

平成23年度環境測定分析
統一精度管理調査結果
(本編)

平成24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23年度は、基本精度管理調査として、一般項目（COD、BOD等）を分析対象とした模擬排水試料について実施した。高等精度管理調査としては、農薬等（ジクロロボス等）を分析対象とした模擬水質試料及びダイオキシン類を分析対象とした土壌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一般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24年6月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室長 西本 俊幸

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	10
5. 外れ値等に関する調査	11
6. その他	11
第2章 調査結果の概要	12
1. 統計結果	12
(1) はじめに	12
(2) 外れ値等の棄却	14
(3) 統計量	20
(4) ヒストグラム	29
(5) 分析方法別の回答数と解析結果	41
2. 分析項目毎の結果	49
2.1 排水試料	49
(1) COD	49
(2) BOD	55
(3) ふっ素	60
(4) TOC	66

2.2 水質試料	74
(1) ジクロロボス	74
(2) フェノブカルブ	83
(3) ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)	91
(4) ペルフルオロオクタン酸 (PFOA)	99
2.3 土壌試料	108
(1) ダイオキシン類	108
3. 参考	142
(1) 調査結果から自己技術レベルの把握手法例	142

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。

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」（平成23年5月23日）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23年 5月 |
| ・実施方法の検討 | 平成23年 6月 |
| ・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領）の作成 | 平成23年 6～8月 |
| ・参加機関の募集 | 平成23年 7～8月 |
| ・試料及び関係文書・用紙（実施要領）の送付 | 平成23年 9月 |
| ・参加機関による分析実施 | 平成23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、水質試料（注）及び土壌試料（ダイオキシン類：簡易測定法マニュアル） | 平成23年10月21日
(平成23年10月14日) |
| 土壌試料（ダイオキシン類：土壌マニュアル） | 平成23年11月16日
(平成23年11月 9日) |
| ・分析結果の整理・集計・解析 | 平成23年11月
～平成24年3月 |
| ・中間報告書（暫定版）のとりまとめ | 平成23年12月 |
| ・中間報告書のとりまとめ | 平成24年 1月 |
| ・外れ値等に関する調査 | 平成24年 1～2月 |

- ・ 調査結果の考察 平成 24 年 1 ~ 3 月
- ・ 最終的な報告書のとりまとめ 平成 24 年 3 月以降

(注) 環境水(河川水等)を想定した試料を水質試料とし(排水試料も水質試料であるが)、排水試料と区別している。

(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)に対象試料及び関係文書・用紙(実施要領)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、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(一般項目分析用)(注)
試料中のCOD、BOD、ふっ素及びTOCの4項目を測定対象とする。

2) 高等精度管理調査

- a. 模擬水質試料(農薬等分析用)(注)
試料中の農薬(ジクロロポス及びフェノブカルブの2項目)並びにその他の物質(ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)及びペルフルオロオクタン酸(PFOA)の2項目)の4項目を測定対象とする。
- b. 土壌試料(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、ダイオキシン様PCB(DL-PCBs、"コプラナーPCBs(Co-PCBs)とも呼ばれる")の異性体及び毒性当量(TEQ)を分析する。

- ・ PCDDs及びPCDFsの異性体
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。

- ・DL-PCBsの異性体

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。

- ・TEQ

PCDDs及びPCDFs、DL-PCBs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。

なお、分析方法(後記(3)参照)には、「土壌のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」(簡易測定法マニュアル)と「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」(土壌マニュアル)があり、「土壌マニュアル」の方法では次に示す同族体等も分析する。

- ・PCDDs及びPCDFsの同族体とそれらの総和

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-PCBsの異性体の総和

ノンオルト体、モノオルト体とそれらの和とする。

(注)「1)のa.模擬排水試料」も水質試料であるが、環境水(河川水等)を想定した水質試料を「2)のa.模擬水質試料」とし、1)のaの排水試料と区別している。

(2)対象試料

参加機関に配布する試料は、一般項目(COD、BOD等)分析用の共通試料1(模擬排水試料)、農薬(ジクロロポス等)等分析用の共通試料2(模擬水質試料)及びダイオキシン類分析用の共通試料3(土壌試料)の3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し、試料の調製方法等については以下に示す。

1)共通試料1(模擬排水試料)

- ・試料の調製

D(+)-グルコース(特級、99.9%)、グリシン(特級、100.0%)、ふっ化ナトリウム(特級、99.8%)、硝酸カリウム(特級、99.5%)、燐酸二水素カリウム(特級、99.8%)及び塩化ナトリウム(特級、99.9%)の所定量を超純水に溶かす。その後、混合・均一化し、500mLポリエチレン瓶に約500mLを入れる。

参加機関へは瓶を各1個送付する。

- ・試料中のCOD等の濃度(調製濃度)

COD、BOD及びふっ素については、排水基準値程度(注)を目途として、試薬を添加している。TOCについては、CODやBODと同レベルの濃度となっている(試料中の濃度は表1-3-1参照)。

(注)排水基準値は、「COD」160mg/L(日間平均120mg/L)、「BOD」160mg/L(日間平均120mg/L)、

「ふっ素」8mg/L(海域以外)15mg/L(海域)100mg/Lである。

2)共通試料2(模擬水質試料)

共通試料2には、農薬(ジクロロボス及びフェノカルブ)分析用の共通試料2-1、その他の物質(PFOS及びPFOA)分析用の共通試料2-2のふたつの試料がある。

・共通試料2-1(農薬分析用)

ジクロロボス(残留農薬試験用、99.1%)、フェノカルブ(残留農薬試験用、98.4%)、シマジン(残留農薬試験用、100.0%)、プロピザミド(残留農薬試験用、99.5%)、ダイアジノン(残留農薬試験用、95.5%)及びクロロタロニル(残留農薬試験用、99.5%)の所定量をアセトン(残留農薬試験用・PCB試験用(5000倍濃縮))に溶かす。その後、混合・均一化し、5mLアンプルに約5mLを入れる。

参加機関へはアンプル各2個送付する。

なお、水質試料中の農薬(ジクロロボス及びフェノカルブ)は昨年度調査しており(追跡調査であり)、昨年度の試料との主な違いは以下のとおりである(分析試料中の濃度は表1-3-1参照)。

分析対象であるジクロロボス及びフェノカルブ濃度は指針値(注)及び検出下限値等を考慮して(指針値以下として)、昨年度より若干低濃度としている。

昨年度と異なり、シマジン等の他の農薬を添加している。

(注)指針値は「ジクロロボス」が0.008mg/L(8µg/L)、フェノカルブが0.03 mg/L(30µg/L)である。

・共通試料2-2(その他の物質分析用)

C6~C12の8種類のPFC(Perfluorinated Compound)(C8のPFOSとPFOAのふたつのPFCは分析対象項目である)の所定量をメタノール(残留農薬試験用)に溶かす。その後、混合・均一化し、5mLアンプルに約5mLを入れる。

C8: PFOS-K (Potassium perfluoro-octanesulfonate、50 µg/L、67% linear・33% branched)

: PFOA (Perfluoro-n-octanoic acid、50 µg/L、99%以上 linear)

C6: PFHxS-Na (Sodium perfluoro-1-hexanesulfonate、50 µg/L、99%以上 linear)

C7: PFHpA (Perfluoro-n-heptanoic、50 µg/L、99%以上 linear)

C9: PFNA (Perfluoro-n-nonanoic、50 µg/L、99%以上 linear)

C10: PFDA (Perfluoro-n-decanoic、50 µg/L、99%以上 linear)

C11: PFUdA (Perfluoro-n-undecanoic、50 µg/L、99%以上 linear)

C12: PFDoA (Perfluoro-n-dodecanoic、50 µg/L、99%以上 linear)

参加機関へはアンプル1個送付する。

なお、水質試料中のPFOS及びPFOAは昨年度調査した項目の追跡調査であり、昨年度の試料との主な違いは以下のとおりである(分析試料中の濃度は表1-3-1参照)。

PFOSは直鎖67%・側鎖(枝分かれ)33%の化合物としている(昨年度は直鎖100%(99%以上 linear)であった)。

共存物質としてC6、C7、C9~C12の6種類のPFCを添加する(昨年度は共存物質を添加していなかった)。

PFOS、PFOAとも、昨年度より若干低濃度(分析方法の検出下限値の100倍以下)とする

(昨年度は十分に分析可能な濃度として検出下限値の100倍以上とした)(注)。

(注)分析方法(要調査項目等調査マニュアル)の検出下限値は、PFOSが0.04ng/L、PF0Aが0.07ng/Lである。

3)共通試料3(土壌試料)

土壌(関東ローム土)を採取し、風乾後、夾雑物を除去する。その後、150 μ m(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30g入れる。

参加機関へは瓶を各1個送付する。

なお、分析方法(後記(3)参照)は「土壌のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」(平成21年3月、環境省水・大気環境局土壌環境課)又は「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」(平成21年3月、環境省水・大気環境局土壌環境課)としており、簡易測定法マニュアルで測定可能なダイオキシン類濃度の土壌としている。

4)共通試料の均質性

各試料中からランダムに5個の試料瓶を抽出して、それぞれ分析対象項目を分析することにより、試料間のばらつきに関する確認を行う。

分析対象項目の試料間のばらつきに関して試料間精度(CV)で示すと、共通試料1(模擬排水試料)0.3~1.1%、共通試料2(模擬水質試料)0.0~4.1%、共通試料3(土壌試料)はTEQを対象とした場合4.1%であった。これらの結果から、すべての試料とも試料間のばらつきはないと考えられた。

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	C O D	-	(225mg/L) *	D(+) ⁺ グルコース 360mg/L グリシン 54mg/L NaF 22mg/L KNO ₃ 180mg/L KH ₂ PO ₄ 33mg/L NaCl 3000mg/L
		B O D	-	(260mg/L) *	
		ふっ素	9.95mg/L	9.95mg/L	
		T O C	161mg/L	161mg/L	
		(全窒素)	(25mg/L)		
		(有機性窒素)	(10mg/L)		
		(硝酸性窒素)	(15mg/L)		
(全磷)	(7.5 mg/L)				
(塩化ナトリウム)	(3000mg/L)				
共通 試料2 **	模擬水質 試料2-1	ジ ⁺ カルホス ⁺ ***	(1.4 μg/mL)	(1.4 μg/L)	
		フェノ ⁺ カルブ ⁺	3.3 μg/mL	3.3 μg/L	
		(シマジ ⁺ ソ)	(2.0 μg/mL)		
		(プロピ ⁺ ザミ ⁺)	(3.0 μg/mL)		
		(ダイジ ⁺ ソ)	(2.5 μg/mL)		
		(クロタロ ⁺ ニル)	(5.0 μg/mL)		
	模擬水質 試料2-2	PFOS ****	1.39 μg/L	1.39 ng/L	アニオンとしての濃度 (カリウム塩)
		(brPFOS-K)	(1.5 μg/L)	(1.5 ng/L)	
		PFOA ****	2.49 μg/L	2.49 ng/L	アニオンとしての濃度 (酸)
		(PFOA)	(2.5 μg/L)	(2.5 ng/L)	
		(PFHxS) (C6)	(1.0 μg/L)		(ナトリウム塩)
		(PFHpA) (C7)	(2.0 μg/L)		(酸)
		(PFNA) (C9)	(1.0 μg/L)		(酸)
		(PFDA) (C10)	(1.0 μg/L)		(酸)
(PFUdA) (C11)	(1.0 μg/L)		(酸)		
(PFDoA) (C12)	(1.0 μg/L)		(酸)		
共通 試料3	土壌試料	ダイオキシン類	-	(含まれてい る濃度)	

(注1) *: C O D、B O D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) **: 共通試料2については、2-1農薬分析用と2-2その他の物質分析用があり、分析試料は参加機関においてそれぞれ1000倍となるように水で希釈して混合・調製する。

(注3) *** : ジ⁺カルホス⁺については、分析方法又は試料調製時の問題等が考えられ(原因は明確ではないが)、分析結果との違いがみられている。

(注4) **** : PFOS、PFOAともアニオンとしての濃度を示す。()内は、試料調製に用いた化合物として濃度(PFOSについてはカリウム塩、PFOAは酸)を示す。

(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」(平成49年環境省告示第64号。以下、「排水基準告示」という)に定める方法により分析する。ただし、TOCについては、JIS K 0102(工場排水試験方法)に定める方法により分析する(TOCは、「排水基準告示」に規定されていない)。

共通試料2については、農薬(ジクロロボス及びフェノブカルブ)は「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」(平成5年4月、環水規第121号、環境庁水質保全局水質規制課)に定める方法により分析する(ただし、追跡調査であり、ガスクロマトグラフ質量分析法に限る)。その他の物質(ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)及びペルフルオロオクタン酸(PFOA))は「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成20年3月、環境省水・大気環境局水環境課)に定める方法により分析する。

共通試料3については、「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁(水底の底質の汚染を含む。)及び土壌の汚染に係る環境基準」(平成11年環境庁告示第68号)により分析する(詳細は、「土壌のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」(平成21年3月、環境省水・大気環境局土壌環境課。以下、「簡易測定法マニュアル」という)又は「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」(平成21年3月、環境省水・大気環境局土壌環境課。以下、「土壌マニュアル」という)に定める方法による)。

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1-3-4に示す。なお、表1-3-5には関連する基準値等を示す。

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	BOD (溶存酸素の測定方法)	ふっ素	TOC
滴定法		(よう素滴定法) (ミラー変法)		
吸光光度法				
イオン電極法		(隔膜電極法)		
イオンクロマトグラフ法				
燃焼酸化-赤外線式TOC分析法				1
燃焼酸化-赤外線式TOC自動計測法				1

(注) : 排水基準告示に規定する方法

1: JIS K 0102 に規定する方法

表 1 - 3 - 3 共通試料 2 (水質試料) に関する分析方法の概要

分析方法	農薬		その他
	ジ ⁺ クロホ ⁺ ス	フェノ ⁺ カル ⁺ ブ	PFOS、PFOA
溶媒抽出法又は固相抽出法			
ガスクロマトグラフ質量分析法			
ガスクロマトグラフ法 (FTD)	*	*	
ガスクロマトグラフ法 (FPD)	*		
ガスクロマトグラフ法 (ECD)	*		
固相抽出法			
液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS)			1
液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS/MS)			1

(注) : 要監視項目の測定方法に規定する方法

* : 要監視項目の測定方法に規定する方法であるが、今回の調査では適用しない。

1 : 要調査項目等調査マニュアルに規定する方法

表 1 - 3 - 4 共通試料 3 (土壌試料) に関する分析方法の概要

分析方法	ダイキシン類
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	
「簡易測定法マニュアル」	
ソックスレー抽出 - GC/HRMS法 (1種類のカラムで測定)	1
ソックスレー抽出 - GC/QMS法	1
ソックスレー抽出 - GC/ITMS/MS法	1
高圧流体抽出 - GC/HRMS法 (2種類以上のカラムで測定)	1
高圧流体抽出 - GC/HRMS法 (1種類のカラムで測定)	1
高圧流体抽出 - GC/QMS法	1
高圧流体抽出 - GC/ITMS/MS法	1
「土壌マニュアル」	
ソックスレー抽出 - GC/HRMS法 (2種類以上のカラムで測定)	2

(注) 1: 「簡易測定法マニュアル」に規定する方法。

高圧流体抽出とは、高速溶媒抽出、高圧液体抽出又は加圧液体抽出とも呼ばれる。

2: 「土壌マニュアル」に規定する方法

表 1 - 3 - 5 基準値等

項目	基準値等	分析方法	備考
排水試料 C O D B O D ふっ素 ----- T O C	160mg/L (日間平均 120mg/L) 160mg/L (日間平均 120mg/L) 8mg/L(海域以外) 15mg/L(海域) (排水基準) ----- -	排水基準告示	-
水質試料 ジ`加ル`ス フ`ィ`ブ`カ`ル`ブ` -----	0.008mg/L (8 μ g/L) 0.03 mg/L (30 μ g/L) (指針値) -----	水質汚濁に係る人の健康 の保護に関する環境基準 の測定方法及び要監視項 目の測定方法について	-
PFOS PFOA	- -	要調査項目等調査マニ ュアル	目標検出下限値 PFOS 0.04ng/L PFOA 0.07ng/L
土壌試料 ダ`イ`キ`シ`ン`類`	1000pg-TEQ/g (環境基準) 250pg-TEQ/g (必要な調査を実施)	ダイオキシン類による大 気の汚染、水質の汚濁 (水底の底質の汚染を含 む。)及び土壌の汚染に 係る環境基準	「簡易測定法マ ニュアル」又は 「土壌マニユ アル」

(4) 測定回数 (注)

共通試料 1 の排水試料中の一般項目の分析 (基本精度管理調査) については、測定回数を 3 回とする。すなわち、同量の試料を 3 個採り、併行測定を行う。

共通試料 2 ~ 3 の水質試料中の農薬等の分析及び土壌試料中のダイオキシン類の分析 (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。ただし、土壌試料中のダイオキシン類については、「簡易測定法マニュアル」による分析、「土壌マニュアル」による分析の両方を可能とする。

(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514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496、回収率は96.5%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（参加機関数と回答機関数）

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	64	63	98.4
	市	53	52	98.1
民間機関		397	381	96.0
合計		514	496	96.5

（注）報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない2機関の回答を含む。

表1-4-2 試料別の調査結果の回収状況（参加機関数と回答機関数）

区分		共通試料1 模擬排水試料 (一般項目)		共通試料2 模擬水質試料 (農薬等)		共通試料3 土壌試料 (ダイオキシン類)	
		参加機関	回答機関	参加機関	回答機関	参加機関	回答機関
公的 機関	都道 府県	62	61 (5)	37	36 (2)	15	14 (0)
	市	51	51 (3)	29	26 (0)	2	2 (0)
民間機関		382	365 (23)	159	150 (3)	94	90 (2)
合計		495	477 (31)	225	212 (5)	111	106 (2)

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

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

（注3）報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない2機関の回答を含む。

5．外れ値等に関する調査

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、模擬排水試料では、結果が「不検出（ND）であるもの」、「室内併行測定の平均値が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）であるもの」、「3回の室内併行測定の変動（変動係数）が大きくてGrubbsの方法による外れ値を棄却した後の室間変動を超えるもの」とし、それらを調査対象とした。模擬水質試料では、結果が「不検出（ND）であるもの」及び「Grubbsの方法による外れ値であるもの」とした。土壌試料（ダイオキシン類）では、異性体及びTEQを対象として、「Grubbsの方法による外れ値」とした（ダイオキシン類の分析方法としては「簡易測定法マニュアル」と「土壌マニュアル」があり、方法ごとに外れ値等を求めることとしていたが、「土壌マニュアル」以外による回答は少なかったために外れ値の棄却検定を行っていない）（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	回収数（回収率％）
模擬排水試料	COD	3	2
	BOD	2	2
	ふっ素	14	9
	TOC	17	13
	計	36	26 (72.2)
模擬水質試料	ジクロロポス	5	3
	フェノブカルブ	7	5
	PFOS	0	0
	PFOA	2	2
	計	14	10 (71.4)
土壌試料	ダイオキシン類 土壌マニュアルの方法	23 *	16 (70.0)

（注）*：アンケート対象の回答数（機関数）を示す。複数の項目（異性体等）の外れ値を含む回答がある。

6．その他

本調査は、一般財団法人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)

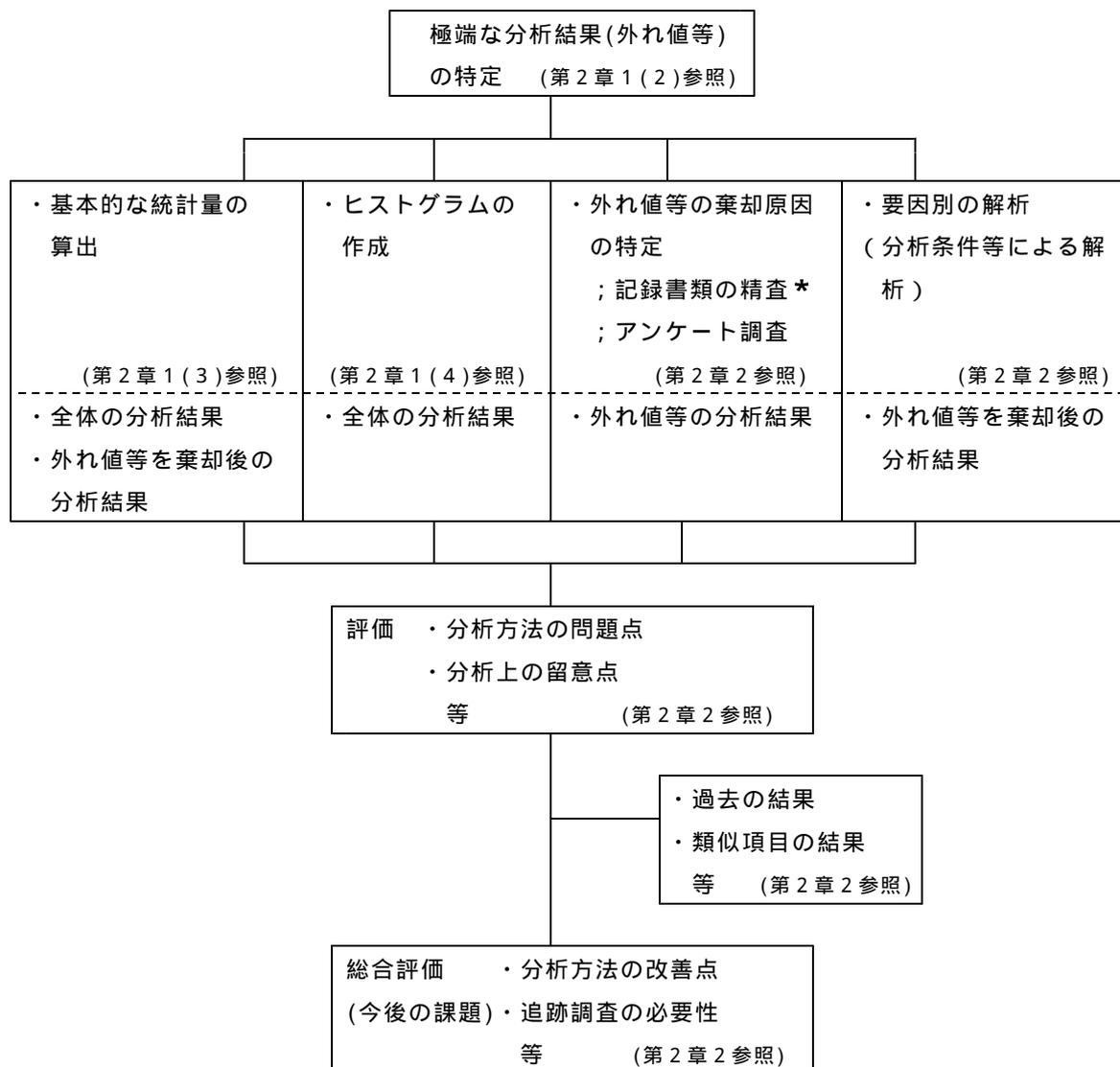
報告書	分析項目	回答数		
		検量線等の添付		検量線等の 添付がない
		HPより送付	用紙による	
[1] 模擬排水試料	COD	-	-	(不要)
[2] 模擬排水試料	BOD	-	-	(不要)
[3] 模擬排水試料	ふっ素	269	35	75
[4] 模擬排水試料	TOC	205	18	53
[5] 模擬水質試料	農薬(ジクロロボス、 フェノブカルブ)	167	22	8
[6] 模擬水質試料	その他(PFOS、PFOA)	38	2	1
[7]~[9] 土壌試料	ダイオキシン類	82	22	2

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	COD	0
[2] 模擬排水試料	BOD	0
[3] 模擬排水試料	ふっ素	0
[4] 模擬排水試料	TOC	0
[5] 模擬水質試料	農薬(ジクロロボス、 フェノブカルブ)	0
[6] 模擬水質試料	その他(PFOS、PFOA)	0
[7]~[9] 土壌試料	ダイオキシン類	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(一般項目)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、「 $n = 3$ 」と示す)。また、3回の室内変動(変動係数)が大きく、上記(イ)及び(ロ)を棄却した後の室間変動(変動係数)を超えるものを外れ値等として棄却する(「統計的外れ値(室内変動)」)(注3)。

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統計的な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值及び上限値を示し、室内変動ではその上限値を示す)。模擬排水試料(一般項目)については表2-1-2、模擬水質試料(農薬等)については表2-1-3に示す。

土壌試料(ダイオキシン類)については、分析方法により分析対象項目が異なり、また結果の取り扱いも異なるため、方法別に示す(注4)。簡易測定法マニュアルの方法については表2-1-4、土壌マニュアルの方法については表2-4-5に示す。ただし、簡易測定法マニュアルの方法については回答数が少ないために棄却を行っておらず(注4)、表には回答数のみを示す。なお、簡易測定法マニュアル及び土壌マニュアル以外の方法による回答もあり、「その他の方法」として表2-1-4に含めている(回答数が少ないために棄却を行っていない)(注4)。

(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。

(注3)室内変動に関する外れ値の検定については、JIS Z 8402では室内の精度(分散)をCochran検定する方法となっているが、これまでの検討では本調査への適用には問題があり、室間変動を利用する方法としている。なお、検討の経緯やその結果等については、平成21年度報告書(本編)第2章3に示している。

(注4) 土壤試料(ダイオキシン類)について、分析方法別の回答数は次のとおりである。

簡易測定法マニュアルの方法(5回答)
下記のとおりいずれもGC/HRMS法であり、GC/QMS法及びGC/ITMS/MS法はなかった。
・ソックスレー抽出 - GC/HRMS法(1種類のカラムで測定) : 1回答
・高圧流体抽出 - GC/HRMS法(2種類以上のカラムで測定) : 3回答
・高圧流体抽出 - GC/HRMS法(1種類のカラムで測定) : 1回答
土壤マニュアルの方法(103回答)
・ソックスレー抽出 - GC/HRMS法(2種類以上のカラムで測定) : 103回答
その他の方法(2回答)
下記のとおりいずれもGC/HRMS法であった。
・ソックスレー抽出-GC/HRMS法(2種類のカラムで測定)(活性炭カラムで分画しないでGC/MS分析用試料液を調製する)(分析項目は簡易測定法マニュアルの方法に該当する) : 1回答
・ソックスレー抽出-GC/HRMS法(2種類のカラムで測定)(分析項目は簡易測定法マニュアルの方法に該当する) : 1回答

表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	ND等	Grubbs	室内変動		計
COD	424	0	0	0	3	0	3	0.7(0.7)
BOD	414	4	0	0	2	0	6	1.4(0.5)
ふっ素	379	0	0	0	10	4	14	3.7(3.7)
TOC	276	0	0	0	14	3	17	6.2(6.2)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

() 内は統計的外れ値(Grubbs検定及び室内変動による外れ値)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		室内変動	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 (%)	外れ値等棄却 後の平均値 (mg/L)
COD	173	277	6.1	225
BOD	92.1	427	17.0	260
ふっ素	7.2	11.6	6.2	9.42
TOC	137	180	3.7	159

表 2 - 1 - 3 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (模擬水質試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		N D 等	Grubbs	計	
ジクロロボス	193	2	3	5	2.6(1.6)
フェノブカルブ	197	0	7	7	3.6(3.6)
P F O S	39	0	0	0	0.0(0.0)
P F O A	40	0	2	2	5.0(5.0)

(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 (模擬水質試料)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値	上限値	外れ値等棄却後の平均値
ジクロロボス	0.204	1.96	1.08
フェノブカルブ	1.44	5.27	3.36
P F O S	0.486	2.30	1.39
P F O A	1.74	3.56	2.65

(注) 単位については、ジクロロボス及びフェノブカルブが「 $\mu\text{g/L}$ 」、
P F O S 及び P F O A が「 ng/L 」である。

表 2 - 1 - 4 分析結果の回答数（土壌試料：ダイオキシン類）
（簡易測定法マニュアルの方法及びその他の方法）

区分	分析項目	回答数		
		簡易測定法	その他の方法	
異性体 PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	5	2	
	1,2,3,7,8-PeCDD	5	2	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	5	2	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	5	2	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	5	2	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5	2	
	OCDD	5	2	
	PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	5	2
1,2,3,7,8-PeCDF		5	2	
2,3,4,7,8-PeCDF		5	2	
1,2,3,4,7,8-HxCDF		5	2	
1,2,3,6,7,8-HxCDF		5	2	
1,2,3,7,8,9-HxCDF		5	2	
2,3,4,6,7,8-HxCDF		5	2	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		5	2	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		5	2	
OCDF		5	2	
同族体 PCDDs		TeCDDs	2	0
	PeCDDs	2	0	
	HxCDDs	2	0	
	HpCDDs	2	0	
	OCDD	2	0	
	PCDDs	2	0	
PCDFs	TeCDFs	2	0	
	PeCDFs	2	0	
	HxCDFs	2	0	
	HpCDFs	2	0	
	OCDF	2	0	
	PCDFs	2	0	
	PCDDs+PCDFs	2	0	
DL-PCBs ノゾルト 異性体	3,4,4',5-TeCB	5	2	
	3,3',4,4'-TeCB	5	2	
	3,3',4,4',5-PeCB	5	2	
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	5	2	
	モノゾルト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	5	2
		2,3',4,4',5-PeCB	5	2
		2,3,3',4,4'-PeCB	5	2
		2,3,4,4',5-PeCB	5	2
		2,3',4,4',5,5'-HxCB	5	2
		2,3,3',4,4',5-HxCB	5	2
2,3,3',4,4',5'-HxCB		5	2	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB		5	2	
DL-PCBs その他	ノゾルト体	2	0	
	モノゾルト体	2	0	
	DL-PCBs	2	0	
TEQ	PCDDs+PCDFs	5	2	
	DL-PCBs	5	2	
	TEQ(Total)	5	2	

(注)簡易測定法マニュアルの方法では、PCDDs同族体、PCDFs同族体、ノゾルト異性体の和、モノゾルト異性体濃度の和、ノゾルトとモノゾルトの和は、分析対象としていない。また、その他の方法では、簡易測定法マニュアルの方法と同じ項目の結果となっていた。

表 2 - 1 - 5 (1) 外れ値等により棄却した回答数 (土壌試料 : ダイオキシン類)
(土壌マニュアルの方法)

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	103	0	3	3	2.9 (2.9)
	1,2,3,7,8-PeCDD	103	0	4	4	3.9 (3.9)
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	103	0	6	6	5.8 (5.8)
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	103	0	2	2	1.9 (1.9)
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	103	0	6	6	5.8 (5.8)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	103	0	1	1	1.0 (1.0)
	OCDD	103	0	2	2	1.9 (1.9)
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	103	0	1	1	1.0 (1.0)
	1,2,3,7,8-PeCDF	103	0	1	1	1.0 (1.0)
	2,3,4,7,8-PeCDF	103	0	2	2	1.9 (1.9)
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	103	0	1	1	1.0 (1.0)
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	103	0	2	2	1.9 (1.9)
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	103	1	6	7	6.8 (5.8)
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	103	0	3	3	2.9 (2.9)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	103	0	2	2	1.9 (1.9)
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	103	0	2	2	1.9 (1.9)
	OCDF	103	0	1	1	1.0 (1.0)
同族体 PCDDs	TeCDDs	103	0	1	1	1.0 (1.0)
	PeCDDs	103	0	2	2	1.9 (1.9)
	HxCDDs	103	0	3	3	2.9 (2.9)
	HpCDDs	103	0	3	3	2.9 (2.9)
	OCDD	103	0	2	2	1.9 (1.9)
	PCDDs	103	0	4	4	3.9 (3.9)
PCDFs	TeCDFs	103	0	1	1	1.0 (1.0)
	PeCDFs	103	0	3	3	2.9 (2.9)
	HxCDFs	103	0	2	2	1.9 (1.9)
	HpCDFs	103	0	2	2	1.9 (1.9)
	OCDF	103	0	1	1	1.0 (1.0)
	PCDFs	103	0	1	1	1.0 (1.0)
	PCDDs+PCDFs	103	0	4	4	3.9 (3.9)
DL-PCBs ノゾルト 異性体	3,4,4',5-TeCB	103	0	5	5	4.9 (4.9)
	3,3',4,4'-TeCB	103	0	2	2	1.9 (1.9)
	3,3',4,4',5-PeCB	103	0	3	3	2.9 (2.9)
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	103	0	1	1	1.0 (1.0)
Eノゾルト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	103	0	4	4	3.9 (3.9)
	2,3',4,4',5-PeCB	103	0	3	3	2.9 (2.9)
	2,3,3',4,4'-PeCB	103	0	3	3	2.9 (2.9)
	2,3,4,4',5-PeCB	103	0	7	7	6.8 (6.8)
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	103	0	3	3	2.9 (2.9)
	2,3,3',4,4',5-HxCB	103	0	3	3	2.9 (2.9)
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	103	0	3	3	2.9 (2.9)
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	103	0	5	5	4.9 (4.9)
	DL-PCBs ノゾルト体	103	0	2	2	1.9 (1.9)
その他 Eノゾルト体	103	0	4	4	3.9 (3.9)	
DL-PCBs	103	0	4	4	3.9 (3.9)	
TEQ	PCDDs+PCDFs	103	0	3	3	2.9 (2.9)
	DL-PCBs	103	0	3	3	2.9 (2.9)
	TEQ(Total)	103	0	4	4	3.9 (3.9)

表 2 - 1 - 5 (2) 棄却限界値 (土壌試料 : ダイオキシン類)
(土壌マニュアルの方法)

区分	分析項目	Grubbsの方法		(参考)	
		下限値 (pg/g)	上限値 (pg/g)	平均値 (pg/g)	
異性体 PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	1.33	5.59	3.46	
	1,2,3,7,8-PeCDD	18.1	48.7	33.4	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	28.5	62.2	45.3	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	93.8	190	142	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	49.6	111	80.4	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2240	5560	3900	
	OCDD	34900	88500	61700	
	PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	7.90	26.7	17.3
1,2,3,7,8-PeCDF		8.79	50.7	29.7	
2,3,4,7,8-PeCDF		20.9	49.8	35.8	
1,2,3,4,7,8-HxCDF		37.7	77.4	57.6	
1,2,3,6,7,8-HxCDF		35.9	71.9	53.9	
1,2,3,7,8,9-HxCDF		1.01	6.61	3.81	
2,3,4,6,7,8-HxCDF		42.1	95.3	68.7	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		291	550	421	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		31.2	72.8	52.0	
OCDF		874	1650	1260	
同族体 PCDDs	TeCDDs	167	406	287	
	PeCDDs	210	546	378	
	HxCDDs	523	1190	855	
	HpCDDs	3820	8760	6290	
	OCDD	34900	88500	61700	
	PCDDs	43700	95600	69600	
PCDFs	TeCDFs	234	628	430	
	PeCDFs	342	734	538	
	HxCDFs	452	1000	726	
	HpCDFs	887	1660	1270	
	OCDF	874	1650	1260	
	PCDFs	2990	5510	4250	
	PCDDs+PCDFs	47000	101000	73900	
DL-PCBs ノゾルト 異性体	3,4,4',5-TeCB	5.39	12.9	9.16	
	3,3',4,4'-TeCB	71.8	151	111	
	3,3',4,4',5-PeCB	31.3	64.6	48.0	
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	8.27	19.1	13.7	
	モノゾルト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	20.8	42.8	31.8
		2,3',4,4',5-PeCB	406	834	620
		2,3,3',4,4'-PeCB	204	389	296
		2,3,4,4',5-PeCB	6.61	20.6	14.6
2,3',4,4',5,5'-HxCB		65.0	131	98.0	
2,3,3',4,4',5-HxCB		125	251	188	
2,3,3',4,4',5'-HxCB		47.2	93.9	70.5	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	20.3	38.6	29.4		
DL-PCBs その他	ノゾルト体	122	244	183	
	モノゾルト体	943	1750	1350	
	DL-PCBs	1090	1960	1530	
TEQ	PCDDs+PCDFs	105	210	158	
	DL-PCBs	3.49	7.01	5.25	
	TEQ(Total)	112	213	162	

(注) 「平均値」は、外れ値等を棄却後の値を示す。

(3) 統計量

前記(2)で統計的外れ値となった分析結果の棄却前後の統計量を算出し、試料別に表にまとめた。

模擬排水試料(一般項目)については、表2-1-6に示す。

模擬水質試料(農薬等)については、表2-1-7に示す。

土壌試料(ダイオキシン類)については、分析方法により分析対象項目が異なり、また結果の取り扱いも異なるため、方法別に示す。簡易測定法マニュアルの方法については表2-1-8、土壌マニュアルの方法については表2-4-9に示す。なお、簡易測定法マニュアルの方法及び土壌マニュアルの方法以外の方法もあり、その他の方法として、表2-1-10に示す。

各分析項目とも、統計量としては平均値、室間精度(標準偏差及び変動係数)(注1)、最小値、最大値及び中央値を示す。模擬排水試料及び模擬水質試料については、設定値(調製濃度)も併記する。

また、模擬排水試料については、3回の室内併行測定を行っており、室内精度(注2)も併記する。統計量としては、室内精度(標準偏差及び変動係数)(注2)、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。土壌試料については、土壌マニュアルによる方法以外(簡易測定法マニュアルの方法及びその他の方法)では、回答数が少ないために棄却を行っておらず、表には棄却前の値を示す。また、その他の方法については、回答数が少ないために回答数と平均値を示す。

