1~4と少なかった。また、7つの異性体では、「単独で定量」と「重なっている異性体あり」との分析結果との関係については、平均値及び室間精度とも違いがみられない、もしくは「重なっている異性体あり」の回答が少なすぎるために違いがわからなかった。

(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(21年度)で12年目となる。これまでの試料、参加機関数等を表2-2-3-1-7に示す。

廃棄物(ばいじん)試料については、これまでに調査を実施しており(10年度、13年度、14年度、20年度及び21年度)、固形試料としてはばいじん試料の他、底質試料、土壌試料について実施している。

ばいじんの結果としては、TEQに関する室間精度では21年度7.1%、20年度9.0%、14年度20.2~32.3%、13年度9.0%、10年度22.7%であり、10年度、14年度の精度は良くなかった。このような傾向は、異性体の結果についても同様である。

21年度のばいじん試料の平均値は0.325ng-TEQ/g、20年度は1.11ng-TEQ/g、14年度は0.0129~0.0288ng-TEQ/g、13年度は74.5ng-TEQ/g、10年度は25.9ng-TEQ/gであり、10年度及び13年度は基準値(3ng/g)を超え、20年度がそのレベル、21年度がその1/10レベル、14年度は更に下回る。10年度と20、21年度との比較では濃度が低くなっている20、21年度の精度の方が良くなっており、分析技術の向上がみられる。

以下に、10~21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2-2-3-1-8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、20、21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く(10年度ばいじん試料では66.5%、10年度底質試料では117%、11年度土壌試料では93.3%、12年度底質試料では60.3%)、平均値と中央値の一致も良くなかった。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年度の底質試料及び20、21年度のばいじん試料では室間精度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13、14、20、21年度のばいじん試料での個々の項目別の比較では、21年度の室間精度は10~20%が多く、過去では1,2,3,7,8,9-HxCDFは30%を超え、他の項目も20%を超えることが多かった。

以上のように、全体的には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2-2-3-1-9のとおりである。10~13、15、16、18、19、20、21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13、14、20、21年度のばいじん試料での項目別の比較では、異性体とほぼ同様である。

3)DL-PCB

これまでの結果は表 2 - 2 - 3 - 1 - 1 0 のとおりである。11年度の分析結果については、比較的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、20、21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 - 3 - 1 - 1 1 のとおりである。ばいじん試料に関するTEQ（PCDDs及びPCDFs）については、10年度は外れ値を除くと、平均値25.9ng/g、室間精度（CV）22.7%である。13年度は平均値74.1ng/g、室間精度9.0%、10年度よりも良い精度となっている。14年度は平均値0.0144～0.0278ng/g、室間精度20.2～32.4%、20年度は平均値1.09ng/g、室間精度8.9%、21年度は平均値0.324ng/g、室間精度7.1%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、13年度は平均値0.467ng/g、室間精度12.9%、14年度は平均値0.000284～0.000758ng/g、室間精度18.0～19.6%、20年度は平均値0.0239ng/g、室間精度9.9%、21年度は平均値0.00128ng/g、室間精度12.2%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 - 3 - 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
20	ばいじん試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	133	140	公定法による抽出が127回答、その他7
21	ばいじん試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	124	129	公定法による抽出が123回答、その他2

表 2 - 2 - 3 - 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 - 3 - 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		
20	ばいじん 試料 (公定法に よる抽出)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	127	0.0548 (0.056)	24.1
			後	123	0.0544 (0.056)	18.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.2 ~ 31.3
	後	-	-	8.9 ~ 29.0		
21	ばいじん 試料 (公定法に よる抽出)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	113	0.00111 (0.0010)	37.3
			後	110	0.00106 (0.0010)	26.0
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	8.6 ~ 39.2
	後	-	-	8.6 ~ 17.4		

表 2 - 2 - 3 - 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	ナフ溶液 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	-	-	-
		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 - 3 - 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
20	ばいじん 試料	前	13.9 ~ 31.3
		後	9.0 ~ 29.0
21	ばいじん 試料	前	9.2 ~ 43.0
		後	8.6 ~ 17.1

表 2 - 2 - 3 - 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
20	ばいじん 試料	前	13.1 ~ 44.1
		後	7.1 ~ 17.1
21	ばいじん 試料	前	18.3 ~ 133
		後	7.9 ~ 15.6

表 2 - 2 - 3 - 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 - 3 - 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 - 3 - 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
			後	121	0.00839 (0.0084)	14.6
		DL-PCB	前	123	0.000636(0.00047)	264
			後	116	0.000474(0.00047)	18.8
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	123	0.0102 (0.0089)	107
			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)	119
			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 - 3 - 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 - 3 - 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%
20	ばいじん 試料 (公定法に よる抽出)	PCDDs & PCDFs	前	127	1.66 (1.1)	385
			後	123	1.09 (1.1)	8.9
		DL-PCB	前	127	0.0324 (0.024)	295
			後	123	0.0239 (0.024)	9.9
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	127	1.69 (1.1)	387
			後	123	1.11 (1.1)	9.0
21	ばいじん 試料 (公定法に よる抽出)	PCDDs & PCDFs	前	123	0.325 (0.33)	7.5
			後	122	0.324 (0.33)	7.1
		DL-PCB	前	123	0.00103 (0.0010)	21.1
			後	119	0.00128 (0.0010)	12.2
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	123	0.326 (0.33)	7.4
			後	122	0.325 (0.33)	7.1

表 2 - 2 - 3 - 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	リソ溶液 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、廃棄物(ばいじん)試料を調製し、参加機関には共通試料3として配布した。

分析方法としては、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」(平成4年厚生省告示第192号)に定める方法により分析する。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、抽出操作(塩酸処理・ダイオキシン類の抽出)、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となる。ただし、抽出操作については、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」では、試料にクリーンアップスパイクを添加した後、塩酸処理を行い、ろ液及び洗浄液はジクロロメタンによる液・液抽出、残さはトルエンによるソックスレー抽出(16時間以上)を行うが、本調査における残さの抽出操作については「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に定めるソックスレー抽出の他に、高速溶媒抽出(ASE)等の抽出方法も可能としている。

分析結果の回答数は、「ソックスレー抽出(公定法による抽出)」が123、「公定法以外の抽出」が2、全体で125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124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。

分析対象のダイオキシン類の異性体は、0.001~0.1ng/gレベル程度であり、ばいじんとしては低濃度であり、異性体中には「ND」等の検出不足による分析結果もみられた。「ND」等が多かった異性体は、PCDF(1,2,3,7,8,9-HxCDFが10回答)、ノンオルトのDL-PCB(3,3',4,4',5,5'-HxCBが4回答)及びモノオルトのDL-PCBの5異性体(2,3',4,4',5,5'-HxCB、2,3,3',4,4',5'-HxCB各5回答、2,3,3',4,4',5,5'-HpCB4回答、2',3,4,4',5-PeCB、2,3,4,4',5-PeCB各3回答)であり、いずれの項目も低濃度(0.001ng/gレベル)であり、0.001ng/gに近い濃度であった。

外れ値を除くと、室間精度(CV)はTEQ(PCDDs及びPCDFs)が7.1%、TEQ(DL-PCB)が12.2%、全体のTEQが7.1%であり、TEQ(PCDDs及びPCDFs)とTEQ(全体)は同程度のばらつきを示していた。平均値はTEQ(PCDDs及びPCDFs)が0.324ng/g、TEQ(DL-PCB)が0.0105ng/g、全体のTEQが0.325ng/gであった。

ばいじん試料中のダイオキシン類は昨年度(21年度)に調査した項目であり、その調査結果を踏まえ、追跡調査として実施している。

昨年度の平均値は、TEQ(PCDDs及びPCDFs)1.09ng/g、TEQ(DL-PCB)0.0239ng/g、全体のTEQ1.11ng/gであり、今年度の濃度は昨年度の1/3程度(特別管理廃棄物に関する基準値3ng/gの1/10程度)と低濃度となっていたが、室間精度TEQ(PCDDs及びPCDFs)及び全体のTEQは大きく変わらなかった。しかし、TEQ(DL-PCB)の室間精度は若干悪くなっていた(昨年度の室間精度(CV)はTEQ(PCDDs及びPCDFs)が8.9%、TEQ(DL-PCB)が9.9%、全体のTEQが9.0%であった)。

ばいじん試料のTEQに関する室間精度では今年度が7.1%、21年度が9.0%、14年度が20.2~32.3%、13年度が9.0%、10年度が22.7%であり、今年度及び21年度は、10年度、14年度よりも精度は良くなかった。このような傾向は、異性体の結果についても同様である。

今年度の平均値は0.325ng-TEQ/g、21年度は1.11ng-TEQ/g、14年度は0.0129～0.0288ng-TEQ/g、13年度は74.5ng-TEQ/g、10年度は25.9ng-TEQ/gであり、10年度及び13年度は基準値（3ng/g）を超え、今年度がそのレベル、21年度はそれを下回り、14年度がさらに下回る。10年度と今年度や21年度との比較では、濃度が低くなっている今年度や21年度の精度の方が良くなっており、分析技術の向上がみられる。

Grubbsの方法による（異性体を含めた）外れ値は、全体の回答数123のうち36の分析結果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（30）であり、小さい値（11）は少なかった（大きい値と小さい値を重複したものが5回答ある）。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5回答、PCDFsが9回答、DL-PCBが29回答であり、複数の項目で棄却された結果もあった。

外れ値となっていた異性体のうち複数回答のあったものとしては、PCDDsでは1,2,3,7,8-PeCDD及び1,2,3,7,8,9,-HxCDFが2回答、PCDFsでは1,2,3,7,8,9-HxCDFが4回答及び1,2,3,4,6,7,8-HpCDFが3回答であり、ひとつの異性体が外れ値となっていた回答は69%と約2/3であった。

DL-PCBの棄却された分析結果は、ノンオルト異性体に関するものが17回答、モノオルト異性体が18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29回答であり、PCDDs、PCDFsに比べて多かった。DL-PCBにおいて、ひとつの異性体が外れ値となっている回答は52%と約半数であった。DL-PCBの外れ値となっていた異性体としては、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)が多く、2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)、2,3,4,4',5-PeCB(#114)、3,3',4,4'-TeCB(#77)、2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)等に複数あった。

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68%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、明確となっている場合も多い。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22%と少ない。

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

大きい値の外れ値の原因として試料量の不足（定量下限値の設定が大きくなる）、クリーンアップが不十分及び器具等からの汚染等であり、適切な試料量、適切なクリーンアップ、操作中での器具や雰囲気からの汚染がないように（低減するように）注意が必要である。

一方、小さい値の外れ値の原因として試料量不足による感度不足、ブランク値を差し引いた影響、カラムからの溶出不足があり、大きい値の場合と同様に試料量、クリーンアップ、汚染の低減に注意が必要である。なお、試料を極端に多くとっている場合、小さい値となる傾向があり、注意が必要である。

- ・GC/MS測定操作

大きい値となる原因としてピークの分離不良とクロスコンタミに関するものであり、ピーク分離では共存物質等との分離に関する分析条件の見直し、クロスコンタミでは直前

の試料の影響（特にPCBの影響）の低減に注意が必要である。

小さい値となった回答では感度不足である。

・ 同定・計算

適切なピーク面積の取り方と転記ミスのないことが重要である。ピーク面積の取り方については、共存物質の影響で過大になる例、過小になる例がある。転記ミスについては、桁数を間違えるケースが多く、注意が必要である。これらの多くは、測定終了後の同定解析作業におけるピークの切り方や結果の確認等に関わり、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と思われる。