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、模擬排水試料については、「n=3」のものも除いている。

(注1)「室間精度」は、試験所間のばらつきの程度であり、標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。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2)「室内精度」は、試験所内のばらつきの程度であり、室間精度と同様に標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。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 %				
COD	前	424	225	15.0	6.7	154	318	223	
	後	421	225	13.6	6.1	182	276	223	
BOD	前	410	261	46.3	17.8	118	482	261	
	後	408	260	44.0	17.0	118	427	261	
ふっ素	前	379	9.36	1.02	10.9	0.974	12.9	9.48	
	後	365	9.42	0.576	6.1	7.26	11.3	9.48	
TOC	前	276	158	20.1	12.7	1.59	273	158	
	後	259	159	5.86	3.7	140	180	158	

（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
COD	後	3	421	3.56	1.6	0	5.9	0.7
BOD	後	3	408	12.7	4.9	0	14.4	1.9
ふっ素	後	3	365	0.225	2.4	0	6.0	0.8
TOC	後	3	259	2.26	1.4	0	3.6	0.6

（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（模擬水質試料）

分析項目	棄却	回答数	平均値	室間精度		最小値	最大値	中央値	調製濃度 (設定値)
				S.D.	CV %				
ジクロリス	前	191	8.26	84.5	1020	0.317	1160	1.03	
	後	188	1.08	0.226	20.9	0.317	1.96	1.08	
フェノール	前	197	23.9	245	1030	1.02	3410	3.34	
	後	190	3.36	0.534	15.9	1.86	5.26	3.33	
PFOS	前	39	1.39	0.300	21.5	1.01	2.13	1.31	
	後	39	1.39	0.300	21.5	1.01	2.13	1.31	
PFOA	前	40	2.75	0.568	20.7	2.05	5.46	2.61	
	後	38	2.65	0.301	11.4	2.05	3.44	2.61	

（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）平均値、S.D.、最小値、最大値、中央値及び調製濃度の単位については、ジクロリス及びフェノールが「μg/L」、PFOS及びPFOAが「ng/L」である。

（注3）ジクロリスについては、分析方法又は試料調製時の問題か（原因は明確ではないが）、分析結果との違いがみられているため、調製濃度（設定値）は「-」としている。

表 2 - 1 - 8 (1) 外れ値棄却前の平均値及び精度等

(土壌試料：ダイオキシン類：簡易測定法マニュアルの方法)

(P C D D s 異性体、P C D F s 異性体)

区分	分析項目	棄却	回数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
異性体	P 2,3,7,8-TeCDD	前	5	4.74	1.60	33.8	3.3	7.5	4.30
	C 1,2,3,7,8-PeCDD	前	5	40.1	9.41	23.5	33	56	36.0
	D 1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	5	52.0	8.78	16.9	42	66	52.5
	D 1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	5	168	32.6	19.5	140	220	155
	s 1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	5	91.9	17.9	19.5	79	120	83.0
	1,2,3,4,6,7,8	前	5	4450	687	15.5	3800	5500	4300
	OCDD	前	5	65700	14800	22.5	57500	92000	58000
	P 2,3,7,8-TeCDF	前	5	21.1	2.97	14.1	17	24	22.5
	C 1,2,3,7,8-PeCDF	前	5	67.1	74.7	111	25	200	32.5
	D 2,3,4,7,8-PeCDF	前	5	44.1	1.98	4.5	42	47	44.0
異性体	F 1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	5	62.8	7.92	12.6	55	75	60.0
	s 1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	5	59.3	3.08	5.2	55	62	60.8
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	5	15.7	10.2	64.9	4.9	28	18.0
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	5	85.5	7.79	9.1	79	97	82.0
	1,2,3,4,6,7,8	前	5	468	38.0	8.1	410	510	470
	1,2,3,4,7,8,9	前	5	56.9	8.38	14.7	48	64	62.0
	-HpCDF	前	5	56.9	8.38	14.7	48	64	62.0
OCDF	前	5	1370	120	8.8	1300	1500	1300	

(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 (2) 外れ値棄却前の平均値及び精度等

(土壌試料：ダイオキシン類：簡易測定法マニュアルの方法)
(DL - PCBs)

区分	分析項目	棄却	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
ノ ン オ ル ト 異 性 体	3,4,4',5-TeCB	前	5	11.3	1.37	12.2	9.0	13	11.8
	3,3',4,4'-TeCB	前	5	127	12.4	9.8	110	140	125
	3,3',4,4',5-PeCB	前	5	55.3	5.11	9.2	49	62	56.5
	3,3',4,4',5,5' -HxCB	前	5	16.6	3.07	18.5	13	21	15.5
モ ノ オ ル ト 異 性 体	2',3,4,4',5-PeCB	前	5	36.3	3.91	10.8	32	42	36.0
	2,3',4,4',5-PeCB	前	5	682	44.1	6.5	610	730	690
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	5	333	14.4	4.3	310	350	340
	2,3,4,4',5-PeCB	前	5	24.1	6.30	26.2	18	31	22.0
	2,3',4,4',5,5' -HxCB	前	5	173	114	66.4	110	380	120
	2,3,3',4,4',5 -HxCB	前	5	207	16.9	8.2	180	220	205
	2,3,3',4,4',5' -HxCB	前	5	80.5	9.86	12.3	68	91	82.0
	2,3,3',4,4',5,5' -HpCB	前	5	31.9	1.98	6.2	30	35	31.0

(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) 外れ値棄却前の平均値及び精度等

(土壌試料：ダイオキシン類：簡易測定法マニュアルの方法)
(毒性当量：TEQ)

区分	分析項目	棄却	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
T	PCDDs + PCDFs	前	5	185	27.9	15.1	160	230	175
E	DL-PCBs	前	5	6.06	0.595	9.8	5.3	6.8	6.15
Q	(PCDDs + PCDFs) + (DL-PCBs)	前	5	193	28.8	15.0	170	240	180

(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及び精度等

(土壌試料：ダイオキシン類：土壌マニュアルの方法)

(P C D D s 異性体、P C D F s 異性体)

区分	分析項目	棄却	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
P C	2,3,7,8-TeCDD	前	103	3.61	1.26	34.9	2.0	14	3.50
		後	100	3.46	0.630	18.2	2.0	5.5	3.45
D D	1,2,3,7,8-PeCDD	前	103	35.0	10.2	29.0	22	97	33.0
		後	99	33.4	4.52	13.6	22	48	33.0
S 異 性 体	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	103	47.7	12.4	26.0	34	140	46.0
		後	97	45.3	5.00	11.0	34	58	45.0
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	103	144	19.6	13.7	105	270	140
		後	101	142	14.3	10.0	105	180	140
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	103	86.2	31.6	36.6	59	320	82.0
		後	97	80.4	9.14	11.4	59	110	81.0
	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前	103	3860	618	16.0	35	5500	3850
		後	102	3900	489	12.5	2400	5500	3850
OCDD	前	103	61500	10800	17.5	550	110000	61000	
	後	101	61700	7910	12.8	36000	85000	61000	
P C	2,3,7,8-TeCDF	前	103	17.4	3.03	17.4	12	30	17.5
		後	102	17.3	2.78	16.0	12	27	17.5
D F	1,2,3,7,8-PeCDF	前	103	30.3	8.28	27.3	19	86	29.0
		後	102	29.7	6.19	20.8	19	43	29.0
S 異 性 体	2,3,4,7,8-PeCDF	前	103	36.6	7.58	20.7	26	99	36.0
		後	101	35.8	4.13	11.5	26	50	35.5
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	103	58.1	8.05	13.9	42	110	57.5
		後	102	57.6	5.85	10.2	42	74	57.5
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	103	54.7	7.60	13.9	40	110	55.0
		後	101	53.9	5.32	9.9	40	65	55.0
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	102	4.85	7.50	155	2.0	78	3.75
		後	96	3.81	0.832	21.8	2.0	6.3	3.68
2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	103	69.1	10.6	15.4	24	120	69.0	
	後	100	68.7	7.87	11.4	51	89	68.5	
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	前	103	420	63.3	15.1	4.0	720	420	
	後	101	421	38.2	9.1	300	510	420	
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前	103	52.7	14.9	28.3	0.63	180	52.0	
	後	101	52.0	6.15	11.8	36	72	52.0	
OCDF	前	103	1250	168	13.4	12	1600	1300	
	後	102	1260	115	9.1	930	1600	1300	

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

表 2 - 1 - 9 (2) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等

(土壌試料：ダイオキシン類：土壌マニュアルの方法)

(P C D D s 同族体、P C D F s 同族体)

区分	分析項目	棄却	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
P C	TeCDDs	前	103	288	39.0	13.5	190	460	290
		後	102	287	35.1	12.3	190	360	290
D D	PeCDDs	前	103	383	59.6	15.6	280	650	370
		後	101	378	49.7	13.1	280	540	370
s 同 族 体	HxCDDs	前	103	874	148	17.0	640	1700	850
		後	100	855	98.2	11.5	640	120	845
	HpCDDs	前	103	6370	1500	23.6	57	18000	6250
		後	100	6290	730	11.6	3900	8400	6250
	OCDD	前	103	61500	10800	17.5	550	110000	61000
		後	101	61700	7910	12.8	36000	85000	61000
	PCDDs	前	103	69400	11900	17.0	2500	120000	69000
		後	99	69600	7680	11.0	52000	94000	69000
P C	TeCDFs	前	103	433	64.6	14.9	300	730	440
		後	102	430	57.7	13.4	300	560	440
D F	PeCDFs	前	103	548	80.7	14.7	360	930	540
		後	100	538	58.0	10.8	360	700	533
s 同 族 体	HxCDFs	前	103	734	99.7	13.6	540	1200	720
		後	101	726	81.1	11.2	540	980	720
	HpCDFs	前	103	1270	174	13.7	12	1700	1300
		後	101	1270	115	9.0	920	1600	1300
	OCDF	前	103	1250	168	13.4	12	1600	1300
		後	102	1260	115	9.1	930	1600	1300
	PCDFs	前	103	4230	416	9.8	2300	5400	4200
		後	102	4250	371	8.7	3100	5400	4200
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		前	103	73600	11900	16.2	4800	120000	73000
		後	99	73900	7950	10.8	55000	100000	73000

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

表 2 - 1 - 9 (3) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等

(土壌試料：ダイオキシン類：土壌マニュアルの方法)

(DL - PCBs)

区分	分析項目	棄却	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
ノ ン オ ル ト 異 性 体	3,4,4',5'-TeCB	前	103	9.29	1.81	19.5	0.024	17	9.20
		後	98	9.16	1.12	12.2	6.4	12	9.15
	3,3',4,4'-TeCB	前	103	112	25.3	22.6	0.22	310	110
		後	101	111	11.6	10.5	76	140	110
	3,3',4,4',5'-PeCB	前	103	48.0	7.66	16.0	0.12	78	47.5
		後	100	48.0	4.92	10.2	34	62	47.5
3,3',4,4',5,5' -HxCB	前	103	13.5	2.08	15.4	0.022	18	13.5	
	後	102	13.7	1.59	11.7	9.9	18	13.5	
モ ノ オ ル ト 異 性 体	2',3,4,4',5'-PeCB	前	103	32.2	6.24	19.4	0.069	69	32.0
		後	99	31.8	3.25	10.2	24	41	32.0
	2,3',4,4',5'-PeCB	前	103	636	216	33.9	1.5	2600	620
		後	100	620	63.1	10.2	420	790	618
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	103	301	80.7	26.8	0.71	1000	300
		後	100	296	27.2	9.2	220	370	300
	2,3,4,4',5'-PeCB	前	103	15.3	5.71	37.2	0.029	65	14.5
		後	96	14.6	1.78	12.2	11	20	14.5
	2,3',4,4',5,5' -HxCB	前	103	98.5	17.2	17.4	0.25	180	98.0
		後	100	98.0	9.76	10.0	74	130	98.0
	2,3,3',4,4',5 -HxCB	前	103	190	35.0	18.5	0.48	390	190
		後	100	188	18.6	9.9	140	230	190
2,3,3',4,4',5' -HxCB	前	103	70.7	11.8	16.6	0.18	120	71.0	
	後	100	70.5	6.90	9.8	53	88	71.0	
2,3,3',4,4',5,5' -HpCB	前	103	29.8	5.30	17.8	0.070	56	30.0	
	後	98	29.4	2.71	9.2	22	37	30.0	
そ の 他	ノンオルト *	前	103	183	32.6	17.8	0.38	390	185
		後	101	183	18.0	9.8	130	240	185
	モノオルト *	前	103	1380	366	26.6	3.2	4500	1350
後		99	1350	120	8.9	1000	1700	1350	
計 (DL-PCBs)	*	前	103	1560	386	24.8	3.6	4800	1550
		後	99	1530	129	8.4	1200	1900	1500

(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-PCBs」は「ノンオルト」と「モノオルト」の和を示す。

表 2 - 1 - 9 (4) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等

(土壌試料 : ダイオキシン類 : 土壌マニュアルの方法)

(毒性当量 : T E Q)

区分	分析項目	棄却	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
T E	PCDDs + PCDFs	前	103	160	22.3	13.9	120	290	160
		後	100	158	15.5	9.8	120	210	160
Q	DL-PCBs	前	103	5.25	0.815	15.5	0.013	8.3	5.20
		後	100	5.25	0.521	9.9	3.8	6.7	5.20
	(PCDDs + PCDFs) + (DL-PCBs)	前	103	166	22.8	13.8	120	300	165
		後	99	162	14.8	9.1	120	210	160

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

:

表 2 - 1 - 1 0 (1) 外れ値棄却前の平均値等

(土壌試料 : ダイオキシン類 : その他の方法)

(P C D D s 異性体、 P C D F s 異性体)

区分	分析項目	棄却	回答数	平均値 (pg/g)
P	2,3,7,8-TeCDD	前	2	3.35
C	1,2,3,7,8-PeCDD	前	2	32.3
D	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	2	45.3
D	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	2	145
s	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	2	80.0
異 性 体	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	前	2	4030
	OCDD	前	2	67300
P	2,3,7,8-TeCDF	前	2	17.5
C	1,2,3,7,8-PeCDF	前	2	30.8
D	2,3,4,7,8-PeCDF	前	2	40.3
F	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	2	62.0
s	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	2	57.5
異 性 体	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	2	3.83
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	2	73.3
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	前	2	428
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	前	2	50.8
	OCDF	前	2	1300

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

表 2 - 1 - 1 0 (2) 外れ値棄却前の平均値等

(土 壤 試 料 : ダ イ オ キ シ ン 類 : そ の 他 の 方 法)

(D L - P C B s)

区 分	分析項目	棄却	回答数	平均値 (pg/g)
ノ ン オ ル ト 異 性 体	3,4,4',5-TeCB	前	2	9.38
	3,3',4,4'-TeCB	前	2	125
	3,3',4,4',5-PeCB	前	2	51.5
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	前	2	13.8
モ ノ オ ル ト 異 性 体	2',3,4,4',5-PeCB	前	2	34.0
	2,3',4,4',5-PeCB	前	2	623
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	2	313
	2,3,4,4',5-PeCB	前	2	17.8
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	前	2	96.0
	2,3,3',4,4',5-HxCB	前	2	175
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	前	2	68.5
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	前	2	28.5

(注) 「 棄 却 前 」 に は 統 計 的 外 れ 値 は 含 む が 、 結 果 が 「 N D 等 」 で 示 さ れ て い る も の は 含 ま ない。

表 2 - 1 - 1 0 (3) 外れ値棄却前の平均値等

(土 壤 試 料 : ダ イ オ キ シ ン 類 : そ の 他 の 方 法)

(毒 性 当 量 : T E Q)

区 分	分析項目	棄却	回答数	平均値 (pg/g)
T	PCDDs + PCDFs	前	2	164
E	DL-PCBs	前	2	5.61
Q	(PCDDs + PCDFs) + (DL-PCBs)	前	2	170

(注) 「 棄 却 前 」 に は 統 計 的 外 れ 値 は 含 む が 、 結 果 が 「 N D 等 」 で 示 さ れ て い る も の は 含 ま ない。

(4) ヒストグラム

分析項目別に分析結果に関するヒストグラムを作成し、模擬排水試料（一般項目）については図2-1-2に示す。

模擬水質試料（農薬等）については、図2-1-3に示す。

土壌試料（ダイオキシン類）については、分析方法により分析対象項目が異なり、また結果の取り扱いも異なるため、方法別に示す。土壌マニュアルによる方法以外（簡易測定法マニュアルの方法及びその他の方法）については図2-1-4、土壌マニュアルの方法については図2-1-5に示す。ただし、土壌マニュアルによる方法以外の方法については、回答数は全体で7と少ないため、ヒストグラムの作成を省略している（簡易測定法マニュアルの方法に関する結果の概要は表2-1-8、その他の方法に関する結果の概要は表2-1-10を参照する）。

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。ただし、ダイオキシン類については、横軸は土壌マニュアルの方法の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（一般項目）については、「n=3」のもの（前記（2）参照）も除いている。

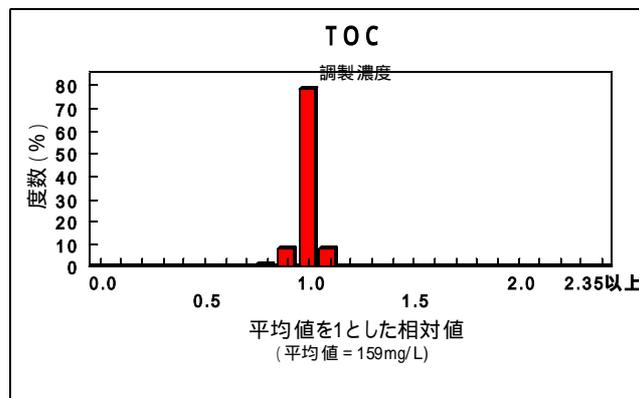
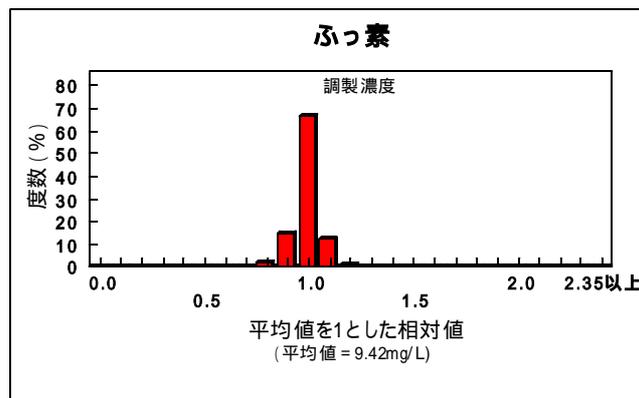
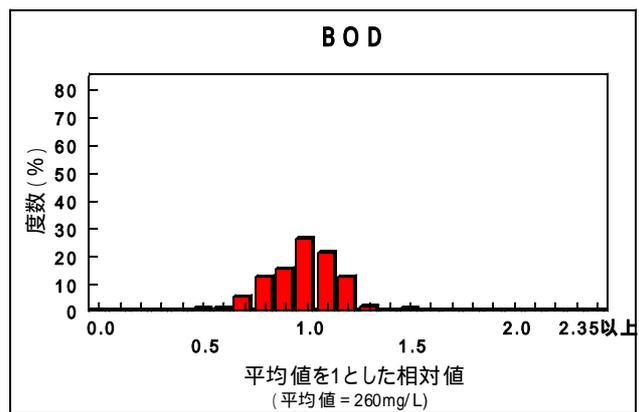
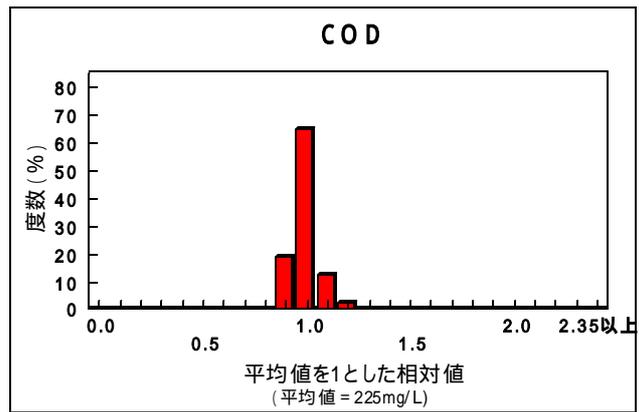


図 2 - 1 - 2 模擬排水試料 (一般項目) に関するヒストグラム

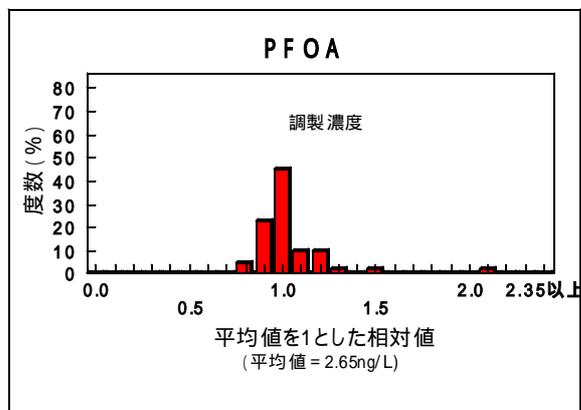
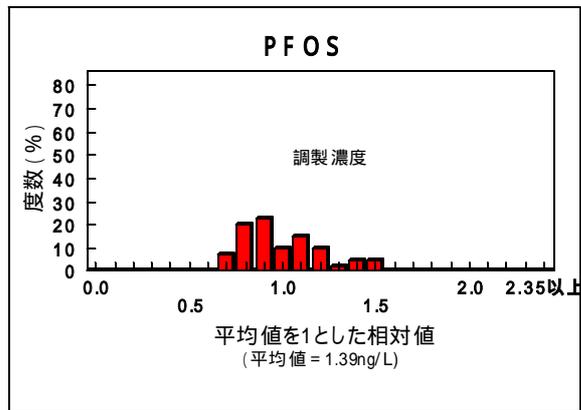
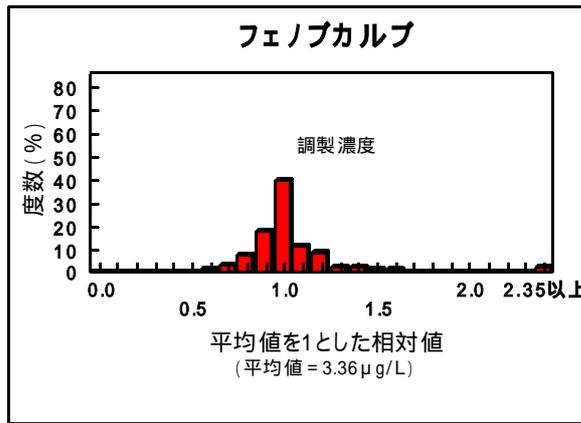
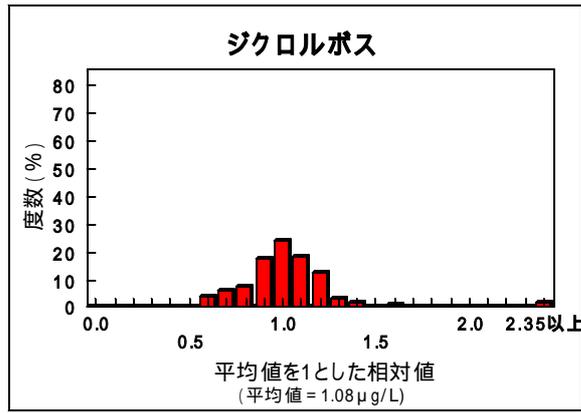


図 2 - 1 - 3 模擬水質試料（農薬等）に関するヒストグラム

簡易測定法マニュアルの方法

回答数は5と少ないため、ヒストグラムの作成を省略する。
結果の概要は、表 2 - 1 - 8 を参照する。

その他の方法（簡易測定法マニュアル及び土壌マニュアルの方法以外の方法）

回答数は2と少ないため、ヒストグラムの作成を省略する。
結果の概要は、表 2 - 1 - 10 を参照する。

図 2 - 1 - 4 土壌試料（ダイオキシン類）に関するヒストグラム
簡易測定法マニュアルの方法及びその他の方法

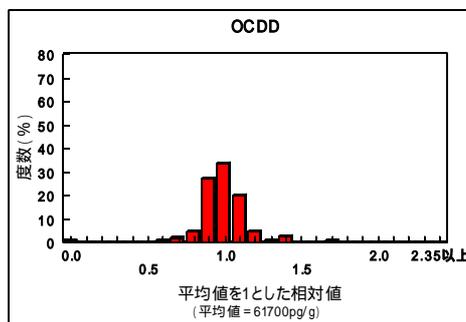
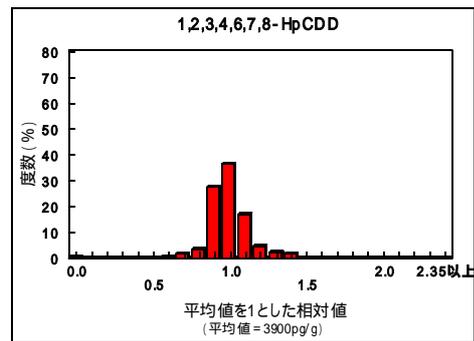
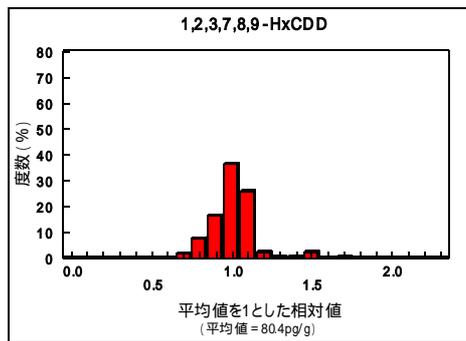
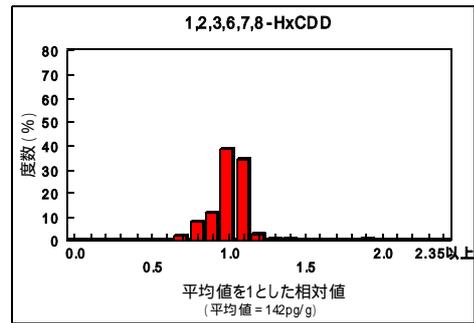
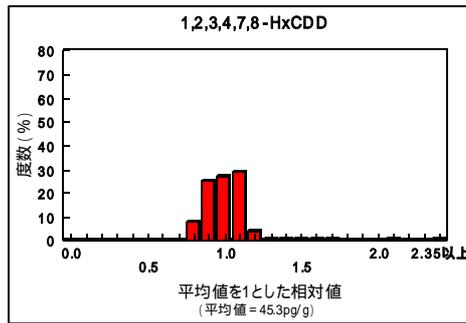
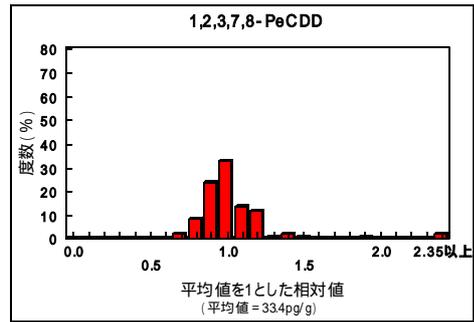
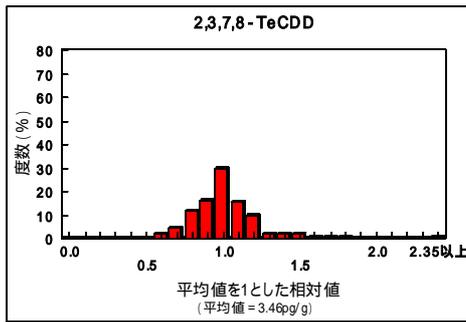


図 2 - 1 - 5 (1) 土壌試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
P C D D s 異性体 : 土壌マニュアルの方法

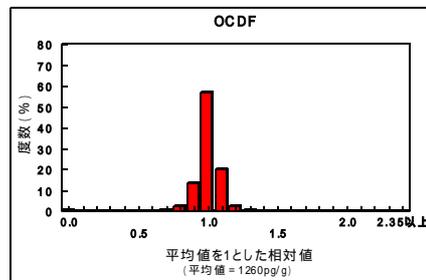
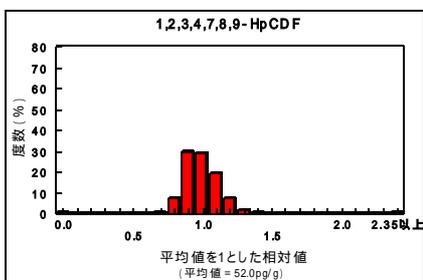
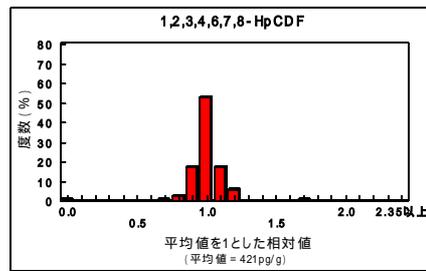
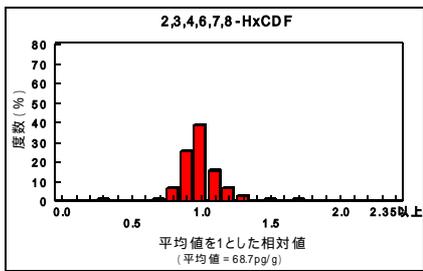
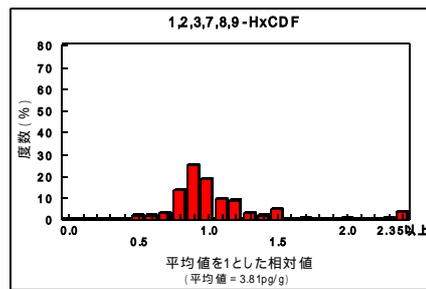
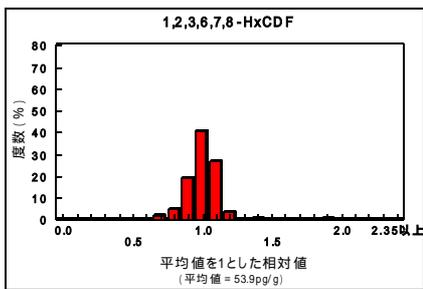
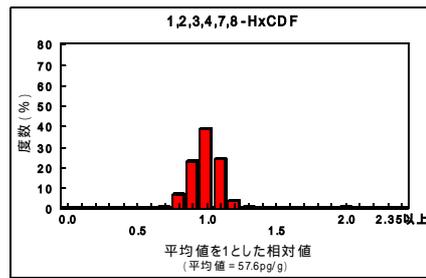
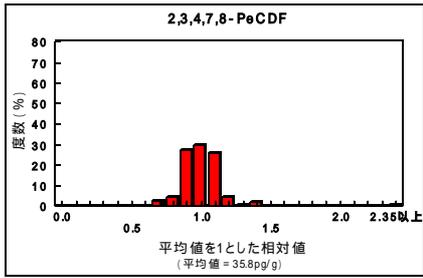
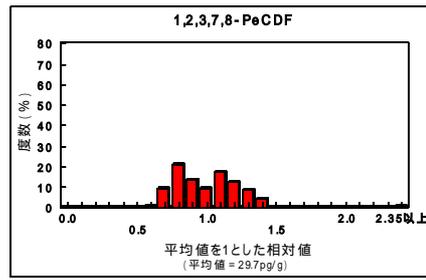
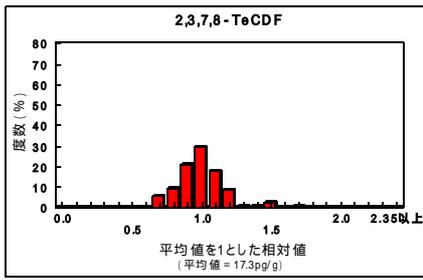


図 2 - 1 - 5 (2) 土壌試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
P C D F s 異性体 : 土壌マニュアルの方法

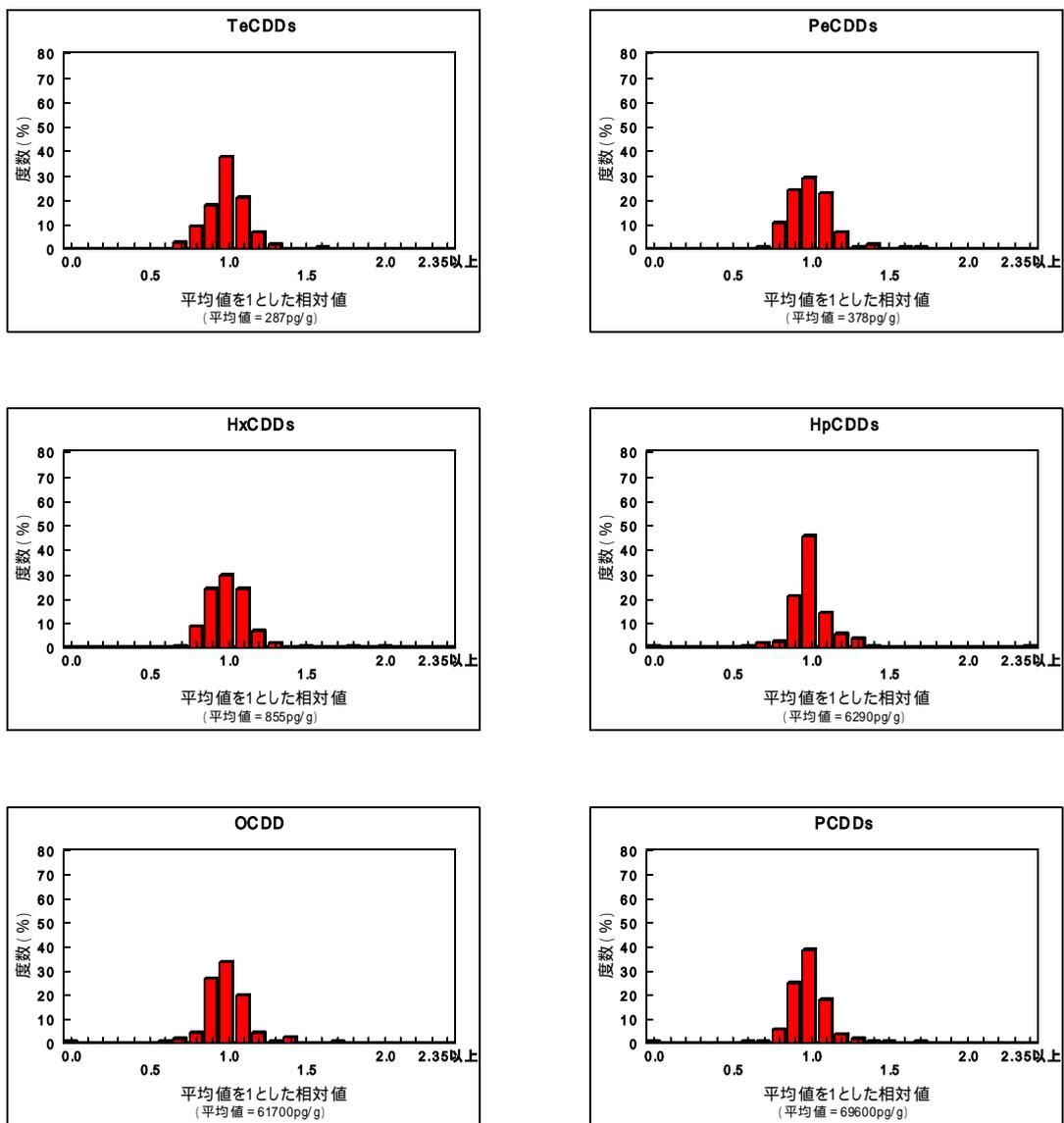


図 2 - 1 - 5 (3) 土壤試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
 PCDDs 同族体 : 土壤マニュアルの方法

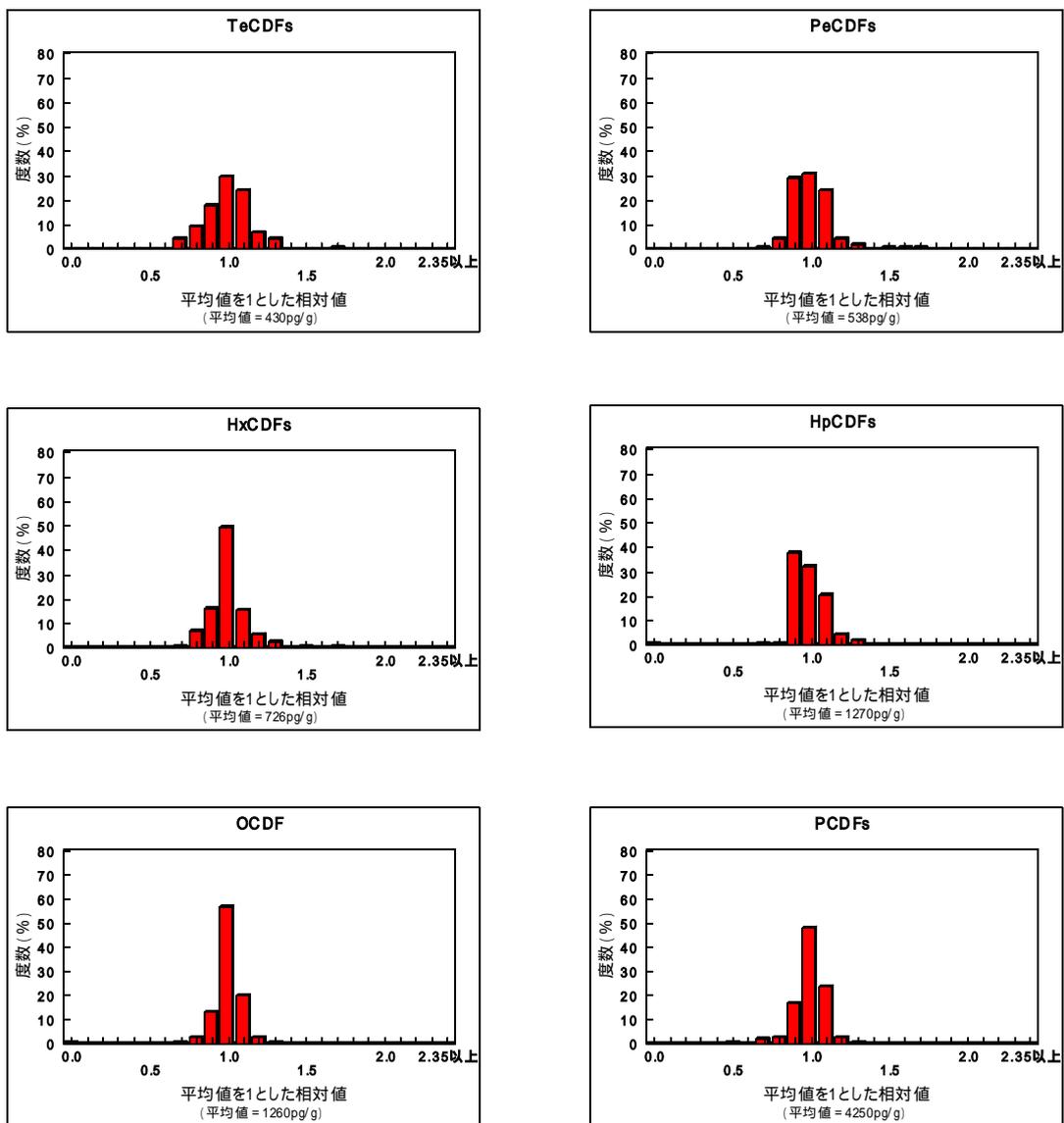


図 2 - 1 - 5 (4) 土壤試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
 PCDFs 同族体 : 土壤マニュアルの方法

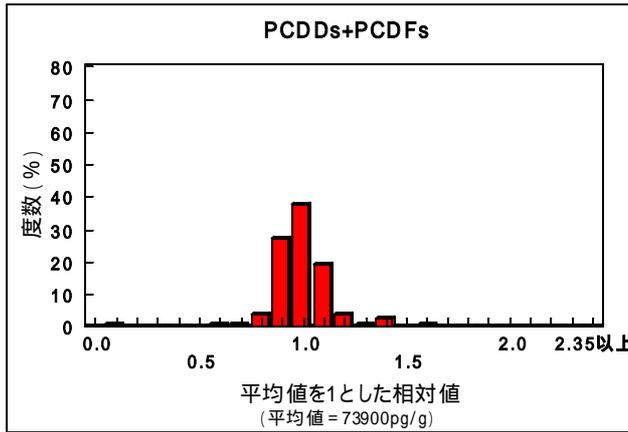


図 2 - 1 - 5 (5) 土壌試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
同族体 (PCDDs + PCDFs) : 土壌マニュアルの方法

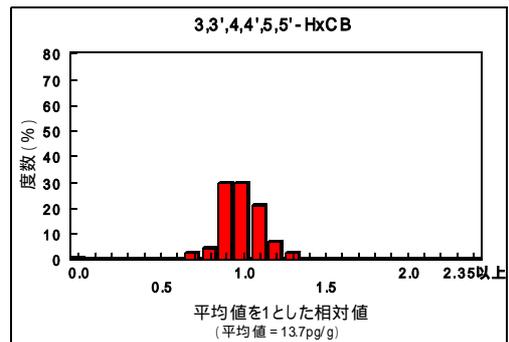
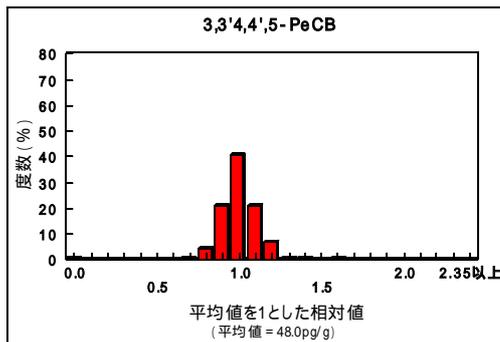
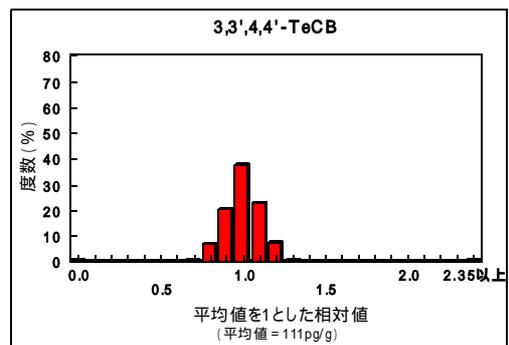
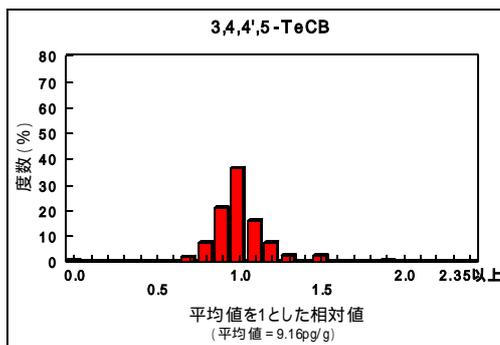


図 2 - 1 - 5 (6) 土壌試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
DL-PCBs (ノンオルト異性体) : 土壌マニュアルの方法

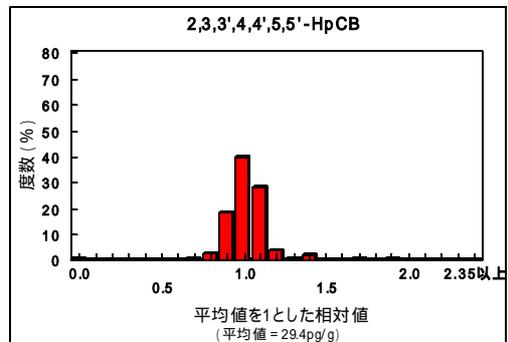
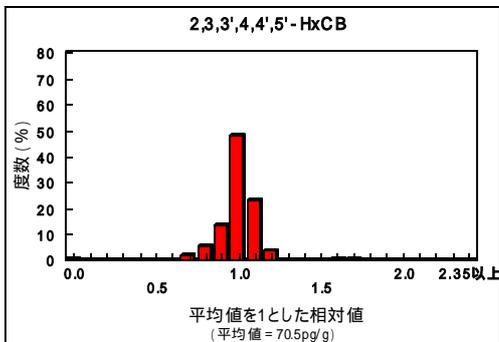
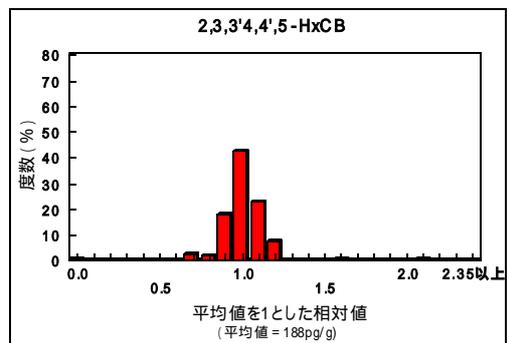
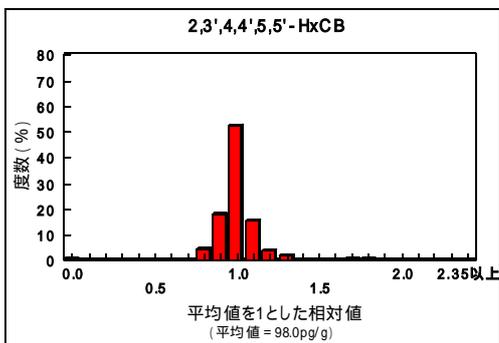
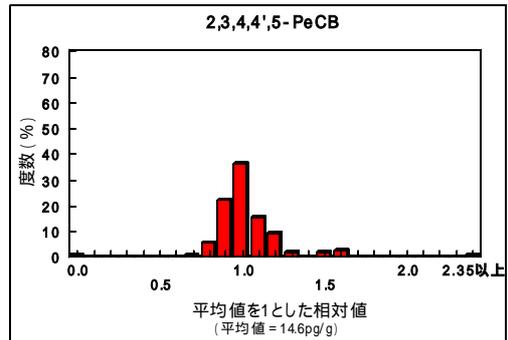
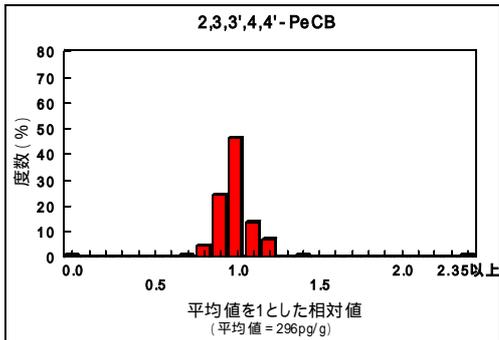
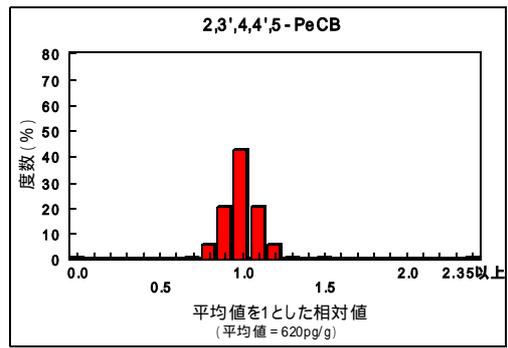
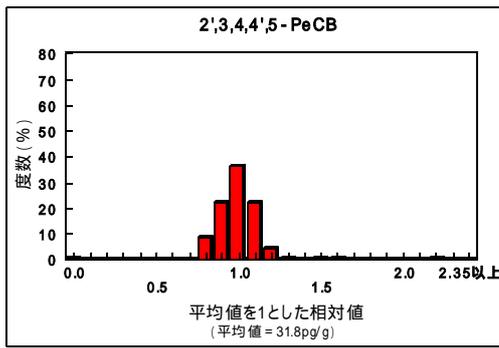


図 2 - 1 - 5 (7) 土壤試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム

DL-PCBs (モノオルト異性体) : 土壤マニュアルの方法

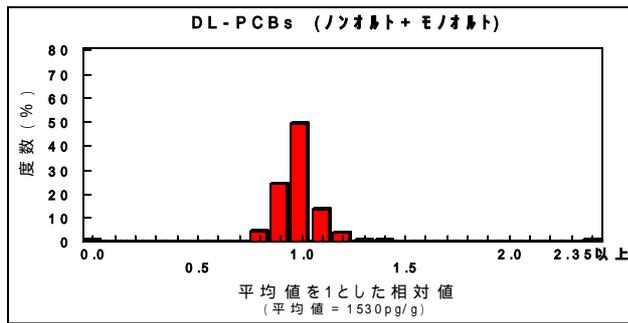
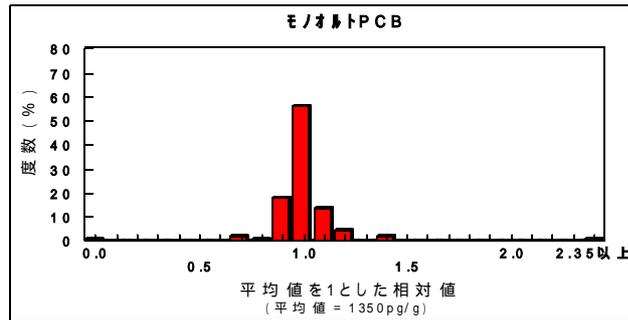
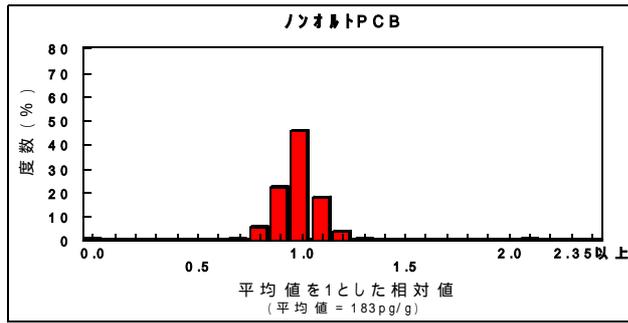


図 2 - 1 - 5 (8) 土壤試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
DL - PCBs (異性体濃度の総和) : 土壤マニュアルの方法

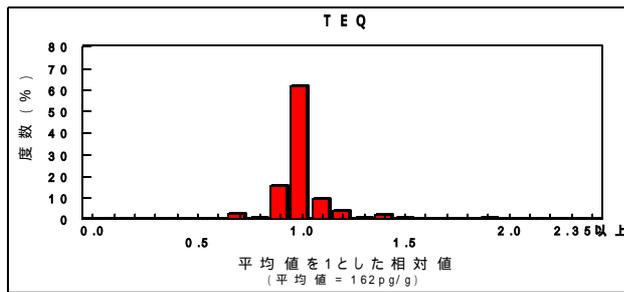
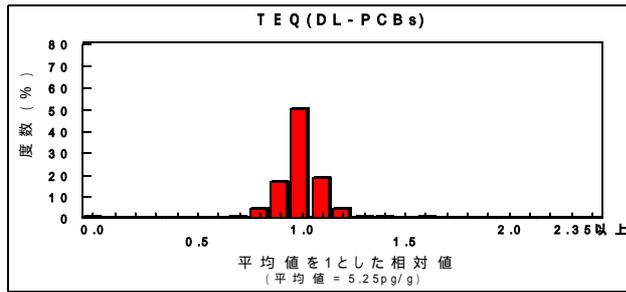
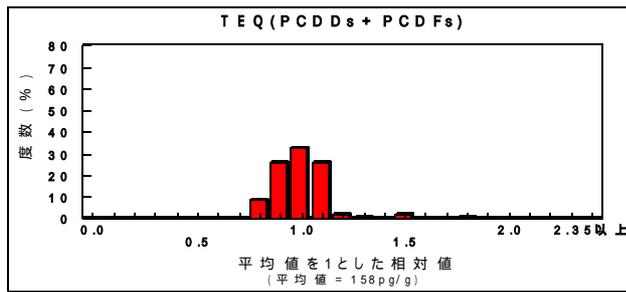


図 2 - 1 - 5 (9) 土壌試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム
 毒性当量 (T E Q) : 土壌マニュアルの方法

(注)TEQ(PCDDs+PCDFs)に比べてTEQ(DL-PCBs)の値が小さいため、TEQ(PCDDs+PCDFs)と全体のTEQの結果は表 2 - 1 - 9 (4) のとおり類似した統計量となっている。しかし、ヒストグラムでは異なった形状を示している。その理由は、いずれの分析結果も有効数字2桁としているためであり (分析結果は有効数字2桁では150、160、170pg/g等となり) 、例えばTEQ(PCDDs+PCDFs)の相対値0.95 ~ 1.05では160pg/gのみ含むが、TEQの相対値0.95 ~ 1.05では160pg/gと170pg/gを含み、同じ相対値でもTEQ(PCDDs+PCDFs)に比べてTEQの度数が大きくなる。

TEQ(PCDDs+PCDFs)			TEQ		
階級	濃度	度数 (%)	階級	濃度	度数 (%)
平均値との 相対値	(pg/g)		平均値との 相対値	(pg/g)	
.....
0.85 ~ 0.95	134.3 ~ 150.1	26.2	0.85 ~ 0.95	137.7 ~ 153.9	15.5
0.95 ~ 1.05	150.1 ~ 165.9	33.0	0.95 ~ 1.05	153.9 ~ 170.1	62.1
1.05 ~ 1.15	165.9 ~ 181.7	26.2	1.05 ~ 1.15	170.1 ~ 186.3	9.7
.....

(5) 分析方法別の回答数と解析結果

試料・分析項目ごとに、分析方法別の回答数及び分析方法に関する解析結果を示す。試料別に (a) ~ (c) に分け、(a) 模擬排水試料 (一般項目) は表 2 - 1 - 1 1 ~ 表 2 - 1 - 1 4、(b) 模擬水質試料 (農薬等) は表 2 - 1 - 1 5 ~ 表 2 - 1 - 1 8、(c) 土壌試料 (ダイオキシン類) は表 2 - 1 - 1 9 に示す。

分析方法別の回答数については、全体の回答数及び棄却された (外れ値等の) 回答数を示す。

分析方法に関する解析結果については、外れ値等を棄却後の分析結果を対象とし、回答数、平均値及び室間精度を示す。また、分析方法間の偏り (平均値の差の検定) 及び精度の違いの検定を両側危険率 5 % で行い、解析結果の表下に検定の結果を (注) として示している。

(a) 模擬排水試料

表 2 - 1 - 1 1 (1) 分析方法別回答数 (排水試料 : C O D)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計	
		n	3	N D 等	Grubbs			室内精度 大きな値
					小さな値	大きな値		
1. 滴定法	423	0	0	1	2	0	3	
2. その他 滴定法 (自動分析装置)	1	0	0	0	0	0	0	
合計	424	0	0	1	2	0	3	

表 2 - 1 - 1 1 (2) 分析方法に関する解析 (排水試料 : C O D)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回 答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 滴定法	420	225	13.7	6.1
2. その他 滴定法 (自動分析装置)	1	227	-	-

表 2 - 1 - 1 2 (1) 分析方法別回答数 (排水試料 : B O D)
(溶存酸素の測定方法別)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					室内精度 大きな値	計
		n	3	N D 等	Grubbs			
					小さな値	大きな値		
(JIS K 0102の21の方法)								
1.1 よう素滴定法	93	2	0	0	0	0	2	
1.2 ミラー変法	0	-	-	-	-	-	-	
1.3 隔膜電極法	320	2	0	0	2	0	4	
1.4 その他 自動測定電極法 (その他の方法)	1	0	0	0	0	0	0	
2. その他	0	-	-	-	-	-	-	
合計	414	4	0	0	2	0	6	

表 2 - 1 - 1 2 (2) 分析方法に関する解析 (排水試料 : B O D)
外れ値棄却後の解析

溶存酸素の測定方法	回 答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
(JIS K 0102の21の方法)				
1.1 よう素滴定法	91	250	51.0	20.4
1.2 ミラー変法	0	-	-	-
1.3 隔膜電極法	316	262	41.5	15.8
1.4 その他 自動測定電極法 (その他の方法)	1	286	-	-
2. その他	0	-	-	-

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

平均値 : 1.1と1.3

精度 : 1.1と1.3

表 2 - 1 - 1 3 (1) 分析方法別回答数 (排水試料 : ふっ素)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計	
		n	3	N D 等	Grubbs			室内精度 大きな値
					小さな値	大きな値		
1.ランタン-アリザリン コンプレキソ吸光光度法	168	0	0	0	3	2	1	6
2.イオン電極法	11	0	0	0	0	0	0	0
3.イオンクロマトグラフ法	148	0	0	0	3	2	2	7
4.その他 オートアナライザ-及びCFC法	51	0	0	0	0	0	1	1
5. その他(詳細は不明)	1	0	0	0	0	0	0	0
合計	379	0	0	0	6	4	4	14

表 2 - 1 - 1 3 (2) 分析方法に関する解析 (排水試料 : ふっ素)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回 答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1.ランタン-アリザリン コンプレキソ吸光光度法	162	9.27	0.561	6.0
2.イオン電極法	11	9.39	0.490	5.2
3.イオンクロマトグラフ法	141	9.57	0.601	6.3
4.その他 オートアナライザ-及びCFC法	50	9.51	0.449	4.7
5. その他(詳細は不明)	1	9.86	-	-

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

平均値 : 1と3、1と4

表 2 - 1 - 1 4 (1) 分析方法別回答数 (排水試料 : T O C)

(JIS K 0102による分類)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計	
		n	3	N D 等	Grubbs			室内精度 大きな値
					小さな値	大きな値		
1. JIS K 0102の22.1 燃焼酸化-赤外線分析法	101	0	0	5	3	2	10	
2. JIS K 0102の22.2 燃焼酸化-赤外線自動計測法	165	0	0	2	3	1	6	
3. その他	10	0	0	0	1	0	1	
合計	276	0	0	7	7	3	17	

(原理による分類)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計	
		n	3	N D 等	Grubbs			室内精度 大きな値
					小さな値	大きな値		
1 燃焼酸化-赤外線分析法	266	0	0	7	6	3	16	
2 高温湿式酸化-赤外線分析法	3	0	0	0	0	0	0	
3 紫外線酸化- ガス透過式電気伝導率測定法	4	0	0	0	0	0	0	
4 光触媒酸化-赤外線分析法	3	0	0	0	1	0	1	
合計	276	0	0	7	7	3	17	

表 2 - 1 - 1 4 (2) 分析方法に関する解析 (排水試料 : T O C)

外れ値棄却後の解析

(JIS K 0102による分類)

分析方法	回 答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 燃焼酸化-赤外線分析法	91	159	5.60	3.5
2. 燃焼酸化-赤外線自動計測法	159	158	5.58	3.5
3. その他	9	165	9.58	5.8

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

精度 : 1と3、2と3

(原理による分類)

分析方法	回 答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1 燃焼酸化-赤外線分析法	250	158	5.58	3.5
2 高温湿式酸化-赤外線分析法	3	159	9.29	5.9
3 紫外線酸化- ガス透過式電気伝導率測定法	4	172	7.43	4.4
4 光触媒酸化-赤外線分析法	2	160	-	-

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

平均値 : 1と3、2と3

(b) 模擬水質試料

表 2 - 1 - 1 5 (1) 抽出方法別、分析方法別回答数 (水質試料: ジクロロボス)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		N D 等	Grubbs		
			小さい値	大きな値	
1. 溶媒抽出 -GC/MS	23	1	0	0	1
2. 固相抽出 -GC/MS	169	1	0	3	4
3. その他 固相抽出 -GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	193	2	0	3	5

表 2 - 1 - 1 5 (2) 分析方法に関する解析 (水質試料: ジクロロボス)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 溶媒抽出 -GC/MS	22	1.14	0.219	19.3
2. 固相抽出 -GC/MS	165	1.08	0.227	21.1
3. その他 固相抽出 -GC/MS/MS	1	0.928	-	-

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

表 2 - 1 - 1 6 (1) 抽出方法別、分析方法別回答数
(水質試料: フェノブカルブ)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		N D 等	Grubbs		
			小さい値	大きな値	
1. 溶媒抽出 -GC/MS	23	0	0	0	0
2. 固相抽出 -GC/MS	173	0	1	6	7
3. その他 固相抽出 -GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	197	0	1	6	7

表 2 - 1 - 1 6 (2) 分析方法に関する解析 (水質試料: フェノブカルブ)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 溶媒抽出 -GC/MS	23	3.68	0.733	20.0
2. 固相抽出 -GC/MS	166	3.32	0.490	14.8
3. その他 固相抽出 -GC/MS/MS	1	3.31	-	-

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

平均値: 1と2

精度: 1と2

表 2 - 1 - 1 7 (1) 分析方法別回答数 (水質試料 : PFOS)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		N D 等	Grubbs		
			小さい値	大きな値	
1. LC/MS	1	0	0	0	0
2. LC/MS/MS	38	0	0	0	0
3. その他	0	0	0	0	0
合計	39	0	0	0	0

注) すべての回答とも、固相抽出法である。

表 2 - 1 - 1 7 (2) 分析方法に関する解析 (水質試料 : PFOS)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			S.D. (ng/L)	CV %
1. LC/MS	1	1.08	-	-
2. LC/MS/MS	38	1.40	0.299	21.4
3. その他	0	-	-	-

表 2 - 1 - 1 8 (1) 分析方法別回答数 (水質試料 : PFOA)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		N D 等	Grubbs		
			小さい値	大きな値	
1. LC/MS	1	0	0	0	0
2. LC/MS/MS	39	0	0	2	2
3. その他	0	0	0	0	0
合計	40	0	0	2	2

注) すべて回答とも、固相抽出法である。

表 2 - 1 - 1 8 (2) 分析方法に関する解析 (水質試料 : PFOA)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			S.D. (ng/L)	CV %
1. LC/MS	1	2.05	-	-
2. LC/MS/MS	37	2.66	0.288	10.8
3. その他	0	-	-	-

(c) 土壌試料

表 2 - 1 - 19 (1) 分析方法別回答数 (土壌試料: ダイオキシン類)

分析方法	回答数	棄却された回答数 (TEQ)			計
		ND等	Grubbs		
			小さい値	大きな値	
簡易測定法マニュアルの方法	(5)				
ソックスレ-抽出-GC/HRMS法 (1種類のカラムで測定)	1	-	-	-	-
ソックスレ-抽出-GC/QMS法	0	-	-	-	-
ソックスレ-抽出-GC/ITMS/MS法	0	-	-	-	-
高圧流体抽出-GC/HRMS法 (2種類以上のカラムで測定)	3	-	-	-	-
高圧流体抽出-GC/HRMS法 (1種類のカラムで測定)	1	-	-	-	-
高圧流体抽出-GC/QMS法	0	-	-	-	-
高圧流体抽出-GC/ITMS/MS法	0	-	-	-	-
土壌マニュアルの方法	(103)				
ソックスレ-抽出-GC/HRMS法 (2種類以上のカラムで測定)	103	0	0	4	4
その他の方法	(2)				
ソックスレ-抽出-GC/HRMS法(2種類のカラム で測定)(活性炭カラムで分画しな いでGC/MS分析用試料液を調製する)(分 析項目は簡易測定法マニュアルの方法 に該当する)	1	-	-	-	-
ソックスレ-抽出-GC/HRMS法 (2種類のカラムで測定)(分析項目は簡 易測定法マニュアルの方法に該当する)	1	-	-	-	-

(注) 「土壌マニュアルによる方法」以外については、棄却検定を行っていない。

表 2 - 1 - 19 (2) 分析方法に関する解析 (土壌試料 : ダイオキシン類)
外れ値棄却後の解析 (T E Q)

分析方法	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度	
			S.D. (pg/g)	CV %
簡易測定法マニュアルの方法	5	193	28.8	15.0
ソックスレ抽出-GC/HRMS法 (1種類のカラムで測定)	1	170	-	-
ソックスレ抽出-GC/QMS法	0	-	-	-
ソックスレ抽出-GC/ITMS/MS法	0	-	-	-
高圧流体抽出-GC/HRMS法 (2種類以上のカラムで測定)	3	204	33.6	16.4
高圧流体抽出-GC/HRMS法 (1種類のカラムで測定)	1	180	-	-
高圧流体抽出-GC/QMS法	0	-	-	-
高圧流体抽出-GC/ITMS/MS法	0	-	-	-
土壌マニュアルの方法				
ソックスレ抽出-GC/HRMS法 (2種類以上のカラムで測定)	99	162	14.8	9.1
その他の方法	2	170		
ソックスレ抽出-GC/HRMS法(2種類のカラム で測定)(活性炭カラムで分画しな いでGC/MS分析用試料液を調製する)(分 析項目は簡易測定法マニュアルの方法 に該当する)	1	180	-	-
ソックスレ抽出-GC/HRMS法 (2種類のカラムで測定)(分析項目は簡 易測定法マニュアルの方法に該当する)	1	160	-	-

(注) 「土壌マニュアルによる方法」以外については、棄却検定を行っていない。

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

1) 全体の傾向

回答数は424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3回答であった（低値側に棄却されたのは1回答、高値側に棄却されたのは2回答であった）。外れ値を除くと、平均値225mg/L、室間精度（CV）は6.1%であり、ばらつきは非常に小さく、ヒストグラム（図2-1-2参照）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65.3%であった）。

分析方法は、「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）に定める方法であり、それはJIS K 0102の17によると規定されている滴定法となっている。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1.6%であり、非常に良好な精度であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

Grubbsの方法で棄却された3機関へのアンケート結果を表2-2-1-1-1に示した。

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225mg/Lであり、分析における試料の分取量としては4mL程度となる（後記（b）7参照）。

小さい値で外れ値となった1回答では試料量が10mLと多く（4mL程度よりも多く）、大きい値で外れ値となった2回答では試料量が2mLと少ない。したがって、すべての外れ値の回答とも、試料量が原因と考えられる。

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	分析条件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	(不明)	試料量(10mL)が多いため、滴定値が3回の平均7.9(7.8~8.1)mLと多く、適正な4.5~6.5mLより多くなり(反応不足となり)、小さい値となったと考えられる。なお、大部分の回答は試料量3~6mL(その中でも多くは4~5mL)となっていた。3mL以下及び6mLを超える回答は少ないが、試料量が多いと室間精度が良くなく、小さい値となる傾向であった。
B	Grubbs (大きい値)	滴定法	分析操作でメスピペットを使用していたが、先端メスピペットのもりで使用していたものが、中間メスピペットであった可能性が考えられる。	試料量(2mL)と少ないため、滴定値が3回の平均3.59(3.57~3.61)mLと少なく、適正な4.5~6.5mLより少なくなり(誤差が大きくなり)、大きい値となったと考えられる。なお、大部分の回答は試料量3~6mL(その中でも多くは4~5mL)となっていた。試料量が少ないと、室間精度が良くなく、大きい値となる傾向であった。
C	Grubbs (大きい値)	滴定法	(回答なし)	上記と同様であり、試料量が2mLと少ないために、滴定値の3回平均が3.63mLと適正な値(4.5~6.5mL)よりも少ないことが原因と考えられる。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分

公的機関が平均値224mg/L、室間精度CV6.7%、民間機関が平均値225mg/L、室間精度CV5.9%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みられなかった。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外の分析結果の確認は多くの機関(約80%)で行われていた。

この確認の有無と分析結果との関係について解析した結果、平均値、室間精度ともに一定の傾向はみられなかった。

4)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みられなかった。

5)分析に要した日数及び分析開始日

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)。この分析に要した日数と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。

分析開始日については、試料が到着した週が29.9%、翌週(2週目)が40.0%であったが、残りは3~7週に分布していた。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認められなかった。

以上の結果から、CODに関して試料の経時的な変動(変質)はなかったと考えられる。

6)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ほとんどはCV5%未満であり、その多くはCV2%未満であった(CV2%未満は91.6%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。

7)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、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225mg/L程度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4mL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、「 $4.5 \times 1000 \times 0.2 \div 225 = 4$ 」となる)

大部分の回答は試料量3~6mL(その中でも多くは4~5mL)となっているが、3mL以下の回答が7、6mLを超える回答が15あった。分析結果との関係について「2mL未満」、「2~3mL」、「3~4mL」、「4~5mL」、「5~6mL」、「6mL以上」の水準とした場合、2~3mLで平均値が大きく、室間精度CV%も大きかった。また、6mLを超える回答では室間精度CV%が大きかった。一般に、試料量が多すぎると分析結果は小さな値、少ないと大きくなることが多く、適切な試料量が望まれる。

8)使用した銀の種類に関する解析

COD測定での銀の種類としては、回答の76.7%が硝酸銀溶液(200g/L)を使用していた。他に、硝酸銀の粉末(10.9%の回答)や硫酸銀の粉末(6.2%)であり、また濃度の異なった硝酸銀溶液(500g/L又は1000g/L)(6.2%)の使用例もあった。

分析結果との関係については、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(平均値は硫酸銀粉末233mg/Lに対して、硝酸銀溶液(200g/L)224mg/L、硝酸銀の粉末224mg/L、硝酸銀溶液(500g/L又は1000g/L)227mg/Lであった)。

平成21年度、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、銀塩の種類による分析結果に違いはないはずであるが、硫酸銀添加の分析結果は大きな値となる傾向がみられた（室間精度については違いがみられなかった）。図2-2-1-1-1に示した銀の種類別のヒストグラムをみると、硝酸銀溶液又は硝酸銀粉末では、平均値の0.95～1.05倍の階級を中心として（0.95～1.05倍は大きい度数であり）、0.95倍より小さい値と1.05倍より大きい値に分布している。しかし、硫酸銀粉末では、平均値の0.95～1.05倍の階級は大きい度数であるが、0.95倍より小さい値はなく、1.05倍より大きい値に偏っている（いずれの銀でも平均値の0.95～1.05倍の階級に結果は集まる。しかし、硫酸銀粉末では小さい値に分布しないことが平均値を若干大きな値としていると考えられるが、その理由は明確でない。）。

なお、硝酸銀溶液と硫酸銀粉末の平均値の差は9mg/L程度（例えば硝酸銀溶液(200g/L)24mg/Lと硫酸銀粉末233mg/Lの差）であり、その値は分析結果の4%程度であり、分析結果への影響としては大きな値ではないと考えられる。

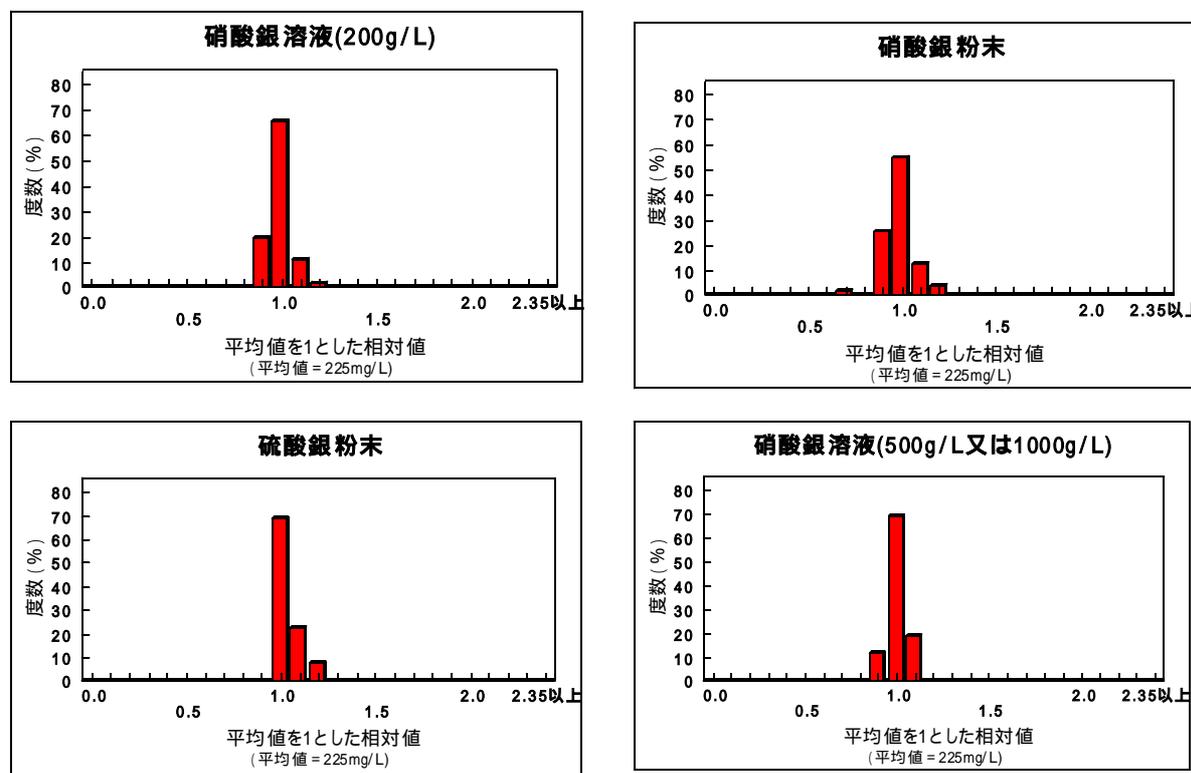


図2-2-1-1-1 使用した銀の種類別のヒストグラム

9) 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、平均値では一定の傾向はみられなかったが、室間精度では80未満の回答はCV%が大きかった。

10) 試料の滴定量

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になるようにするため、試料の滴定量としては3.5～5.5mLになるように試料量（試料の分取量）をとって分析する。したがって、試料の滴定量は「7）試料の分取量」と密接に関係している。

大部分の回答（79.7%）は、滴定量3.5～5.5mLとなっていた。滴定量5.5～7.0mLの回答も19.1%あったが、5.5mLに近い値が多かった。なお、3.5mL未満及び7.0mL以上の回答は5（1.2%）と少なかった。

分析結果との関係については、平均値については滴定量2.0～3.5mLと5.5～7.0mLの間及び3.5～5.5mLと5.5～7.0mLの間に有意差があり、滴定量の少ない2.0～3.5mLの平均値は大きく（室間精度CV%も大きく）、滴定量の多い5.5～7.0mLの平均値は小さくなっていった。上記7)に示したように、CODの試験では適切な試料量を取り、適切な滴定量とすることが望まれる。