・ 重なって定量している異性体

使用GCカラムによりピークの重なりが生じる代表的な例（4以上の回答のあった例）は下表のとおりで、重なった異性体により大きな値となった分析結果もあり、通常、結果には重なりがあったことを併記する。したがって、使用カラムによるピークの重なりの結果への影響について留意することは、重要である。この対処としては、分析条件の変更、カラムの変更等が考えられる。

対象項目	重なる異性体	使用GCカラムによる分析結果の違い
1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,4,8-PeCDF	今回の調査結果では、単独定量できるカラムと比較して大きい値となる
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,9-HxCDF	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,6,8,9-HxCDF 1,2,3,4,6,9-HxCDF	今回の調査結果では、平均値には違いはみられなかったが、重なっている場合ばらつきが大きくなる（単独定量の場合CV11.7%、重なっている場合17.1%）
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	3,3',4,5,5'-PeCB (#127)	今回の調査結果では、結果に違いはみられなかった
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	3,3',4,5,5'-PeCB (#127)	

以上の留意点等については、分析技術等の知識・経験等を必要とする事項もあるが、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改善が可能になる事項も多いと考えられる。

なお、「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、ISO 17025及び環境省受注資格については、顕著な傾向であった。

2.4 大気試料

(1) ベンゼン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

参加機関総数77機関のうち、3機関が外れ値として棄却されたが、感度不足によるND等はなく、3機関いずれもGrubbsの検定による外れ値であった。1機関が小さい値で、2機関が大きな値で棄却された。ヒストグラム(図2-1-5(1))をみると、棄却された3機関の値以外は相対値0.7から1.4の間に分布し、幾らか幅があるものの平均値付近にまとまっている。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が $1.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値は $2.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。これより、棄却された機関(3機関)を除いた74機関の報告値を用いて解析した平均値は $1.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCV(%)で12.7%となった。外れ値棄却後の平均値は、調製濃度(設定値： $1.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$)の103%であった。なお、今回の結果では、Grubbsの方法で棄却された3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73.3%、最も大きい値で138%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、Grubbsの検定により3機関が外れ値と判定された。この機関A～C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3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2-2-4-1-1に示す。

表2-2-4-1-1 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)	(回答なし)	送付資料等から計算したところ約 $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、設定値に近い値であった。計算間違いの可能性はある。
B	Grubbs(大きい値)	(回答なし)	送付資料等から計算したところ約 $5.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、報告値に近い値であった。クロマトグラムの添付がないため詳細な検討はできず、棄却原因は不明である。
C	Grubbs(大きい値)	測定値が濃度であるにもかかわらず試料量で割ってしまったため、どの結果もおおよそ2倍となった。	送付資料等から計算したところ約 $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、設定値に近い値であった。報告書の計算式に従って計算すると報告値に近い値となった。計算間違いであると推定。

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おいて当該機関が推定した棄却原因を比較した。

機関Aについて添付資料等からベンゼン濃度を計算したところ、約 $1.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、設定値に近い値であった。報告値は一桁低い値であり、測定結果から濃度を計算する際の計算間違いである可能性がある。アンケート調査では回答はなく、当該機関がどのような自己点検を行ったかは不明である。

機関Bについて添付資料等からベンゼン濃度を計算したところ、約 $5.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、報告値に近い値であった。クロマトグラムが添付がないため詳細な検討ができず、棄却原因は不明である。アンケート調査では回答はなく、当該機関がどのような自己点検を行ったかは不明である。

機関Cについて添付資料等からベンゼン濃度を計算したところ、約 $1.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、設定値に近い値であった。一方、報告書に記載された計算式に従って計算すると、約 $3.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、こちらは報告値に近い値であった。このことから、棄却原因は誤った計算式を用いたことによる計算間違いであると推定した。アンケート調査では「測定値が濃度であるにもかかわらず試料量で割ってしまったため、どの結果もおおよそ2倍となった」との回答であり、計算間違いであるとの認識であった。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬大気試料を用いたベンゼ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、精度共に統計的有意差はなかったが、室間精度が試料数50未満の水準が14.7%と最も大きく、500以上の水準が6.9%と最も小さくなった。この傾向は、試料数が多いほど測定操作に習熟していると考えられることで説明することが可能である。

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水準に区分して比較した。平均値、精度共に統計的な有意差はみられなかったが、10年以上の経験を持つ水準で精度が幾らか良好であった。

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日以上の4水準に区分して比較した。平均値は統計的有意差はなかったが、精度では11日以上の水準が2～5日に較べて劣っていた。なお、全体の傾向をみると、2～5日と6～10日の水準は平均値はほぼ等しく、精度も良好であったが、1日の水準では平均値が低めで精度は幾らか悪い値、11日以上では平均値が高めであった。

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水準に区分して比較した。5%以上10%未満及び10%以上の水準はそれぞれ回答数は1であった。これら2つの機関の結果は平均値からの偏りが大きく、測定に問題があることを示している。それ以外の51機関は室内精度が5%以内と良好であった。

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、6回以上の6水準に区分して比較した。6回以上の水準に該当する機関はなかった。平均値、精度共に有意差はみられなかったが、測定回数が多い(4回、5回)水準では精度が幾らか良好であった。

6)分析方法に関する解析

測定用試料ガスの作成と測定方法について、GC/MSとその他に分類した。すべての機関がGC/MS法で測定を行っていた。

7)試料量に関する解析

1回の測定に使用した試料の量を、100mL未満、100mL以上200mL未満、200mL以上300mL未満、300mL以上400mL未満、400mL以上500mL未満、500mL以上750mL未満、750mL以上1000mL未満、1000mL以上の8つの水準に区分して比較した。100mL未満と100mL以上200mL未満の水準は該当がなく、1000mL以上も1機関のみであった。報告のあった70機関のうち、過半数の42機関は400mL以上500mL未満の水準となった。平均値、精度とも有意差はなく、特定の傾向もみられなかった。

8)試料の希釈操作(希釈倍率)に関する解析

希釈倍率を1、1超1.5以下、1.5超2以下、2超2.5以下、2.5超の5つの水準に区分して比較した。2.5倍を越える希釈を行った機関はなく、報告のあった69機関のうち、40機関は希釈をせずに測定を行っていた。2超2.5以下の水準で精度が幾らか低いものの、平均値、精度ともに有意差はなかった。

9)濃縮部の種類に関する解析

使用した濃縮部を、吸着濃縮管、低温濃縮管、その他(両者併用)の3つの水準で比較した。66機関は低温濃縮管を使用していた。平均値、精度ともに有意な差はみられなかった。両者併用の水準で精度が良好であるが、回答数が3機関と少ないため、有意差とはいえなかった。

10)除湿部の種類に関する解析

除湿部の種類について、ありとなしの2水準で比較を行った。74機関中68機関が除湿部ありであった。平均値、精度ともに有意差はなかった。

11)パージガスの種類に関する解析

パージガスの種類を、窒素、ヘリウム、その他の3水準に区分して比較した。15機関が窒素、59機関がヘリウムを使用しており、それ以外を使用している機関はなかった。平均値、精度ともに有意な差はみられなかった。

12)GC/MS装置の型式に関する解析

二重収束型を使用した1機関を除いて、73機関は四重極型GC/MSを使用していた。

13) G C / M S イオン検出法に関する解析

9 機関が M C 検出、1 機関がその他で検出を行っていたが、それ以外の 6 4 機関は S I M 検出であった。S I M と M C では平均値、精度とも良い一致を示した。

14) 分析方法別の定量方法に関する解析

絶対検量線、標準添加、内標準の各定量法に区分して比較した。7 4 機関のうち、6 5 機関が内標準法を用いており、7 機関が絶対検量線法、2 機関が標準添加法であった。絶対検量線法と内標準法を比較すると、平均値、精度とも有意差はないが、絶対検量線法で平均値がやや低く、精度が幾らか劣っていた。

15) 標準原ガスの調製に関する解析

標準原ガスについて、市販品を購入した機関と自家調製した機関に区分して比較した。7 4 機関すべてが市販品を購入して使用していた。

16) 測定質量数に関する解析

G C / M S 法による定量で使用した測定質量数を比較した。7 3 機関が質量数 78 を使用しており、1 機関のみ 77 を使用していた。

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 水準に区分して比較した。回答のあった 4 8 機関すべてが 0.1 未満の水準であった。

18) 試料と標準ガス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ガスの測定値の比を 0.25 未満、0.25 以上 0.50 未満、0.50 以上 0.75 未満、0.75 以上 1.0 未満、1.0 以上 1.25 未満、1.25 以上 1.5 未満、1.5 以上の 7 つの水準に区分して比較した。報告のあった 4 6 機関すべてが 1.0 未満の 4 水準に分布していた。平均値に有意差はみられないが、精度は有意差があり、0.25 以上 0.50 未満で最も悪く、0.75 以上 1.0 未満で最も良好という結果となった。また平均値は 0.25 未満では幾らか低い値であった。しかし、特定の傾向があると結論することは出来ない。

19) その他

留意点等に関するコメントでは、「汚染防止に留意した（測定雰囲気、キャニスター、試料ライン、濃縮部、装置からの汚染の確認と除染）」、「検量線範囲の設定に配慮した（予備測定、濃度範囲の異なる検量線の使い区分し、直線性の確認）」等のコメントが寄せられた。

(c) 過去の結果との比較

ベンゼンは平成 9 年度、14 年度、15 年度、17 年度、18 年度に模擬大気試料として調査対象項目となっている。試料の配布形態は、9 年度は活性炭吸着物を配布しており、14 年度以降は参加機関から送付されたキャニスターに人工空気ベース(又は窒素ベース)の模擬大気試料を充填して配布している。試料の配布形態が異なる 9 年度を除いた過去の結果を、今回の

結果と合わせて表 2 - 2 - 4 - 1 - 2 に示した。今回の調査は15、17、18年度調査よりも調製濃度は高く、CV%は12.7%と過去の調査に比べて若干良好であり、平均値と調製濃度との比も過去の調査と同程度であった。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 2 模擬大気試料でのベンゼンの調査結果

年度	回答数 (棄却後)	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV(%)	調製濃度比 (%)	目標定量下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
14	99	43.0	25.0	103.4	0.3
15	108	1.02	16.7	102.0	0.3
17	93	0.809	17.2	103.7	0.3
18	95	1.13	15.3	101.8	0.3
21	74	1.85	12.7	103.4	0.3

(注)目標定量下限は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(平成20年10月環境省水・大気環境局大気環境課)によるもの。

(d) 総括評価・今後の課題

本調査では、外れ値棄却後の平均値は $1.85\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、調製濃度 $1.79\mu\text{g}/\text{m}^3$ に近く、室間精度CV(%)は12.7%であり、非常に良好であった。このような結果となった理由としては、今回の調査の測定が、昨年度までの高等精度管理調査で行われてきた水質試料と較べて、抽出、濃縮、誘導体化などの複雑な前処理操作がないことが挙げられる。キャニスター中の試料ガスを一定量採取して、GC/MSに導入するだけの操作であることが、高精度の結果をもたらしたと考えられる。さらに、(b)8)でもわかるように、今回の測定で唯一の前処理操作といえる希釈操作を過半数の機関が行っていないことも精度を良好にする要因であろう。

なお、両側危険率5%での統計処理では、各水準間で平均値又は精度に有意な差がみられたのは、「分析に要した日数」及び「試料と標準液の最高濃度の指示値の比」の2要因のみであり、次のような特徴がみられた。ヒストグラムより明らかのように、測定値の分布は平均値(設定値)を中心に一山のピークを示しているが、その分布幅は広い。そこで、Grubbsの方法による外れ値ではないが、分布の中心から大きく外れている値として、平均値の80%以下(4機関)及び120%以上(7機関)の値がどの水準に含まれるかを調べた。「分析に要した日数」では、80%以下の4データが4つの水準に1つずつ分布したが、120%以上の7データは第1水準(1日)に4つ、第4水準(11日以上)に3つ分布しており、この第1及び第4水準への偏在が室間精度の違いをもたらしているものと考えられる。一方、「試料と標準液の最高濃度の指示値の比」では、第2水準(比が0.25~0.5)に80%以下の3データと120%以上の6データが集中しており、室間精度が悪くなったと考えられる。