（表 試料の滴定量に関する解析）

滴定量 (mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 2.0未満	0	-	-	-
2. 2.0以上3.5未満	4	238	28.0	11.8
3. 3.5以上5.5未満	334	226	13.5	6.0
4. 5.5以上7.0未満	80	220	12.3	5.6
5. 7.0以上	1	215	-	-

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

平均値：2と4、3と4

精度：2と3、2と4

11) 空試験

空試験の滴定量については、大部分の回答は0.1～0.75mLの範囲であった。0.75mL～1.0、1.0mL以上の回答もあり、最大は1.6mLであった。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。これは、最大の空試験の滴定量が1.6mL程度であったためと考えられる。

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」（31.5%）、「0.05～0.10」（38.3%）、「0.10～0.50」（28.7%）の回答がほとんどであり、「0.50以上」の回答はなく、「0.01未満」も6回答（1.4%）と少なかった（最大値は0.34であり、0.20以上の回答は5.7%であった）。分析結果との関係では、空試験の割合の大きい「0.10～0.50」で平均値が若干大きく、また室間精度CV%も大きい傾向であり（室間精度が悪くなっており）、空試験の割合は大きくない方が良いと考えられる。

（c）過去の結果との比較

今回の調査結果を平成9、13、21年度に行った結果と比較し、表2-2-1-1-2に示す。

試料としては、9、13年度で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年度と今年度（23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、試料中の主なCOD源（有機物質）としては13、21年度はラクトース、9、23年度はグルコースと異なっている（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、23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5.5～6.1%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
23年度	排水	グルコース	前後	424	225	15.0	6.7
				421	225	13.6	6.1

(注1)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年度以降は訂正していない。このためか13年度では、大きな値の外れ値があり、棄却前の精度は悪くなっている。

(注2)23年度は「CODを分析した場合にはBODも分析し、可能であればTOCも分析する」としている（21年度よりも回答が少ない理由のひとつの可能性がある）。

(d) 総括評価・今後の課題

回答数は424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回答はなく、統計的な外れ値として棄却されたのは3回答であった。棄却後の平均値は225mg/L、室間精度は6.1%であり、全体として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。

棄却された3回答については、いずれも適切な試料量により測定を行っていなかったためと想定され、試料量が多いために小さい値（1回答）、試料量が少なかったために大きい値（2回答）となっていた。外れ値を除いた結果では、大部分の回答は適切な試料量による適切な滴定量（3.5～5.5mL）となっていたが、試料量が多いときや少ないときは室間精度が良くなり、小さい値や大きな値となる傾向であった。

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、上記のように試料量（試料の分取量）や滴定量は分析結果への影響がみられ、適切な試料量（適切な滴定量）による操作が望まれる。また、外れ値を除いた結果では、試料の滴定量に対する空試験の滴定量の割合も分析結果への影響がみられ、空試験の割合は小さいことが望ましい。

なお、添加する銀塩による影響としては、これまでの結果と同様に硫酸銀の添加ではCODが大きな値となる傾向がみられた（硫酸銀添加による分析結果は小さい値に分布せず、硝酸銀添加よりも大きな値になっていると考えられるが、その原因は不明である）。しかし、硝酸銀添加と硫酸銀添加での平均値の差は、分析結果の4%程度であり、大きな差ではないと考えられる。

(2) B O D

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は414で、C O Dに次いで多くの回答が寄せられた。外れ値等として棄却されたのは、室内の併行測定の結果が3回未満（1ないし2回）のものが4回答、Grubbsの方法により統計的に棄却されたのが2回答（いずれも大きな値）で、検出限界以下及び室内精度が大きいことにより棄却されたところはなく、全体の棄却率は1.4%、統計的な棄却率は0.5%であった。全体的にばらつきが大きく、棄却後の平均値は260mg/L、室間精度は17.0%で、Grubbs検定の下限值は92.1mg/L、上限値は427mg/Lであり、Grubbsの下限值より小さい値は報告されなかった。併行して行った3回の測定の室内変動（変動係数）が、Grubbsの方法による外れ値を棄却した後の全体の室間変動を超える場合も棄却対象としており、最大14.4%とかなり大きな室内精度を報告した回答もあったが、B O Dについては全体のばらつきが大きく、棄却後の室間精度が17.0%と大きな値になったため、室内精度が大きいことにより棄却された回答はなかった。

分析方法は全回答ともJIS K 0102に記載の方法で行われ、溶存酸素の測定方法は（室内の併行測定の結果が3回未満を除き）、よう素滴定法を用いたのが91回答、棄却された回答はなし、隔膜電極法は318回答、棄却されたのが2回答（いずれも大きな値）、その他（自動測定電極法）1回答（棄却なし）であった。ただし、隔膜電極法で大きな値として棄却された2回答はいずれも計算違いと思われる、溶存酸素の測定方法そのものが原因と思われるものはなかった。外れ値等棄却後の平均値はよう素滴定法が250mg/Lと隔膜電極法の262mg/Lより小さい値になり、室間精度はよう素滴定法が20.4%と隔膜電極法の15.8%より大きくなった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された機関へのアンケート結果や添付されたデータ等から推定された棄却原因は2回答とも計算違い（いずれも大きな値）で、いずれも希釈倍率の計算ミスと思われる。特に、植種を行った場合、計算式が複雑になるため間違いを起こしやすいものと思われる。1回答はJISの計算式に対応した計算シートにより計算が行われていたが、例えば希釈倍数は、倍数のみを記載することになっていたため、希釈倍数の計算が間違った場合に対応できていなかった。こういう場合、例えば試料の採取量と最終希釈溶液の量の両方を記載し、そこから希釈倍率を計算するといった記載方法にすれば、間違いを起こしにくいと思われるので、ひと工夫していただければと思う。

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 (溶存酸素)	アンケート調査での 当該機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の 原因・理由
A	Grubbs (大きい値)	隔膜電極法	通常、2000mLになるように調製するが、今回では1000mL調製した。そのことを分析結果に反映させてなかった。	資料からは確認できなかったが、アンケートのとおりと思われる。資料にはJISに記載された式に対応し、各項目の数字を入力して計算するシートが付けられていたが、希釈倍率の項は倍数のみを入力するようになっていたため間違いを生じたものと思われる。希釈倍率の項に、例えば採取した試料量と最終的な希釈溶液量の記載を追加し、それらから希釈倍率を計算するシートにするとといった工夫がなされると良いと考えられる。
B	Grubbs (大きい値)	隔膜電極法	試料量と希釈倍率の計算が間違っていた(計算し直すと243mg/Lとなった)。	資料がなく詳細は不明であるが、アンケートのとおりと思われる。計算式が複雑なため、計算ミスをチェックできるようなシートを作成されると良いと考えられる。

(b) 要因別の解析

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(CVが小さくなる)ことが期待されたが、個別の資格の有無で室間精度がやや異なる傾向はあるものの、全体のばらつきに明確な違いはみられない。平均値は何らかの資格を有する場合がやや大きくなったが、溶存酸素の測定方法で、何らかの資格有りの場合はよう素滴定法の採用率が約15%に対し、いずれも無しの場合はよう素滴定法の採用率が33%とほぼ倍になっていた影響もあると思われる。

2)担当者の経験度

昨年度の分析試料数では、500以上が全体の6割近く、次いで100以上500未満であった。明確にはならなかったが100を境に室間精度に若干の差がみられた。

経験年数については、2年以上5年未満が最も多かったが、今回の結果からは経験年数による差は明らかにならなかった。

3)室内測定精度

室内測定精度は約5割が2%未満で、5%以上も50回答あった。室内精度2%未満と5%以上10%未満間で、平均値に違いがみられたが、室間精度には大きな違いがみられなかった。

4) 分析に要した日数及び保存方法

分析に要した日数は、培養が5日間必要なことから、6日という回答がほとんどであった。分析開始のタイミングは、できれば試料到着後直ちに行うのが望ましいが、培養開始のタイミングやCOD等の測定後に行うといったこともあり、多くの回答で冷蔵（10 未満）により一時保管されていた。今回の試料は、試薬より作成した模擬試料ということもあり、冷蔵保存されていた場合は、開始時期により若干の差はあったものの、明確な傾向等はみられなかった。

5) 植種

今回の試料は模擬試料であるため、植種を行うことが基本であり、大部分（377回答）で植種が行われていたが、植種を行わない場合（30回答）、植種を行った場合と比べ平均値が20mg/L以上小さく、室間精度も4%程度悪くなっていた。植種には市販品（168回答）も多く使われて平均値が248mg/Lと、市販品以外を使用した場合（207回答）の272mg/Lと比べ、明らかに低い値になった。市販品以外では、河川水（81回答）、下水（78回答）、排水処理水（21回答）などが使われており、河川水の平均値が281mg/Lと最も大きな値になった。市販品ではBOD Seed（97回答）、Polyseed（27回答）が使われていたが、使った種類による特段の違いはみられなかった。

植種液の添加量は、JISには植種希釈水のBODが0.6～1mg/Lになるよう加えるとあるが、今回、この範囲で行っていたのは116回答で、平均値260mg/L、室間精度14.5%であった。全体的には、添加量により若干の差がみられるものの、明確な違いはなく、今回は、植種希釈水のBODが、概ね0.01mg/L～2mg/L程度の範囲であれば、結果には大きな影響を与えていないと思われた。

6) 前処理・硝化抑制

前処理は、pH調整・残留塩素の確認等を行ったところが71回答、ばっ気・攪拌等を含む処理を行ったところが19回答報告されたが、前処理を行わない場合（317回答）との差はみられなかった。硝化の抑制（注）は4回答で行われており、N-アリルチオ尿素の添加等が報告がされたが、数が少ないこともあり、差は明らかにならなかった。

（注）硝化抑制したBODは、C-BODといわれ（N-アリルチオ尿素（ATU）添加ではATU-BODとも呼ばれ）、通常の硝化抑制しないBODとは区別されている。

7) 希釈方法・段階

希釈段階は1段階から最大9段階までが報告され、3段階で行ったところが178回答と最も多かったが、希釈段数の違いによる違いはみられなかった。JISでは4～5段階程度と記載されているが、今回はCODやTOCも調査項目に入っていたことから、これらの結果を参考に希釈倍率を決めたとの報告も多くされており、3段階程度で行ったところが多かったものと思われる。希釈方法は、有栓形メスシリンダーを使用したところが234回答と多く、その他、培養瓶で直接希釈（68回答）、メスフラスコ（43回答）などが使われていたが、希釈方法による違いはみられなかった。

8) 培養

培養瓶の容量は大部分が50ml以上150ml未満（100ml前後の培養瓶）で行われており、温

度は恒温器（室）がほとんどで、1割近くが恒温水槽で行っていたものの、方法による違いはみられなかった。

9) 溶存酸素測定方法

溶存酸素の測定方法は、最初に述べたように、よう素滴定法と隔膜電極法で差がみられた。植種との関係でみると、市販品を用いた場合、よう素滴定法（30回答、平均値230mg/L）と隔膜電極法（137回答、平均値252mg/L）との差がより大きくなったのに対し、市販品以外を用いた場合、全体的には、よう素滴定法（51回答、平均値271mg/L）と隔膜電極法（156回答、平均値273mg/L）に差はなかった。市販品以外では、下水では、よう素滴定法（20回答、平均値270mg/L）と隔膜電極法（58回答、平均値269mg/L）で差がなかったものの、河川水では、よう素滴定法（21回答、平均値273mg/L）と隔膜電極法（60回答、平均値284mg/L）で若干の差がみられた。全体のばらつきが大きいため、細かくみた際にどこまで違いが明確かの評価は難しいが、市販品での差は全体的に影響をしたように思われる。

10) 使用した水

希釈水に使用した水は、約半数が蒸留水（203回答）で、超純水（107回答）、イオン交換水（71回答）などが使われていた。全体的には、蒸留水の平均値が若干高く、室間精度もやや大きかった。植種との関係では、市販品以外で蒸留水（101回答、平均値283mg/L）がイオン交換水（34回答、平均値260mg/L）、超純水（60回答、平均値263mg/L）より大きな値になったが、市販品ではイオン交換水（28回答、平均値258mg/L）が蒸留水（86回答、平均値245mg/L）、超純水（44回答、平均値243mg/L）より大きな値になり、水と植種との相性の影響もあるかもしれない。また、植種を行った回答について、溶存酸素測定方法との関係を見ると、蒸留水では、よう素滴定法（42回答、平均値261mg/L）と隔膜電極法（144回答、平均値267mg/L）であまり差がなかったものの、超純水ではよう素滴定法（22回答、平均値240mg/L）と隔膜電極法（82回答、平均値258mg/L）の差が広がり、交換水では逆に、よう素滴定法（16回答、平均値267mg/L）が隔膜電極法（45回答、平均値256mg/L）より大きな値になった。

（c）過去の結果との比較

本調査において、BODについて実施したのは初めてであり、過去の結果と比較は行わなかった。参考までに、本年度のCOD及びTOCの結果との比較を行った（表2-2-1-2-2を参照）。

BOD、COD、TOCの3項目はいずれも有機物汚濁の指標となるものであるが、分析結果としては、BODはCOD及びTOCとは異なった特徴が認められる。室間精度、室内精度を比べると、BODのCV%はCOD及びTOCに比べて高い値となっている。これは、BODが試料の希釈・植種、5日間の培養という酸化する操作（過程）が必要であり、分析方法の本質的な不安定性による誤差が現れやすいことが特徴と考えられる。このBODに比べると、CODも分析方法の不安定性はあるが、酸化する操作は簡便である。TOCは燃焼等による酸化であり、BODやCODに比べて強力であるため酸化率にバラツキが少ないと考えられる。

これらのことから、BODでは特に植種・培養とする酸化の方法に注意する必要があると考えられる。

表2 - 2 - 1 - 2 - 2 COD及びTOCとの比較（外れ値等を棄却後の結果）

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 CV %	室内精度 CV %
COD	421	225	6.1	1.6
BOD	408	260	17.0	4.9
TOC	259	159	3.7	1.4

(注)室内精度（3回の併行測定精度）としては、分散分析の結果を示している。

(d) 総括評価・今後の課題

BODはこれまで調査が行われていなかったが、参加機関へのアンケート等で要望が非常に高かったため、今回初めて実施された。試料は、初めてということもあり、試薬から調製した模擬試料を用いたが、植種して培養するという過程が必要なこともあり、CODなどの項目と比べると、室間精度は大きくなった。

試料溶液の希釈や培養といった基本的な操作による差はみられなかったものの、使用する植種による差は大きく、特に市販の植種を使用した場合と河川水や下水を使用した場合とで大きな差があり、溶存酸素の測定方法や希釈に使用した水による違いもみられた。全体のばらつきが大きいため、細かな組み合わせでみた場合に、どこまで違いがあるかの評価は難しいが、植種及び溶存酸素の測定方法、水の組み合わせにより結果に差がみられており、今後、こうした差がどの程度まで許容できるのかを含め、検討が必要と思われる。

今回は、COD、TOC、ふっ素も同時に行ったこともあり、配布された試料の量が不足した旨のコメントが多く寄せられた。特に、BOD値の概略を知る意味でもCOD、TOCの測定後に行うところが多く、試料不足がより感じられたものと思われ、実際、COD値からBOD値を予想し、希釈倍率の参考にしたというコメントも多かった。その他、実際の分析に際して、植種した場合としない場合の比較を行った例や、JISの備考3に記載された、グルコース グルタミン酸混合標準液を分析して確認した例など、分析に非常に役立つコメントが多く寄せられているので参考にさせていただければと思う。

また、特に、植種を行った場合、計算式が複雑になることから、計算ミスの可能性も高くなることが予想され、実際に、外れ値として棄却された例は2回答であったが、いずれも計算違いであった。今回は棄却の上限値が下限値の4倍以上であり、例えば、単純なミスで分析値を半分や倍の値で報告しても棄却されない可能性も高かった。計算結果の確認に際しては、そうした単純なミスがあってもわかるような工夫をすることが大事だと思われる。

(3) ふっ素

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

模擬排水試料のふっ素濃度回答数は379、棄却された回答は14(棄却率3.7%)、そのうちGrubbs検定で外れ値とされたものが10回答、室内変動が大きかったものが4回答であった。NDという回答による棄却はなかった。なお、Grubbs検定で棄却された10回答は、大きい値(>11.6 mg/L)で棄却されたものが6、小さい値(<7.2 mg/L)で棄却されたものは4と、外れ値は大小どちらかに偏るものではなかった。室間測定精度は6.1%と良好なものであり、シャープなピークを持ち、分布幅が狭い回答値のヒストグラム(図2-1-2参照)によく表れている。Grubbs検定・室内変動によって棄却された14回答を除いた365回答の平均値は9.42 mg/Lであり、調製濃度である9.95 mg/Lと比較すると5%程度低値となった。

ランタン アリザリンコンプレキソン吸光光度法(以下「吸光光度法」と略す)を用いた回答が168(棄却前379回答中44%)、イオンクロマトグラフ法による回答は148(39%)に対し、もう一つの推奨方法であったイオン電極法は11回答(2.9%)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CFC法を用いた回答が51(13%)あったが、そのうち測定原理的には吸光光度法であるものもあるであろうし、逆に吸光光度法とした168回答のうち、使用したのはオートアナライザー・CFCであったものもあると考えられるが、以下ではそれぞれの申告に基づき分類して話を進める。Grubbs検定・室内精度の大きさによって棄却された回答は、吸光光度法を用いていたものが6(6/168=3.6%)、イオンクロマトグラフ法は7(7/148=4.7%)であり、分析法による棄却率の差はほとんどない。

模擬排水試料のふっ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変動係数であらわずと2.4%と、きわめて良好な室内精度であった。

2) 個別機関の外れ値評価

棄却された14機関へのアンケート結果の概要を表2-2-1-3-1に示した。

今回外れ値、室内変動が大きという理由で棄却されたのは、回答全体の室間精度がきわめて良好であったために、わずかな偏りや室内変動によっても統計的には棄却されてしまったケースもあると考えられ、必ずしも原因の特定が容易でない場合があった。

分析方法に関係する要因としては、水蒸気蒸留の際のばらつき、低い回収率がやや目立つものであった。希釈倍率などのケアレスミスやそれを疑わせる事例など、例年と同じく回避可能なケースが散見された。

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 (大きい値)	吸光光度法	濃度の定量にあたり、試料の吸光度から検量線ブランクの吸光度を差し引くべきところを、操作ブランクの吸光度を差し引いていた。	操作ブランクの値を差し引いて構わなかったはずである。原因は他にあると考えられるが特定できなかった。
B	室内変動 (大きい値)	吸光光度法	不明	原因は不明であるが、変動係数として6.5%であり、棄却をされたものの特別大きいというわけではない。
C	Grubbs (小さい値)	イソクロマトグラフ法	10倍希釈して測定した値をそのまま報告した(希釈倍率を記載するところがあったので、測定結果は希釈した試料の値を書くものと勘違いした)。	回答のとおりと考えられる。
D	Grubbs (大きい値)	イソクロマトグラフ法	回答なし	検量線の最大指示値付近で定量していることに関係があるかもしれないが、原因は不明である。
E	室内変動 (大きい値)	イソクロマトグラフ法	水蒸気蒸留時の温度、留出速度の違いによる回収率のばらつきと推測する。	変動が大きい原因は回答のとおりである可能性が高い。また、このことは平均値が8.43 mg/Lとかなり低いことの説明もつくと考えられる。
F	Grubbs (小さい値)	吸光光度法	試料量を記入する際に間違えて記入した。	具体的にどう間違ったかが不明なので、回答のとおりかどうかは不明である。
G	Grubbs (小さい値)	吸光光度法	回答なし	実際はCFC法であった。与えられた情報からでは原因は特定できなかった。
H	Grubbs (大きい値)	イソクロマトグラフ法	回答なし	与えられた情報からでは原因は特定できなかった。

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
I	Grubbs (大きい値)	吸光光度法	直前にかなり濃度の高い試料を蒸留しており(数十万ppm)、その影響により器具のブランクが高くなり、大きく外れたものと思われる。	空試験値は高くない。それほど大きく外れたわけでもない。汚染も可能性の一つはあるが、他に原因がある可能性もある。
J	Grubbs (小さい値) 室内変動 (大きい値)	吸光光度法	小さい値の原因は、10倍希釈していたのを計算していなかった。 室内変動が大きい原因は、汚染と考えられるが、汚染源は不明である。	平均値が低かったのは回答のとおりと考えられる。かなり低い測定値も含まれているため、室内変動が大きかったのは、汚染ではなく、水蒸気蒸留時の回収率のばらつき可能性がある。
K	Grubbs (小さい値)	イソクロマトグラフ法	カラム及びガードカラムの汚染と、保存して使用していた溶離液調製用原液の汚染若しくは濃度変化が考えられる。	汚染とすると小さい値になった説明が見つからない。調製値の半分程度の測定値であり、希釈倍率の間違いなどが疑われる。
L	室内変動 (大きい値)	オートアナライザ- / CFC	回答なし	与えられた情報からでは原因は特定できなかった。
M	室内変動 (大きい値)	イソクロマトグラフ法	サプレッサーの老朽化による。	サプレッサーを交換すると変動係数が0.7%になったとのことであり、回答のとおりと考えられる。
N	Grubbs (小さい値)	イソクロマトグラフ法	回答なし	希釈倍率の間違いの可能性が考えられたが、与えられた情報からでは原因は特定できなかった。

(b) 要因別の解析

統計学的に有意な水準間の平均値や精度の差があった要因について説明を加える。

1) 室内測定精度

室内測定精度が2%未満の回答が297(81%)、5%未満が357回答(98%)と、室内精度はきわめて良好であったが、室内精度が低下するとともに平均値の偏りも室内精度も、統計学的に有意に悪化する方向にあった。

2) 分析方法

吸光光度法による回答の平均値9.27 mg/Lは、イオンクロマトグラフ法(9.57 mg/L)、オートアナライザ/CFC(9.51 mg/L)と比較して有意に低い値となった。排水のふっ素分析公定法では前処理として水蒸気蒸留を行うことが求められている。吸光光度法で水蒸気蒸留を行った回答(平均値9.23 mg/L、144回答)は、行わなかった回答(9.58 mg/L、17回答)より有意に低い平均値となり、調製値からの隔たりも大きくなっている。イオン電極法(蒸留9.29 vs 蒸留なし9.70 mg/L)、イオンクロマトグラフ法(9.25 vs 9.59 mg/L)でも有意ではないが、同じ傾向がみられている。この結果は、水蒸気蒸留の過程で100%の回収が得られていないことを示している。吸光光度法がイオンクロマトグラフ法やオートアナライザ法と比べて低値となったのは、吸光光度法で測定した回答の多くが公定法に従って水蒸気蒸留を行ったが、その回収率がやや低かった、というのに対し、イオンクロマトグラフ法やオートアナライザ法で測定した回答のほとんどは、公定法とおり水蒸気蒸留を行わなかったためであると考えられる。さらに全体の平均値が調製値よりも5%程度低値となったのは、全体の約半数を占める水蒸気蒸留を前処理として行った回答の値が低めであったから(その後の測定法によらず)、と考えることができる。

今回の試料は模擬排水であり、吸光光度法、イオン電極法及びイオンクロマトグラフ法、いずれの方法を用いる場合でも、共存物の組成からいって水蒸気蒸留が必ずしも必要でない試料であった。しかし、公定法では水蒸気蒸留を行うこととなっているのは前に述べたとおりであり、水蒸気蒸留を行わなかった回答の平均値が調製値に近かったとしても、決して水蒸気蒸留を省くことが認められるわけではない。

3) イオンクロマトグラフ法について

イオンクロマトグラフ法で測定をした回答のうち、サブレッサー型がほとんど(133/139=96%)であったが、ふっ素の測定値はノンサブレッサー型の装置を使用した回答の方が有意に低く、調製値(9.95 mg/L)からの偏りが大きかった(9.60 vs 8.84 mg/L)。低値に偏った原因はわからなかったが、一般論としてサブレッサー型の方が、分析性能が優れていることが知られている。

また、試料の希釈倍率が小さい回答ほど平均値が小さくなる傾向がみられた。イオンクロマトグラフ法における定量範囲は0.05~20 mg/L(ノンサブレッサー型は0.1~20 mg/L)とされているので、今回の模擬排水試料であれば1~10倍程度希釈でよかったが、実際には10~50倍希釈した回答がもっとも調製値に近い平均値となり(9.83 mg/L)、1~5倍希釈した回答の平均値(9.43 mg/L)より有意に高くなった。

4) 空試験と試料の指示値の比

吸光光度法において、空試験の指示値が試料の指示値の10%未満であった回答の室間精度(6.2%)は100%以上であった回答の精度(1.5%)と比較して有意に劣る結果であったが、後者は5回答のみであるので、この精度の差に意味があるかどうかははっきりしない。なお、空試験値が試料の指示値の10%より大きい回答が26あったが、これは必ずしも汚染を意味するものではなく、ランタンアリザリンコンプレキソン溶液自体が620 nmの波長で示す吸収を補正していない値を空試験値としている場合があるからであろう。

イオンクロマトグラフ法ではすべての回答で空試験の指示値が試料の指示値の10%未満であった。

5) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

一般に検量線の濃度範囲の中央付近で定量することが望ましいとした場合、標準液の最高濃度の指示値の25～75%の範囲が最適ということになる。吸光光度法ではその範囲の回答の平均値(9.24あるいは9.26 mg/L)よりも、最高濃度の指示値の25%未満の回答の平均値(9.54 mg/L)の方が有意に大きい値で、より調製値に近かった。この原因は不明である。

イオンクロマトグラフ法では逆に最高濃度の指示値の25%未満の回答の平均値はそれ以上に比較して低値であり、一部有意な平均値の差がみられた。さらに検量線の濃度範囲を超えた範囲で定量している回答も散見されたが、原則は検量線の濃度範囲内で定量すべきであり、範囲を超えた場合には希釈して再測定する必要がある。

(c) 過去の結果との比較

過去にふっ素が対象項目となったのは、平成9、10、19、22年度の計4回である(表2-2-1-3-2参照)。

平成9、10年度には模擬水質試料のふっ素が対象項目となった。平成9年度については、ふっ素濃度の調製濃度は0.20 mg/Lと、今年度の9.95 mg/Lと比較してかなり低いですが、回答の平均値は調製値とほぼ同等で、室間精度は今年度の6.1%と比較しても7.7%と良好であった。言い方を変えるならば、今年度の結果は一般的には良好な室間精度ではあったが、それよりも2桁近く低い濃度の分析でもほぼ同等の精度が過去には得られていた、ということである。なお、平成10年度は調製値が0.12 mg/Lと平成9年度と同程度であったが、妨害物質(ギ酸)を含んだためか、室間精度は29.4%となっている。

平成19年度は0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液にふっ素濃度が1.8 mg/Lになるようふっ化ナトリウムを添加し、排ガス吸収液を模した試料であった。平成19年度の回答の平均値は1.68 mg/Lであり、室間精度、室内精度はそれぞれ9.8%、3.1%と、本年度の調査結果よりもやや劣ったが、調製濃度がやや低かったことを考えると妥当な結果であったと考えられる。

平成22年度の調査は、土壌中のふっ素が調査項目であり、告示19号に従って1 mol/l塩酸で溶出操作を行った土壌溶出液中のふっ素の分析であった(溶出中濃度:約1.3 mg/L)。塩化物イオン濃度が高かったためにほとんどの回答が水蒸気蒸留-ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法を用い、イオンクロマトグラフ法の適用はきわめて限られていた。室間精度は19.9%と今年度に比較すると劣ったものであるが、土壌試料の溶出操作を含むこと、溶出液に多種多様な共存成分が含まれること、などが原因であったと考えられる。

表 2 - 2 - 1 - 3 - 2 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較

区分	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		調製濃度 mg/L	備考
				S.D.	CV %		
9年度	模擬水質	190	0.198	0.0153	7.7	0.20	
10年度	模擬水質	337	0.115	0.0339	29.4	0.12	ギ酸を含む
19年度	模擬排ガス 吸収液	270	1.68	0.166	9.8	1.8	
22年度	土壌含有量	259	約1.3 *		19.9	-	
23年度	模擬排水	365	9.42	0.576	6.1	9.95	

(注)*：22年度の調査項目は土壌のふっ素含有量であるが、告示第19号による溶出液（1 mol/L塩酸）中の濃度に換算すると、 $43.3 \times 3 \div 100 = 1.3 \text{mg/L}$ となる。43.3は調査結果の平均値（土壌のふっ素含有量：mg/kg）である。

(d) 総括評価・今後の課題

今回の試料は模擬排水であり、実際の排水試料に比較して共存成分の種類・量はだいぶ少なく、共存成分からの影響はほとんどなかったものと推測される。ふっ素濃度は9.95mg/Lとかなり高い水準に設定されていた。外れ値棄却後の室間精度は6.1%と、一般的には良好な精度であったといってもよいが、過去に行われた、今回の試料より2桁近く低いふっ素濃度の模擬水質試料のときの精度（7.7%）と比較して大幅に良かったわけではないこと、調製値との差が約5%あったことなど、やや気になる点がある。回答結果の解析の結果、これらは、参加機関の約半数弱で使用されていた公定法であるランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法の前処理としての水蒸気蒸留の際のふっ素回収率が低めでばらつきがあったことが最大の原因と推定された。ふっ素の水蒸気蒸留の場合、回収率は蒸留温度や留出速度などの要因に比較的敏感であることが知られている。したがって、こうした基本的な点についてしっかりと確認をすることが重要であろう。

イオンクロマトグラフ法は分析操作が簡便、塩化物イオン等他陰イオン成分との同時分析が可能、などさまざまな利点があり、多くの機関で使用されるようになってきた。今回の試料にはふっ素の定量を妨害する成分が含まれていなかったため、水蒸気蒸留を行う必要なく測定できたので吸光光度法に比べると調製値に近い平均値が得られたものと推測されるが、公定法ではイオンクロマトグラフ法の前処理として蒸留を行うことが求められているため、操作の際に注意が必要であることにはかわりはない。

(4) TOC

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は全体で276であった。このうち室内の測定回数が規定の3回に満たさずに棄却されたものが0、「検出限界以下」等の感度不足により棄却されたものが0、Grubbsの方法により統計的に外れ値として棄却されたもの(137~180 mg/Lの範囲外)が14回答(小さい値、大きい値各7回答)、室内精度が大きいため統計的に外れ値として棄却されたもの(室内変動3.7%以上)が3回答あり、統計的外れ値の棄却数は17回答、棄却率は6.2%であった。また、棄却前と後の室間精度は各々12.7%と3.7%と低い値であり、分析が精度よく行われていることを示している。これは、TOCの調製濃度が約161 mg/Lと検出限界に比べて十分高いこと、TOC成分として比較的分解が容易なグルコースとグリシンのみを含むこと、TOCの酸化条件がBODやCODに比べて強力であるため酸化率にバラツキが少ないことが原因と考えられる。ヒストグラム(図2-1-2参照)の分布も平均値(1.0)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。

分析方法は、試料の前処理法(酸化分解法)と検出法との組み合わせであり、「前処理法-検出法」のように表される。前処理方法としては、600~1000 の高温燃焼管に試料を注入する燃焼酸化法が主に使用される。燃焼酸化法以外の前処理法として、高温湿式酸化法は、試料を酸性下でペルオキシ二硫酸カリウム等の酸化剤を加えて高温高圧下で湿式酸化分解する方法である。紫外線酸化法は、試料を酸性下でペルオキシ二硫酸カリウム等の酸化剤を加え紫外線を照射して分解する方法である。光酸化触媒法は、試料を二酸化チタン光触媒と接触させ紫外線を照射して分解する方法である。主な検出法としては、赤外線分析法とガス透過膜式電気伝導率測定法があり、いずれの方法でも有機体炭素及び無機体炭素を二酸化炭素(CO₂)とした後、赤外線分析法では非分散形赤外線ガス分析計でCO₂の4.3μm付近の赤外線の吸収から、ガス透過膜式電気伝導率測定法ではCO₂を水に吸収させてその伝導率から、生成されたCO₂を求めTOCに換算する。

分析方法別の内訳では、燃焼酸化-赤外線分析法の266回答のうち16(Grubbsの方法で小さい値7、大きい値6、室内精度が大きいのもの3)が棄却された。その他の方法は回答数が非常に少なく統計的な意味を見出すことは困難であるが、高温湿式酸化-赤外線分析法3回答、紫外線酸化-ガス透過膜式電気伝導率測定法4回答のうち棄却されたものはなかった。光酸化触媒-赤外線分析法3回答のうち1回答が棄却された。なお、燃焼酸化-赤外線分析法は、無機体炭素の処理の方法により、2チャンネル方式と1チャンネル方式に大別される。2チャンネル方式はJIS K 0102 22.1に「燃焼酸化-赤外線式TOC分析法」として規定される方式で、試料を高温で燃焼して全炭素(TC)を求め、それとは別に試料を有機物が分解されない温度で反応させて無機体炭素(IC)を求め、TCからICを差し引いてTOCを求める方式である。1チャンネル方式はJIS K 0102 22.2に「燃焼酸化-赤外線式自動計測法」として規定される方式で、試料に酸を加えて通気してICを除去した後、高温で燃焼してTOCを求める方式である。266回答の内訳は、2チャンネル方式が101回答、1チャンネル方式が165回答であった。このうち2チャンネル方式で棄却されたものが10回答、1チャンネル方式で棄却されたものが6回答と、割合としては2チャンネル方式がやや高い傾向を示した。

2)個別機関の外れ値等の評価

燃焼酸化 - 赤外線分析法で棄却された16回答のうちGrubbsの方法で低値側に外れたものは7回答あったが、そのうち3回答は希釈倍率を乗じていないか誤った倍率を乗じたもの、2回答は標準液の濃度が疑われるもの、1回答は検量線の範囲から大幅に外れたところで試料を測定したもの、1回答は検量線作成時と試料測定時で注入量が異なったものであった。Grubbsの方法で高値側に外れたものは6回答あったが、そのうち2回答は検量線が直線領域から外れている可能性が高いと考えられる領域で2点の標準液の測定から直線の検量線を得ているもの、2回答は標準液の調製ミス又は希釈倍率のミスと考えられるもの、1回答は装置の設定ミスにより誤った検量線が使用されたもの、1回答は分析に要した日数が17日と長く汚染等が疑われるものであった。室内精度が大きいために棄却されたものは3回答あったが、そのうち1回答は「TOC測定機器導入後初の測定」であったため、装置流路や器具類の汚染、その取り扱いの不慣れが原因と考えられたもの、2回答は分析装置のセルの劣化や安定性に問題があると考えられたものであった。また、光酸化触媒 - 赤外線分析法で1回答が棄却されたが、その原因としては検量線が1点でしか取られていないこと、試料指示値が検量線の最大指示値より大きいこと、空試験 / 試料指示値が異常に大きいことなどが考えられた。

表 2 - 2 - 1 - 4 - 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)	燃焼酸化 - 赤外線分析法 (2チャンネル方式)	担当者の勘違いによる計算間違いである。	回答のように、濃度計算において試料の指示値から空試験値ではなく(検出下限値を差し引くなどの誤りはあるが、そのみでは今回の低値は説明できない)、むしろ、検量線に用いた標準液の濃度が誤っている可能性が考えられる。標準液を新しく調製し、濃度を確認するとよい。
B	Grubbs (小さい値)	燃焼酸化 - 赤外線分析法 (2チャンネル方式)	分析結果報告書にとりまとめた際、希釈倍率を掛けていない数値を記入し、報告すべき数値を欄外に記入した。このミスに気づかず、ホームページによる入力・報告を行った。	回答のように、希釈倍率をかけるのを忘れたためと考えられる。
C	Grubbs (小さい値)	燃焼酸化 - 赤外線分析法 (1チャンネル方式)	検量線範囲が狭かった。検量線作成時とサンプル測定時とで燃焼管への試料注入量が異なっていた。	回答のように、検量線作成時とサンプル測定時とで燃焼管への試料注入量が異なっていることが原因と考えられる。

表 2 - 2 - 1 - 4 - 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	Grubbs (小さい値)	燃焼酸化 - 赤 外線分析法 (2チャンネル 方式)	希釈倍率100を掛けずに計 算したことが原因である。	回答のように、希釈倍率をか けるのを忘れたためと考えら れる。
E	Grubbs (小さい値)	燃焼酸化 - 赤 外線分析法 (2チャンネル 方式)	分析装置の自動レンジ変更 により測定を行ったため、 検量線の濃度範囲から外れ ており、誤差が大きくなっ てしまった。	回答のように、検量線の濃度 範囲から外れており、誤差が 大きくなったと考えられる。
F	Grubbs (小さい値)	燃焼酸化 - 赤 外線分析法 (1チャンネル 方式)	(不明)	添付資料からは原因を特定で きない。まずは、標準液を再 調製し、再測定を行うことか ら始めるとよいのでは。
G	Grubbs (小さい値)	燃焼酸化 - 赤 外線分析法 (2チャンネル 方式)	計算の際に希釈倍率50倍 であったのを10倍に間違え た(希釈工程が日にちをず らせて二度行い、2回目の 希釈の工程が反映されてい なかった)。	回答のように、希釈倍率を間 違えたためと考えられる。
H	Grubbs (大きい値)	燃焼酸化 - 赤 外線分析法 (2チャンネル 方式)	(不明)	原因は不明である。分析日数 が17日と長く、この間の汚染 の可能性も考えられる。
I	Grubbs (大きい値)	光触媒酸化 - 赤外線分析法	(回答なし)	原因は不明である。問題点と しては、検量線が1点でしか取 られていないこと、試料指示 値が検量線の最大指示値より 大きいこと、空試験 / 試料指 示値が異常に大きいことなど が挙げられる。
J	Grubbs (大きい値)	燃焼酸化 - 赤 外線分析法 (1チャンネル 方式)	(回答なし)	添付資料からは原因を特定で きない。検量線が2点で、高濃 度側が100ppmと高く、検量線 が直線領域から外れている可 能性が考えられる。
K	Grubbs (大きい値)	燃焼酸化 - 赤 外線分析法 (1チャンネル 方式)	(回答なし)	添付資料からは原因を特定で きない。考えられる原因とし ては、標準液の劣化又は希釈 倍率の誤り等が挙げられる。