これらのことから、「分析に要した日数」及び「試料と標準液の最高濃度の指示値の比」とも水準間の有意さはみられたが、分析結果との特定の傾向はなかったと考えられる。

(2) 1,3-ブタジエン

(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 76 機関のうち、2 機関が外れ値として棄却されたが、感度不足による ND 等はなく、2 機関とも Grubbs の検定による外れ値であった。1 機関が小さい値で、1 機関が大きな値で棄却された。ヒストグラム (図 2 - 1 - 5 (1)) をみると、棄却された 2 機関の値以外は相対値 0.7 から 1.4 の間に分布し、幾らか幅があるものの平均値付近にまとまっている。Grubbs の検定による棄却限界値は下限値が $0.130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値は $0.352 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。これより、棄却された機関 (2 機関) を除いた 74 機関の報告値を用いて解析した平均値は $0.241 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度は CV (%) で 14.0% となった。外れ値棄却後の平均値は、調製濃度 (設定値 : $0.248 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の 97.2% であった。なお、今回の結果では、Grubbs の方法で棄却された 2 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 67.6%、最も大きい値で 139% 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、Grubbs の検定により 2 機関が外れ値と判定された。この機関 A、B 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 2 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 - 4 - 2 - 1 に示す。

表 2 - 2 - 4 - 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)	(回答なし)	送付資料等から計算したところ約 $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、設定値に近い値であった。計算間違いの可能性はある。
B	Grubbs (大きい値)	測定値が濃度であるにもかかわらず試料量で割ってしまったため、どの結果もおおよそ 2 倍となった。	送付資料等から計算したところ約 $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、設定値に近い値であった。報告書の計算式に従って計算すると報告値に近い値となった。計算間違いであると推定。

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おいて当該機関が推定した棄却原因を比較した。この機関 A はベンゼンで外れ値を報告した機関 A、機関 B はベンゼンで外れ値を報告した機関 C と、それぞれ同じ機関である。

機関 A について添付資料から 1,3-ブタジエン濃度を計算したところ、約 $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、設定値に近い値であった。報告値は一桁低い値であり、測定結果から濃度を計算する際の計算間違いである可能性がある。アンケート調査では回答はなく、当該機関がどのような自己点検を行ったかは不明である。

機関 B について添付資料から 1,3-ブタジエン濃度を計算したところ、約 $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、

設定値に近い値であった。一方、報告書に記載された計算式に従って計算すると、約0.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、こちらは報告値に近い値であった。このことから、棄却原因は誤った計算式を用いたことによる計算間違いであると推定した。アンケート調査では「測定値が濃度であるにもかかわらず試料量で割ってしまったため、どの結果もおおよそ2倍となった」との回答であり、計算間違いであるとの認識であった。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬大気試料を用いた1,3-ブタジエ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。平均値、精度共に統計的有意差はなかったが、平均値は試料数が増大すると共に小さい値となり、精度は上昇する傾向がみられた。一般的には、試料数が多い機関ほど測定に習熟していると考えられ、精度が上昇することは予想されるが、平均値が設定値よりも低くなる点については明確な理由はみあたらない。500以上の水準は回答数が少ないことが影響している可能性も考えられる。

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水準に区分して比較した。平均値には有意差はなかったが、精度は2年以上5年未満の水準が5年以上10年未満の水準と較べて有意に良好となった。しかし、全4水準を比較すると、特定の傾向があるようには見えなかった。

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日以内、2～5日、6～10日、11日以上で4水準に区分して比較した。平均値、精度とも統計上の有意差はなかった。しかし、日数の上昇と共に平均値が低下する傾向がみられた。

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水準に区分して比較した。10%以上の回答をした機関はなかった。平均値、精度とも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

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5回、6回以上の6階級に区分して比較した。6回以上の水準に該当する機関はなかった。精度に有意差はみられなかったが、測定回数4回の区分で平均値が大きかった。

6) 分析方法に関する解析

測定用試料ガスの作成と測定方法について、GC/MSとその他に分類した。すべての機関がGC/MS法で測定を行っていた。

7) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した試料の量を、100mL未満、100mL以上200mL未満、200mL以上300mL未満、300mL以上400mL未満、400mL以上500mL未満、500mL以上750mL未満、750mL以上1000mL未満、1000mL以上の8つの水準に区分して比較した。100mL未満と100mL以上200mL未満、1000mL以上の3水準は該当機関はなかった。報告のあった70機関のうち、過半数の42機関は400mL以上500mL未満の水準となった。精度に有意差はなかったが、750mL以上1000mL未満の水準の平均値が大きい値を示した。

8) 試料の希釈操作（希釈倍率）に関する解析

希釈倍率を1、1超1.5以下、1.5超2以下、2超2.5以下、2.5超の5つの水準に区分して比較した。2.5倍を越える希釈を行った機関はなく、報告のあった74機関のうち、40機関は希釈をせずに測定を行っていた。2超2.5以下の水準で平均値が幾らか高く、精度が幾らか低いものの、平均値、精度ともに有意差はなかった。

9) 濃縮部の種類に関する解析

使用した濃縮部を吸着濃縮管、低温濃縮管、その他（両者併用）の3つの水準で比較した。66機関は低温濃縮管を使用していた。平均値、精度ともに有意な差はみられなかった。

10) 除湿部の種類に関する解析

除湿部の種類について、ありとなしの2水準で比較を行った。74機関中68機関が除湿部ありであった。平均値、精度ともに有意差はなかったが、除湿部なしの場合に精度が幾らか良好であった。

11) パージガスの種類に関する解析

パージガスの種類を、窒素、ヘリウム、その他の3水準に区分して比較した。18機関が窒素、56機関がヘリウムを使用しており、それ以外を使用している機関はなかった。平均値、精度ともに有意な差はみられなかった。

12) GC / MS 装置の型式に関する解析

74機関すべてが四重極型GC / MSを使用していた。

13) GC / MS イオン検出法に関する解析

8機関がMC検出、1機関がその他で検出を行っていたが、それ以外の65機関はSIM検出であった。SIMとMCでは平均値、精度とも有意差はなかった。

14) 分析方法別の定量方法に関する解析

絶対検量線、標準添加、内標準の各定量法に区分して比較した。74機関のうち、65機関が内標準法を用いており、7機関が絶対検量線法、2機関が標準添加法であった。絶対検量線法と内標準法を比較すると、平均値、精度ともに有意差はなかった。

15)標準原ガスの調製に関する解析

標準原ガスについて、市販品を購入した機関と自家調製した機関に区分して比較した。74機関すべてが市販品を購入して使用していた。

16)測定質量数に関する解析

GC/MS法による定量で使用した測定質量数を比較した。71機関が質量数54を使用しており、39、53がそれぞれ1機関、54と53併用が1機関であった。

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。回答のあった69機関すべてが0.1未満の水準であった。

18)試料と標準ガス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ガスの測定値の比を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。報告のあった73機関すべてが1.0未満の4水準に分布していた。平均値には有意差はみられないが、精度は有意差があり、0.25以上0.50未満の水準の精度が0.25未満の水準よりも劣っていた。

19)その他

留意点等に関するコメントでは、「汚染防止に留意した(測定雰囲気、キャニスター、試料ライン、濃縮部、装置からの汚染の確認と除染)」、「検量線範囲の設定に配慮した(濃度範囲の異なる検量線の使い区分し、直線性の確認)」、「内部標準物質にペンタン-d12を使用した」、「1,3-ブタジエンの保持時間付近に共存物質のピークが多数出現した」等のコメントが寄せられた。

(c)過去の結果との比較

1,3-ブタジエンは過去平成17年度、18年度に模擬大気試料として調査対象項目となっている。試料の配布形態は、参加機関から送付されたキャニスターに人工空気ベースの模擬大気試料を充填して配布している。過去の結果を今回の結果と合わせて表2-2-4-2-2に示した。今回の調査は17、18年度調査と調製濃度は同程度であり、CV%、平均値と調製濃度との比は共に過去の調査と同程度であり、良好であった。

表2-2-4-2-2 模擬大気試料での1,3-ブタジエンの調査結果

年度	回答数 (棄却後)	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV(%)	調製濃度比 (%)	目標定量下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
17	86	0.257	12.4	95.2	0.03
18	90	0.213	18.9	97.7	0.03
21	74	0.241	14.0	97.2	0.25

(注) 目標定量下限は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」によるもの(17、18年度の目標定量下限は平成15年度改訂、21年度の目標定量下限は平成20年改訂に基づく)。

(d) 総括評価・今後の課題

本調査では、外れ値棄却後の平均値は $0.241 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、調製濃度 $0.248 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に近く、室間精度CV(%)は14.0%であり、非常に良好であった。このような結果となった理由としては、今回の調査の測定が、昨年度までの高等精度管理調査で行われてきた水質試料と較べて、抽出、濃縮、誘導体化などの複雑な前処理操作がないことが挙げられる。キャニスター中の試料ガスを一定量採取して、GC/MSに導入するだけの操作であることが、高精度の結果をもたらしたと考えられる。さらに、(b)8)でもわかるように、今回の測定で唯一の前処理操作といえる希釈操作を過半数の機関が行っていないことも精度を良好にする要因であろう。

なお、両側危険率5%での統計処理では、各水準間で平均値又は精度に有意な差がみられたのは、「経験年数」、「室内測定回数」、「試料量」及び「試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比」の4要因であった。ヒストグラムより明らかなように、測定値の分布は平均値(設定値)を中心に一山のピークを示しているが、その分布幅は広い。そこで、ベンゼンの場合と同様、Grubbsの方法による外れ値ではないが、分布の中心から大きく外れている値として平均値の80%以下(3機関)及び120%以上(8機関)の値がどの水準に含まれるかを調べた。「経験年数」では、これら11機関の結果が4水準いずれにも分布していたが、第3水準(経験年数5~10年)に4データが含まれており、この水準の精度が最も劣っている理由と考えられる。「室内測定回数」でも、これらの11データは第1から第5までの水準に分布しているが、回答数4の第4水準(4回測定)に平均値の135%の値が含まれていたことが、この水準の平均値を高くする要因と考えられる。「試料量」についても、同様に誤差の大きい11データの分布は全体に渡るものの、回答数4の第7水準(試料量750~1000mL)に平均値の135%のデータが含まれることが、この水準の平均値を高くする要因と考えられる。一方、「試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比」では、回答のあった4水準のうち、第1水準(比0.25未満)に9データ($9/60 \times 100 = 15\%$)、第2水準(比0.25~0.5)に3データ($3/8 \times 100 = 37\%$)が集中した。室間精度の違い(大小)はこれらのデータの集中度と関連している。

このように、今回の調査結果に関しては、外れ値ではないが誤差を持った値が集中した水準が存在して有意差がみられているが、分析結果との特定の傾向はなかったと考えられる。