表 2 - 2 - 1 - 4 - 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)	燃焼酸化 - 赤 外線分析法 (2チャンネル 方式)	メーカーにオーバーホール を依頼したが、その際の検 量線を使用するようにメソ ッドが変更されていた。	回答のように、使用した検量 線が適切でないことが原因と 考えられる。
M	Grubbs (大きい値)	燃焼酸化 - 赤 外線分析法 (2チャンネル 方式)	測定試料の希釈操作ミス (希釈倍率が正しくなかつ た) と推測する。	添付資料からは原因を特定で きない。希釈倍率のミスを防 ぐには、希釈操作時に重量も 測定しておく、ピペット等 が壊れているかチェックでき る。
N	Grubbs (大きい値)	燃焼酸化 - 赤 外線分析法 (1チャンネル 方式)	(回答なし)	添付資料からは原因を特定で きない。検量線が2点で、高濃 度側が400ppmと高く、検量線 が直線領域から外れている可 能性が考えられる。
O	室内変動 (大きい値)	燃焼酸化 - 赤 外線分析法 (1チャンネル 方式)	試料を希釈しすぎた。	検出下限及び測定結果の指示 値からは、希釈倍率の問題と は考えられない。むしろ、留 意点として記載されている「 TOC測定機器導入後初の測 定」であったため、装置流路 や器具類の汚染、その取り扱 いの不慣れが原因と考えられ る。TOCの標準液のピーク プロファイルに肩がみられて おり、ばらつきも大きい。
P	室内変動 (大きい値)	燃焼酸化 - 赤 外線分析法 (2チャンネル 方式)	分析機器のセルの劣化によ り、ベースラインが安定し なかった。そのためにエリ アのばらつきがみられた (CV5.7%) 。	添付資料からは原因を特定で きない。回答のように、分析 機器のセルの劣化も一因と考 えられる。
Q	室内変動 (大きい値)	燃焼酸化 - 赤 外線分析法 (2チャンネル 方式)	試料を10倍希釈して分析し たため、使用器具の汚染や 空試験値の影響が大きくな った。	3回の測定値の相対標準偏差が 3.79%と、棄却限界の3.7%よ りわずかに大きかった。装置 の安定性がやや悪かったこと が原因と考えられる。

(b) 要因別の解析

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、棄却率は公的機関の4.2%（47回答中2）に対し民間機関が6.6%（229回答中15）、また、棄却前の室間精度は公的機関の4.8%に対し民間機関は13.8%と、民間機関でやや精度が低い傾向がみられる。

2)分析機関の国際的な認証等の取得

偏り及び室間精度に関する検定は行っていないが、ISO 9001～9003、ISO 17025、MLAP、環境省受注資格、QMS構築の取得を行っている機関の室間精度は、取得していない機関の室間精度に比べて、全般的に優れている傾向がみられる。

3)昨年度の分析試料数及び経験年数

昨年度の分析試料数が精度又は平均値に及ぼす影響に関しては、分析試料数が50以上100未満の平均値が他の分析試料数の場合より、わずかに高い結果となったが、その差は僅かであり、特に意味があるとは考えられない。経験年数が平均値又は室間精度に及ぼす影響について、水準間に差はみられなかった。分析試料数50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。

4)分析に要する日数及び分析開始までの日数

分析に要する日数及び分析を開始するまでの日数が長いと、その間にTOC成分の汚染又は揮散が懸念されるが、両者の精度又は平均値に及ぼす影響に関しては、特定の傾向を見出すことはなかった。これは、調製試料のTOC濃度が約161mg/Lと検出限界に比べて十分高いこと、試料は試薬を用いて人工的に調製したものであり微生物を含んでいないことが理由と考えられる。天然の試料や排水等では、微生物の影響を受けるので、試料採取後なるべく早く分析することが望まれる。また保存する場合は0～10の暗所に保存しなければならない。分析開始までの日数が精度に及ぼす影響に関して、二つの水準間に差が認められるが、その差は僅かであり、特に意味があるとは考えられない。ただし、通常の水や排水のように微生物を含む試料では、できるだけ早く分析しなければならないことはいうまでもない。

5)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、水準間に差は認められなかった。一方、室内測定精度が悪化するにつれて測定精度が悪化するという一般的な傾向が認められた。分析機関の約93%が室内測定精度2%未満という値を出しており、室内精度に関しては、全般的にかなりよい値が得られている。

6)分析方法

燃焼酸化 - 赤外線分析法、高温湿式酸化 - 赤外線分析法、紫外線酸化 - ガス透過膜式電気伝導率測定法、光酸化触媒 - 赤外線分析法の4種類の分析方法が、平均値に及ぼす影響に関しては、紫外線酸化 - ガス透過膜式電気伝導率測定法が有意に高値を出した。酸化力の比較では、紫外線酸化は燃焼酸化より弱いため高値は出にくいと考えられること、また、調製試料中のTOC成分は比較的分解が容易なグルコースとグリシンのみを含むため酸化分解法の差が出にくいと考えられること、さらに分析件数が少ないが、紫外線酸化と同等

の酸化力をもつと考えられる高温湿式酸化及び光酸化触媒でも、平均値が高値とはなっていないことから、紫外線酸化 - ガス透過膜式電気伝導率測定法で高値となる原因は特定できなかった。他に考えられる原因としては、前処理（酸化分解）法ではなく、検出法が、紫外線酸化 - ガス透過膜式電気伝導率測定法だけ、他の3方法と異なることが考えられるが、分析件数が少ないため原因を究明することは困難である。

2チャンネル方式（TCとICを測定し、その差からTOCを求める）と1チャンネル方式（通気によりICを除去後TOCを測定）が、精度又は平均値に及ぼす影響に関しては、とくに差は認められなかった。今回の調製試料のTOC成分がグルコースとグリシンのみで揮発性有機物を含まないこと、および無機体炭素（IC）量が少ないことが、その理由と考えられる。一般的には、2チャンネル方式はTOCに比べてICの量が多いと誤差が大きくなり、1チャンネル方式はIC除去中に揮発性有機物も揮散するため揮発性有機物を含む試料では誤差が大きくなることに注意しなければならない。なお、2チャンネル方式のJIS K 0102 22.1の「燃烧酸化 - 赤外線式TOC分析法」を用いた回答数が91回答であるのに対し、「TCとICを測定し、その差からTOCを求める」と回答数は40回答しかないことから、2チャンネル方式の装置を用いつつ、実際の操作では、1チャンネルの操作を行っていることが推測される。

7)2チャンネル方式によるTC測定時の試料の希釈率及び試料注入量

希釈倍率としては1～5倍及び5～10倍が大部分であるが、100倍以上も用いられていた。精度及び平均値に違いはみられなかった。試料注入量に関しても精度及び平均値に違いはみられなかったが、注入量の増加に伴って精度が低下する傾向がみられた。

8)2チャンネル方式によるIC測定時の試料の希釈率及び試料注入量

希釈倍率が精度及び平均値に及ぼす影響に関しては、差はみられなかった。試料注入量に関しては、注入量が500 μ Lを超える場合に高精度が得られているが、注入量と精度に一定の傾向はみられないため、合理的な意味を見出すことはできなかった。

9)1チャンネル方式によるIC除去方法

ICの除去方法としてJISの規定どおりに酸を加えて通気していたものが217回答中215と大部分であったが、酸を加えずに通気したものが1、真空脱気したものが1あった。この2回答はICの除去が不完全なため、TOCの測定時に残存したICが加算されることになり、プラスの誤差を示している。

10)1チャンネル方式によるTOC測定時の試料の希釈率及び試料注入量

希釈倍率及び試料注入量とも、精度及び平均値に及ぼす影響に関しては、差はみられなかった。

11)空試験と試料の指示値の比に関する解析

今回の調製試料にはIC成分としては特に何も添加していないため、空気から溶存したCO₂由来のもののみと考えられる。このため試料のIC値と空試験値とは共にバックグラウンドレベルにある。空試験と試料の指示値の比が0.1未満から1以上と大きくばらついた原因は、共にバックグラウンドレベルにあるため、各機関で空試験に使用した水のCO₂成分の

わずかな差でも比に大きく影響するためである。一方、T O Cの調製濃度は約161 mg/Lと高いため、T O C及びT Cでは、指示値の比はほとんど0.1未満となった。ただし、比が0.1~0.3又は0.3~1の場合もみられ、空試験に使用した水や装置の流路が有機物で汚染されていることが懸念されるものもあった。試料の希釈倍率を大きく取りすぎると、測定濃度が低下し、汚染の影響が顕著となるので、希釈倍率にも注意が必要である。

12) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

統計的には有意な差は出ていないが、I CとT O Cの測定において、比が1あるいは1.5を超えるものがあり、その測定値は全体の平均値159 mg/Lからやや離れた値を示す傾向がみられる。検量線の範囲内で試料の測定を行うという基本を守ることが重要である。

13) 分析方法の定量方法

T C及びT O Cの測定で標準添加法を用いている例が1回答ずつみられた。このうちT Cはかなり高い値となっており、何らかの問題があることが示唆されるが、原因は不明である。しかし、T O C成分が不明な試料に対しては、添加する標準物質によっては誤差が大きくなる可能性もあるため、標準添加法を用いるメリットはないと考えられる。また、J I S K 0102においても標準添加法は規定されていない。

14) 使用する水の種類

蒸留水、イオン交換水、超純水等の水の種類によるT O Cの平均値及び精度に及ぼす影響に関しては、特に差は認められなかった。

(c) 過去の結果との比較

T O Cは「排水基準告示」に規定されておらず、これまで本調査では検討されたことがないため、過去の結果と比較は行わなかった。参考までに、本年度のC O D及びB O Dの結果との比較を行った(表2 - 2 - 1 - 4 - 2を参照)。

T O C、C O D、B O Dの3項目はいずれも有機物汚濁の指標となるものであるが、分析結果としては、T O CはC O D及びB O Dとは異なった特徴が認められる。棄却数(棄却率)を比べるとT O Cは、C O D及びB O Dに比べてかなり高い値となっているが、これはT O Cの分析精度が低いことではなく、むしろ、高いため少し外れた値を出すと棄却されることを示しており、これはヒストグラム(図2 - 1 - 2参照)からも容易に理解される。また、誤った分析結果を出す原因として、T O Cでは希釈倍率のかけ忘れのため桁が大幅にずれることがあるのに対し、C O D及びB O Dでは桁が外れるような誤差よりは、分析法の本質的な不安定性による誤差が現れやすいことが特徴である。これは、T O Cの室間精度が棄却前には12.7%と大きいのが棄却後には3.7%と大幅に改善されていることに示されている。すなわち棄却前には、T O Cとして1.60mg/L程度の約1/100低い値があったが、それらを除いた他の分析結果は非常に近い値が得られている。これらのことから、T O Cでは特に分析結果の希釈倍率のかけ忘れ等のイーラーミスをなくすことに注意する必要がある。

表 2 - 2 - 1 - 4 - 2 COD及びBODとの比較

分析項目	回答数	棄却数 (棄却率)	棄却限界値		室間精度	
			Grubbsの検定 (下限値～上限値)	室内変動 (上限値)	棄却前	棄却後
COD	424	3 (0.7%)	173～277 mg/L	6.1%	6.7%	6.1%
BOD	414	6 (1.4%)	92.1～427 mg/L	17.0%	17.8%	17.0%
TOC	276	17 (6.2%)	137～180 mg/L	3.7%	12.7%	3.7%

(d) 総括評価・今後の課題

回答数276のうち、測定回数が3回に満たずに棄却されたものが0、検出限界以下として棄却されたものが0、Grubbsの方法で外れ値として棄却されたものが14回答、室内精度が大きいため棄却されたものが3回答あり、統計的外れ値の棄却率は6.2%であった。また、棄却前と後の室間精度は各々12.7%と3.7%と低い値であり、ヒストグラムの分布も1.0(平均値)を中心に非常に狭い範囲に左右対称の分布となっており、分析が精度よく行われていることを示している。

Grubbsの方法で棄却された14回答(以下の原因は重複したものがあるため合計は14以上となっている)のうち、4回答は希釈倍率の間違えに関するもので、二重チェック等を行っていれば防げるミスであった。その他は、検量線の範囲外で測定を行っているものが2回答、検量線作成時と試料測定時で注入量が異なるものが1回答、検量線作成用標準液の調製又は保存に問題があるものが4回答、1点又は2点で検量線を作成しているため検量線の直線領域から外れていると考えられるものが3回答、装置設定ミスにより誤った検量線が定量に使用されたものが1回答と検量線に関するものが大部分であった。これはTOC測定では自動化が進んでいるため、分析者の分析操作が原因となる誤差よりは、検量線などの装置性能の維持管理に関する誤操作が原因となっていることを示している。分析操作が原因となったものとしては、分析日数が17日と長く、この間の汚染等が疑われるものが1回答、また、空試験値が非常に大きいものが1回答あり、これも何らかの汚染が原因と考えられた。

室内精度が大きいため棄却された3回答に関しては、装置導入後初の測定で不慣れであったものが1回答、分析装置のセルの劣化や安定性に問題があるものが2回答と、いずれも装置の運転、維持管理に関するものが原因であった。

TOCに関しては今回が初の調査であったので、再度、調査を行うことが必要と考えられる。その際は炭酸塩等の無機炭素(IC)をある程度含む試料で行うことが望ましい。ただし、その際には試料の安定性の問題を十分考慮しなければならない。

2.2 水質試料

(1) ジクロロボス

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

水質試料（農薬等）では昨年度（219機関）よりもやや多い225機関からの参加があり、197機関がジクロロボスあるいはフェノブカルブの回答をしていた。ジクロロボスについては、193機関からの回答のうち「ND」が2、残り191の平均値は8.26 µg/L、室間精度（CV%）は1020%、Grubbs検定の下限值及び上限値はそれぞれ0.204及び1.96 µg/Lであった。Grubbsの方法で棄却された回答は3で、すべてがGrubbs検定の上限値を超えた測定値を回答していた。棄却率は1.6%であり、棄却された3回答の外れ値を除いた188回答の平均値は1.08 µg/L、室間精度（CV%）は20.9%であった。昨年と同様、同時に測定を行ったフェノブカルブよりもばらつきが大きい結果となった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

外れ値の3回答及び「ND」の2回答に対して行った棄却原因に関するアンケート調査の回答と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を表2-2-2-1-1に示す。なお、アンケート調査では機関B及びEからの回答はなかった。

棄却された原因としては、単位間違いや計算ミスが多く、すべての回答がこのような単純なミスにより外れ値等となっている。昨年度と同調査においても、半数（3回答）の棄却原因が同様の単純ミスであった。今回ミスを起こさなかった機関についても、定量結果のチェック体制を再確認していただきたい。

「ND」の回答の機関からは、「定量下限値未満の結果であったが、検出下限値未満の欄に数値を記載した」との回答があった。また、回答のなかった1機関の検出下限値は2 µg/Lと高い値であり、公共用水等におけるジクロロボスの指針値は8 µg/Lなので、指針値の30分の1の濃度まで検出できる測定方法を構築し、適用していただきたい。

表 2 - 2 - 2 - 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 (大きい値)	購入した標準液濃度が10mg/Lであったのを1000mg/Lと間違っただため、100倍高い濃度になった。	アンケートの回答とおりであると推測される。ジクロルボス、フェノブカルブ共に報告値が外れ値等棄却後の平均値の約100倍である。ただし、チャート類等添付資料がないので断言はできない。
B	Grubbs (大きい値)	回答なし	ジクロルボス、フェノブカルブ共に報告値が外れ値等棄却後の平均値の約100倍である。添付資料から濃縮倍率100で割っていない可能性が高い。
C	Grubbs (大きい値)	試料を1000倍希釈した分析用試料中の濃度を記入しなければならなかったが、原液の濃度を記入していた。	報告値は外れ値等棄却後の平均値の約1000倍であり、アンケートの回答とおりであると推測される。なお、提出された計算式に単位の換算が含まれておらず、間違いを起こし易いので注意されたい。
D	ND	環境水の分析では、基準の約1/10を定量下限値としており、ジクロルボスは1 µg/Lを下限値としている。このため報告では、検出下限値未満の欄に記載を行ってしまった。なお、分析機器の下限値は、0.1 µg/Lである。	アンケートのとおりであると推測される。ただし、検出下限値未満の欄に記載された値は、0.63 µg/L(平均値)となっており、外れ値を棄却後の平均値1.08 µg/Lよりも低い。これは検量線の下限付近での定量が影響したものと考えられる。
E	ND	回答なし	当機関の検出下限値が2 µg/Lと高い値であるが、ジクロルボスの指針値が8 µg/Lなので、指針値の30分の1の濃度まで検出できる測定方法を採用していただきたい。

(b) 要因別の解析

Grubbsの方法により棄却された測定値を除いた値に関して、種々の要因が測定値に与える影響を解析、評価した。

1) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の分析結果の確認は、149回答(回答数の80.5%)から「有」の回答があり、「無」と回答した水準との間に平均値に関しては有意な差はみられなかった。室間精度については、2水準間で有意差が認められ、確認「有」の方がばらつきは小さい結果となった。

2) 昨年度の試料数に関する解析

昨年度取り扱った試料数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較した。平均値については試料数の各水準間に有意な差はみられなかったが、室間精度に関しては50未満と100以上500未満の2水準間で有意差がみられ、試料数100以上500未満の水準でばらつきが大きい結果となった。しかし、昨年度の調査では同様の傾向はみられず、明確な要因とは言えない。

3) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準の区分で比較した。平均値及び室間精度について、経験年数の違いにより有意な差はみられなかった。

4) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日、2～5日、6～10日、11日以上の4水準に区分して検定した。昨年度と比較すると5日以内に分析を行った回答が80.9%から85.6%に上昇し、ジクロロボスの分解しやすさ等を考慮して試験を実施したことがうかがえる。平均値及び室間精度に関して、各水準間に有意差は認められなかった。

5) 室内測定精度に関する解析

各機関が測定した分析値の室内測定精度(CV%)を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して比較を行った。約90%に当たる170の回答が3回以上測定を行い、変動係数(CV%)を算出した。そのうち、124回答の室内測定精度が5%未満であった。平均値については室内測定精度の各水準間に有意な差はみられなかったが、室間精度については、室内測定精度が2%以上5%未満と10%以上の2水準間で有意な差が認められ、室内測定精度が悪くなるほど室間精度が大きくなる傾向がみられた。

6) 室内測定回数に関する解析

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

7) 分析方法に関する解析(測定機器)

今回は昨年度の追跡調査であり、分析方法としてGC/MS法を指定していたため、188回答中187が測定機器としてGC/MSを使用しており、1回答のみがGC/MS/MSを用いて測定を行っていた。

8) 分析方法に関する解析(抽出方法)

88.3%に当たる166回答が固相抽出法を用いており、残りの22の回答は溶媒抽出法を使用していた。平均値及び室間精度について、抽出法の違いにより有意差はみられなかった。

9) 試料量に関する解析

測定に使用した試料量(mL)を100未満、100以上200未満、200以上500未満、500以上10

00未満、1000以上2000未満、2000以上の6水準で検定した。200以上500未満で測定を行った回答が最も多く、188回答中127(67.6%)であった。平均値の違いは各水準間でみられなかったが、室間精度については、100未満、100以上200未満及び200以上500未満の3水準と1000以上2000未満の水準間で有意差がみられ、1000以上2000未満の試料量の方がばらつきの小さな結果となったが、1000以上2000未満の水準は回答数が少なく、明確な傾向であるとは言えない。

10) 溶媒抽出（溶媒の種類）に関する解析

溶媒抽出法を用いた22回答では、すべての回答とも抽出溶媒としてジクロロメタンを使用していた。

11) 固相抽出（固相の型式）に関する解析

固相抽出法を使用した166回答中162(97.6%)がカートリッジ型の固相により抽出を実施しており、残りの4回答はディスク型を使用していた。カートリッジ型とディスク型の間で平均値に有意な差は認められなかったが、室間精度はカートリッジ型の方が良い結果となった。ただし、ディスク型を選択した回答数が4と少なく、また、昨年度はカートリッジ型の方がばらつきの大きな傾向がみられており、明確な差があるとは言えない。

12) 固相抽出（充填剤の種類）に関する解析

固相抽出法を使用した166回答中136(81.9%)がポリスチレン系の固相を、残りの回答のうち10はODS系、3はOasis HLBを使用したとの回答があった。ポリスチレン系、ODS系及びOasis HLBの3水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかったが、回答数が少なく断言はできないものの、昨年同様、ODS系ではややばらつきが大きくなる傾向がみられた。その他の固相を使用した回答とODS系の回答で室間精度に有意な差がみられたが、その他の内訳としては、スチレンジビニルベンゼン-メタクリレート系5回答、ポリスチレン系(スチレンジビニルベンゼン系を含む)5回答、ODS系1回答であり、固相の違いにより有意差がみられたわけではない。

13) 固相抽出（固相の脱水）に関する解析

固相抽出法を採用したすべての回答は、固相の脱水を吸引、遠心分離、窒素ガス通気及びその組み合わせ等で行っていた。165回答中では、吸引49.6%、遠心分離7.9%、窒素ガス通気15.2%であり、それらの組み合わせが27.3%(うち吸引を含む組み合わせ20.6%)となっており、全体としては吸引又は吸引を含む脱水が70.2%と多かった。

平均値に関して、固相の脱水操作方法の違いによる有意な差はみられなかった。室間精度に関しては、吸引と遠心分離の組み合わせの精度が良くなかったが、吸引、遠心分離、窒素ガス通気での方法の違いによる有意な差はみられなかった。

なお、脱水時間としては、吸引10～60分程度、遠心分離10～30分程度が多く、最大では吸引180分、遠心分離30分であった。分析結果と脱水時間との関係については、はっきりした傾向はみられなかった。

14) 固相抽出（抽出溶媒）に関する解析

166回答中123(74.1%)が抽出溶媒としてアセトンを使用しており、残りの回答のうち

33はジクロロメタンを、3は酢酸エチルを使用していた。他には、アセトン-ヘキサン、アセトン-ジクロロメタン、アセトニトリル等を用いている回答があった。各水準間で平均値及び室間精度について検定を行ったところ、ジクロロメタンとその他の水準間で室間精度について有意な差が認められ、ジクロロメタンを使用する水準のばらつきが小さい結果となった。しかし、その他の水準の回答数は7と少なく、明確な傾向とは言えない。

15) クリーンアップ方法に関する解析

クリーンアップを実施した機関はフロリジル及びシリカゲルカラムクロマトグラフィーにおいて各1回答あったが、ほとんどの機関はクリーンアップ操作なしで測定を行っていた。

16) 濃縮方法に関する解析

濃縮方法を検討したところ、固相抽出法を用いた166回答中141が窒素（又はアルゴン）吹き付けにより濃縮をしており、5回答はロータリーエバポレーター単独あるいは窒素吹き付けとの併用により濃縮操作を行い、19回答は濃縮操作を行っていなかった。溶媒抽出法を実施した22回答では、ロータリーエバポレーター単独あるいは窒素吹き付けとの併用で濃縮を行ったとの回答が21あり、1回答のみ窒素吹き付け単独で濃縮操作を行っていた。ロータリーエバポレーター、KD、窒素吹き付け、ロータリーエバポレーターと窒素吹き付けの併用の各水準間で検定を行ったところ、平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

17) 試料液（GC分析用の試料液1mL中に含まれる試料mL：濃縮倍率）に関する解析

使用した試料量(mL)/測定用試料液量(mL)（=濃縮倍率）に関して、10未満、10以上100未満、100以上1000未満、1000以上の4区分で比較した。100以上1000未満とした回答が152（80.9%）と最も多く、次いで10以上100未満が30回答であった。各水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

18) GC / MS 装置の型式に関する解析

測定に用いたGC / MS装置の種類に関して検討したところ、188回答中164（87.2%）が四重極型を使用しており、残りの回答のうち15がイオントラップ型を、4が二重収束型で測定を行っていた。四重極型とイオントラップ型の水準間に、平均値では有意差がみられなかったが、室間精度においては有意差が認められ、イオントラップ型の方がばらつきの大きな結果となった。しかし、イオントラップ型の回答数が少なく、また昨年度は逆の結果が出ていることから、明確な傾向とは言い難い。

19) GC / MS イオン検出法に関する解析

GC / MSイオン検出法について解析したところ、185回答中163（88.1%）が選択イオンモニタリング法（SIM）、17回答（9.2%）がマスクロマトグラム法（MC）で測定を行っていた。その他（5回答）としてはSCAN法及びMS/MSを使用した機関によるMRM法（SRM法）の回答があった。SIM法及びMC法の2水準間で、平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

20) 注入量に関する解析

GC/MSへの注入量について解析したところ、188回答中116(61.7%)が1 μ L、64回答(34.0%)が2 μ L注入で測定を行っていた。注入量の違いにより、平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

21)測定イオンに関する解析

測定イオンを比較したところ、187回答のうち166回答(88.8%)が定量用イオンとして「109」を、18回答が「185」を使用していた。また、他のイオンを使用している回答は3であった。昨年度と比較すると、質量「109」を選択した機関の割合がやや増加していた。「109」及び「185」の各水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

22)標準液(標準原液の調製)に関する解析

標準原液の調製方法としては168回答が市販品を購入しており、19回答が自家調製を行っていた。両水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

23)標準原液購入メーカーに関する解析

標準原液を購入した168回答について、各メーカー間での違いを検討したところ、A社とE社で平均値に有意な差が認められ、A社の標準原液を使用した回答が高い値を示していた。なお、室間精度に関しては両メーカー間で有意な差はみられなかった。昨年度も同様に、A社の標準液を使用した回答の平均値がE社に比べて有意に高い結果となっていた。今回の各平均値の差は0.12 μ g/Lであり、全体の棄却後平均値の11%に相当しており、昨年度よりも相対差は小さくなっていた。

24)標準原液(ロット別)に関する解析

標準原液の購入ロットについて検討したところ、A社では2種類のロットを10機関以上が使用しており、一方E社では1ロットのみを10機関以上が使用していた。これら3種類のロット間で、平均値及び室間精度に有意な差はみられなかったが、最も使用されていた(35回答)A社のロットは他の2つのロットに比べて平均値が高い傾向がみられた。

25)標準原液の保存に関する解析

標準原液の開封後の日数について、1日以内、1日~1カ月、1カ月~6カ月、6カ月~1年、1年を超えるの5水準で検討したところ、1日以内が178回答中最も多く(140;78.7%)、次いで1日~1カ月の回答(26)であった。1カ月~6カ月及び6カ月~1年の回答は10に満たず、また、1年を超える回答はなかった。平均値及び室間精度に関して、1日以内と1日~1カ月の各水準間で有意差はみられなかった。

保存容器については、186回答中119(64.0%)がアンプルにて標準原液を保存しており、49回答(26.3%)がバイアル、18回答がメスフラスコや高気密瓶等で保存していた。各水準間で平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

保存温度に関しては、多くの回答(185回答中157;84.9%)が標準原液を冷凍保存しており、冷蔵保存している回答は27と少なかった。両水準間で平均値及び室間精度に有意差はなかった。

26)標準液の調製から測定日までの日数に関する解析

標準液の調製から測定日までの日数に関し、1日以内、2～5日、6～10日、10日を超えるの4水準において検討した。152回答（80.9%）が1日以内としており、残りの回答のうち、21回答が調製から2～5日に測定を実施している。平均値及び室間精度について、この両水準間で有意差はみられなかった。

27)分析方法別の定量方法に関する解析

GC/MSの分析方法を比較したところ、111回答が内標準法を、76回答が絶対検量線法を採用していた。両水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかったが、室間精度では、昨年と同様に絶対検量線法の方がややばらつきが大きい傾向がみられた。

28)空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験と試料の指示値の比（空試験/試料）を検討したところ、回答のあった172すべてにおいて空試験/試料の比は0.1未満であり、昨年と同様、ブランクが問題となる回答はなかった。

29)試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料と標準液の最高濃度の指示値の比（試料/標準液の最高濃度）に関して0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7水準の区分において検討した。試料の指示値が検量線の最高濃度を上回った回答は3であった。平均値及び室間精度に関し、各水準間に有意な差はみられなかった。今年度は、設定濃度が指針値の0.14と低濃度であったために、指示比が0.25未満となる回答の割合が高く（63.8%、平成22年度：13.5%）、一方、室間精度（CV%）は昨年度同様、0.75以上1.0未満が0.25未満、0.25以上0.50未満及び0.50以上0.75未満の各水準よりも小さいといった傾向がみられた。

30)シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

187回答中112がシリンジスパイクを使用していた。添加物質としては、35回答（31.3%）が「アントラセン-d₁₀」を使用しており、次に「フェナントレン-d₁₀」（30：26.8%）の使用が多かった。シリンジスパイクの使用の有無について各水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

31)サロゲート（サンプルスパイク）の使用に関する解析

182回答中、サロゲートを使用していたのは6回答であり、そのうちの4回答がジクロロボス-d₆を添加していた。他にナフタレン-d₈、アセナフテン-d₁₀を使用している機関があった。サンプルスパイク添加と無添加の水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。ただし、使用した回答は少ないものの、昨年と同様に、サンプルスパイクを使用した水準の平均値が高く、ばらつきは小さくなる傾向がみられた。

32)分析用試料の調製方法に関する解析（分析操作までの時間）

分析用試料を調製してから分析を開始するまでの時間について、10分以下、10～60分、60～360分及び360分を超えるの4水準で比較を行った。平均値に関しては各水準間で有意な差はみられなかったが、室間精度において10分以下と10～60分の間で有意差が認められ、

10～60分の水準ではばらつきが大きい結果となり、昨年度と同様に分析用試料を調製してからの時間が長いほど室間精度（CV%）が大きくなる傾向がみられた。

33)その他

留意点に関するコメントとしては、昨年と同様、汚染防止、揮散防止、分解からの回避、固相抽出操作での通水速度の調整、固相カートリッジの脱水、標準液及び試料溶液の調製、内標準物質（シリジスパイク）の使用、PEG等の添加によるピーク形状の改善、適切な検量線範囲の選定についての内容が挙げられていた。また、事前あるいは同時に添加回収試験を実施し、分析法の確認・検討を行った等のコメントが記載されていた。

しかし、「サロゲート未使用のため、標準列も試料と同様の前処理を行い、検量線を作成した」とのコメントがあった。今回の調査では外れ値となっていないが、ジクロルボスの分析では検量線作成用標準液は標準原液の希釈のみで調製することがJIS等の公定法にも記載されているので、これらの方法に準じた方法で分析を実施する体制を整えて欲しい。

添付資料のクロマトグラムを精査すると、外れ値を出していない機関においても、昨年度より減少はしたものの、ピーク割れやリーディング、過度なテーリングを示したクロマトグラムを提出した機関がまだ多くみられた。原因としては、脱水の不足、機器やカラムの調整不足等が考えられ、それらに対する配慮が必要である。なお、精度管理試料のみならず標準液の測定においてもクロマトグラムに問題がある場合には、機器やカラムのメンテナンス等に配慮をしていただきたい。

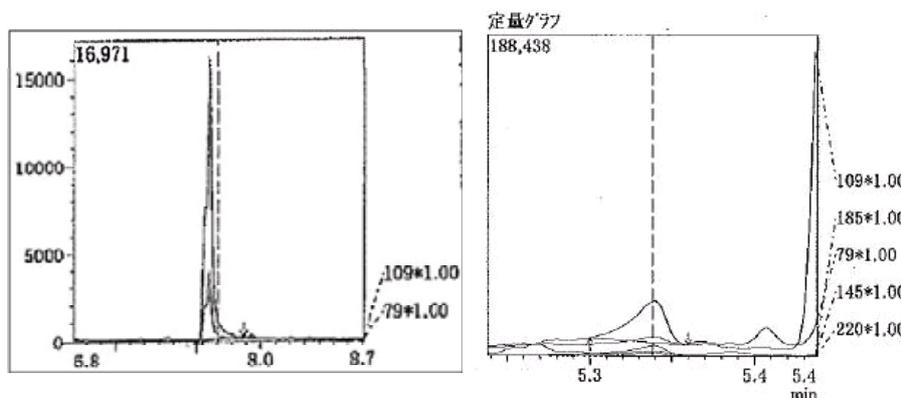


図 2 - 2 - 2 - 1 - 1 脱水不足がみられるクロマトグラム例（ジクロルボス）

(c) 過去の結果との比較

本年度は平成22年度の追跡調査であり、両調査結果の比較表を表 2 - 2 - 2 - 1 - 2 に示した。

本年度は、平成22年度よりも設定濃度が低かったため「ND」の回答数が2であったものの、Grubbsの検定による外れ値による棄却数は若干減少し、室間精度も良くなっていた。したがって、今回シマジン等の農薬類を共存物質として添加した影響はなかったものと考えられる。

表2 - 2 - 2 - 1 - 2 水質試料（ジクロロボス）調査結果の比較

年度	回答数 ¹⁾ (注1)	棄却数 ²⁾ (注2)	設定濃度 ($\mu\text{g/L}$)	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	変動係数 (%)	指針値 ($\mu\text{g/L}$)	備考
22	182	4	3.5	3.45	29.5	8.0	共存物質なし
23	191	3	(1.4) (注3)	1.08	20.9		共存物質あり (ジブスプロキサゾ、ダイ ジノ及びピロピロ)

(注1)回答数には「ND」の回答は含まない。

(注2)「Grubbsの検定による外れ値」を棄却後の結果である。

(注3)分析方法又は試料調製時の問題等が考えられ（原因は明確でないが）、分析結果との違いがみられている。

(d) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、「ND」の回答が2、外れ値を出した回答は3であり、ヒストグラムの形状はやや幅が広いものの（図2 - 1 - 3参照）、総合的には良好な結果であったと評価できる。外れ値を除くジクロロボスの平均値は $1.08 \mu\text{g/L}$ であった。

室間相対標準偏差（CV%）は20.9%と同時に測定を行ったフェノブカルブ（CV 15.9%）よりはややばらつきが大きい結果となったが、昨年度の調査よりは小さくなっており、ジクロロボスが分解しやすく、揮発しやすい農薬であること等を考慮し、分析を実施した結果であろう。また、昨年度の調査において標準原液の購入メーカーにより、平均値に違いがみられたが、本年度も平均値に有意差が認められたものの昨年度より相対的な差は小さく、この点もばらつきが改善された一因かもしれない。

ジクロロボスの設定濃度（調製濃度）は $1.4 \mu\text{g/L}$ であり、人の健康の保護に係る要監視項目における指針値（ $8 \mu\text{g/L}$ ）の約1/6に相当し、推奨方法を参考にすれば検量線の範囲を大きく逸脱することはないであろう。しかし、今回の調査では、試料濃度が検量線の最高濃度を上回った機関が3機関あり、さらに最低濃度（0を含まず）付近あるいは最低濃度を下回った機関が20機関程度あった。検量線範囲内での定量は機器分析の基本であり、また特にジクロロボスでは検量線が2次曲線になり易く、最低濃度付近での定量はばらつきが大きくなる要因であるため、適切な検量線範囲の設定が望まれる。

外れ値の原因としては計算ミスや入力ミスの可能性が挙げられており、このような単純ミスを回避するために、各分析機関で構築されているチェック体制を再度確認して欲しい。

さらに、参加機関がコメントしている分析上の留意点等を参考にし、それぞれの分析機関で操作過程を見直し、改善を進めていただきたい。特に、固相抽出法を適用した場合、固相カートリッジの脱水不足と考えられる不適切なクロマトグラムが数機関から提出されていた。公定法（要監視項目や環境基準項目の測定方法等）では脱水時間と方法例は記載されているものの、各機関で採用している脱水手法（時間等の条件を含む）が十分であるかどうかは、クロマトグラムの形状や添加回収試験の回収率によって確認することが必要である。また、公定法には記載されていないが、多くの機関（約60%）が、JIS K 0128「用水・排水中の農薬試験方法」に準じて内標準物質（シリジンスパイク）を添加し、GC/MS測定を行っていた。今後、注入量や装置の感度変動補正のためには、内標準物質を使用することが望まれる。

(2) フェノブカルブ

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

水質試料（農薬等）では昨年度（219機関）よりもやや多い225機関からの参加があり、フェノブカルブについては197機関（昨年度は184機関）から回答があった。197機関からの回答のうち「ND」であった機関はなく、平均値は23.9 µg/L、室間精度（CV）は1030%、Grubbs検定の下限值及び上限値はそれぞれ5.27 µg/L及び1.44 µg/Lであった。Grubbsの方法で棄却された回答は7で、Grubbs検定の上限値を超えた測定値の回答は6、棄却の下限値未満の測定値の回答は1であった。棄却率は3.6%であり、棄却された7回答の外れ値を除いた190回答の平均値は3.36 µg/L、室間精度（CV）は15.9%であった。ジクロルポスに比べ、昨年と同様ばらつきは少ない結果となった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

外れ値の7回答に対して行った棄却原因に関するアンケート調査の回答と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を票2-2-2-2-1に示す。なお、機関C及びGからの回答はなかった。

棄却された原因としては、単位間違いや計算ミスがみられ、単純なミスの防止策と定量結果のチェック体制の不備がうかがわれる。定量値に対する信頼性の確保を再確認していただきたい。また、分析精度の確保が十分に検討されていないことが棄却された原因と推測される回答があり、標準操作手順書の細部にわたる検証と再現性の確認を実施していただきたい。

表2-2-2-2-1 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 (大きい値)	購入した標準液濃度が10mg/Lであったのを1000mg/Lと間違っただため、100倍高い濃度になった。	アンケートの回答とおりであると推測される。ジクロルポス、フェノブカルブ共に報告値が外れ値等棄却後の平均値の約100倍である。ただし、チャート類等添付資料がないので断言はできない。
B	Grubbs (大きい値)	アセトン溶媒の分析用試料中に混入した水分等の妨害物質が、測定対象物質と内標準物質のシグナル強度に異なった影響を及ぼした。内標準物質のシグナル強度が、標準液の測定時に比べ試料測定時では半分以下に減少したため、対象物質の濃度を高く算出してしまった。	固相カートリッジからの溶出溶媒としてアセトンを用いる際には、脱水が十分でない、水が混入してシグナル強度に影響を及ぼすことがある。固相カートリッジの脱水の方法や条件は、再現性が確保されるように前もって十分検証しておくことが重要である。

表2 - 2 - 2 - 2 - 1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	棄却理由	アンケート調査での当該機関の棄却原因に関する回答	添付資料等から推定できる棄却原因
C	Grubbs (大きい値)	回答なし	ジクロルボス、フェノブカルブ共に報告値が外れ値等棄却後の平均値の約100倍である。添付資料から濃縮倍率100で割っていない可能性が高い。
D	Grubbs (小さい値)	標準液分析において、後半に再現性が低くなってしまっていた。そのため、分析値が低い結果が出てしまった。	複数回測定の際ばらつきが大きく、感度低下が認められ、そのために正確な濃度を算出できなかったと考えられる。急な感度低下の原因が装置によるものなのか、前処理による試料調製のばらつきなのかは不明である。
E	Grubbs (大きい値)	直線の検量線ではなく、二次曲線で定量した。	検量線として二次曲線を使用したことが原因の一つと考えられる。測定試料の面積値がおおよそ最高面積値の1/2と適正であることから、検量線設定濃度について再確認することも必要かもしれない。
F	Grubbs (大きい値)	試料を1000倍希釈した分析用試料中の濃度を記入しなければならなかったが、原液の濃度を記入していた。	報告値は外れ値等棄却後の平均値の約1000倍であり、アンケートの回答とおりであると推測される。なお、提出された計算式に単位の換算が含まれておらず、間違いを起こし易いので注意されたい。
G	Grubbs (大きい値)	回答なし	測定の面積値が検量線の最高指示値とほぼ同程度であることから、検量線の設定濃度範囲が不適切であったことが原因の一つであると考えられる。検量線の直線性範囲は不明であるが、再確認する必要がある。

(b) 要因別の解析

Grubbsの方法により棄却された測定値を除いた値に関して、種々の要因が測定値に与える影響を解析、評価した。

1) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の分析結果の確認は、151回答（回答数の80.7%）から「有」の回答があり、「無」と回答した水準との間に平均値及び精度の違いに有意な差はみられなかった。

2) 昨年度の試料数に関する解析

昨年度取り扱った試料数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較した。平均値については試料数の各水準間に有意な差はみられなかったが、室間精度に関しては50未満と50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準間で有意差がみられ、試料数が多くなるに従えばらつきは大きくなる傾向であった。

3) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準の区分で比較した。平均値及び室間精度について、経験年数の違いにより有意な差はみられなかった。

4) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日、2～5日、6～10日、11日以上に4水準に区分して検定した。平均値及び室間精度に関して、分析に要した日数の違いによる有意差は認められなかった。

5) 室内測定精度に関する解析

各機関が測定した分析値の室内測定精度(CV%)を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して比較を行った。90%に当たる171回答が3回以上測定を行い、変動係数(CV%)を算出していた。そのうち、132回答のCVが5%未満であった。平均値については室内測定精度の各水準間に有意な差はみられなかったが、室間精度については、室内測定精度が2%未満と2%以上5%未満、2%未満と5%以上10%未満のそれぞれの水準間で有意な差が認められ、室内測定精度が悪くなるほど室間精度が悪くなる(CV%が大きくなる)傾向がみられた。

6) 室内測定回数に関する解析

各機関が行った測定回数を1、2、3、4及び5回の5水準に区分して検定した。平均値については室内測定精度の各水準間に有意な差はみられなかったが、室間精度については、室内測定精度が2回と5回、3回と5回、4回と5回のそれぞれの水準間で有意な差が認められた。

7) 分析方法に関する解析(測定機器)

今回は昨年度の追跡調査であり、分析方法としてGC/MS法を指定していたため、190回答中189が測定機器としてGC/MSを使用しており、1回答のみがGC/MS/MSを用いて測定を行っていた。

8) 分析方法に関する解析(抽出方法)

87.9%に当たる167回答が固相抽出法を用いており、残りの23の回答は溶媒抽出法を使用していた。平均値及び室間精度について、溶媒抽出-GC/MSと固相抽出-GC/MSの水準間で有意な違いがみられた。平均値及び室間精度において、溶媒抽出-GC/MSの測定値の平均値及びばらつきが大きかった。この結果は、溶媒抽出の方が固相抽出よりも効率よく抽出できるが、室間においてばらつきが出やすい傾向を示唆している。

9) 試料量に関する解析

測定に使用した試料量 (mL) を100未満、100以上200未満、200以上500未満、500以上1000未満、1000以上2000未満、2000以上の6水準で検定した。200以上500未満で測定を行った回答が最も多く、189回答中128(67.7%)であった。平均値及び室間精度に関して、試料量の違いによる有意差は認められなかった。

10) 溶媒抽出 (溶媒の種類) に関する解析

溶媒抽出法を用いた24回答では、すべての回答とも抽出溶媒としてジクロロメタンを使用していた。

11) 固相抽出 (固相の型式) に関する解析

固相抽出法を使用した167回答中163 (97.6%) がカートリッジ型の固相により抽出を実施しており、残りの4回答はディスク型を使用していた。カートリッジ型とディスク型の間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかったが、ディスク型を選択した回答数が4と少ないが、カートリッジ型の方が良い結果となった。

12) 固相抽出 (充填剤の種類) に関する解析

固相抽出法を使用した161回答中137 (85.1%) がポリスチレン系の固相を、残りの回答のうち10はODS系、3はOasis HLBを使用したとの回答があった。ポリスチレン系、ODS系及びOasis HLBの3水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかったが、回答数が少なく断言はできないものの、昨年同様、ODS系ではややばらつきが大きくなる傾向がみられた。

13) 固相抽出 (固相の脱水) に関する解析

固相抽出法を採用したすべての回答は、固相の脱水を吸引、遠心分離、窒素ガス通気及びその組み合わせ等で行っていた。166回答中では、吸引49.4%、遠心分離7.2%、窒素ガス通気16.3%であり、それらの組み合わせが27.1% (うち吸引を含む組み合わせ20.5%) となっており、全体としては吸引又は吸引を含む脱水が69.9%と多かった。

平均値及び室間精度に関して、固相の脱水操作方法の違いによる有意差は認められなかった。

なお、脱水時間としては、吸引10~60分程度、遠心分離10~30分程度が多く、最大では吸引180分、遠心分離30分であった。分析結果と脱水時間との関係については、はっきりした傾向はみられなかった。

14) 固相抽出 (抽出溶媒) に関する解析

167回答中123 (73.7%) が溶出溶媒としてアセトンを使用しており、残りの回答のうち34はジクロロメタン、3は酢酸エチルを使用していた。他には、アセトン-ヘキサン、アセトン-ジクロロメタン、アセトニトリル等を用いている回答があった。平均値及び室間精度に関して、固相抽出の抽出溶媒の違いによる有意差は認められなかった。

15) クリーンアップ方法に関する解析

クリーンアップを実施した機関はフロリジル及びシリカゲルカラムクロマトグラフィーにおいて各1回答あったが、ほとんどの機関はクリーンアップ操作なしで測定を行っていた。

16)濃縮方法に関する解析

189回答中142(75.1%)が窒素(又はアルゴン)吹き付けにより濃縮をしており、20回答(10.6%)が窒素(又はアルゴン)吹き付けによりロータリーエバポレーターを併用していた。6回答はロータリーエバポレーター単独により濃縮操作を行い、22回答は濃縮操作を行っていなかった。平均値では窒素(又はアルゴン)吹き付けによる濃縮と窒素(又はアルゴン)吹き付けにより濃縮操作をロータリーエバポレーターと併用した水準間で有意差がみられ、室間精度ではロータリーエバポレーター単独と濃縮操作をしない水準間、及びロータリーエバポレーター単独あるいは窒素吹き付けとの併用により濃縮と濃縮操作をしない水準間で有意な差がみられた。ロータリーエバポレーター単独による濃縮ではばらつきが大きく、濃縮操作をしないとばらつきが少ない傾向がみられた。

17)試料液(GC分析用の試料液1mL中に含まれる試料mL:濃縮倍率)に関する解析

使用した試料量(mL)/測定用試料液量(mL)(=濃縮倍率)に関して、10未満、10以上100未満、100以上1000未満、1000以上の4区分で比較した。100以上1000未満と回答した回答が152(80.4%)と最も多く、次いで10以上100未満が30回答であった。各水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

18)GC/MS装置の型式に関する解析

測定に用いたGC/MS装置の種類に関して検討したところ、187回答中167(89.3%)が四重極型を使用しており、残りの回答のうち15がイオントラップ型を、3が二重収束型で測定を行っていた。各水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

19)GC/MSイオン検出法に関する解析

GC/MSイオン検出法について解析したところ、187回答中164(87.7%)が選択イオンモニタリング法(SIM)、17回答(9.1%)がマスクロマトグラム法(MC)で測定を行っていた。その他(6回答)としてはSCAN法及びMS/MSを使用した機関によるMRM法(SRM法)の回答があった。SIM法及びMC法の2水準間で、平均値及び室間精度に有意な差はみられなかった。

20)注入量に関する解析

GC/MSへの注入量について解析したところ、190回答中120(63.2%)が1 μ L、62回答(32.6%)が2 μ L注入で測定を行っていた。注入量の違いにより、平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

21)測定質量数に関する解析

測定質量数を比較したところ、189回答中のうち169(89.4%)が定量用イオンとして「121」を、17回答が「150」を使用していた。また、他のイオンを使用している回答も3あった。「121」及び「150」の各水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

22)標準液(標準原液の調製)に関する解析

標準原液の調製方法としては169回答が市販品を購入しており、19回答が自家調製を行っ

ていた。両水準間で平均値には有意な差は認められなかったが、室間精度に有意な差がみられ、市販品の方が自家調製より良かった。

23) 標準原液購入メーカーに関する解析

標準原液を購入した169回答について、A社製を使用した回答が97とE社製を使用した回答が70、その他の製品が1であった。A社製とE社製の水準間で、平均値には有意な差は認められなかったが、室間精度に有意な差がみられ、E社製の方がばらつきは大きかった。

24) 標準原液の保存に関する解析

標準原液の開封後の日数について、1日以内、1日～1カ月、1カ月～6カ月、6カ月～1年、1年を超えるの5水準で検討したところ、1日以内が142回答中最も多く（78.5%）、次いで1日～1カ月の30回答であった。1カ月～6カ月及び6カ月～1年の回答は10に満たず、また、1年を超える回答はなかった。平均値及び室間精度に関して、1日以内と1日～1カ月の各水準間で有意差はみられなかった。

保存容器については、187回答中119（63.6%）がアンプルにて標準原液を保存しており、48回答（25.7%）がバイアル、20回答がメスフラスコや高気密瓶等で保存していた。各水準間で平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

保存温度に関しては、多くの回答（187回答中145；77.5%）が標準原液を冷凍保存しており、冷蔵保存している回答は41と少なかった。両水準間で平均値に有意差はなかったが、室間精度において「冷蔵」と「冷凍」の水準間で有意な差がみられ、「冷凍」のばらつきが小さかった。

25) 標準液の調製から測定日までの日数に関する解析

標準液の調製から測定日までの日数に関し、1日以内、2～5日、6～10日、10日を超えるの4水準において検討した。154回答（81.5%）が1日以内としており、残りの回答のうち、20が調製から2～5日に測定を実施している。平均値及び室間精度について、この両水準間で有意差はみられなかった。

26) 分析方法別の定量方法に関する解析

GC/MSの分析方法を比較したところ、112回答が内標準法を、75回答が絶対検量線法を採用していた。両水準間で平均値及び室間精度に有意な差が認められた。平均値では絶対検量線法の方がやや大きく、室間精度では昨年と同様に絶対検量線法の方がややばらつきが大きい傾向がみられた。

27) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験と試料の指示値の比（空試験/試料）を検討したところ、170回答すべてにおいて空試験/試料の比は0.1未満であり、昨年と同様、特にブランクが問題となる回答はなかった。

28) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料と標準液の最高濃度の指示値の比（試料/標準液の最高濃度）に関して0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未

満、1.5以上の7水準の区分において検討した。試料の指示値が検量線の最高濃度を上回った回答は4であった。平均値及び室間精度に関し、各水準間に有意な差はみられなかった。

29) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

186回答中112がシリンジスパイクを使用していた。アントラセン-d10を使用した回答が34、フェナントレイン-d10を使用した回答が22、アセナフテン-d10を使用した回答が15、9-プロモアントラセンを使用した回答が31等であった。シリンジスパイクの使用の有無について、各水準間で、平均値では有意な差はみられなかったが、室間精度では有意な差がみられた。

30) サロゲート（サンプルスパイク）の使用に関する解析

178回答中、サロゲートを使用していたのは4回答であった。サンプルスパイク使用と未使用の水準間で平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。ただし、使用した回答は少ないものの、昨年と同様に、サンプルスパイクを使用した水準の平均値が高く、ばらつきは小さくなる傾向がみられた。

31) 分析用試料の調製方法に関する解析

分析用試料を調製してから分析を開始するまでの時間について、10分以下、10～60分、60～360分及び360分を超える、の4水準で比較を行った。平均値及び室間精度において、各水準間で有意な差はみられなかった。

分析用試料の調製に使用した容器に関する解析では、全量フラスコを使用した回答が190中173、メスシリンダーを使用した回答が10であった。平均値及び室間精度において、各水準間で有意な差はみられなかった。

分析用試料調製に使用した水は、超純水を使用した回答が118回答中127、蒸留水が34、イオン交換水が17、RO水等その他の水を使用した回答が10であった。水の種類の違いによる水準間で平均値に有意な差はみられなかったが、超純水とイオン交換水、超純水とその他の水の水準間で室間精度に有意な差がみられた。原因は不明ではあるが、イオン交換水及びその他の水を使用した回答に室間のばらつきが大きかった。

32) その他

留意点に関するコメントとしては、昨年と同様、汚染防止、揮散防止、分解からの回避、固相抽出操作での通水速度の調整、固相カートリッジの脱水、標準液及び試料溶液の調製、内標準物質（シリンジスパイク）の使用、PEG等の添加によるピーク形状の改善、適切な検量線範囲の選定についての内容が挙げられていた。また、事前あるいは同時に添加回収試験を実施し、分析法の確認・検討を行った等のコメントが記載されていた。クロマトグラムをみると、外れ値を出していない機関においても、昨年度より減少はしたものの、ピーク割れやリーディング、過度なテーリングを示したクロマトグラムを提出した機関がまだ多くみられた。原因としては、脱水の不足、機器やカラムの調整不足等が考えられる。正確で再現性高い分析値を算出するためには、クロマトグラムの確認を行い、前処理方法や装置（分析時のみならず日常）の維持管理に十分な配慮をしていただきたい。

(c) 過去の結果との比較

本年度は平成22年度の追跡調査であり、両調査結果の比較表を表2-2-2-2-2に示した。今回は平成22年度よりも設定濃度が低かったが、棄却数は同数、棄却率は昨年度の3.8%から3.5%とわずかに低くなった。室間精度も同程度であることから、今回添加した共存物質を添加した影響はなかったものと考えられる。

表2-2-2-2-2 水質試料(フェノカルブ)調査結果の比較

年度	回答数 (注1)	棄却数 (注2)	設定濃度 ($\mu\text{g/L}$)	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	変動係数 (%)	指針値 ($\mu\text{g/L}$)	備考
22	184	7	4.2	4.14	16.0	30	共存物質なし
23	197	7	3.3	3.36	15.9		共存物質あり (β -ジンプロピザミド、ダイ ジル及びピロロリ)

(注1) 回答数には「ND」の回答は含まない。

(注2) 「Grubbsの検定による外れ値」を棄却後の結果である。

(d) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、外れ値を出した回答は7(棄却率3.6%)であり、ヒストグラムの分布は比較的ピーク形状をした分布をとっており(図2-1-3参照)、良好な結果であったと評価できる。外れ値を除くフェノカルブの平均値は $3.36\mu\text{g/L}$ 、室間精度(CV%)は15.9%であった。また、昨年度の調査において標準原液の購入メーカーにより、平均値に多少の違いがみられたが、今年度は大きな差はみられなかった。今年度は、濃度が僅かに低くなり、共存物質が存在する試料を対象に分析を行ったが、昨年度と同等の結果が得られた。

設定濃度(調製濃度)は $3.3\mu\text{g/L}$ であり、人の健康の保護に係る要監視項目における指針値($30\mu\text{g/L}$)の約1/10に相当したが、「ND」やGrubbs検定の下限值未満の回答は1回答であり、この濃度の測定には大きな課題は見えなかった。しかし、試料濃度が検量線の最高濃度を上回った機関があり、検量線の範囲や設定測定可能範囲に注意を払うことが大切であろう。

外れ値の原因としては計算ミスや入力ミスの可能性が挙げられており、このような単純ミスを回避するために、各分析機関で構築されているチェック体制を再度確認して欲しい。

さらに、参加機関がコメントしている分析上の留意点等を参考にし、それぞれの分析機関で作成している標準作業手順書の見直しを定期的に行い、信頼性の高い分析値を出せるように分析機関全体で取り組んでいただきたい。また、公定法(要監視項目や環境基準項目の測定方法等)には記載されていないが、多くの機関(約60%)が、JIS K 0128「用水・排水中の農薬試験方法」に準じて内標準物質(シリンジスパイク)を添加し、GC/MS測定を行っていた。今後、注入量や装置の感度変動補正のためには、内標準物質を使用することが望まれる。

(3) ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

今回の調査には、39機関が参加したが、ND等により棄却された回答、Grubbsの方法による外れ値で棄却された回答もなかった。しかしながら、報告値の分布は調製濃度付近に集まっているわけではなく、調製濃度の0.7倍から1.5倍の間に広く分布していた。また、分布の形も山型を示しているものではなかった(図2-1-3のヒストグラムを参照)。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が0.486ng/L、上限値は2.30ng/Lとなった。39回答の報告値を用いて解析した平均値は1.39ng/L、室間精度はCV21.5%となった。なお、今回の結果では、報告値の平均値に対する比は最も小さい値で72.8%、最も大きい値で153%となった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

今回の調査では、ND等検出時の感度不足により外れ値となった回答、Grubbsの検定により外れ値と判定された回答はいずれもなかった。

(b) 要因別の解析

今回の模擬水質試料を用いたペルフルオロオクタンスルホン酸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) 分析機関区分に関する解析

公的機関14回答のうち、市の機関5回答での室間精度が著しく良好な値となったが、公的期間全体と民間機関との差が特に大きいことはなかった。平均値はいずれの水準でも、ほぼ一定の値となっていた。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

認証の種類と取得の有無によらず、平均値はほぼ一定であった。室間精度も大きな差はなかった。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の確認の有無による、平均値、室間精度の有意差はみられない。しかし、報告のあった33回答中13において分析担当者以外の確認が行われていないことは、測定結果の管理を行う上で問題である。

4) 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。全体の54%にあたる21回答が50未満の水準に属していた。50以上100未満の水準で、平均値が幾らか低めであり、100以上500未満及び500以上の2水準での室間精度が幾らか良好であったが、平均値、精度いずれも統計的な有意差ではなかった。

5) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して検定した。2以上5年未満の水準で平均値が幾らか低く、2年未満の水準で室間精度が幾らか良好であったが、平均値、精度とも統計的な有意差はみられなかった。

6) 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。各水準間での有意差はなかったが、11日以上の水準の室間精度が良好にみえる。また、回答数は2ではあるが、1日の水準の平均値は小さかった。

7) 室内測定精度に関する解析

各機関の分析値のCV値を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して検定した。10%以上の水準は、平均値が幾らか大きな値となっていたが、統計的な有意差はなかった。一方、室間精度も有意差はみられなかったが、5%以上10%未満と10%以上の2水準の室間精度が、2%未満と2%以上5%未満の2水準よりもいくらか良好であった。一般には、室内精度が高い方が、室間精度も高くなる傾向にあり、今回の理由は不明である。

8) 室内測定回数に関する解析

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5回の5水準に区分して比較した。測定回数1回での平均値が幾らか低めで、2回と5回の水準の室間精度が幾らか良好にみえるが、統計的な有意差はみられなかった。

9) 分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について、比較した。39回答中1回答のみがLC/MSを使用しており、その他の38回答はLC/MS/MSを使用していた。

10) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した試料液の量を、100mL未満、100mL以上200mL未満、200mL以上500mL未満、500mL以上1000mL未満、1000mL以上2000mL未満、2000mL以上の6つの水準に区分して比較した。100mL未満と2000mL以上の水準は該当する回答がなく、100mL以上200mL未満の水準は1回答のみであった。その他の3水準では、平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

11) 試料からの抽出方法に関する解析

試料溶液からの目的化合物の抽出は、39回答すべて固相抽出であった。

12) 固相抽出（試料のpH調節）に関する解析

固相抽出時のpH調節について、pH<3に調節、pH3～4に調節、pH>4に調節、pH不明に調節、pH調節しないの5水準に区分して解析した。pH<3は該当する回答はなく、pH>4とpH不明は1回答ずつ、pH3～4が20回答、pH調節しないが17回答であった。pH3～4とpH調節しない

の2水準では、平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

13) 固相抽出（固相の型式）に関する解析

固相抽出用の固相の形は、38回答すべてがカートリッジタイプのものを使用し、ディスクタイプのものを使用した回答はなかった。

14) 固相抽出（固相の型式）に関する解析

固相抽出に使用した固相の充填剤の材質を、ポリスチレン系、ODS系、Oasis HLB(plus)、Oasis WAX、その他、の5水準に区分し、解析した。Oasis WAXが12回答と最も多く、ポリスチレン系とOasis HLB(plus)が8回答、その他が6回答、ODS系が4回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

15) 固相抽出（固相の脱水）に関する解析

固相の脱水を行っている回答は30、行っていない回答は9であった。行わない回答の方が、平均値が幾らか高く、室間精度が幾らか悪かったが、統計的な有意差ではなかった。

16) 固相抽出（溶出溶媒）に関する解析

固相抽出した目的化合物の溶出に使用した溶媒は、メタノールが21回答、アンモニア含有メタノールが17回答で、その以外はなかった。メタノールとアンモニア含有メタノールは、平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

17) クリーンアップの方法に関する解析

メタノール通液によるクリーンアップを実施した回答は3で、36回答はクリーンアップを行わずに測定を行っていた。平均値、室間精度ともに、有意差はないが、クリーンアップを行った水準の平均値が幾らか低く、室間精度はいくらか良好にみえる。

18) 濃縮方法に関する解析

濃縮方法について、ロータリーエバポレータによるもの、KDによるもの、窒素吹きつけによるもの、ロータリーエバポレータと窒素吹きつけの併用、濃縮をしないの5区分に分けて解析した。参加機関中1回答がロータリーエバポレータと窒素吹きつけを併用しており、それ以外の38回答は窒素吹きつけのみで濃縮を行っていた。

19) 試料液（LC分析用の試料液1mL中に含まれる試料mL）に関する解析

試料液1mLに含まれる試料を、10mL未満、10mL以上100mL未満、100mL以上1000mL未満、1000mL以上の4水準に区分して解析した。100mL未満となる2水準には該当する回答はなく、100mL以上1000mL未満が12回答、1000mL以上が27回答であった。統計的な有意差はみられないが、1000mL以上の水準では室間精度が幾らか悪かった。これは濃縮率が高いことによるバラツキかも知れない。

20) LC/MS(LC/MS/MS)カラムの型式に関する解析

2回答を除きすべてがODSカラムであった。

21)LC/MS(LC/MS/MS)カラムの内径に関する解析

分析に使用したカラムの内径は、2.1mmが31回答と最も多く、次いで2mmが6回答、1mmと4.6mmが各1回答であった(表2-2-2-3-1)。平均値は2.1mmの水準で設定値に近く、また室間精度は2mmの水準で若干良好であったが、特定の傾向は示さなかった。

表2-2-2-3-1 カラム内径に関する解析

カラム内径 (mm)	回答数	平均値 (ng/L)	SD	CV (%)
1	1	1.07	-	-
2	6	1.53	0.293	19.1
2.1	31	1.39	0.295	21.3
4.6	1	1.01	-	-

22)LC/MS(LC/MS/MS)カラムの長さに関する解析

分析に使用したカラムの長さは、150mmが22回答と最も多く、次いで100mmが10回答、50mmが6回答、250mmが1回答であった(表2-2-2-3-2)。平均値は150mmの水準で若干高く、また室間精度はカラムが長くなるにつれ改善するようみえた。短いカラムを用いた場合に直鎖型異性体と分岐型異性体の分離が十分でない、あるいは夾雑成分との分離が十分でないおそれがあり、十分な分離が得られることを事前に検証して用いることが重要である。

表2-2-2-3-2 カラム長さに関する解析

カラム長さ (mm)	回答数	平均値 (ng/L)	SD	CV (%)
50	6	1.37	0.376	27.4
100	10	1.36	0.305	22.4
150	22	1.41	0.296	20.9
250	1	1.34	-	-

23)LC/MS(LC/MS/MS)イオン化の方法に関する解析

39回答すべてがESI negativeであった。

24)LC/MS(LC/MS/MS)イオン検出法に関する解析

イオン検出法を、SIM、MRM、その他の3水準に区分して解析した。SIMによるのは3回答、その他(SRM)は1回答であり、35回答はMRMであった。SIMは室間精度が幾らか悪かったが、有意差ではなかった。

25)LC注入量に関する解析

LCへの注入量を1μL未満、1μL以上10μL未満、10μL、10μL超の4水準に区分して解析した。1μL未満に該当する回答はなく、23回答が10μL、1~10μLが12回答、10μL超は4回答であった。室間精度は差がみられなかったが、10μL超の水準で平均値が幾らか高めであった。なお、10μL超での最大値は20μLである。

26)測定質量数に関する解析

LC/MSを使用した1機関は質量数499、LC/MS/MSを使用した機関では499 80が最も多かった。平均値、室間精度とも有意差はなかった。

27)標準液に関する解析（標準原液の調整）

標準原液は、35回答が市販品を購入して使用し、自作は4回答であった。自作の4回答は、いずれも平均値との差が大きかったが、各水準の回答数が少ないため、統計的な有意差にはなっていない。

購入した35回答では、B社の標準原液を使用した回答が29とほとんどで、それ以外にA社の1回答、E社の1回答を合わせた31回答では平均値もよく一致していた。しかし、C社を使用した2回答とF社を使用した2回答は、いずれもかなり大きな値となっていた。

28)標準液に関する解析（標準原液の開封後の日数）

標準原液を開封してからの日数を、1日以内、1日～1月、1月～6月、6月～1年、1年以上の5水準に区分して比較した。開封してからの日数は、どの水準にも同程度に分布していた。平均値、室間精度共にバラツキはあるものの、有意差はなく、特定の傾向を示してもしなかった。保存期間の最長は4.5年であった。

29)標準液に関する解析（標準原液の保存容器）

標準原液の保存容器を、アンプル、バイアル、その他の3水準に区分して比較した。回答数は、11から15とほぼ同数であった。その他は、高気密瓶等であった。平均値、室間精度共に有意差はみられなかったが、バイアルを使用した回答では平均値が幾らか高く、室間精度も劣っているようにもみえた。

30)標準液に関する解析（標準原液の保存場所）

標準原液の保管場所について、冷蔵、冷凍、室温、その他の4水準に区分して比較した。冷蔵が27回答と最も多く、冷凍が10回答、室温が2回答であった。冷蔵と冷凍では有意差はなかった。室温の水準は回答数が少ないため、有意差とは言えなかったが、平均値が著しく小さかった。

31)標準液に関する解析（標準液の調製から測定までの日数）

標準液を調製してから測定までの日数を、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。1日以内で測定した回答が15と最も多かった。11日以上の水準で、平均値が幾らか低めであったが、平均値、室間精度ともに、有意差はみられなかった。なお、調製から測定までの最大値は1163日であった。

32)標準液に関する解析（標準物質の種類1）

標準物質として使用した化合物について、その骨格構造から、直鎖、直鎖と側鎖の混合、側鎖、その他の4水準で比較した。側鎖を持つ化合物のみ、またはその他の物質を標準物質にした回答はなく、直鎖のみを標準にした回答が29と多かった。直鎖のみと、直鎖と側鎖の混合の水準では、室間精度には差はなかったが、平均値は直鎖と側鎖の混合を使用し

た水準の値が有意に高かった。混合した標準物質を使用した水準が、有意に高い値となる理由としては、今回の試料が混合物であり、直鎖のみを標準物質とした場合には、側鎖のある化合物を定量しきれていない可能性が考えられる。なお、直鎖と側鎖の混合を用いた回答では、混合比は直鎖67%が多かった。

33) 標準液に関する解析 (標準物質の種類2)

標準物質として使用した化合物について、その化学形態から、酸、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、その他の5水準で比較した。アンモニウム塩とその他の水準に該当する回答はなく、ナトリウム塩が23回答ともっとも多かった。平均値、室間精度ともに、有意差はみられなかった。しかし、酸を標準物質とした場合の室間精度は、幾らか悪い値であった。

34) 分析方法別の定量方法に関する解析

39回答の結果について、絶対検量線、標準添加、内標準の各定量法に区分して比較した。LC/MSを使用した1回答は内標準法で、LC/MS/MSを使用した38回答のうち、34回答は内標準法、4回答は絶対検量線法であった。LC/MS/MSの38回答については、平均値、室間精度ともに、有意差はみられなかった。

35) 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。0.3以上の2水準には該当する回答はなく、33回答は0.1未満という良好な値であった。平均値、室間精度ともに、有意差はなかったが、0.1以上0.3未満の平均値が小さめであった。

36) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの水準に区分して比較した。32回答が0.25未満、6回答が0.25以上0.50以上、1回答が0.50以上0.75未満の3水準に分布しており、平均値、室間精度とも有意差はみられなかった。

37) シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

シリンジスパイク内標準物質を使用した回答としなかった回答に分けて検定した。39回答中4がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。平均値、室間精度ともに、統計的な有意差はなかった。

38) サロゲート (サンプルスパイク) の使用に関する解析

サロゲートを使用した回答としなかった回答に分けて検定した。39回答中34がサロゲートを使用していた。平均値、室間精度ともに統計的な有意差はみられなかったが、使用しなかった5回答の室間精度は、使用した回答に較べて、幾らか低下するようにもみえる。

39) 分析用試料の調製方法に関する解析 (使用した容器)

模擬水質試料の作成時に使用した容器を全量フラスコ、メスシリンダー、分液漏斗、そ

の他の4水準に区分して比較した。全量フラスコを使用した回答が28、メスシリンダーが11回答で、分液漏斗その他を使用した回答はなかった。全量フラスコとメスシリンダーの水準間で、平均値と室間精度に有意差はなかった。

40)分析用試料の調製方法に関する解析(使用した水)

測定に使用した水の種類を、蒸留水、イオン交換水、超純水、その他の4水準に区分して比較した。34回答が超純水を使用し、それ以外の5回答はミリQ水等のその他の水を使用していた。統計的な有意差はみられなかった。

41)分析用試料の調製方法に関する解析(分析操作までの時間)

試料の調製から分析操作までに要した時間について、10分以下、10~60分、60~360分、360分超の4水準に区分して比較を行った。該当する回答が1回答だった360分超の水準は、平均値が低い値となったが、それ以外の3水準では、平均値、室間精度とも有意差はなかった。

42)その他

留意点等に関するコメントでは、コンタミネーション対策について記述している回答が多かった。これまでの精度管理調査でも指摘されている、ガラス器具類のメタノールでの洗浄の他、ペルフルオロオクタン酸では、テフロン製品との接触を避けるという点が多く指摘されていた。また、市販されている超純水を使用してもブランク値が検出されたことから、固相カートリッジに通水して、精製してから使用している例もあった。

その他では、pH調製と通水速度を指摘している回答があった。一方、標準物質に関して、直鎖の化合物と側鎖のある化合物での取扱いに関するものがあった。

(c)過去の結果との比較

今年度の模擬水質試料であるペルフルオロオクタンスルホン酸は、22年度調査の追跡調査として位置づけられており、設定濃度が約1/4となっている。さらに、直鎖型のみでなく、側鎖のある分岐型異性体も対象としていることから、難易度は高くなっていると予想される。この点を考慮すると、今回の結果は良好であると言える。

表2-2-2-3-3 模擬水質試料でのペルフルオロオクタンスルホン酸の調査結果
(ペルフルオロオクタン酸の結果を含む)

年度	調査対象物質	回答数	平均値 (ng/L)	CV(%)	設定濃度比 (%)	目標検出下限 (ng/L)
22	ペルフルオロオクタンスルホン酸	36	6.02	23.9	104.9	0.04
23		39	1.39	21.5	100.0	
22	(参考)	36	9.25	11.2	103.0	0.07
23	ペルフルオロオクタン酸	38	2.65	11.4	106.4	

(d)総括評価・今後の課題

今年度の模擬水質試料中のペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタンスルホン酸についての調査は、22年度調査の追跡調査である。今年度の調査では、ペルフルオロオクタンスルホン酸の設定濃度はアニオンとして1.39ng/Lであり、これは22年度の5.74ng/Lの約1/4である。目標検出下限は0.04ng/Lであり、今年度の調製濃度は、検出下限の35倍である。

参加機関数が少ないため、統計上有意な差を示す要因は少なく、有意差を示したのは、標準液に関する解析（標準物質の種類1）のみであった。また、統計的な外れ値として棄却された回答はなかった。これらの点からみると、本調査でのペルフルオロオクタンスルホン酸の測定は、バラツキも少なく、良好と言える。しかしながら、ヒストグラム（図2-1-3参照）には設定濃度付近に顕著なピークはなく、正規分布の形ではなかった。これは、今回の調査対象とするペルフルオロオクタンスルホン酸には、直鎖型の化合物の他に、側鎖を持つ分岐型の異性体を加えており、それらの濃度の和を求めることを要求したこと、それに対して各機関が使用した標準液では、39回答中29が直鎖型のみを標準物質に使用しており、異性体への対応が充分できていないことが原因と考えられる。従来調査では、希釈時や濃縮時の倍率計算を間違えて、桁違いの報告をする回答があり、これらが外れ値の一因であったが、今回の調査ではそのようなケアレスミスが発生していなかったことも関係すると考えられる。

一方、昨年度調査の際にジクロロボスやフェノカルブの測定で問題となった、標準原液のメーカーによる測定値のズレに関しては、ペルフルオロオクタンスルホン酸についても詳細な検討を行った。回答数が少ないことなどから、有意な差は現れなかった。しかし、メーカーCとFは幾らか大きめの値を示しているようにもみえ、標準原液のメーカーによる問題は、今後も確認する必要がある。その他の問題としては、標準原液を自作した回答では、値のバラツキが大きめに現れていることがあげられる。この点も、今後の検討課題と言えよう。

(4) ペルフルオロオクタン酸 (PFOA)

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

今回の調査には、40機関が参加したが、Grubbsの方法による外れ値で2機関の回答が棄却された。ND等で棄却された回答はなかった。報告された値の分布は、調製濃度付近にピークを持っており、同時に分析されたペルフルオロオクタンスルホン酸の結果よりも良好な分布を示していた(図2-1-3のヒストグラムを参照)。Grubbsの検定による棄却限界値は、下限値が1.74ng/L、上限値は3.56ng/Lであった。38回答の報告値を用いて解析した平均値は2.65ng/L、室間精度はCV11.4%と良好であった。なお、今回の結果では、報告値の平均値に対する比は最も小さい値で77.4%、最も大きい値で130%となった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

今回の調査では、ND等検出時の感度不足により外れ値となった回答はなく、Grubbsの検定により外れ値と判定された回答が2であった。これらの回答の結果について、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2-2-2-4-1に示す。