(3) トリメチルベンゼン類

(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42機関のうち、2機関が外れ値として棄却されたが、そのうち1機関が感度不足によるND等で、1機関がGrubbsの検定による外れ値であった。Grubbsによる外れ値は、大きな値によるものであった。ヒストグラム(図2-1-5(1))をみると、他の3種の化合物(ベンゼン、1,3-ブタジエン、ジクロロジフルオロメタン)のものに較べて分布が広く、明確なピークを示していない。また、外れ値にはならなかったものの、明らかに誤差が大きいと判断できる値(相対値0.5以下、1.5以上)が存在している。このため、室間精度の値(CV(%))は他の3物質に較べて著しく劣っていた。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が $0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値は $3.29\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。これより、棄却された機関(2機関)を除いた40機関の報告値を用いて解析した平均値は $1.61\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCV(%)で34.3%となった。外れ値棄却後の平均値は、調製濃度(設定値： $1.65\mu\text{g}/\text{m}^3$)の97.6%であった。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1.6%、最も大きい値で168%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等で1機関、Grubbsの検定により1機関が外れ値と判定された。また、上述のとおりGrubbsの棄却限界値の下限値が $0\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったのでGrubbsの検定で小さい値として棄却された回答はなかったが、変動係数30%を仮定した場合に外れ値となる平均値の0.1132倍よりも低値を「小さい値」として回答を抽出したところ、1機関がこれに該当した。

これら機関A～C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2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2-2-4-3-1に示す。

表 2 - 2 - 4 - 3 - 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(大きい値)	圧力の単位換算の間違いがあり希釈倍率が違っていたが、この間違いを直してもなお大きい値を示していたので、キャニスターの汚染と思われる。	送付資料等から計算したところ約5.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、報告値に近い値であった。クロマトグラム等には問題はなく、原因は不明である。
B	ND	4-エチルトルエンを1,2,4-トリメチルベンゼンと誤って同定し、添加されていない1,3,5-トリメチルベンゼンを1,2,4-トリメチルベンゼンと誤って同定し定量してしまった。	試料指示値に対してブランク指示値が高い。キャニスターや試料ライン等の汚染の可能性がある。
C	平均値の0.1132倍より小さい値	検量線が引けている、リテンションタイムがずれていない、他の同時測定成分が問題なく測定できていることから分析手法に問題はないと考えられる。	送付資料等から計算したところ約0.017 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、報告値に近い値であった。試料指示値に対するブランク指示値が高いが、原因は不明である。

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おいて当該機関が推定した棄却原因を比較した。

機関Aについて添付資料等からトリメチルベンゼン類濃度を計算したところ、約5.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、報告値に近い値であった。クロマトグラム等や検量線に問題はなく、棄却原因は不明である。アンケート調査では「圧力の単位換算の間違いがあり希釈倍率が違っていたが、この間違いを直してもなお大きい値を示していたので、キャニスターの汚染と思われる」との回答であった。

機関Bについて添付資料から試料指示値とブランク指示値を確認したところ、1,2,4-トリメチルベンゼンでは試料指示値が16833であるのに対しブランク指示値が15200、1,3,5-トリメチルベンゼンでは試料指示値が19412であるのに対しブランクの指示値が16677と、ブランクの値が高かった。キャニスターや試料ライン等の汚染の可能性がある。アンケート調査では「4-エチルトルエンを1,2,4-トリメチルベンゼンと誤って同定し、添加されていない1,3,5-トリメチルベンゼンを1,2,4-トリメチルベンゼンと誤って同定し定量してしまった」との回答であった。

機関Cについて添付資料からトリメチルベンゼン類濃度を計算したところ、約0.017 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、報告値に近い値であった。添付資料からは試料指示値に対してブランク指示値が高かったが、この事と棄却原因が直接関係するのかわからない。アンケート調査では「検量線が引けている、リテンションタイムがずれていない、他の同時測定成分が問題なく測定できていることから分析手法に問題はないと考えられる」との回答であった。

これらの3機関はすべての項目を測定しており、トリメチルベンゼンのみ外れ値であった。トリメチルベンゼンは他の項目と比較して室間精度も良くなかった。トリメチルベンゼン類は沸点が高く、蒸気圧も低いため、推奨方法である容器採取 - ガスクロマトグラフ

質量分析法での一斉分析が難しかった可能性がある。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬大気試料を用いたトリメチルベンゼン類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。500以上の水準は回答数2であった。それ以外の3水準では、平均値には統計的有意差はなかったが、室間精度が試料数50以上100未満の水準が15.4%と明らかに優れていた。

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水準に区分して比較した。平均値、精度ともに統計的な有意差はみられなかった。

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日以上の4水準に区分して比較した。平均値は6～10日と11日以上に統計的有意差がみられたが、全体としては特段の傾向はみられなかった。精度では6～10日が有意に良好であったが、これも特段の傾向があるとはいえない。

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水準に区分して比較した。5%以上10%未満及び10%以上の水準の回答数は2及び1であった。これら3つの機関の結果は平均値からの偏りが大きく、測定に問題があることを示している。それ以外の25機関は室内精度が5%以内と良好であった。平均値、精度ともに有意差はみられなかった。

5) 室内測定回数に関する解析

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5回、6回以上の6階級に区分して比較した。6回以上の水準に該当する機関はなかった。測定回数1回の水準の平均値は有意に大きかった。また、4回の水準は有意ではないものの平均値が小さめであった。一方、精度は測定回数2回の水準が有意に優れており、4回の水準では有意に劣っていた。しかし、平均値、精度ともに特段の傾向があるとはいえない。

6) 分析方法に関する解析

測定用試料ガスの作成と測定方法について、GC/MSとその他に分類した。すべての機関がGC/MS法で測定を行っていた。

7) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した試料の量を、100mL未満、100mL以上200mL未満、200mL以上300mL未

満、300mL以上400mL未満、400mL以上500mL未満、500mL以上750mL未満、750mL以上1000mL未満、1000mL以上の8つの水準に区分して比較した。100mL未満と100mL以上200mL未満の水準は該当がなく、300mL以上400mL未満、750mL以上1000mL未満、1000mL以上もそれぞれ1機関のみであった。40機関のうち、過半数の27機関は400mL以上500mL未満の水準となった。平均値、精度とも有意差はなく、特定の傾向もみられなかった。

8) 試料の希釈操作（希釈倍率）に関する解析

希釈倍率を1、1超1.5以下、1.5超2以下、2超2.5以下、2.5超の5つの水準に区分して比較した。2.5倍を越える希釈を行った機関はなく、40機関のうち、27機関は希釈をせずに測定を行っていた。2超2.5以下の水準で平均値が低いですが、平均値、精度ともに有意差はなかった。

9) 濃縮部の種類に関する解析

使用した濃縮部を、吸着濃縮管、低温濃縮管、その他（両者併用）の3つの水準で比較した。34機関は低温濃縮管を使用していた。平均値、精度ともに有意な差はみられなかったが、吸着濃縮管による4機関及び両者併用の2機関は平均値が幾らか高めであった。

10) 除湿部の種類に関する解析

除湿部の種類について、ありとなしの2水準で比較を行った。35機関が除湿部ありであった。平均値、精度ともに有意差はなかったが、なしの水準の精度が幾らか劣っているようにもみえる。

11) パージガスの種類に関する解析

パージガスの種類を、窒素、ヘリウム、その他の3水準に区分して比較した。8機関が窒素、32機関がヘリウムを使用しており、それ以外を使用している機関はなかった。平均値、精度ともに有意な差はみられなかった。

12) GC / MS 装置の型式に関する解析

すべての機関が四重極型GC / MSを使用していた。

13) GC / MS イオン検出法に関する解析

7機関がMC検出、33機関がSIM検出を行っており、その他の検出法は使用されていなかった。SIMとMCではMCの精度が幾らか優れているようにみえるが平均値、精度とも統計的には有意差はなかった。

14) 分析方法別の定量方法に関する解析

絶対検量線、標準添加、内標準の各定量法に区分して比較した。40機関のうち、34機関が内標準法を用いており、5機関が絶対検量線法、1機関が標準添加法であった。絶対検量線法と内標準法を比較すると、平均値、精度ともに有意差はないが、絶対検量線法で平均値がやや低く、精度が幾らか優れていた。

15) 標準原ガスの調製に関する解析

標準原ガスについて、市販品を購入した機関と自家調製した機関に区分して検定した。
40機関すべてが市販品を購入して使用していた。

16)測定質量数に関する解析

GC/MS法による定量で使用した測定質量数を比較した。35機関が質量数105を、3機関が120を、2機関が120と105を併用していた。120を使用した場合に平均値が幾らか低く、精度が良好であったが、統計的な有意差はなかった。

17-1)空試験と試料の指示値の比に関する解析(1,2,4-トリメチルベンゼン)

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。39機関は0.1未満の水準で、1機関のみ0.3以上1.0未満であった。

17-2)空試験と試料の指示値の比に関する解析(1,3,5-トリメチルベンゼン)

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。平均値、精度ともに変動は大きい、統計的な有意差はなかった。

18-1)試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比に関する解析(1,2,4-トリメチルベンゼン)

試料の測定値と最高濃度の標準ガスの測定値の比を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。報告のあった40機関中、1.0以上はなく、20機関が0.25未満であった。0.25未満の水準の精度が有意に劣っていた。また、平均値も幾らか低いようにみえる。

18-2)試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比に関する解析(1,3,5-トリメチルベンゼン)

試料の測定値と最高濃度の標準ガスの測定値の比を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。報告のあった40機関のすべてが0.25未満の水準であった。

19)その他

留意点等に関するコメントでは、「汚染防止に留意した(測定雰囲気、キャニスター、試料ライン、濃縮部、装置からの汚染の確認と除染)」、「検量線範囲の設定に配慮した(濃度範囲の異なる検量線の使い分け、直線性の確認)」、「トリメチルベンゼンの検量線に問題(検量線が作成できない、直線性が悪い、二次曲線となる)」等のコメントが寄せられた。

(c)過去の結果との比較

トリメチルベンゼン類は、過去に調査対象項目となっていない。

(d)総括評価・今後の課題

本調査では、外れ値棄却後の平均値は $1.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、調製濃度 $1.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に近かったが、室間精度CV(%)は34.3%であり、今回の調査対象4物質(詳細項目)の中では最も悪

い値となった。今回の調査は対象4物質及びその他の参照物質について、GC/MS法による同時分析であり、抽出、濃縮、誘導体化などの複雑な前処理操作がないことを考えると、他の3物質の室間精度が13%程度であるのに対して、トリメチルベンゼン類だけが34.3%となったことは操作上の問題というよりも、この物質自体の持つ性質によると考えられる。

なお、両側危険率5%での統計処理では、各水準間で平均値又は精度に有意な差がみられたのは、「昨年度の試料数」、「分析に要した日数」、「室内測定回数」及び「試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比」の4要因であった。ヒストグラムより明らかなように、測定値の分布は明確なピークを持たず、その分布幅は広い。そこで、ベンゼン、1,3-ブタジエンの場合と同様、Grubbsの方法による外れ値ではないが、分布の中心から大きく外れている値として平均値の80%以下(8機関)及び120%以上(10機関)の値がどの水準に含まれるかを調べた。「昨年度の試料数」では、これらの誤差が大きい18機関の値が4つの水準すべてに分布していたが、その比率は第1水準(試料数50未満)が7データ($7/12 \times 100 = 58\%$)、第2(試料数50~100)が2データ($2/10 \times 100 = 20\%$)、第3(試料数100~500)が8データ($8/16 \times 100 = 50\%$)、第4(試料数500以上)が1データ($1/2 \times 100 = 50\%$)であり、有意に精度が劣っていた第1及び第3水準にこれらのデータが集中していることがわかる。「分析に要した日数」では、4水準すべてに分布しているものの、第2水準(2~5日)に13データが集中している($13/21 \times 100 = 62\%$)ことが精度の悪化をもたらしていると考えられる。一方、第3水準には低値側の2データのみが含まれているために平均値が低下していると考えられる。「室内測定回数」では1回から5回までの全水準に分布しているが、高値側の2データが第1水準(測定回数1回)に含まれている($2/3 \times 100 = 67\%$)ために平均値が高くなっている、第4水準(4回)には低値側1データと高値側1データ($2/3 \times 100 = 67\%$)があり、第5水準(5回)には低値側4データと高値側5データが($9/14 \times 100 = 64\%$)が含まれていることで、これらの第4水準と第5水準の精度が著しく劣っていると考えられる。「試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比」では、第1水準(比0.25未満)に低値側7データと高値側3データが含まれていることがこの水準の精度を著しく悪化させている原因と考えられる。

このように、今回の調査結果に関しては、外れ値ではないが誤差を持った値が集中した水準が存在し、有意差がみられているが、分析結果との特定の傾向はなかったと考えられる。

(4) ジクロロジフルオロメタン (CFC12)

(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 51 機関のうち、2 機関が外れ値として棄却されたが、感度不足による ND 等はなく、2 機関共 Grubbs の検定による外れ値であった。1 機関が小さい値で、1 機関が大きな値で棄却された。ヒストグラム (図 2 - 1 - 5 (1)) をみると、棄却された 2 機関の値以外に相対値 1.3 付近に幾つかの報告値があることがわかる。これら以外は相対値 0.7 から 1.2 の間に分布し、幾らか幅があるものの平均値付近にまとまっている。Grubbs の検定による棄却限界値は下限値が $1.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値は $3.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。これより、棄却された機関 (2 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 $2.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度は CV (%) で 13.8% となった。外れ値棄却後の平均値は、調製濃度 (設定値: $2.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の % であった。なお、今回の結果では、Grubbs の方法で棄却された 2 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 70.7%、最も大きい値で 137% 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、Grubbs の検定により 2 機関が外れ値と判定された。この機関 A、B 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 2 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 - 4 - 4 - 1 に示す。

表 2 - 2 - 4 - 4 - 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)	回答なし。	送付資料等から計算したところ約 $1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、設定値に近い値であった。計算間違いの可能性はある。
B	Grubbs (大きい値)	測定値が濃度であるにもかかわらず試料量で割ってしまったため、どの結果もおおよそ 2 倍となった。	送付資料等から計算したところ約 $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、設定値に近い値であった。報告書の計算式に従って計算すると報告値に近い値となった。計算間違いであると推定。

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おいて当該機関が推定した棄却原因を比較した。この機関 A はベンゼンで外れ値を報告した機関 A、機関 B はベンゼンで外れ値を報告した機関 C と、それぞれ同じ機関である。

機関 A について添付資料からジクロロジフルオロメタン濃度を計算したところ、約 $1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、設定値に近い値であった。報告値は一桁低い値であり、測定結果から濃度を計算する際の計算間違いである可能性がある。アンケート調査では回答はなく、当該機関がどのような自己点検を行ったかは不明である。

機関 B について添付資料からジクロロジフルオロメタン濃度を計算したところ、約 2.2μ

g/m³となり、設定値に近い値であった。一方、報告書に記載された計算式に従って計算すると、約4.4 μg/m³となり、こちらは報告値に近い値であった。このことから、棄却原因は誤った計算式を用いたことによる計算間違いであると推定した。アンケート調査では「測定値が濃度であるにもかかわらず試料量で割ってしまったため、どの結果もおおよそ2倍となった。」との回答であり、計算間違いであるとの認識であった。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬大気試料を用いたベンゼ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。平均値には統計的有意差はみられないが、室間精度が試料数50以上100未満未満の水準が14.7%と最も大きく、500以上の水準が6.9%と最も小さくなった。この傾向は、試料数が多いほど測定操作に習熟していると考ええることで説明することが可能である。

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水準に区分して比較した。平均値、精度共に統計的な有意差はみられなかったが、5年以上10年未満の水準で精度が幾らか良好であった。

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日以上の4水準に区分して比較した。平均値、精度とも水準間で統計的な有意差はなかった。2～5日の水準の室間精度が他の水準よりも幾らか良好であるが、有意差ではなく、特定の傾向を示していることもなかった。

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水準に区分して比較した。5%以上10%未満及び10%以上の水準はそれぞれ該当する回答はなかった。その他の2水準の平均値及び精度には有意差はなかった。

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、6回以上の6階級に区分して比較した。6回以上の水準に該当する機関はなかった。平均値、精度ともに有意差はみられなかった。

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、GC/MSとその他に分類した。すべての機関がGC/MS法で測定を行っていた。

7) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した試料の量を、100mL未満、100mL以上200mL未満、200mL以上300mL未満、300mL以上400mL未満、400mL以上500mL未満、500mL以上750mL未満、750mL以上1000mL未満、1000mL以上の8つの水準に区分して比較した。100mL未満と100mL以上200mL未満の水準は該当がなく、750mL以上1000mL未満と1000mL以上もそれぞれ1機関のみであった。報告のあった47機関のうち、過半数の30機関は400mL以上500mL未満の水準となった。平均値、精度とも有意差はなかった。

8) 試料の希釈操作（希釈倍率）に関する解析

希釈倍率を1、1超1.5以下、1.5超2以下、2超2.5以下、2.5超の5つの水準に区分して比較した。2.5倍を越える希釈を行った機関はなく、30機関は希釈をせずに測定を行っていた。精度に有意差はみられないが、2超2.5以下の水準で平均値が他の水準よりも有意に高い値となった。

9) 濃縮部の種類に関する解析

使用した濃縮部を、吸着濃縮管、低温濃縮管、その他（両者併用）の3つの水準で比較した。42機関は低温濃縮管を使用していた。両者併用の水準で平均値が幾らか高く、精度が幾らか劣っていたが、平均値、精度ともに有意な差はみられなかった。

10) 除湿部の種類に関する解析

除湿部の種類について、ありとなしの2水準で比較を行った。49機関中44機関が除湿部ありであった。除湿部ありで精度が幾らか良好に見えるが、平均値、精度ともに有意差ではなかった。

11) パージガスの種類に関する解析

パージガスの種類を、窒素、ヘリウム、その他の3水準に区分して比較した。10機関が窒素、39機関がヘリウムを使用しており、それ以外を使用している機関はなかった。窒素使用の水準で精度が幾らか良好に見えるが、平均値、精度ともに有意な差ではなかった。

12) GC / MS 装置の型式に関する解析

二重収束型を使用した1機関を除いて、48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

8機関がMC検出、41機関がSIM検出を使用し、その他の方法を使用した機関はなかった。SIMとMCでは平均値、精度とも有意差はみられなかった。

14) 分析方法別の定量方法に関する解析

絶対検量線、標準添加、内標準の各定量法に区分して比較した。49機関のうち、42機関が内標準法を用いており、5機関が絶対検量線法、2機関が標準添加法であった。絶対検量線法と内標準法を比較すると、絶対検量線法では平均値が低く、精度が良好であった。

15)標準原ガスの調製に関する解析

標準原ガスについて、市販品を購入した機関と自家調製した機関に区分して検定した。49機関すべてが市販品を購入して使用していた。

16)測定質量数に関する解析

GC/MS法による定量で使用した測定質量数を比較した。46機関が質量数85を使用しており、87、101、121を使用した機関がそれぞれ1機関ずつであった。

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。回答のあった48機関すべてが0.1未満の水準であった。

18)試料と標準ガス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ガスの測定値の比を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。報告のあった47機関すべてが1.0未満の4水準に分布していた。平均値は0.75以上1.0未満の水準が幾らか高い値となったが有意差はみられない。しかし、精度は0.75以上1.0未満以外の3水準では比の上昇と共に精度が劣る傾向があった。

19)その他

留意点等に関するコメントでは、「汚染防止に留意した(測定雰囲気、キャニスター、試料ライン、濃縮部、装置からの汚染の確認と除染)」、「検量線範囲の設定に配慮した(濃度範囲の異なる検量線の使い分け、直線性の確認)」、「内部標準物質にペンタン-d12を使用した」等のコメントが寄せられた。

(c)過去の結果との比較

ジクロロジフルオロメタンは過去に調査対象項目となっていない。

(d)総括評価・今後の課題

本調査では、外れ値棄却後の平均値は $2.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、調製濃度 $2.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に近く、室間精度CV(%は13.8%であり、非常に良好であった。このような結果となった理由としては、今回の調査の測定が、昨年度までの高等精度管理調査で行われてきた水質試料と較べて、抽出、濃縮、誘導体化などの複雑な前処理操作がないことが挙げられる。キャニスター中の試料ガスを一定量採取して、GC/MSに導入するだけの操作であることが、高精度の結果をもたらしたと考えられる。さらに、(b)8)でもわかるように、今回の測定で唯一の前処理操作といえる希釈操作を過半数の機関が行っていないことも精度を良好にする要因であろう。

なお、両側危険率5%での統計処理では、各水準間で平均値又は精度に有意な差がみられたのは、「昨年度の試料数」、「試料の希釈操作(希釈倍率)」、「分析方法別の定量

方法」及び「試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比」の4要因の4要因であった。ヒストグラムより明らかなように、測定値の分布は平均値（設定値）を中心に一山のピークを示しているが、その分布幅は広い。そこで、ベンゼン等の場合と同様、Grubbsの方法による外れ値ではないが、分布の中心から大きく外れている値として平均値の80%以下（1機関）及び120%以上（4機関）の値がどの水準に含まれるかを調べた。「昨年度の試料数」では、これら5機関の結果が4水準いずれにも分布していたが、全回答数3の第4水準（500試料以上）に平均値の70.7%の値が含まれ（ $1/3 \times 100 = 33\%$ ）、この水準の平均値が低下している。「試料の希釈操作（希釈倍率）」では、高値側の誤差を持つ2データが第4水準（希釈倍率2~2.5）に含まれるため（ $2/3 \times 100 = 67\%$ ）、平均値が著しく上昇している。「分析方法別の定量方法」では、これらの誤差の大きい5データはいずれも第3水準（内標準法）に含まれたが、第1水準（絶対検量線）の5データはいずれも平均値の0.84~0.91倍と低値であったために有意差が現れたものと考えられる。「試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比」では、回答のあった4水準のうち、第2水準（比0.2~50.5）に2データ（ $2/23 \times 100 = 8.7\%$ ）、第3水準に3データ（ $3/10 \times 100 = 30\%$ ）が集中し、室間精度の大小はこれらの平均値からの誤差の大きいデータの集中度と相関している。

以上より、今回の調査結果に関しては、「分析方法別の定量方法」に関して、絶対検量線による定量は、測定結果を低めに示す可能性が示されたが、それ以外の3要因については、外れ値ではないが誤差を持った値が集中した水準が存在して有意差がみられているが、分析結果との特定の傾向はなかったと考えられる。