表2-2-2-4-1 棄却された結果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)	サンプルコーンの汚染と推定。	報告書や添付資料から濃度を求めたところ約4.0ng/Lと報告値に近い値であった。クロマトグラム等を確認したところ若干感度が悪かったが、原因は不明である。
B	Grubbs (大きい値)	直前まで高濃度試料を測定したことによる汚染と推定。	報告書や添付資料から濃度を求めたところ約5.3ng/Lと報告値に近い値であった。クロマトグラム等に問題はなく原因は不明である。

添付資料等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、報告書や添付資料から濃度を求めたところ約4.0ng/Lと報告値に近い値であった。クロマトグラムを確認したところ若干感度が悪かったが、検量線は特に問題はなかった。同機関はペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)も測定しており、設定値より高い値であったことから、PFOAとPFOSに共通する原因(例えばLC/MS/MSの感度の変動)があると考えられたが、棄却原因は不明である。アンケート調査では、当該機関は棄却原因をサンプルコーンの汚染によると推定している。

機関Bについて、報告書や添付資料から濃度を求めたところ約5.3ng/Lと報告値に近い値であった。クロマトグラムは特に問題はなかったが、検量線は原点を通らないものであ

た。同機関はPFOSも測定しており、設定値に近い値であったことから、PFOAのみに限定される原因(例えば標準混合溶液の調製時にPFOA原液の分取量を間違えた)があると考えられたが、棄却原因は不明である。アンケート調査では、当該機関は棄却原因を直前まで高濃度試料を測定したことによる汚染によると推定している。

(b) 要因別の解析

今回の模擬水質試料を用いたペルフルオロオクタン酸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)分析機関区分に関する解析

外れ値を示した2回答はいずれも民間機関であったが、この2回答を棄却した23回答の室間精度は8.6%と良好であった。公的機関では、市の機関5回答が良好な値を示していた。平均値はいずれの水準でも、ほぼ一定の値となっていた。

2)分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

認証の種類と取得の有無によらず、平均値はほぼ一定であった。室間精度も大きな差はなかった。

3)分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の確認の有無による、平均値、室間精度の有意差はみられない。しかし、報告のあった37回答中12において分析担当者以外の確認が行われていないことは、測定結果の管理を行う上で問題である。

4)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。全体の55%にあたる21回答が50未満の水準に属していた。100以上500未満と500以上の水準で、平均値が幾らか低めであり、50未満の水準での室間精度が幾らか良好であったが、平均値、精度いずれも統計的な有意差ではなかった。

5)経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して検定した。平均値は有意差はなかったが、5以上10未満の水準で室間精度が著しく良好であった。しかし、それ以外の水準はほぼ一定値であることから、特定の傾向を示しているものではない。

6)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。各水準間での有意差はなかった。

7)室内測定精度に関する解析

各機関の分析値のCV値を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水

準に区分して検定した。2%未満と2%以上5%未満の2つの水準では、平均値はほぼ一定であったが、5%以上10%未満、10%以上の水準では、平均値が次第に上昇している。室間精度は、有意差ではないものの、室内測定精度のCV値の上昇と共に悪化する傾向があるように見える。これらの結果は、室内精度が高い方が、室間精度も高くなるという一般的な傾向と一致している。

8)室内測定回数に関する解析

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5回の5水準に区分して比較した。測定回数1回での平均値が幾らか低めであるが、回答数が少ないため統計的な有意差にはなっていない。一方、4回の水準の室間精度が著しく良好であり、有意差はないものの5回の水準の室間精度も良好であった。測定回数が増加するに連れて、コンタミ等の突発的な誤差の影響が小さくなり、値の信頼性が高くなると考えられる。

9)分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について、比較した。38回答中1回答がLC/MSを使用しており、その他の37回答はLC/MS/MSを使用していた。

10)試料量に関する解析

1回の測定に使用した試料液の量を、100mL未満、100mL以上200mL未満、200mL以上500mL未満、500mL以上1000mL未満、1000mL以上2000mL未満、2000mL以上の6つの水準に区分して比較した。100mL未満と2000mL以上の水準は該当する回答がなく、100mL以上200mL未満の水準は1回答のみであった。その他の3水準では、平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

11)試料からの抽出方法に関する解析

試料溶液からの目的化合物の抽出は、38回答すべて固相抽出であった。

12)固相抽出（試料のpH調節）に関する解析

固相抽出時のpH調節について、pH<3に調節、pH3~4に調節、pH>4に調節、pH不明に調節、pH調節しないの5水準に区分して解析した。pH<3は該当する回答はなく、pH>4とpH不明は1回答ずつ、pH3~4が19回答、pH調節しないが17回答であった。pH3~4とpH調節しないの2水準では、平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

13)固相抽出（固相の型式）に関する解析

固相抽出用の固相の形は、37回答すべてがカートリッジタイプのものを使用し、ディスクタイプのものを使用した回答はなかった。

14)固相抽出（固相の型式）に関する解析

固相抽出に使用した固相の充填剤の材質を、ポリスチレン系、ODS系、Oasis HLB(plus)、Oasis WAX、その他、の5水準に区分し、解析した。Oasis WAXが11回答と最も多く、Oasis HLB(plus)が8回答、ポリスチレン系とその他が7回答、ODS系が4回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

15)固相抽出（固相の脱水）に関する解析

固相の脱水を行っている回答は29、行っていない回答は9であった。行わない回答の方が室間精度が幾らか悪かったが、統計的な有意差ではなかった。

16)固相抽出（溶出溶媒）に関する解析

固相抽出した目的化合物の溶出に使用した溶媒は、メタノールが21回答、アンモニア含有メタノールが16回答で、その他の使用はなかった。メタノールとアンモニア含有メタノールは、平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

17)クリーンアップの方法に関する解析

メタノール通液によるクリーンアップを実施した回答は3で、34回答はクリーンアップを行わずに測定を行っていた。平均値には、統計的な有意差はないが、クリーンアップを行った水準の室間精度は非常に良好であった。

18)濃縮方法に関する解析

濃縮方法について、ロータリーエバポレータによるもの、KDによるもの、窒素吹きつけによるもの、ロータリーエバポレータと窒素吹きつけの併用、濃縮をしないの5区分に分けて解析した。参加機関中1回答がロータリーエバポレータと窒素吹きつけを併用しており、それ以外の37回答は窒素吹きつけのみで濃縮を行っていた。

19)試料液（LC分析用の試料液1mL中に含まれる試料mL）に関する解析

試料液1mLに含まれる試料を、10mL未満、10mL以上100mL未満、100mL以上1000mL未満、1000mL以上の4水準に区分して解析した。100mL未満となる2水準には該当する回答はなく、100mL以上1000mL未満が12回答、1000mL以上が26回答であった。平均値、室間精度とも、統計的な有意差はみられない。

20)LC/MS(LC/MS/MS)カラムの型式に関する解析

2回答を除きすべてがODSカラムであった。

21)LC/MS(LC/MS/MS)カラムの内径に関する解析

分析に使用したカラムの内径は、2.1mmが30回答と最も多く、次いで2mmが6回答、1mmと4.6mmが各1回答であった(表2 - 2 - 2 - 4 - 2)。平均値は2.1mmの水準で設定値に近く、また室間精度は2mmの水準で良好であったが、特定の傾向は示さなかった。

表2 - 2 - 2 - 4 - 2 カラム内径に関する解析

カラム内径 (mm)	回答数	平均値 (ng/L)	SD	CV (%)
1	1	2.09	-	-
2	6	2.77	0.181	6.55
2.1	30	2.64	0.310	11.7
4.6	1	2.75	-	-

22) LC/MS(LC/MS/MS)カラムの長さに関する解析

分析に使用したカラムの長さは、150mmが22回答と最も多く、次いで100mmが11回答、50mmが4回答、250mmが1回答であった(表2 - 2 - 2 - 4 - 3)。平均値はカラムの長さが大きくなるほど上昇するようにもみえ、また室間精度は100mmの水準で良好であるようにみえたが、いずれも有意差はなかった。ちなみに、Grubbsの検定で外れ値となった2回答はいずれも50mmのカラムを使用していた。今回の調査は模擬水質試料であったが、実試料では夾雑成分との分離が十分に得られない可能性もあることから、一般的には極端に短いカラムを用いることは好ましくないと言える。

表2 - 2 - 2 - 4 - 3 カラム長さに関する解析

カラム長さ (mm)	回答数	平均値 (ng/L)	SD	CV (%)
50	4	2.56	0.290	11.3
100	11	2.54	0.153	6.04
150	22	2.71	0.352	13.0
250	1	2.79	-	-

23) LC/MS (LC/MS/MS) イオン化の方法に関する解析

38回答すべてがESI negativeであった。

24) LC/MS (LC/MS/MS) イオン検出法に関する解析

イオン検出法を、SIM、MRM、その他の3水準に区分して解析した。SIMによるのは2回答、その他(SRM)は1回答であり、35回答はMRMであった。SIMは平均値が幾らか低い、回答数も少なく、有意差とは言えない。

25) LC注入量に関する解析

LCへの注入量を1 μ L未満、1 μ L以上10 μ L未満、10 μ L、10 μ L超の4水準に区分して解析した。1 μ L未満に該当する回答はなく、23回答が10 μ L、1~10 μ Lが12回答、10 μ L超は3回答であった。平均値、室間精度とも有意差はなかったが、1~10 μ Lの水準で、室間精度が幾らか良好であった。なお、10 μ L超での最大値は20 μ Lである。

26) 測定質量数に関する解析

LC/MSを使用した1回答は質量数413、LC/MS/MSを使用した回答では413 369が最も多かった。平均値、室間精度とも有意差はなかった。

27) 標準液に関する解析(標準原液の調整)

標準原液は、34回答が市販品を購入して使用し、自作は4回答であった。自作の4回答は、全体の平均値によく一致した値を示していた。購入した34回答では、B社の標準原液を使用した回答が23あり、それ以外にA社の2回答、F社の4回答を合わせた29回答では平均値もよく一致していた。しかし、C社を使用した2回答は、有意差ではないものの、幾らか高い値を示した。ペルフルオロオクタンスルホン酸では、自作した回答にバラツキが大きか

ったが、ペルフルオロオクタン酸ではそのような傾向がないことから、ペルフルオロオクタンスルホン酸の方が取扱いが難しいか、または側鎖型化合物の影響が考えられる。また、購入のメーカーCでは、ペルフルオロオクタンスルホン酸でも高い値となったことを考えると、この標準物質には何らかの問題がある可能性が否定できない。

28) 標準液に関する解析 (標準原液の開封後の日数)

標準原液を開封してからの日数を、1日以内、1日～1月、1月～6月、6月～1年、1年以上の5水準に区分して比較した。開封してからの日数は、1月～6月の水準が11回答と最も多かったが、その他の水準は同程度に分布していた。平均値には有意差はなかったが、室間精度は1年以上の水準が著しく良好であった。しかし、水準間で特定の傾向を示していることはなかった。保存期間の最長は4.5年であった。

29) 標準液に関する解析 (標準原液の保存容器)

標準原液の保存容器を、アンプル、バイアル、その他の3水準に区分して比較した。回答数は、11から14とほぼ同数であった。その他は、高気密瓶等であった。平均値、室間精度共に有意差はみられなかった。

30) 標準液に関する解析 (標準原液の保存場所)

標準原液の保管場所について、冷蔵、冷凍、室温、その他の4水準に区分して比較した。冷蔵が26回答と最も多く、冷凍が10回答、室温が1回答であった。冷蔵と冷凍では冷凍の平均値が有意に高かったが、室間精度には有意差はなかった。冷蔵と冷凍での差については、原因は不明である。

31) 標準液に関する解析 (標準液の調製から測定までの日数)

標準液を調製してから測定までの日数を、1日以内、2～5日、6～10日、11日以上4水準に区分して比較した。1日以内で測定した回答が15と最も多かった。2～5日の水準で平均値が有意に高かったが、それ以外の水準ではほぼ一定値となっていることから、特定の傾向を示しているとは言えない。室間精度は統計的には有意差はないが、2～5日と11以上の水準で、幾らか良好な値であった。なお、調製から測定までの最大値は1163日であった。

32) 標準液に関する解析 (標準物質の種類1)

標準物質として使用した化合物について、その骨格構造から、直鎖、直鎖と側鎖の混合、側鎖、その他の4水準で比較した。側鎖を持つ化合物のみ、またはその他の物質を標準物質にした回答はなく、直鎖のみを標準にした回答が30、直鎖と側鎖の混合の水準が2回答であった。平均値は大きな差はなかった。

33) 標準液に関する解析 (標準物質の種類2)

標準物質として使用した化合物について、その化学形態から、酸、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、その他の5水準で比較した。カリウム塩とその他の水準に該当する回答はなく、酸が35回答と最も多かった。

34) 分析方法別の定量方法に関する解

38回答の結果について、絶対検量線、標準添加、内標準の各定量法に区分して比較した。LC/MSを使用した1回答は内標準法で、LC/MS/MSを使用した37回答のうち、33回答は内標準法、4回答は絶対検量線法であった。LC/MS/MSの37回答については、平均値、室間精度ともに、有意差はみられなかった。

35)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。1.0以上の水準には該当回答はなく、29回答は0.1未満という良好な値であった。平均値、室間精度ともに、有意差はなかった。

36)試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの水準に区分して比較した。19回答が0.25未満、12回答が0.25以上0.50以上、6回答が0.50以上0.75未満の3水準に分布しており、平均値、室間精度とも有意差はみられなかった。

37)シリンジスパイク内標準物質の使用に関する解析

シリンジスパイク内標準物質を使用した回答としなかった回答に分けて検定した。38回答中5回答がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。平均値、室間精度ともに、統計的な有意差はなかった。

38)サロゲート(サンプルスパイク)の使用に関する解析

サロゲートを使用した回答としなかった回答に分けて検定した。38回答中34がサロゲートを使用していた。平均値、室間精度ともに統計的な有意差はみられなかった。

39)分析用試料の調製方法に関する解析(使用した容器)

模擬水質試料の作成時に使用した容器を全量フラスコ、メスシリンダー、分液漏斗、その他の4水準に区分して比較した。全量フラスコを使用した回答が27、メスシリンダーが10回答、その他が1回答で、分液漏斗を使用した回答はなかった。全量フラスコとメスシリンダーの水準間で、平均値と室間精度に有意差はなかった。

40)分析用試料の調製方法に関する解析(使用した水)

測定に使用した水の種類を、蒸留水、イオン交換水、超純水、その他の4水準に区分して比較した。34回答が超純水を使用し、それ以外の4回答はミリQ水等のその他の水を使用していた。統計的な有意差はみられなかった。

41)分析用試料の調製方法に関する解析(分析操作までの時間)

試料の調製から分析操作までに要した時間について、10分以下、10~60分、60~360分、360分超の4水準に区分して比較を行った。該当する回答が1だった360分超の水準は、平均値が低い値となったが、それ以外の3水準では、平均値、室間精度とも有意差はなかった。

42)その他

留意点等に関するコメントでは、コンタミネーション対策について記述している回答が多かった。これまでの高等精度管理調査でも指摘されている、ガラス器具類のメタノールでの洗浄の他、ペルフルオロオクタン酸では、テフロン製品との接触を避けるという点が多く指摘されていた。また、市販されている超純水を使用してもブランク値が検出されたことから、固相カートリッジに通水して、精製してから使用している例もあった。

その他では、pH調製と通水速度を指摘している回答があった。一方、標準物質に関して、直鎖の化合物と側鎖のある化合物での取扱いに関するものがあった。

(c) 過去の結果との比較

今年度の模擬水質試料であるペルフルオロオクタン酸は、22年度調査の追跡調査として位置づけられており、設定濃度が約1/4となっている。また、炭素数6から12までのペルフルオロ化合物が添加されていることから、難易度は高くなっていると予想される。この点を考慮すると、今回の結果は非常に良好であると言えよう。

表 2 - 2 - 2 - 4 - 4 模擬水質試料でのペルフルオロオクタン酸の調査結果
(ペルフルオロオクタンスルホン酸の結果を含む)

年度	調査対象物質	回答数	平均値 (ng/L)	CV(%)	設定濃度比 (%)	目標検出下限 (ng/L)
22	ペルフルオオクタン酸	36	9.25	11.2	103.0	0.07
23		38	2.65	11.4	106.4	
22	(参考)	36	6.02	23.9	104.9	0.04
23	ペルフルオオクタンスルホン酸	39	1.39	21.5	100.0	

(d) 総括評価・今後の課題

今年度の模擬水質試料中のペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタン酸についての調査は、22年度調査の追跡調査である。今年度の調査では、ペルフルオロオクタン酸の設定濃度は2.49ng/Lであり、これは22年度の8.98ng/Lの約1/4である。目標検出下限は0.07ng/Lであり、今年度の調製濃度は、検出下限の36倍である。

参加機関数が少ないため、統計上有意な差を示す要因は少なく、有意差を示したのは、経験年数に関する解析、室内測定精度に関する解析、室内測定回数に関する解析、クリーンアップの方法に関する解析、標準液に関する解析（標準原液の開封後の日数）、標準原液に関する解析（標準原液の保存場所）、標準液に関する解析（標準液の調製から測定までの日数）の7要因であった。さらに、これらの要因の中で、特定の傾向を示していると説明できるものは、室内測定精度に関する解析、室内測定回数に関する解析の2要因であった。また、クリーンアップの方法に関する解析は、回答数が少ないものの、説明可能な結果を示している。さらに、標準液に関する解析（標準原液の保存場所）については、冷蔵と冷凍の差をさらに検討する必要がある

本調査でのペルフルオロオクタンスルホン酸の測定は、バラツキも少なく、良好と言える。ヒストグラム（図 2 - 1 - 3 参照）も設定濃度付近に顕著なピークが現れた正規分布の形を取っており、同時に分析を行ったペルフルオロオクタンスルホン酸の結果とは大きく異なっていた。これは、ペルフルオロオクタン酸には分岐型の異性体が含まれていない

のに対して、ペルフルオロオクタンスルホン酸には直鎖型の他に分岐型の異性体が含まれていることが大きな理由と考えられる。

一方、昨年度調査の際に、ジクロルボスやフェノブカルブにおいて問題となった、標準原液のメーカーによる測定値のズレに関しては、ペルフルオロオクタンスルホン酸についても詳細な検討を行った。回答数が少ないこともあり、有意な差は現れていない。しかし、メーカーCは幾らか大きめの値を示しているようにもみえ、標準原液の問題は今後も確認すべき項目と言える。

2.3 土壌試料

(1) ダイオキシン類

(a) 外れ値の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

分析試料としては、土壌試料を調製し、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、「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質汚染を含む。）及び土壌汚染に係る環境基準」（平成11年環境庁告示第68号）により分析する。その詳細は、「土壌のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」（平成21年3月、環境省水・大気環境局土壌環境課、「簡易測定法マニュアル」という）又は「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」（平成21年3月、環境省水・大気環境局土壌環境課、「土壌マニュアル」という）に定める方法による。

具体的には、「簡易測定法マニュアル」、「土壌マニュアル」とも、試料にクリーンアップスパイクを添加した後、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となる。

「簡易測定法マニュアル」では、抽出操作としてソックスレー抽出の他に高圧流体抽出も可能であり、ガスクロマトグラフ質量分析法では「高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/HRMS）（ソックスレー抽出では1種類のカラムを使用）」、「ガスクロマトグラフ四重極形質量分析法（GC/QMS）」及び「ガスクロマトグラフ三次元四重極形質量分析法（GC/ITMS/MS）」の3つの方法が選択できる。分析対象はPCDDs及びPCDFsの異性体、DL-PCBsの異性体及び毒性当量（TEQ）となる。

「土壌マニュアル」では、ソックスレー抽出し、「高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/HRMS）（2種類以上のカラムを使用）」で測定する。分析対象はPCDDs及びPCDFsの異性体、DL-PCBsの異性体及び毒性当量（TEQ）の他に、PCDDs及びPCDFsの同族体及びDL-PCBsの異性体の和（ノンオルト体、モノオルト体とそれらの和）となる。

分析結果の回答数は表2-2-3-1-1に示すとおりであり、「簡易測定法マニュアル」は5回答と少なく、「土壌マニュアル」は103回答であった。なお、「簡易測定法マニュアル」及び「土壌マニュアル」以外の方法（「その他」の方法）としては回答数2であった。これらのいずれの回答ともGC/HRMS法であり、GC/QMS法及びGC/ITMS/MS法により測定した回答はなかった。

回答が多かった「土壌マニュアル」における分析方法としては、抽出操作はソックスレー抽出（64.1%）又はソックスレー-ディーンスターク抽出（35.9%）であり、クリーンアップ操作は各種の方法が適用されていたが、多くは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（活性炭カラムではリバース型が多く使用されていた）。

表 2 - 2 - 3 - 1 - 1 ダイオキシン類の分析方法と回答数

<p>簡易測定法マニュアルの方法 (5回答)</p> <p>下記のとおりいずれもGC/HRMS法であり、GC/QMS法及びGC/ITMS/MS法はなかった。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ソックスレー抽出 - GC/HRMS法(1種類のカラムで測定) : 1回答 ・高圧流体抽出 - GC/HRMS法(2種類以上のカラムで測定) : 3回答 ・高圧流体抽出 - GC/HRMS法(1種類のカラムで測定) : 1回答 <p>土壌マニュアルの方法 (103回答)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ソックスレー抽出 - GC/HRMS法(2種類以上のカラムで測定) : 103回答 <p>その他の方法 (2回答)</p> <p>下記のとおりいずれもGC/HRMS法であった。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ソックスレー抽出-GC/HRMS法(2種類のカラムで測定)(活性炭カラムで分画しないでGC/MS分析用試料液を調製する)(分析項目は簡易測定法マニュアルの方法に該当する) : 1回答 ・ソックスレー抽出-GC/HRMS法(2種類のカラムで測定)(分析項目は簡易測定法マニュアルの方法に該当する) : 1回答

分析対象のダイオキシン類の異性体は、1～10000pg/gレベル程度であり、定量可能な濃度であった。異性体で「ND」等の検出不足による分析結果は、PCDFの1異性体(1,2,3,7,8,9-HxCDF)の1回答のみであった。

「簡易測定法マニュアル」の結果については、TEQ(PCDDs及びPCDFs)が平均値185pg/g、室間精度(CV)15.1%、TEQ(DL-PCBs)が平均値6.06pg/g、室間精度(CV)9.8%であり、全体のTEQは平均値193pg/g、室間精度(CV)15.0%であった。「土壌マニュアル」の結果(Grubbsの方法による外れ値棄却後の結果)は、TEQ(PCDDs及びPCDFs)が平均値158pg/g、室間精度(CV)9.8%、TEQ(DL-PCBs)が平均値5.25pg/g、室間精度(CV)9.9%であり、全体のTEQは平均値162pg/g、室間精度(CV)9.1%であった。これらの結果から、「簡易測定法マニュアル」の結果は、室間精度は若干大きく、その平均値も「土壌マニュアル」よりも大きい値であったが、その比は1.19であり、概略「土壌マニュアル」に近い値であった。

多くの回答があった「土壌マニュアル」の結果について、Grubbsの方法により外れ値を検定し、その回答数を示すと表2-2-3-1-2のとおりであり、全体の回答数103のうち23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22であり、小さい値は3と少なかった(大きい値と小さい値を重複したものが2回答ある)(注)。

ダイオキシン類はPCDDs、PCDFs及びDL-PCBsに分けられるが、外れ値として棄却された異性体の分析結果のうち、PCDDsに関するものが8回答、PCDFsが9回答、DL-PCBsが12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4回答以上と多かったものとしては、PCDDsでは1,2,3,4,7,8-HxCDD及び1,2,3,7,8,9-HxCDDが6回答、1,2,3,7,8-PeCDDが4回答、PCDFsでは1,2,3,7,8,9-HxCDFが6回答であった。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46%(6/13)であり、複数の異性体が外れ値となっている例が多くみられている。

DL-PCBs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6回答、モノオルト異性体が9回答であり、両方の異性体に重複している回答もあり、DL-PCBsとしては12回答であった。DL-PCBsにおいて、ひとつの異性体が外れ値となっている回答は58% (7/12) と半数を超えていた。外れ値となっていた異性体のうち4回答以上と多かったのは、2,3,4,4',5-PeCB(#114)が7回答、3,4,4',5-TeCB(#77)及び2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)が5回答、2',3,4,4',5-PeCB(#123)が4回答であった。

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-PCBs	PCDDs&PCDFs + DL-PCBs
3	4	5

(2)異性体 (異性体数別)

異性体数	PCDDs&PCDFs			DL-PCBs			PCDDs&PCDFs + DL-PCBs
	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	2	5	6	3	4	7	13
2	2	3	1	2	1	1	2
3	1	0	1	0	1	0	1
4	2	0	3	1	1	1	3
5	0	0	1	-	0	1	1
6	0	0	0	-	0	0	0
7	1	0	0	-	0	0	0
8	-	0	0	-	2	0	0
9	-	0	0	-	-	0	1
10以上	-	1	1	-	-	2	2
計	8	9	13	6	9	12	23

(3)TEQ及び異性体

TEQ及び異性体
23

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、単純な間違い (記載、計算間違い等) と分析上の問題 (抽出・クリーンアップ・GC/MS分析・同定・計算) に分類すると、単純な間違いはなし (0%)、すべてが分析上の問題とした回答52.0% (13/25) (注) であった。他は、原因が不明が12.0%、回答がなかったもの36.0%となっている。

原因のわかっていた回答うち、明確な原因46.2%、推測した原因53.8%と同程度となっている。なお、すべての回答とも中間報告 (アンケートと同時に) 又は中間報告 (暫定版) により外れ値であることを知り、事前に外れ値 (原因) を知っていた回答はなかった。

(注)外れ値の回答数 (機関数) は表 2 - 2 - 3 - 1 - 2 のとおり23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2回答があり、アンケート数は25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）	0
分析法上の問題	13
不明	3
回答なし	9
計	25

表 2 - 2 - 3 - 1 - 4 Grubbsの方法による外れ値の原因の明確さとその把握

原因の明確さ	回答数
明確な原因	6
推測の原因	7
不明	3
回答なし	9
計	25

原因の把握	回答数
事前に原因を把握	0
中間報告(暫定版)で把握	3
中間報告で把握	10
把握できず	3
回答なし	9
計	25

2)個別機関の外れ値等の評価

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、25（23機関）の外れ値のうち、16件（16機関）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.抽出操作」、「b.クリーンアップ操作」、「c.GC/MS測定操作」及び「d.同定・計算」の4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「不明」及び回答のなかった「回答なし」についても、同じ表の末尾に加えた（a~dの区分については、分類の難しいものもあったが、いずれかの区分へ振り分けている。したがって、該当機関での判断と異なることも考えられる）。

a.抽出操作

抽出操作を外れ値の原因とした回答数は3であった。それらは、すべて大きい値の外れ値として回答されていた。

外れ値となった内容としては、検量線の範囲をOCDDが逸脱し、試料量を少なくしたため、内標準物質（クリーンアップスパイク）との相対誤差が大きくなったことを原因としている。多くの項目が大きな値となった外れ値では、内標準物質（クリーンアップスパイク）を塩酸処理後の液に添加したため、土壌への吸着が弱く揮発等によりクリーンアップスパイクの回収率が低くなったことを原因としている。また、複数の項目が大きな値となった外れ値では、抽出時間が長かったため、抽出過多が原因としているが、外れ値の異性体は4項目と限定されており、他の原因も考えられる。

b.クリーンアップ操作

クリーンアップ操作を外れ値の原因とした回答数は4であり、すべて大きい値の外れ値として回答されていた。

外れ値となった内容としては、すべての回答とも「共存物質の影響」としている。

共存物の影響として大きい値となっていた1,2,3,4,7,8,9-HpCDF(1回答)及び2,3,4,4',5-PeCB(#114)(1回答)では、いずれも分画クリーンアップ不足としている。また、同じ2,3,4,4',5-PeCB(#114)(1回答)では、第1分画でのヘキサン量の不足によるいずれもクリーンアップ不足としている。なお、3,3',4,4',5-PeCB(#126)とともにTEQ(DL-PCBs)も大きい値であった回答は、クリーンアップ不足のために#126の回収率が高かったとしている。

c. GC/MS測定操作

GC/MS測定操作を外れ値の原因とした回答数は4であり、すべて大きい値の外れ値として回答されていた。

外れ値となった項目としては、1,2,3,4,7,8-HxCDD(2回答)、1,2,3,7,8,9-HxCDD(2回答)、2,3,7,8-TeCDD(1回答)、モノオルトPCBの6と7塩素化物の4項目(1回答)(複数の項目の外れ値がある)であるが、4回答の原因としては、「機器の調整不足と汚染」、「機器の調整不足」、「分析カラムの影響」、「分析機器の不具合」となっている。そこで、機器の調整、感度(変動)チェック、装置の劣化への対応、適切なカラムの使用への対応等の必要性をあげている。

d. 同定・計算

同定・計算の操作を外れ値の原因とした回答数は2であり、いずれも大きい値の外れ値として回答されていた。

外れ値となった項目としては、3,4,4',5-TeCB(#81)と2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)であり、いずれも共存物質の影響が原因となっている。ここでは、共存物質のピークもいっしょに読み、大きな値となっているという内容であるが、同様な内容でもクリーンアップ不足を原因としている場合もあり、これは上記b.に分類している。

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	具体的な理由	具体的な対応・改善
1	<p>< 抽出操作 ></p> <p>PCDDs OCDD 大きい値</p>	<p>1度目の測定の際は検量線の範囲を逸脱してしまったため、分取量を下げた再度前処理・測定した結果、Nativeと13Cの相対誤差が大きくなってしまったためと考える。</p>	<p>試料量を少なくして前処理を行い、Nativeと13Cの相対誤差を少なく保てると思われる条件にて再度分析を行う予定である。</p>
2	<p>PCDDs TEQ</p> <p>PCDDsの5と6 塩素化物の4 項目、TEQ 大きい値</p>	<p>標準的な抽出時間を逸脱した抽出（ソックスレー抽出24時間以上）により抽出過多となったと推測する。</p>	<p>マニュアルに明記されていない手順については、大多数の事業所で採用している標準的な手順を踏む。これを周知徹底する。</p>
3	<p>PCDDs PCDFs DL-PCBs TEQ</p> <p>多くの項目 (12項目) 大きい値</p>	<p>クリーンアップスパイクを塩酸処理後の塩酸処理液に添加したことにより土壌への吸着が弱く揮発等により回収率が低い値となり、全異性体の数値を過大評価してしまい、多くの値が外れ値になったと考えられた。</p>	<p>塩酸処理を伴う作業手順書を作成していなかったため、新たに作成し、かつクリーンアップスパイク添加時等についても明記することで改善をはかる。</p>
4	<p>< クリーンアップ 操作 ></p> <p>PCDFs</p> <p>1,2,3,4,7, 8,9-HpCDF 大きい値</p>	<p>共存物質を含んだ状態で定量したため、大きい側に外れた。</p>	<p>分画処理等で共存物質の除去を行う。</p>
5	<p>DL-PCBs</p> <p>2,3,4,4',5- PeCB(#114) 大きい値</p>	<p>夾雑物質（炭化水素化合物等）により、分析カラム（HT8-PCB）での114の分離が不十分であった。</p>	<p>原因を明確にするため、再度抽出液から前処理を行い、結果提出の時よりも前処理工程を追加（アルミナカラム処理後に活性炭カラム処理）し、データの差異を確認する。その結果を元に、前処理条件を再検討する。</p>
6	<p>DL-PCBs</p> <p>2,3,4,4',5- PeCB(#114) 大きい値</p>	<p>活性炭分画において1画分のヘキサンの量が足りなかった。</p>	<p>活性炭分画において1画分のヘキサンの量を増やし共存物質を分離する。</p>
7	<p>DL-PCBs TEQ</p> <p>3,3'4,4',5- PeCB(#12 6)、TEQ(DL- PCBs) 大きい値</p>	<p>回収率が120%とやや高かったため、クリーンアップ不足であったと考えられた。</p>	<p>回収率が120%以内であっても、他の異性体に比べ回収率が高い場合は再クリーンアップを行うこととする。</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	具体的な理由	具体的な対応・改善
8	<p>< GC/MS測定操作 ></p> <p>PCDDs 1,2,3,4,7,8 -HxCDD 大きい値</p>	<p>少量(0.05g)供試試験及びブランク試験のクロマトグラムをよくみると、当該ピークの近傍に若干の妨害が認められる。今年度、PCB汚染物等の測定を頻繁に実施していたため、当該ピークの直近に汚染が残存していたと考えられる。</p>	<p>機器の調整を十分に行い、できるだけ好条件の測定を実施する。また、結果の確認を複数担当者で確実にを行う。</p>
9	<p>PCDDs 2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD 大きい値</p>	<p>分析機器の感度変動によるものである(老朽化による感度変動が大きくなり、調整が難しくなっていることが原因である)。</p>	<p>感度変動のチェックを厳密に行うように改善した。</p>
10	<p>PCDFs 1,2,3,7,8,9 -HxCDF 大きい値</p>	<p>BPX-DXNのキャピラリーカラムで定量したところ、1,2,3,7,8,9-HxCDFと1,2,3,4,8,9-HxCDFが重なっているため、定量値がプラス側への外れ値となった。</p>	<p>測定方法の変更又は使用カラムの変更を検討している。</p>
11	<p>DL-PCBs Eノルトの6と7塩素化物(4項目) 大きい値</p>	<p>測定を実施した時期に、当該異性体(モノルトPCB)を測定するGC/MSにおいて同位対比が理論値から少し外れる等の問題があった。特に今回の当該異性体にみられることがあり、この状態で測定すると数値が高くなる傾向であることが、後でわかった。当所は機器の調整不足と考えていたが、業者による定期メンテナンスで装置の一部の基板が劣化を起こしていることがわかった。このことが、同位対比が理論値から外れる原因と考えられる。</p>	<p>GC/MS装置の劣化している基板を交換し、再測定を行う。</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	具体的な理由	具体的な対応・改善
12	DL-PCBs < 同定・定量操作 > 3,4,4',5-Te CB(#81) 大きい値	#81のピークの形状がややいびつであったため、共存物質の影響により過大な評価となったと考えられた。ピークの切り方で改善できるレベルではなかったため、バイアル中の残試料をDMSO処理して再測定した結果、#81の濃度は1回目13から11pg/g、2回目は15から12pg/gとやや改善し、外れ値の上限値12.9pg/gを下回った。	#81が共存物質の影響を受けやすいことを認識し、ピークのショルダー確認・ピークの切り方に注意し、必要に応じDMSO処理を行う。また、他のチャンネルでの確認を検討する。
13	DL-PCBs 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189) 大きい値	Nativeピークと妨害成分のピークが重なっていた。	モニターチャンネルで内標準物質とNativeのピーク幅及び形状を比較する。複数人でクロマトグラムの確認を行う。
14	< 不明 > PCDDs PCDFs 1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF 大きい値	(不明) 低塩素化物でn=1,2の数値が大きく異なる傾向があったが、その原因は不明である。	再度分析を実施し、操作手順等を検証する。
15	DL-PCBs 2,3,4,4',5-PeCB(#114) 大きい値	(不明) 前処理方法の記録、クロマトグラム、検量線、ロックマスの安定性、計算式を確認したが、間違いはなく、原因は不明である。なお、試料の分取量を変えて測定を行っていたもの(未報告値)でも、ほぼ同じ値になっており、測定方法等に間違いはなかったと考えられる。	
16	DL-PCBs 多くの項目 (10項目) 大きい値	(不明) ダイオキシン類分析用標準物質(日本分析化学会認証)を同時に分析しており、認証値と同等の結果を得ている。	

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	具体的な理由	具体的な対応・改善
17	< 回答なし > PCDFs 1,2,3,7,8,9 -HxCDF 大きい値	(回答なし)	
18	PCDFs 1,2,3,7,8,9 -HxCDF 大きい値	(回答なし)	
19	PCDFs 2,3,4,6,7,8 -HxCDF 小さい値	(回答なし)	
20	PCDFs 1,2,3,7,8,9 -HxCDF 大きい値	(回答なし)	
21	DL-PCBs 3,4,4',5-Te CB(#81) 大きい値	(回答なし)	
22	DL-PCBs 2',3,4,4',5 -PeCB(#12 3)、2,3,3', 4,4',5,5'-H pCB(#189) 大きい値	(回答なし)	
23	PCDDs PCDFs TEQ 多くの項目 (7項目) 大きい値	(回答なし)	
24	PCDDs PCDFs TEQ PCDDs,PCDFs の4~6塩素 化物、TEQ 大きい値	(回答なし)	
25	PCDDs PCDFs DL-PCBs TEQ PCDDs,PCDFs の7と8塩素 化物、すべ てのDL-PCB s、TEQ 小さい値	(回答なし)	

イ)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25のうちアンケート結果は16（原因不明の回答を除くと13）であり、そのうちの11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.抽出操作

外れ値は大きい値であり、その原因は試料量の不足（クリーンアップスパイクとの相対誤差が大きくなる）、クリーンアップスパイクの揮発等による回収率不足、抽出時間が長かったための抽出過多等と考えられた。クリーンアップスパイクの適切な回収率の確保等、適切な操作が望まれる。

b.クリーンアップ操作

外れ値は大きい値であり、その原因はすべて共存物質の影響となっている。これらの多くは、クリーンアップ不足によるものと考えられた。適切なクリーンアップ操作が望まれる。

c. GC/MS測定操作

すべて大きい値の外れ値であり、その原因としては機器の調整不足、汚染、分析カラムによる影響等となっていた。機器の調整、感度（変動）チェック、適切なカラムの使用への対応等が望まれる。

d. 同定・計算

ここでの外れ値としては、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については、3,4,4',5-TeCB(#81)、2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)を共存物質のピークとともに読み取り、大きな値となっていた。適切なピークの読み取りが望まれる。