（e）その他

同時分析による詳細項目（ベンゼン、1,3-ブタジエン、トリメチルベンゼン類及びジクロロジフルオロメタン）に関する相関性を図2-2-4-4-1に示す。

この図から、トリメチルベンゼン類は他の3物質いずれとも相関性が劣っていることがわかる。

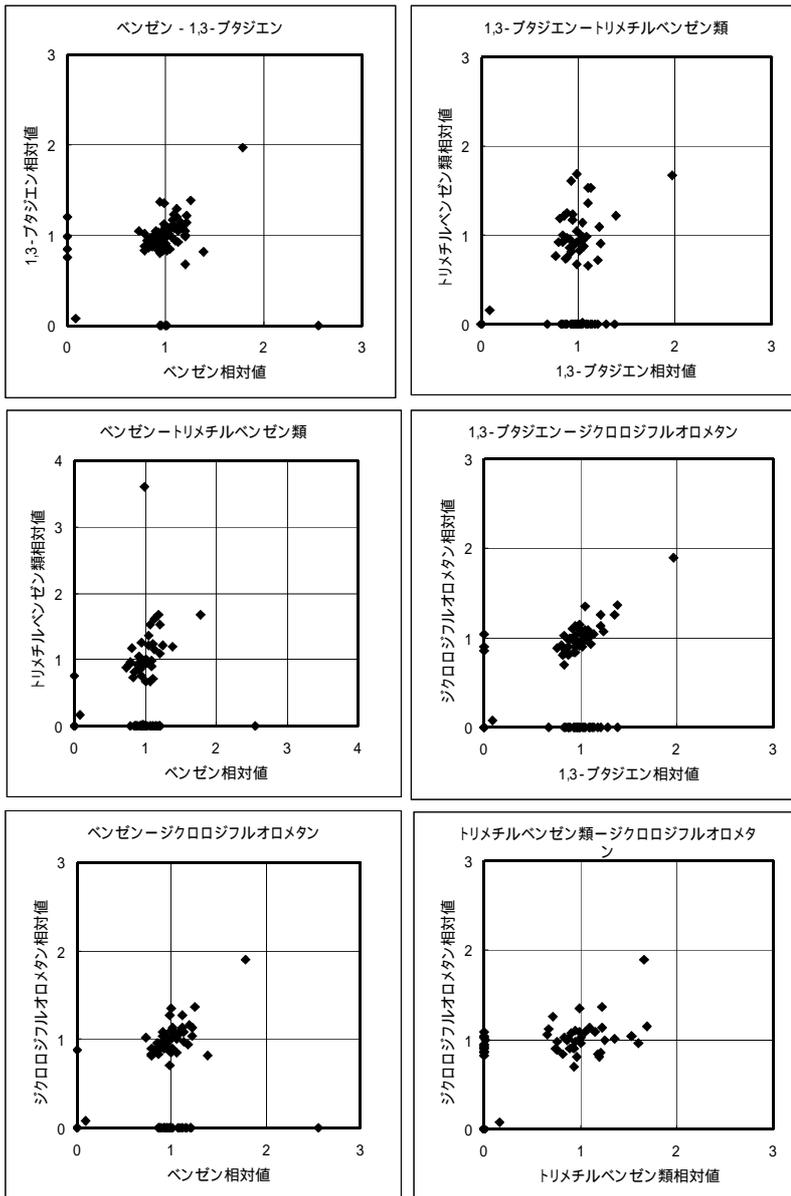


図 2 - 2 - 4 - 4 - 1 ベンゼン、1,3-ブタジエン、トリメチルベンゼン類及びジクロロジフルオロメタンに関する相関

(5) その他の項目 (参照項目)

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

(i) 有害大気汚染物質 (優先取組物質)

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では全体で81の参加機関があり、詳細項目以外の優先取組物質であるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム及び1,2-ジクロロエタンを分析した機関は63~70であった。

Grubbsの検定による棄却率が最も高かった物質はテトラクロロエチレンであり、69回答のうち5回答が棄却された。1機関は下限値 ($0.153 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 未満の回答であり、残りの4機関は上限値 ($0.570 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超えた値であった。他の6物質においても1~4機関の回答が棄却されており、主な理由は上限値を超えた値によるものであった。

アクリロニトリル及び塩化ビニルモノマーにおいては、NDにより統計的外れ値以外で棄却された回答が2及び1機関あり、それらの報告された検出下限値はGrubbsの棄却限界値における下限値未満であった。

テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、クロロホルム及び1,2-ジクロロエタンにおいては、ND及びGrubbs検定による棄却後の平均値は、設定濃度の101.9~113.1%の範囲内にあり、室間精度は13.0~20.1%であった。一方、トリクロロエチレンの棄却後平均値は設定濃度の164.2%という高い値を示していたが、室間精度は18.1%であり、ヒストグラムをみても分布は平均値付近にまとまっていた。また、アクリロニトリルにおいては、棄却後平均値は設定濃度の116.4%であったが、室間精度は27.1%と大きく、ヒストグラムをみると中央よりもやや高い濃度に偏りのある分布となっていた。

2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された結果を出した原因・理由について、添付されたクロマトグラム、検量線等の資料から推測した結果を表 2 - 2 - 4 - 5 - 1 に示す。

室間精度の大きなアクリロニトリル以外の6物質において、Grubbsの検定による棄却下限値未満の回答をしていた機関Aは、すべての報告値が棄却後平均値の約10分の1であることから、計算間違いあるいは濃度設定ミスの可能性が高い。また、機関Fにおいても報告値のすべてが棄却後平均値の1.5~2倍であることや詳細項目に関する外れ値アンケートの回答から計算間違いが原因であると考えられる。他の機関に関しては、参考項目のためクロマトグラム等の添付がほとんどなく、棄却原因を特定するには至らなかった。

表 2 - 2 - 4 - 5 - 1 主な外れ値の推測理由

機関	棄却された物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか
A	トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、クロホルム及び1,2-ジクロロエタン	Grubbs (小さい値)	棄却されたすべての物質の報告値が、棄却後平均値の約10分の1であることから、計算間違いあるいは濃度設定ミスの可能性が高い。詳細項目においても約10分の1の値を報告している。
B	テトラクロロエチレン、クロホルム	Grubbs (大きい値)	他の成分では外れ値の報告はなく、汚染の可能性が高いが、クロマトグラムの添付がないため、棄却原因は不明である。
C	トリクロロエチレン	Grubbs (大きい値)	報告値が棄却後平均値の約4倍の値であり、他の5物質でも平均値の数倍の値を報告している。汚染の可能性が高いが、クロマトグラムの添付がないため、棄却原因は不明である。
D	トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン	Grubbs (小さい値) Grubbs (大きい値)	トリクロロエチレンの報告値がテトラクロロエチレンの棄却後平均値とほぼ同じ、かつテトラクロロエチレンの報告値がトリクロロエチレンの棄却後平均値とほぼ同じことから、記入ミスの可能性があるが、クロマトグラムの添付がないため、明確な棄却原因はわからない。
E	テトラクロロエチレン	Grubbs (大きい値)	報告値が棄却後平均値の約2倍であり、他の項目に外れ値はない。添付された資料から棄却原因は不明である。
F	テトラクロロエチレン、塩化ビニルモノマー、クロホルム	Grubbs (大きい値)	ほぼすべての報告値が棄却後平均値の1.5～2倍であり、汚染よりも計算間違い、希釈ミス等が原因であると考えられる。詳細項目に関する外れ値アンケートでは、計算間違いとの報告があった。
G	アクリロニトリル	Grubbs (大きい値)	添付資料から、検量線範囲が適切でなかったことが棄却原因の可能性はある。

(ii) 有害大気汚染物質 (優先取組物質以外)

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では81の参加機関があり、優先取組物質以外の有害大気物質であるエチルベン

ゼン、塩化メチル、キシレン類（m,p-キシレン及びp-キシレン）、クロロエタン、クロロベンゼン、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、p-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン、トルエン、二臭化エチレン及びn-ヘキサンを分析した機関は4～42であった。最も多く回答のあった物質はトルエン（42機関）であり、一方、最も回答が少なかったのはn-ヘキサン（4機関）であった。これらの成分の中で、今回の模擬大気試料に0.05～2ppbの濃度で添加されていたのは、8成分（エチルベンゼン、塩化メチル、キシレン類、クロロエタン、四塩化炭素、p-ジクロロベンゼン、スチレン及びトルエン）のみであり、残りの12成分（クロロベンゼン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、o-ジクロロベンゼン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン、二臭化エチレン及びn-ヘキサン）は模擬大気試料に添加をしていなかった。これら添加していない物質について、NDではなく、検出下限値以上の値を報告した機関がそれぞれ数機関あり、特に、クロロベンゼン（29機関中5機関）、o-ジクロロベンゼン（27機関中5機関）、1,1,2,2-テトラクロロエタン（25機関中4機関）及びn-ヘキサン（4機関すべて）での回答が多かった。

最も棄却率の高かった物質はトルエンであり、5回答がGrubbsの方法によって統計的外れ値と判断された。理由としては、すべての報告値が棄却後平均値の約10分の1であった1機関を除き、4機関が上限値（ $20.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）以上の値を報告していた。一方、最も棄却率の低かった物質はキシレン類とスチレン（棄却率各0%）であったが、これらの物質については室間精度が42.1%及び44.0%と大きな値であった。

エチルベンゼン、塩化メチル、キシレン類、クロロエタン、四塩化炭素、p-ジクロロベンゼン及びスチレンにおいては、ND及びGrubbs検定による棄却後の平均値は、設定濃度の99.2～109.9%の範囲内であったが、トルエンの棄却後平均値は設定濃度の195.8%という高い値を示していた。棄却後の室間精度については、キシレン類とスチレンが42.1%及び44.0%と大きく、エチルベンゼン、四塩化炭素及びp-ジクロロベンゼンにおいても21.5～24.9%とばらつきが大きかった。

2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された結果を出した原因・理由について、添付されたクロマトグラム、検量線等の資料から推測した結果を表2-2-4-5-2に示す。

機関A及びFにおいては、「(i)有害大気汚染物質（優先取組物質）」のときと同様に、計算間違いが原因であると考えられる。機関Dについては、添加していない複数成分において明確にピークが認められたことから、キャニスターあるいは分析ラインから汚染があり、それが棄却原因となった可能性がある。他の機関に関しては、クロマトグラム等から明確な棄却理由はわからないが、汚染だけではなく、計算ミス、検量線範囲を超えての定量等の可能性が考えられる。

表 2 - 2 - 4 - 5 - 2 主な外れ値の推測理由

機関	棄却された物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか
A	イソハクセン、塩化メチル、クロロエタン、四塩化炭素及びトルエン p-ジクロロメタン	Grubbs (小さい値) ND	棄却されたすべての物質の報告値が、棄却後平均値の約10分の1であることから、計算ミスあるいは設定ミスの可能性が高い。
B	イソハクセン、クロロエタン、トルエン	Grubbs (大きい値)	イソハクセンは棄却後平均値の約3倍、クロロエタンは6.5倍、トルエンは約2倍の値を報告している。添加していない物質のうち、5成分において検出下限値以上の値を報告している。クロマトグラムの添付がないため、棄却原因は不明であるが、汚染の可能性が高いと推測される。
C	塩化メチル、トルエン	Grubbs (大きい値)	塩化メチル、トルエンともに棄却後平均値の約1.5倍の値を報告している。添加していない物質はすべてNDであり、他の成分で棄却された報告値はない。明確な棄却原因は不明であるが、TICなどからトルエンは検量線の上限を超えている可能性がある。
D	p-ジクロロベンゼン	Grubbs (大きい値)	報告値が棄却後平均値の1.8倍であり、添加していない物質のうち、1成分において検出下限値以上の値を報告している。クロマトグラムから汚染の可能性が高いと推測される。
E	イソハクセン、トルエン	Grubbs (大きい値)	イソハクセンは棄却後平均値の約3倍、トルエンは1.8倍の値を報告している。キシレン類の報告値は外れ値ではないが、平均値の約2.3倍であり、詳細項目のベンゼンも大きな値で外れ値となっている。クロマトグラムの添付がないため棄却原因は不明であるが、今回の調査で報告のあった4成分すべてが1.8~3倍の値を示しているため、汚染だけではなく、計算間違い等の可能性もある。

表 2 - 2 - 4 - 5 - 2 主な外れ値の推測理由

機関	棄却された物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか
F	塩化メチル、クロロエタン 及びトルエン	Grubbs (大きい値)	ほぼすべての報告値が棄却後平均値の1.5～2倍であり、汚染よりも計算ミス、希釈ミス等が考えられる。詳細項目に関する外れ値アンケートからは、計算ミスとの報告があった。

(iii) 有害大気汚染物質以外 (PRTR法の第一種指定化学物質)

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では81の参加機関があり、PRTR法の第一種指定化学物質である1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC142b)、クロロジフルオロメタン (HCFC22)、ジクロロテトラフルオロエタン (CFC114)、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン (HCFC123)、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC141b)、1,3-ジクロロプロペン (cis-1,3-ジクロロプロペン、trans-1,3-ジクロロプロペン)、HCFC225 (1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン (HCFC225ca)、1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン (HCFC225cb))、トリクロロトリフルオロエタン (CFC113)、トリクロロフルオロメタン (CFC11) 及びプロモメタン (臭化メチル) を分析した機関は11～36であった。最も多く回答のあった物質はCFC11 (36機関) であり、一方、回答が少なかったのはHCFC123、HCFC225ca及びHCFC225cb (各11機関) であった。これらの成分の中で、今回の模擬大気試料に0.05～0.4ppbの濃度で添加されていたのは、6成分 (クロロジフルオロメタン (HCFC22)、ジクロロテトラフルオロエタン (CFC114)、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC141b)、トリクロロトリフルオロエタン (CFC113)、トリクロロフルオロメタン (CFC11) 及びプロモメタン (臭化メチル)) であり、残りの5成分 (1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC142b)、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン (HCFC123)、1,3-ジクロロプロペン (cis-1,3-ジクロロプロペン、trans-1,3-ジクロロプロペン)、HCFC225 (1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン (HCFC225ca) 及び1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン (HCFC225cb))) は模擬大気試料に添加をしていなかった。これら添加していない物質について、NDではなく、検出下限値以上の値を報告した機関がそれぞれ数機関あり、特に、1,3-ジクロロプロペン (25機関中4機関) での回答率が高かった。

最も棄却数の多かった物質はジクロロテトラフルオロエタン (CFC114) であり、4回答がGrubbsの方法によって統計的外れ値と判断された。理由としては、すべての報告値が棄却後平均値の約10分の1であった1機関を除き、3機関が上限値 (0.494 µg/m³) 以上の値を報告していた。一方、最も棄却数の少なかった物質はクロロジフルオロメタン (HCFC22) の1回答であり、この物質については棄却後の室間精度も8.4%と良好であった。

添加していた6成分においては、ND及びGrubbs検定による棄却後の平均値は、設定濃度の99.4～109.9%の範囲内にあり、室間精度は7.6～17.2%となった。

2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された結果を出した原因・理由について、添付されたクロマトグラム、検量線等の資料から推測した結果を表 2 - 2 - 4 - 5 - 3 に示す。

機関 A 及び G においては、「(i) 有害大気汚染物質 (優先取組物質)」のときと同様に、

計算間違いが原因であると考えられる。他の機関に関しては、限りのあるクロマトグラム等から明確な棄却原因はわからないが、可能性としてブランク値が高いことや汚染等を挙げることができる。

表 2 - 2 - 4 - 5 - 3 主な外れ値の推測理由

機関	棄却された物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか
A	CFC114、CFC113、CFC11及びジクロロメタン	Grubbs (小さい値)	棄却されたすべての物質の報告値が、棄却後平均値の約10分の1であることから、計算ミスあるいは設定ミスの可能性が高い。
B	HCFC22	Grubbs (小さい値)	報告値は棄却後平均値の5分の1程度であり、他の成分の報告値に外れ値はない。添付されたクロマトグラムからは棄却原因を推定することはできなかった。
C	CFC114	Grubbs (大きい値)	報告値は棄却後平均値の約20倍であり、他の成分の報告値に外れ値はない。添付されたクロマトグラムからは棄却原因を推定することはできなかった。
D	CFC11	Grubbs (小さい値)	報告値が棄却後平均値の約10分の1であり、添付されたクロマトグラム等からは、棄却原因は不明である。
E	HCFC141b	Grubbs (小さい値)	報告値が棄却後平均値の約2分の1であり、添付されたクロマトグラム等の資料からブランクが高いことが影響している可能性がある。
F	HCFC141b	Grubbs (大きい値)	報告値が棄却後平均値の1.3倍であり、添加していない物質のうち、5成分すべてにおいて検出下限値以上の値を報告している。クロマトグラムから汚染の可能性が高いと推測される。
G	CFC114、CFC113、CFC11及びジクロロメタン	Grubbs (大きい値)	ほぼすべての報告値が棄却後平均値の1.5～2倍であり、汚染よりも計算ミス、希釈ミス等が考えられる。詳細項目に関する外れ値アンケートからは、計算ミスとの報告があった。

(b) 過去の結果との比較

ジクロロメタン及び塩化ビニルモノマーは、平成17及び18年度に模擬大気試料として調査対象項目になっていた。過去の調査結果と本年度のジクロロメタン及び塩化ビニルモノ

マーに関する調査結果の比較を表2-2-4-5-4及び表2-2-4-5-5にそれぞれ示す。ジクロロメタンについては、本年度は17、18年度よりも若干高い濃度に設定していたためか、棄却数も少なく、室間精度(CV%)もより良好な値となっていた。17年度は有害大気「優先取組物質」のみを混合した人工ガスであったが、18年度はより実試料に近い模擬大気試料での調査を考え、これらの成分以外に環境大気中で検出される20成分を5~0.05ppbの濃度で添加していた。今年度の調査においても、18年度と同程度の合計26成分を2~0.04ppbの濃度で添加した試料を調査対象としたが、特に他の成分を添加した影響はみられず、良好な結果であった。塩化ビニルモノマーについても、本年度は17、18年度よりも若干低い濃度に設定していたが、棄却数も少なく、室間精度(CV%)も過去の値と同程度であった。また、ジクロロメタンと同様に、共存物質の影響もみられず、良好な結果であった。

表2-2-4-5-4 17、18年度及び21年度のジクロロメタン測定結果の比較

年度	回答数	棄却数	棄却後平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	設定値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	棄却後CV (%)
17	94	1	1.04	1.05	23.4
18	94	3	1.34	1.34	19.1
21	68	1	2.20	2.12	13.0

表2-2-4-5-5 17、18年度及び21年度の塩化ビニルモノマー測定結果の比較

年度	回答数	棄却数 (NDを含む)	棄却後平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	設定値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	棄却後CV (%)
17	94	2	0.151	0.143	15.5
18	92	4	0.190	0.190	16.1
21	65	2	0.106	0.104	15.8

トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンは、平成14及び15年度に模擬大気試料として調査対象項目になっていた。過去の調査結果と本年度のトリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンに関する調査結果の比較を表2-2-4-5-6及び表2-2-4-5-7にそれぞれ示す。14年度は、窒素ベースのガスとして試料を調製し、9成分の有害大気「優先取組物質」のみを混合していた。設定値は環境基準値の2分の1程度であり、一般的な環境濃度よりもかなり高い値であった。15年度は、人工空気をベースとしたガスとして試料を調製し、14年度と同じ成分を一般的な環境濃度程度の設定値で添加していた。本年度は人工空気をベースとし、26成分を2~0.04ppbの濃度で添加した試料を対象とした。平成14年度は、高濃度に設定されていたために希釈操作が必要であり、その結果室間精度が悪かったとの報告がある。15年度は希釈操作の必要なく、分析装置に導入することができたためか、前年度よりも棄却数は減少し、室間精度も良好な結果であった。本年度は、15年度よりも若干高い設定値であり、室間精度は同等の結果となったが、棄却率は高い結果となった。他の成分を添加したことが影響した可能性がある。テトラクロロエチレンについてもトリクロロエチレンと同様の傾向がみられたが、さらに本年度は15年度の約5分の1の濃度に設定していたため、棄却率も高く、室間精度(CV%)もやや大きな値となった。

表 2 - 2 - 4 - 5 - 6 14、15年度及び21年度のトリクロロエチレン測定結果の比較

年度	回答数	棄却数	棄却後平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	設定値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	棄却後CV (%)
14	103	4	119	121	27.8
15	109	0	1.13	1.20	17.4
21	70	3	1.79	1.09*	18.1

注*：試料ガス調製時の汚染があり、分析試料中の濃度は設定値のとおりでないと考えられる。

表 2 - 2 - 2 - 5 - 7 14、15年度及び21年度のテトラクロロエチレン測定結果の比較

年度	回答数	棄却数 (NDを含む)	棄却後平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	設定値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	棄却後CV (%)
14	102	6	185	175	39.6
15	110	0	1.88	1.88	16.2
21	69	5	0.361	0.345	17.9

(c) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、優先取組物質である7成分の測定値を報告した機関は比較的多く、定期的に分析機関で測定を実施していることがうかがえる。優先取組物質以外の有害大気汚染物質については、項目により回答数にかなりの開きがあり、トルエン、キシレン類、エチルベンゼン及び四塩化炭素は約40機関からの回答が得られたが、他の成分では回答数が少なかった。有害大気汚染物質以外PRTR法の第一種指定化学物質ではさらに報告数は減少し、特に民間機関からの回答は少なかった。

今回の試料では、合計26成分を添加していたが、トリクロロエチレン及びトルエン以外の物質については、ND及びGrubbsの検定での棄却後の平均値は設定値とほぼ一致をしていた。トリクロロエチレンについては、棄却後平均値が設定値の164.2%となったが、変動係数は18.1%であり、ヒストグラムも左右対称な正規分布様の形状であった（設定値の164.2%と高値を示したのは試料ガス調製の際の汚染が原因であると推測される）。トルエンについても棄却後平均値が設定値の195.8%となったが、変動係数は11.4%であった（設定値の195.8%と高値を示したのは試料ガス調製の際の汚染が原因であると推測される）。

棄却後室間精度に関しては項目により大きな開きがあった。ばらつきの大きな項目は、スチレン（44.0%）、キシレン類（42.1%）及びアクリロニトリル（27.1%）であり、HF C22（8.4%）、HCFC141b（7.6%）、塩化メチル（11.4%）及びトルエン（11.4%）では良好な値となった。模擬大気試料における各物質の添加濃度や物質の物性（極性、沸点、吸着のしやすさなど）が室間精度における項目の差に関与しているのかもしれない。

棄却数の多い項目は、テトラクロロエチレン及びトルエン（各5機関）であり、棄却率としては、HCFC141b（15.4%；13機関中2機関）、CFC114（12.1%；33機関中4機関）及びトルエン（11.9%；42機関中5機関）が高い結果となった。外れ値の原因として、計算間違いであると推測される機関があったが、参考項目においては、クロマトグラムや検量線の提出は任意であるために原因を深く追求することはできなかった。分析機関においては、検量線範囲の確認、分析装置の動作確認、カラム分離状態のチェック、キャニスターのブランク管理、濃縮部の管理などを日頃から実行していくことが望まれる。また、単純な記載ミスや計算間違いをチェックする精度管理体制も強化する必要がある。

今回の調査において初めて詳細項目以外の項目に関しても参考項目として測定値を報告していただいた。外れ値を出しやすい項目、ばらつきの大きい項目などの傾向をみることができ、これらの結果を参考に今後の分析業務に活かしてもらいたい。一方、クロマトグラム等の添付が任意であったため、詳細を吟味するに至らなかったことは調査における今後の課題であろう。

3 . 参考

(1) 調査結果から自己技術レベルの把握手法例

調査結果から自己技術レベルの把握方法としては、外れ値棄却後の平均値や中央値があり、その値に近いかどうかで把握できる（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。

(2) 室内測定精度に関する外れ値の検定について

(a) 概要

基本精度管理調査の分析対象項目については、原則として室内の併行測定回数を3回としており、分析結果は3個となっている。平成17～19年度では、これらの基本精度管理調査の分析対象項目に関して、室内測定精度に関する外れ値検定(Cochran検定)を行い、それらの結果等は「参考」として掲載した。

この方法はJIS Z 8402(及びISO 5725)において、室内の精度(分散)をCochran検定した後、室内の平均値をGrubbs検定するように推奨されていることから用いられているものである。しかし、本調査においてその方法(Cochran検定)の妥当性については、十分な検討がされていない。そこで、この検定方法の妥当性について検討し、「平成20年度調査結果(本編)」に結果を示した。これまで実施したほとんどの分析対象項目で同様な状況(検定結果等)であり、「平成20年度調査結果(本編)」では、「平成19年度の模擬排ガス吸収液試料中のふつ素化合物の分析結果」及び「平成18年度の土壌試料中の水銀の分析結果」を例として、Cochran検定(Grubbs検定とともに)の検討結果を示したが、結果的にはCochran検定の適用には問題があり、新たな検定方法の検討の必要性があり、今年度その検討を行った。

(参考) Cochran検定

Cochran検定は室内変動の検定方法として、JIS Z 8402に推奨されている方法である。この方法は、多くの分析機関における室内分散の分布の中で、ある機関の室内分散が大きい側の端の方にあり、十分に特異的であるとみなせるかどうかを判断していることになる(図2-3-1)。

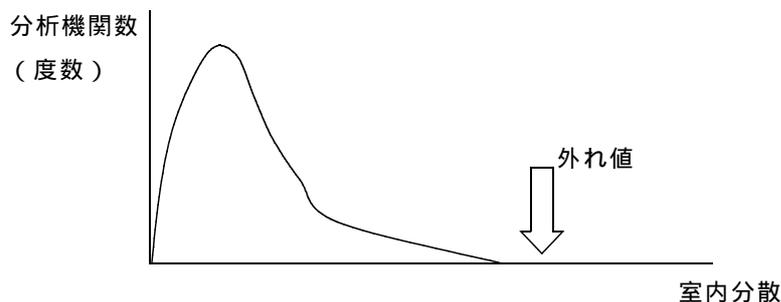


図2-3-1 Cochran検定の概念

(b) Cochran検定の検討結果(平成20年度調査結果(本編)より抜粋)

Cochran検定が適用されるためには、いくつかの仮定が成り立つことが前提となっている。本調査においては、次のような点が問題点として挙げられた(詳細は平成20年度調査結果(本編)を参照)。

- 1)すべての分析結果の分布は、正規分布に従うことが前提である。しかし実際には、正規分布よりも裾が若干重くなった分布となっていた。
- 2)Cochran検定では室内分散が分析機関によらず一定とみなせることを仮定している。しかし、実際にはそのようになっておらず、室内測定精度は室内平均に依存する傾向がみられた(室内平均が室間平均から外れると室内標準偏差が大きくなる傾向がみられた)。
- 3)室内分散の分布は、カイ2乗分布に従うことが前提である。しかし、実際には、(室内分散がゼロである結果が多く、)分布の裾も重くなっていた。
- 4)Cochran検定は基本的に1つの外れ値を検出するための方法である。それを便宜的に繰り返して適用することによって、必要以上に棄却される可能性が否定できない。

5)上記1)～4)に挙げたような前提条件が成り立つと仮定でき、集団の中から1つの外れ値を検出しようとする場合には、Cochran検定を適用することは適正といえる。逆に、1つの分析機関以外で適切な管理が行われているという仮説が成り立たなければ、Cochran検定を適用することには大きな疑問が生じる。分布の裾が重いという事実は、複数の(かなり多くの)機関において適切な管理が行われていない可能性を示しており、そのような状況下ではCochran検定の適用には問題があると考えられた。

6)また、一般的に室内測定回数 $n = 3$ のときの分散には信頼性がないといわれており、その意味でも現状の外れ値の検定方法には問題点があるといえる($n = 4$ 以上での調査の実施については、外れ値の検定方法の検討の他に、配布する試料量や分析に係る負担(例えば分析に費やす時間)等の検討も必要と考えられる)。

7)以上のことから、管理が不適切な複数の機関を判別する新たな検定方法の検討が必要と考えられた。

(c) 新たな検定方法の検討(1)

1) 概要

平成20年度調査結果(本編)では、Grubbs検定及びCochran検定(Cochran検定した後にGrubbs検定)の適用例を示した。

新たな方法としてM検定の利用も考えられたが、その適用結果では、Grubbs検定の結果と大きく変わらなかった。M検定は、室内分析結果の平均値の検定として、中央値及び四分位範囲を用いて95%区間外を「統計的外れ値」とする方法である。Grubbsでは、室内分析結果の平均値の検定として、全体の平均値及び標準偏差を用いて5%棄却限界値を超えるものを「統計的外れ値」とする方法であり、M検定とは概略同様な方法となっている。

他のいくつかの方法(予測尤度による方法等)も検討したが、適切な方法はみつげられなかった。以下に検討結果の概要を示す。

2) 結果の概要

・Cochran検定の結果としては、外れ値と判定される分析結果が(Grubbs検定に比べて)多数にのぼっていた。また、予測尤度による方法なども、外れ値と判定される分析結果が(Grubbs検定に比べて)多数にのぼっていた(Cochran検定よりも多数であった)。

・M検定は原理的にGrubbs検定と似ており、結果も大きく変わらなかった。

・Cochran検定の実施は、室間精度や全体の平均値にほとんど影響していない(Cochran検定の実施に有無に関わらず、室間精度や平均値は概略同じ値となっている)。

・いずれの方法でも、室内精度による外れ値は多数となり、また室内精度CV%が小さい値で外れ値となる。小さいCV%である多くの結果を外れ値とし、その原因を調べることは(Cochran検定の結果例は表2-3-1参照)、Grubbs検定による外れ値よりも多く、適切でないとも考えられる。

表 2 - 3 - 1 (1) H19、排ガス吸収液試料、F・・・外れ値等により棄却した回答数

方法	回答数	棄却数					棄却率 %
		n 3	N D等	Cochran	Grubbs	計	
Cochran+Grubbs	289	1	0	26	12	39	13.5(13.1)
Grubbs	289	1	0	-	18	19	6.6(6.2)

(注) 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。

棄却限界値は下表に示す。

方法	Cochranの検定 (3 個の結果の S.D. の限界値) (mg/ L)	Grubbsの検定 (3個の結果の平均値の 限界値) (mg/L)		(参考) 外れ値棄却後	
		下限値	上限値	平均値 (mg/L)	室間精度CV%
Grubbs	-	1.07	2.30	1.68	9.8

表 2 - 3 - 1 (2) H18、土壌試料、Hg・・・外れ値等により棄却した回答数

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 %
		n 3	N D等	Cochran	Grubbs	計	
Cochran+Grubbs	367	1	7	17	5	30	8.2(7.6)
Grubbs	367	1	7	-	12	20	5.4(3.3)

(注) 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。

棄却限界値は下表に示す。

分析項目	Cochranの検定 (3 個の結果の S.D.の限界値) (mg/kg)	Grubbsの検定 (3個の結果の平均値 限界値) (mg/kg)		(参考) 外れ値棄却後	
		下限値	上限値	平均値 (mg/kg)	室間精度CV%
Grubbs	-	0.0141	0.103	0.0583	20.2

(d) 新たな検定方法の検討 (2)

公定法として採用されているJISによると、多くの項目に対して室内精度 (室内繰り返し精度) として、分析方法の定量範囲内における変動係数CV%が規定されている。その例は、表 2 - 3 - 2 のとおりであり、10%以内、20%以内の規定となっている。

表の室内精度の例は、水質 (排水) 試料でのCV%であり、試料の種類は異なるが、「平成19年度の模擬排ガス吸収液試料中のふつ素化合物」及び「平成18年度の土壌試料中の水銀」の結果と比較すると表 2 - 3 - 3 のようになる。

Cochranの棄却限界相当値は、JISによる室内精度内の値となっており、これによる外れ値は表 2 - 3 - 1 のとおり、多数となっている。Grubbsによる外れ値棄却後の室間精度は、JISによる室内精度内の値 (範囲の上限) 程度となっている。したがって、このJISによる

室内精度を考慮すると、室内精度による外れ値の検定方法としては、「項目、試料により、室内精度がCV10%又は20%を超えると外れ値とする」又は「室内精度が室間精度を超えると外れ値とする」、このような方法が考えられる。

なお、表2-3-4には、これらの方法を含めて室内精度の外れ値の回答数例を示す。

表2-3-2 JISに規定されている室内精度の例

分析項目	方法	繰り返し精度 CV%	備考
ふっ素 水銀 カドミウム	吸光光度法	3~10	JIS K 0102
	還元気化原子吸光法	4~20	
	フレイム原子吸光法	2~10	
	ICP発光分光分析法	2~10	
揮発性有機化合物 (ベンゼン等)	ハートアップ & トラップ-GC/MS	10~20	JIS K 0125
	ヘッドスペース-GC/MS	10~20	
農薬 (チオベンカルブ等)	溶媒抽出-GC/MS	10~20	JIS K 0128
	固相抽出-GC/MS	10~20	
PCB	GC	20	JIS K 0093

表2-3-3 JIS、過去の調査による精度の例(表2-3-1、2より抜粋)

分析項目	試料等	精度 (CV%)	備考
ふっ素	JIS K 0102(排水)	室内繰り返し精度(3~10)	JISの規定
	H19模擬排ガス吸収 液試料	室内併行精度(4.3)	Cochranの限界相当値
		室間精度(9.8)	外れ値棄却後の値
水銀	JIS K 0102(排水)	室内繰り返し精度(4~20)	JISの規定
	H18土壌試料	室内併行精度(11.2)	Cochranの限界相当値
		室間精度(20.2)	外れ値棄却後の値

表2-3-4 室内精度の外れ値の回答数の例

方法	CV%の値 (外れ値の回答数)	
	ふっ素	水銀
JISの規定：室内精度を超える	CV10% (3)	CV20% (2)
Cochran：室内精度相当を超える	CV 4.3% (26)	CV11.2% (17)
Grubbsによる外れ値棄却後の室間精度を超える	CV 9.8% (3)	CV20.2% (2)
(参考)Grubbsによる外れ値棄却後の室間精度の1/2を超える	CV 4.9% (17)	CV10.1% (12)

(e) まとめ

上記(b)~(d)のとおり、室内精度に関する外れ値の検定方法として、Cochran検定の適用には問題があると考えられる。また、適切な統計手法もみいだせないことから、室内精度に関する外れ値の検定方法として、JISによる室内精度の規定の利用が考えられる。

JISによる室内精度の規定を考慮すると、項目、試料により「JISの室内精度の規定(室

内精度がCV10%又は20%)を超えると外れ値とする」方法が考えられる。また、調査結果では、JISの規定による室内精度とGrubbsによる外れ値棄却後の室間精度が概略同じ値であり、「Grubbsによる外れ値棄却後の室間精度を超えると外れ値とする」方法も考えられる。

前者は、分析対象の項目や試料により、その都度、室内精度CV%の設定が必要であり、本調査での項目・試料の多様性から設定が難しいことも想定される。後者の「Grubbsによる外れ値棄却後の室間精度を超えると外れ値とする」方法については、Grubbs検定による外れ値棄却後の室間精度の使用であり、その値は調査結果から算出でき、適用上の難しさはないと考えられる。

以上のことから、次年度には後者の適用を試みる予定としている。

なお、今年度の調査での室内併行測定精度に関する結果の概要については、前記の表2 - 1 - 6及び表2 - 1 - 7に示しているので、参照されたい。