なお、転記ミスと思われる結果はあったが（表2-2-3-1-6のNo.25）、明確とはなっていない。

全体的には、今年度の濃度は平均値（TEQとして）162pg/gであり、簡易測定法での測定が可能な濃度のためか、外れ値は少なかった。特に、例年ではDL-PCBsに関する外れ値が多いが、今年度は多くなかった。

また、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（11/16=68.8%が合っていたと考えられる）。

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
< 抽出操作 >			
1	PCDDs OCDD 大きい値	1 度目の測定の際は検量線の範囲を逸脱してしまったため、分取量を下げた再度前処理・測定した結果、Nativeと13C(内標準物質)の相対誤差が大きくなってしまったためと考える。	回答のとおりと考えられる。
2	PCDDs TEQ PCDDsの5と6 塩素化物の4 項目、TEQ 大きい値	標準的な抽出時間を逸脱した抽出(ソックスレー抽出24時間以上)により抽出過多となったと推測する。	回答のような抽出過多も考えられる。
3	PCDDs PCDFs DL-PCBs TEQ 多くの項目 (12項目) 大きい値	クリーンアップスパイクを塩酸処理後の塩酸処理液に添加したことにより土壌への吸着が弱く揮発等により回収率が低い値となり、全異性体の数値を過大評価してしまい、多くの値が外れ値になったと考えられた。	回答のとおりと考えられるが、抽出時間が長くかけ過ぎも、原因の一部と考えられる。
< クリーンアップ 操作 >			
4	PCDFs 1,2,3,4,7, 8,9-HpCDF 大きい値	共存物質を含んだ状態で定量したため、大きい側に外れた。	回答のとおりと考えられる。
5	DL-PCBs 2,3,4,4',5- PeCB(#114) 大きい値	夾雑物質(炭化水素化合物等)により、分析カラム(HT8-PCB)での114の分離が不十分であった。	回答のとおりと考えられる。2,2',3,4',5,5'HxCB(#146)の溶出位置が近いので、このフラグメントイオン(PeCB)が重なって測定されている。
6	DL-PCBs 2,3,4,4',5- PeCB(#114) 大きい値	活性炭分画において1画分のヘキサンの量が足りなかった。	回答のとおりと考えられる。
7	DL-PCBs TEQ 3,3',4,4',5- PeCB(#12 6)、TEQ(DL- PCBs) 大きい値	回収率が120%とやや高かったため、クリーンアップ不足であったと考えられた。	不明である。

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
< GC/MS測定操作 >			
8	PCDDs 1,2,3,4,7,8 -HxCDD 大きい値	少量(0.05g)供試試験及びブランク試験のクロマトグラムをよくみると、当該ピークの近傍に若干の妨害が認められる。今年度、PCB汚染物等の測定を頻繁に実施していたため、当該ピークの直近に汚染が残存していたと考えられる。	回答のとおりと考えられる。
9	PCDDs 2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD 大きい値	分析機器の感度変動によるものである(老朽化による感度変動が大きくなり、調整が難しくなっていることが原因である)。	不明である。(標準的な抽出時間を逸脱した抽出(ソックスレー抽出24時間以上)により抽出過多も考えられる)
10	PCDFs 1,2,3,7,8,9 -HxCDF 大きい値	BPX-DXNのキャピラリーカラムで定量したところ、1,2,3,7,8,9-HxCDFと1,2,3,4,8,9-HxCDFが重なっているため、定量値がプラス側への外れ値となった。	回答のとおりと考えられる。
11	DL-PCBs E/Oルトの6と7 塩素化物(4 項目) 大きい値	測定を実施した時期に、当該異性体(モノルトPCB)を測定するGC/MSにおいて同位対比が理論値から少し外れる等の問題があった。特に今回の当該異性体にみられることがあり、この状態で測定すると数値が高くなる傾向であることが、後でわかった。当所は機器の調整不足と考えていたが、業者による定期メンテナンスで装置の一部の基板が劣化を起こしていることがわかった。このことが、同位対比が理論値から外れる原因と考えられる。	回答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
< 同定・定量操作 >			
12	DL-PCBs 3,4,4',5-Te CB(#81) 大きい値	#81のピークの形状がややいびつであったため、共存物質の影響により過大な評価となったと考えられた。ピークの切り方で改善できるレベルではなかったため、バイアル中の残試料をDM SO処理して再測定した結果、#81の濃度は1回目13から11pg/g、2回目は15から12pg/gとやや改善し、外れ値の上限値12.9 pg/gを下回った。	回答のとおりと考えられる。同一の保持時間のPeCB異性体のフラグメントイオンが重なって測定されている。
13	DL-PCBs 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189) 大きい値	Nativeピークと妨害成分のピークが重なっていた。	回答のとおりと考えられる。
< 不明 >			
14	PCDDs PCDFs 1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF 大きい値	(不明) 低塩素化物でn=1,2の数値が大きく異なる傾向があったが、その原因は不明である。	回答のとおりと考えられる。
15	DL-PCBs 2,3,4,4',5-PeCB(#114) 大きい値	(不明) 前処理方法の記録、クロマトグラム、検量線、ロックマスの安定性、計算式を確認したが、間違いはなく、原因は不明である。なお、試料の分取量を変えて測定を行っていたもの(未報告値)でも、ほぼ同じ値になっており、測定方法等に間違いはなかったと考えられる。	回答のとおりと考えられる。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。
16	DL-PCBs 多くの項目 (10項目) 大きい値	(不明) ダイオキシン類分析用標準物質(日本分析化学会認証)を同時に分析しており、認証値と同等の結果を得ている。	不明である。

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
< 回答なし >			
17	PCDFs 1,2,3,7,8,9 -HxCDF 大きい値	(回答なし)	1,2,3,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントイオンピークとの分離不十分であると考えられる。
18	PCDFs 1,2,3,7,8,9 -HxCDF 大きい値	(回答なし)	1,2,3,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントイオンピークとの分離不十分のため、影響を受けていると考えられる。
19	PCDFs 2,3,4,6,7,8 -HxCDF 小さい値	(回答なし)	1,2,3,4,7,8-HxCDFと1,2,3,6,7,8-HxCDFのピークエリアと同じ大きさであるので、記載間違いか計算間違いと考えられる。
20	1,2,3,7,8,9 -HxCDF 大きい値		1,2,3,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントイオンピークとの分離不十分と考えられる。
21	DL-PCBs 3,4,4',5-Te CB(#81) 大きい値	(回答なし)	同一の保持時間のPeCB異性体のフラグメントイオンが重なって測定されていると考えられる。
22	DL-PCBs 2',3,4,4',5 -PeCB(#12 3)、2,3,3', 4,4',5,5'-H pCB(#189) 大きい値	(回答なし)	不明である。
23	PCDDs PCDFs TEQ 多くの項目 (7項目) 大きい値	(回答なし)	不明である。
24	PCDDs PCDFs TEQ PCDDs,PCDFs の4~6塩素 化物、TEQ 大きい値	(回答なし)	不明である。(RRFにバラツキがみられる)
25	PCDDs PCDFs DL-PCBs TEQ PCDDs,PCDFs の7と8塩素 化物、すべ てのDL-PCB s、TEQ 小さい値		2桁小さい値なので、記載間違い又は計算間違いが考えられる。

(b) 要因別の解析

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-PCBs) を対象として、要因ごとに行ったものである。

分析結果の回答数は「土壌マニュアル」による方法が103、「簡易測定法マニュアル」による方法が5、「その他」の方法が2、全体としては回答数は110であり、多くは「土壌マニュアル」となっている。したがって、下記の「か)分析方法(1)分析方法全体」以外に関する解析結果を除き、「土壌マニュアル」の結果(103回答)を対象としている。

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162pg-TEQ/g (PCDDs及びPCDFs)、5.09pg-TEQ/g (DL-PCBs)、民間機関が157pg-TEQ/g (PCDDs及びPCDFs)、5.27pg-TEQ/g (DL-PCBs)であり、両者の差はほとんどなかった。

しかし、室間精度 (CV%) は公的機関が15.0% (PCDDs及びPCDFs)、13.4% (DL-PCBs)、民間機関が8.8% (PCDDs及びPCDFs)、9.5% (DL-PCBs)であり、民間機関の方が良かった。また、外れ値を含む回答は、公的機関と民間機関で同数程度であるが、全体の回答数が公的機関14、民間機関89であることから、外れ値を含む回答の割合は公的機関の方が多いことになる。

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、平均値は一定の傾向がみられなかったが、室間精度は取得している方が良い傾向がみられた。この傾向は、ISO 9001~9003、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)とも共通していた。また、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。

ウ) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外の分析結果の確認は多くの機関(90.1%)で行われていた。

この確認の有無と分析結果との関係について解析した結果、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) 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、室間精度とも一定の傾向は認められなかった。

オ) 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。すべて1～3回であり、4回以上の回答はなかった。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。多くの回答は2～5%であり、平均値、室間精度ともに一定の傾向はわからなかった（全体の回答も少なく、わからなかった）。

か)分析方法（1）分析方法全体

分析方法としては、「簡易測定法マニュアル」が5回答と少なく、「土壌マニュアル」103回答であった。なお、「簡易測定法マニュアル」及び「土壌マニュアル」以外の方法（「その他」の方法）としては回答数2であった。これらのいずれの回答ともGC/HRMS法であり、GC/QMS法及びGC/ITMS/MS法により測定した回答はなかった。

「簡易測定法マニュアル」及び「その他」の方法の結果は次の表 2 - 2 - 3 - 1 - 7 のとおり、「土壌マニュアル」の平均値（162pg/g）よりも若干大きい値であり、その比は「簡易測定法マニュアル」1.19（1.05～1.50）、「その他」の方法1.05（0.99～1.11）であった。したがって、すべての結果とも「土壌マニュアル」の平均値の1/2～2倍の範囲内となっていた（注）。

なお、室間精度については、「簡易測定法マニュアル」の結果は「土壌マニュアル」より若干良くない傾向であった。

（注）「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質汚染を含む。）及び土壌汚染に係る環境基準」（平成11年環境庁告示第68号）では、「簡易測定法」により測定した値に2を乗じた値を上限、0.5を乗じた値を下限とし、その範囲内の値を「土壌マニュアル」の方法により測定した値とみなしている。

表 2 - 2 - 3 - 1 - 7 簡易測定法等の結果と土壤マニュアルの結果との比

方法		分析結果 (pg-TEQ/g) A	土壤マニュアルと の比 A / B
簡易測定法マニュアル	ソックスレー抽出 - GC/HRMS法(1種類のカラムで測定)	170	1.05
	高圧流体抽出 - GC/HRMS法(2種類以上のカラムで測定)	180	1.11
		190	1.17
		243	1.50
	高圧流体抽出 - GC/HRMS法(1種類のカラムで測定)	180	1.11
	平均値	193	1.19
その他の方法	ソックスレー抽出-GC/HRMS法(2種類のカラムで測定)(活性炭カラムで分画しないでGC/MS分析用試料液を調製する)(分析項目は簡易測定法マニュアルの方法に該当する)	180	1.11
	ソックスレー抽出-GC/HRMS法(2種類のカラムで測定) (分析項目は簡易測定法マニュアルの方法に該当する)	160	0.99
	平均値	170	1.05
土壤マニュアル	ソックスレー抽出-GC/HRMS法 (2種類以上のカラムで測定) 平均値	162 (B値)	(1.00)

キ)分析方法に関する解析(2)「土壤マニュアル」の方法

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

「土壤マニュアル」(103回答)における分析方法では、抽出操作はすべての回答ともトルエンによるソックスレー抽出であり、通常ソックスレー抽出(64.1%)又はソックスレー-ディーンスターク抽出(35.9%)を行っていた。この2種類のソックスレー抽出の方法と分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに違い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-PCBs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79.6%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59.2%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、室間精度ともに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(最初のクリーンアッ

ブ操作で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。

ク)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67.9%、抽出後に添加(抽出液に添加)が31.1%、その他1.0%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、110%以上とも1回答と少なかった。PCDDs及びPCDFs、DL-PCBs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。

ケ)試料量

試料のはかり取り量については、1g以下(0.99465g)から17.008gの範囲であった。20gを超える回答はなく、多くは5g程度又は10g程度であり、4~11gで76回答(72.8%)となっていた。

試料量を1g未満、1~2.5g、2.5~5g、5~10g、10~25gの5つの水準に区分して比較したが、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。

コ)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-PCBs」)分析の場合には、回答の多くはカラム数3(57.3%)であり、次にカラム数2(37.9%)、カラム数4(2.9%)、カラム数5(1.9%)であった。「土壌マニュアル」の方法は、2種類以上のカラムと規定されており、カラム数1の回答はなかった。

PCDDs及びPCDFsの分析の場合には、回答の多くはカラム数2(95.1%)であり、次にカラム数3(3.9%)、カラム数4(1.0%)であった。「土壌マニュアル」の方法は、PCDDs及びPCDFsの場合に2種類以上のカラムと規定されており、カラム数1の回答はなかった。DL-PCBs分析の場合には、回答の多くはカラム数1(77.6%)であり、残りはカラム数2(21.4%)、カラム数3(1.0%)であった。

したがって、ダイオキシン類をカラム数3で分析した回答(57.3%)の多くは、PCDDs及びPCDFs分析に2カラム、DL-PCBsは別の1カラムでの分析となっている。次に、カラム数2で分析した回答(37.9%)では、PCDDs及びPCDFs分析に2カラム、DL-PCBsはPCDDs及びPCDFs

と同じカラムで分析となっている。

なお、カラム数と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。

サ)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 μ L(61.2%)又は2 μ L(33.0%)であった。2 μ Lを超える回答は4.8%と少なく、1 μ L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。

シ)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、10000～12000の回答が大部分(94.2%)であり、12000を超える回答もあった。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、40V未満の回答が多く(80.6%)、40～70Vが17.5%であり、70Vを超える回答は1.9%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「土壤マニュアル」での結果を示している。

今年度の調査ではPCDDs(7異性体)、PeCDFs(10異性体)及びDL-PCBs(12異性体)の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PeCDFs(5異性体)及びDL-PCBsのモノオルト体(3異性体)であり、全体としては8異性体であった。なお、PCDDs及びDL-PCBsのノンオルト体では「重なっている異性体あり」の回答はなかった。

表2-2-3-1-8 異性体別の分離定量の状況：土壤マニュアルによる方法

分析項目		回答数		
		単独で定量	重なっている異性体あり	不明
PCDDs		すべての回答とも「単独で定量」		
PCDFs	1,2,3,7,8-PeCDF	50	49	4
	2,3,4,7,8-PeCDF	98	2	3
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	51	48	4
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	97	3	4
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	84	16	3
DL-PCBs ノンオルト		すべての回答とも「単独で定量」		
DL-PCBs モノオルト	2,3',4,4',5-PeCB(#118)	96	3	4
	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	95	4	4
	2,3,4,4',5-PeCB(#114)	92	8	3

ア)1,2,3,7,8-PeCDF

1,2,3,7,8-PeCDFについては、全103回答のうち「単独で定量」と「重なっている異性体

あり」の回答数は、それぞれ50回答と49回答で、ほぼ同じであった。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」(34.7pg/g)が「単独で定量」(24.9pg/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 (40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1~7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 (40回答)が多く、その他ではCP-Sil188 (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-Sil188における平均値は、それぞれ35.1pg/g及び33.4pg/gであり、「単独で定量」のBPX-DXN (24.8pg/g)及びRH12(MS) (25.4pg/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103回答のうち「単独で定量」と「重なっている異性体あり」の回答数は、それぞれ51回答と48回答で、ほぼ同じであった。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」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」(59.5pg/g)が「単独で定量」(55.7pg/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 (45回答)であり、その他のカラムの回答数は1~2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 (39回答)が多く、その他ではCP-Sil188 (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における平均値は59.6pg/gであり、「単独で定量」のBPX-DXN(55.9pg/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」(83回答)であった。「重なっている異性体あり」は15回答で少ない。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」(72.8pg/g)が「単独で定量」(67.8pg/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1,2,3,6,8,9-HxCDFであった。

主な使用GCカラムは、「単独で定量」ではSP-2331 (44回答)が最も多く、その他ではBPX-DXN (19回答)及びCP-Sil188(8回答)が比較的多い。「重なっている異性体あり」では、ほとんどBPX-DXN (14回答)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5異性体であったが、それぞれの異性体の回答は1~8と少なかった。また、5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21年度までの12回と今年度(23年度)に行っており、今年度は13回目となる。これまでの試料、参加機関数等については、表2-2-3-1-9に示す。

今年度に調査した土壌試料については、これまでに3回実施(11年度、15年度及び16年度)している。なお、固形試料としては土壌試料の他に、底質試料、廃棄物(ばいじん)試料について実施している。

これまでの調査では公定法(公定法による抽出を行う方法)を主としていたが、今年度の土壌では簡易測定法マニュアルによる方法を取り上げ、土壌マニュアルの方法(これまでの公定法による抽出を行う方法に相当)とともに、ふたつの方法による調査としている。

土壌の結果としては、TEQに関する室間精度では23年度9.1%(土壌マニュアル)、16年度14.6%、15年度19.0~21.0%、11年度21.2%であり、11年度、15年度から16年度、23年度へと精度は良くなっている。なお、23年度での簡易測定法マニュアルでは室間精度15.0%と15・16年度の精度程度であり、(回答数が少なく比較は難しいが)土壌マニュアルの方法よりもよくなかった。

23年度の土壌試料の平均値は162pg-TEQ/g(土壌マニュアル)、16年度は46.6pg-TEQ/g、15年度は50.5~101pg-TEQ/g、11年度は79.2pg-TEQ/gであり、いずれも環境基準値(1000pg/g)の1/10程度である。このようにこれまでの試料の濃度レベルは大きく変わっていないが、11年度、15年度から16年度、23年度へと室間精度が良くなっていることから、これまでの分析技術の向上がみられる。

なお、23年度での簡易測定法マニュアルでは193pg-TEQ/gであり、土壌マニュアルの結果との比は1.19(=193/162)であり、概略一致している。

10~23年度の項目別の結果の概略として、土壌マニュアル(公定法による抽出)の結果について以下に示す。

1) PCDDs及びPCDFs異性体

結果は表2-2-3-1-10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、23年度は外れ値棄却後の室間精度(CV)は10~30%程度である。ただし、濃度の低いばいじん試料であった14年度は20~50%程度と良くなかった。

1,2,3,7,8,9-HxCDFについては、12年度まで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、18・19年度の底質試料、20・21年度のばいじん試料及び23年度の土壌試料では室間精度は10~30%程度であり、他の異性体程度とほとんど変わりがなくなっている。

全体的には以上のような状況であるが、土壌試料に関する室間精度についてみると、11

年度（1,2,3,7,8,9-HxCDF以外21.4～31.6%、1,2,3,7,8,9-HxCDF93.3%）、15年度（同じく10.6～29.5%、25.0～34.4%）、16年度（同じく13.8～29.5%、31.1%）、23年度（同じく9.1～18.2%、21.8%）となっており、11年度から15・16年度、23年度へと良くなっている。

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2-2-3-1-11のとおりである。10～13、15、16、18、19、20、21、23年度では室間精度は概略10～30%程度であり、PCDDs・PCDFs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、PCDDs・PCDFs異性体と同じ傾向である。

全体的には以上のような状況であるが、11年度と15、16、23年度の土壌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-PCBs

これまでの結果は表2-2-3-1-12のとおりである。11年度の分析結果については、比較的低濃度の異性体の精度は良くなく、11～13年度では外れ値棄却後の室間精度（CV）は10～30%程度であり、14年度は濃度が低く室間精度20～50%程度であり、いずれもPCDDs・PCDFs異性体と同程度（同様の傾向）である。

15、16、18、19、20、21、23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2-2-3-1-13のとおりである。土壌試料に関するTEQ（PCDDs及びPCDFs）については、11年度は外れ値を除くと、平均値78.5pg/g、室間精度（CV）21.1%である。15年度は平均値49.3～95.5pg/g、室間精度19.1～23.4%、16年度は平均値44.2pg/g、室間精度14.8%、23年度は平均値158pg/g、室間精度9.8%となり、これまでに精度は良くなってきている。

TEQ（DL-PCBs）については、11年度は平均値1.25pg/g、室間精度（CV）27.3%である。15年度は平均値2.39～5.03pg/g、室間精度17.1～19.6%、16年度は平均値2.36pg/g、室間精度14.2%、23年度は平均値5.25pg/g、室間精度9.9%となり、これまでに精度は良くなってきている。

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

表2 - 2 - 3 - 1 - 9 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-PCBs(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-PCBs(異性体)	126		
13	ばいじん試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	153	165	
14	ばいじん試料A	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(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-PCBs(異性体)	81		
	ばいじん試料C	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	83		
	ばいじん試料D	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	73		
15	土壌試料A	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(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-PCBs(異性体)	88		
	土壌試料C	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	88		
	土壌試料D	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	87		
16	土壌試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	180	182	公定法による抽出が178回答、その他13 (注)
17	ばいじん抽出液試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	160	167	トルソ抽出液
18	底質試料(海域)	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	152	158	公定法による抽出が147回答、その他7 (注)
19	底質試料(海域)	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	148	153	公定法による抽出が145回答、その他4 (注)
20	ばいじん試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	133	140	公定法による抽出が127回答、その他7 (注)
21	ばいじん試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	124	129	公定法による抽出が123回答、その他2 (注)
23	土壌試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体) (簡易測定法は同族体を除く)	106	111	簡易測定法5回答 土壌マニュアル103、 その他2 (注)

(注)土壌マニュアルの方法は、公定法による抽出を行う方法である。

表 2 - 2 - 3 - 1 - 10 (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1 5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 - 1 0 (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 - 1 0 (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%
23	土壌試料 (簡易測定 法)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	5	0.0157 (0.018)	64.9
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	4.5 ~ 111
	土壌試料 (土壌マニ ュアル)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	102 96	0.00485 (0.0038) 0.00381 (0.0037)	158 21.8
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前 後	- -	- -	13.7 ~ 34.9 9.1 ~ 18.2

(注) 「簡易測定法マニュアル」による方法については、棄却検定を行っていない。

表 2 - 2 - 3 - 1 - 1 0 (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 後	96 94	7.83 (7.6) 7.74 (7.6)	28.4 20.5
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前 後	- -	- -	17.0 ~ 28.2 13.5 ~ 18.6
		標準液試 料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	62 60	4.01 (1.2) 1.91 (1.2)
12	標準液試 料 A	上記の 2 項目以外の 1 5異性体	前 後	- -	- -	156.8 ~ 203.9 8.5 ~ 21.8
		標準液試 料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	64 60	1.98 (1.2) 1.65 (1.2)
	標準液試 料 B	上記の 2 項目以外の 1 5異性体	前 後	- -	- -	16.6 ~ 59.7 8.1 ~ 14.9
		ばいじん 抽出液試 料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	159 149	0.0857 (0.011) 0.0115 (0.011)
1,2,3,7,8,9-HxCDF以 外の16異性体	前 後		- -	- -	1068.8 ~ 1094.5 6.5 ~ 14.9	

表 2 - 2 - 3 - 1 - 1 1 (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 後	23.7 ~ 47.7 22.4 ~ 30.7
	底質試料 (海域)	前 後	26.3 ~ 190.3 18.2 ~ 30.4
11	土壌試料	前 後	26.1 ~ 85.2 22.1 ~ 34.5
12	底質試料 (湖沼)	前 後	22.9 ~ 231.5 8.9 ~ 18.9
13	ばいじん試料	前 後	13.8 ~ 22.8 11.4 ~ 22.8
14	ばいじん 試料 A	前 後	27.4 ~ 168.8 22.6 ~ 68.0
	ばいじん 試料 B	前 後	28.9 ~ 146.2 15.6 ~ 58.0
	ばいじん 試料 C	前 後	20.6 ~ 62.8 20.1 ~ 57.7
	ばいじん 試料 D	前 後	20.7 ~ 61.3 18.7 ~ 50.7
15	土壌試料 A	前 後	15.3 ~ 24.3 12.9 ~ 22.6
	土壌試料 B	前 後	17.2 ~ 21.7 10.8 ~ 21.7
	土壌試料 C	前 後	14.2 ~ 23.1 11.1 ~ 23.1
	土壌試料 D	前 後	15.8 ~ 32.0 13.8 ~ 28.4
16	土壌試料 D	前 後	14.3 ~ 31.9 13.8 ~ 28.4
18	底質試料 (海域)	前 後	55.8 ~ 80.5 10.7 ~ 17.8
19	底質試料 (海域)	前 後	10.2 ~ 20.8 9.6 ~ 13.0
20	ばいじん試料	前 後	13.9 ~ 31.3 9.0 ~ 29.0
21	ばいじん試料	前 後	9.2 ~ 43.0 8.6 ~ 17.1

表 2 - 2 - 3 - 1 - 1 2 (1)

DL-PCBs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%
10	ばいじん 試料	前 後	調査対象と せず
	底質試料 (海域)	前 後	調査対象と せず
11	土壌試料	前 後	45.7 ~ 152.7 21.1 ~ 64.8
12	底質試料 (湖沼)	前 後	19.7 ~ 509.9 13.6 ~ 29.9
13	ばいじん試料	前 後	63.5 ~ 261.1 12.2 ~ 21.6
14	ばいじん 試料 A	前 後	23.1 ~ 115.0 19.8 ~ 32.3
	ばいじん 試料 B	前 後	47.5 ~ 679.1 13.1 ~ 43.9
	ばいじん 試料 C	前 後	23.8 ~ 712.4 17.5 ~ 40.2
	ばいじん 試料 D	前 後	38.1 ~ 179.8 15.8 ~ 50.3
15	土壌試料 A	前 後	14.8 ~ 29.2 10.6 ~ 22.2
	土壌試料 B	前 後	16.7 ~ 34.7 12.0 ~ 21.1
	土壌試料 C	前 後	14.9 ~ 122.0 13.3 ~ 23.9
	土壌試料 D	前 後	16.5 ~ 65.5 13.2 ~ 23.1
16	土壌試料	前 後	13.1 ~ 49.4 10.9 ~ 16.4
18	底質試料 (海域)	前 後	57.7 ~ 419 9.0 ~ 14.4
19	底質試料 (海域)	前 後	9.8 ~ 41.3 6.9 ~ 12.9
20	ばいじん試料	前 後	13.1 ~ 44.1 7.1 ~ 17.1
21	ばいじん試料	前 後	18.3 ~ 133 7.9 ~ 15.6

表 2 - 2 - 3 - 1 - 1 1 (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%
23	土壌試料 (簡易測定法)	前	調査対象で ない
	土壌試料 (土壌マニュアル)	前 後	9.8 ~ 23.6 8.7 ~ 13.4

表 2 - 2 - 3 - 1 - 1 2 (1)
DL-PCBs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%
23	土壌試料 (簡易測定法)	前	4.3 ~ 66.4
	土壌試料 (土壌マニュアル)	前 後	15.4 ~ 37.2 9.2 ~ 12.2

(注) 「簡易測定法マニュアル」による方法については、棄却検定を行っていない。

表 2 - 2 - 3 - 1 - 1 1 (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	前	809.4 ~ 829.2
	抽出液試料	後	5.8 ~ 10.8

表 2 - 2 - 3 - 1 - 1 2 (2)
DL-PCBs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	前	921.2 ~ 1094.6
	抽出液試料	後	9.1 ~ 25.2

表 2 - 2 - 3 - 1 - 1 3 (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-PCBs	前	78	0.00139 (0.0013)	73.7
			後	74	0.00125 (0.0013)	27.3
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	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-PCBs	前	123	0.000636(0.00047)	264
			後	116	0.000474(0.00047)	18.8
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	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-PCBs	前	153	0.463(0.44)	67.1
			後	151	0.467(0.44)	12.9
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	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-PCBs	前	77	0.000861(0.00079)	86.4
			後	74	0.000758(0.00079)	19.6
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	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-PCBs	前	81	0.000546(0.00048)	57.1
			後	75	0.000486(0.00048)	12.9
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	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-PCBs	前	83	0.000346(0.00034)	31.4
			後	80	0.000347(0.00034)	20.3
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	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-PCBs	前	73	0.000348(0.00028)	119
			後	66	0.000284(0.00028)	18.0
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	前	73	0.0140(0.013)	33.3
			後	70	0.0133(0.013)	20.2

表 2 - 2 - 3 - 1 - 1 3 (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-PCBs	前	87	0.00502(0.0050)	20.2
			後	85	0.00503(0.0050)	19.6
	PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	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-PCBs	前	88	0.00399(0.0041)	19.8
			後	87	0.00404(0.0041)	17.1
	PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	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-PCBs	前	88	0.00243(0.0024)	25.7
			後	85	0.00239(0.0024)	17.9
PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	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-PCBs	前	87	0.00125(0.0013)	23.0	
		後	86	0.00123(0.0012)	19.6	
PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	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-PCBs	前	178	0.00235 (0.0024)	15.5
			後	176	0.00236 (0.0024)	14.2
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	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-PCBs	前	147	0.860 (0.041)	1150
			後	142	0.0409 (0.041)	9.7
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	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-PCBs	前	145	0.0144 (0.014)	8.4
			後	145	0.0144 (0.014)	8.4
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	前	145	0.0532 (0.053)	15.6
			後	143	0.0524 (0.052)	7.1

表 2 - 2 - 3 - 1 - 1 3 (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-PCBs	前	127	0.0324 (0.024)	295
			後	123	0.0239 (0.024)	9.9
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	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-PCBs	前	123	0.00103 (0.0010)	21.1
			後	119	0.00128 (0.0010)	12.2
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	前	123	0.326 (0.33)	7.4
			後	122	0.325 (0.33)	7.1
23	土壌試料 (簡易測定 法)	PCDDs & PCDFs	前	5	0.185 (0.18)	15.1
		DL-PCBs	前	5	0.00606 (0.0062)	9.8
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	前	5	0.193 (0.18)	15.0
	土壌試料 (土壌マニ ual)	PCDDs & PCDFs	前	103	0.160 (0.16)	13.9
			後	100	0.158 (0.16)	9.8
		DL-PCBs	前	103	0.00525 (0.0052)	15.5
			後	100	0.00525 (0.0052)	9.9
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	前	103	0.166 (0.17)	13.8
			後	99	0.162 (0.16)	9.1

(注) 「簡易測定法マニュアル」による方法については、棄却検定を行っていない。

表 2 - 2 - 3 - 1 - 1 3 (2) TEQの結果 (液体試料)

(外れ値等を棄却前後の平均値及び精度)

年 度	試料	項目	棄 却	回 答 数	平均値 (中央値) ng/mL	室間精度 CV%
11	ナフ溶液調 製試料 (標準液 試料)	PCDDs & PCDFs	前	96	29.3 (29)	20.0
			後	93	28.9 (29)	11.8
12	標準液試 料 A	PCDDs & PCDFs	前	62	15.5 (12)	171.1
			後	58	12.1 (12)	10.3
	標準液試 料 B	PCDDs & PCDFs	前	64	10.0 (10)	16.8
			後	61	10.2 (10)	9.7
17	ばいじん 抽出液試 料	PCDDs & PCDFs	前	160	2.80 (0.41)	1081.3
			後	155	0.405 (0.41)	5.9
		DL-PCBs	前	159	0.0342 (0.0045)	1093.0
			後	152	0.00454 (0.0045)	8.4
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	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、土壌試料を調製し、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、「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質の汚染を含む。）及び土壌の汚染に係る環境基準」（平成11年環境庁告示第68号）により分析する。その詳細は、「土壌のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」（平成21年3月、環境省水・大気環境局土壌環境課、「簡易測定法マニュアル」という）又は「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」（平成21年3月、環境省水・大気環境局土壌環境課、「土壌マニュアル」という）に定める方法による。

「簡易測定法マニュアル」では、抽出操作としてソックスレー抽出の他に高圧流体抽出も可能であり、ガスクロマトグラフ質量分析法では「高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/HRMS）（ソックスレー抽出では1種類のカラムを使用）」、「ガスクロマトグラフ四重極形質量分析法（GC/QMS）」及び「ガスクロマトグラフ三次元四重極形質量分析法（GC/ITMS/MS）」の3つの方法が選択できる。分析対象はPCDDs及びPCDFsの異性体、DL-PCBsの異性体及び毒性当量（TEQ）となる。

「土壌マニュアル」では、ソックスレー抽出し、「高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/HRMS）（2種類以上のカラムを使用）」で測定する。分析対象はPCDDs及びPCDFsの異性体、DL-PCBsの異性体及び毒性当量（TEQ）の他に、PCDDs及びPCDFsの同族体及びDL-PCBsの異性体の和（ノンオルト体、モノオルト体とそれらの和）となる。

分析結果の回答数は「簡易測定法マニュアル」が5回答と少なく、「土壌マニュアル」は103回答であった。なお、「簡易測定法マニュアル」及び「土壌マニュアル」以外の方法（「その他」の方法）としては回答数2であった。これらのいずれの回答ともGC/HRMS法であり、GC/QMS法及びGC/ITMS/MS法により測定した回答はなかった。

分析対象のダイオキシン類の異性体は、1～10000pg/gレベル程度であり、定量可能な濃度であった。異性体で「ND」等の検出不足による分析結果は、PCDFの1異性体（1,2,3,7,8,9-HxCDF）の1回答のみであった。

「簡易測定法マニュアル」の結果については、TEQ（PCDDs及びPCDFs）が平均値185pg/g、室間精度（CV）15.1%、TEQ（DL-PCBs）が平均値6.06pg/g、室間精度（CV）9.8%であり、全体のTEQは平均値193pg/g、室間精度（CV）15.0%であった。「土壌マニュアル」の結果（Grubbsの方法による外れ値棄却後の結果）は、TEQ（PCDDs及びPCDFs）が平均値158pg/g、室間精度（CV）9.8%、TEQ（DL-PCBs）が平均値5.25pg/g、室間精度（CV）9.9%であり、全体のTEQは平均値162pg/g、室間精度（CV）9.1%であった。これらの結果から、「簡易測定法マニュアル」の結果は、室間精度は若干悪く（CVは若干大きく）、その平均値も「土壌マニュアル」よりも大きい値であったが、その比は1.19であり、概略「土壌マニュアル」に近い値であった。

「土壌マニュアル」の結果について、Grubbsの方法により外れ値を検定した結果、全体の回答数103のうち23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22であり、小さい値は3と少なかった（大きい値と小さい値を重複したものが2回答ある）。ダイオキシン類はPCDDs、PCDFs及びDL-PCBsに分けられるが、外れ値

として棄却された異性体の分析結果のうち、PCDDsに関するものが8回答、PCDFsが9回答、DL-PCBsが12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4回答以上と多かったものとしては、PCDDsでは1,2,3,4,7,8-HxCDD及び1,2,3,7,8,9-HxCDDが6回答、1,2,3,7,8-PeCDDが4回答、PCDFsでは1,2,3,7,8,9-HxCDFが6回答であった。なお、ひとつの異性体が外れ値となっていた回答は46%であり、複数の異性体が外れ値となっている例が多くみられている。

DL-PCBs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6回答、モノオルト異性体が9回答であり、両方の異性体に重複している回答もあり、DL-PCBsとしては12回答であった。DL-PCBsにおいて、ひとつの異性体が外れ値となっている回答は58%と半数を超えていた。外れ値となっていた異性体のうち4回答以上と多かったのは、2,3,4,4',5-PeCB(#114)が7回答、3,4,4',5-TeCB(#77)及び2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)が5回答、2',3,4,4',5-PeCB(#123)が4回答であった。

アンケートによると、Grubbsの方法による外れ値の原因は、単純な間違い（記載、計算間違い等）と分析上の問題（抽出・クリーンアップ・GC/MS分析・同定・計算）に分類すると、単純な間違いはなく、すべてが分析上の問題とした回答52.0%であった（他は、原因が不明が12.0%、回答がなかったもの36.0%となっていた）。

原因のわかっていた回答うち、明確な原因46.2%、推測した原因53.8%と同程度となっている。なお、すべての回答とも中間報告（アンケートと同時）又は中間報告（暫定版）により外れ値であることを知り、事前に外れ値（原因）を知っていた回答はなかった。

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。

- ・抽出操作

外れ値は大きい値であり、その原因は試料量の不足（クリーンアップスパイクとの相対誤差が大きくなる）、クリーンアップスパイクの揮発等による回収率不足、抽出時間が長かったための抽出過多等と考えられた。クリーンアップスパイクの適切な回収率の確保等、適切な操作が必要である。

- ・クリーンアップ操作

外れ値は大きい値であり、その原因はすべて共存物質の影響となっている。これらの多くは、クリーンアップ不足によるものと考えられた。適切なクリーンアップ操作が必要である。

- ・GC/MS測定操作

すべて大きい値の外れ値であり、その原因としては機器の調整不足、汚染、分析カラムによる影響等となっていた。機器の調整、感度（変動）チェック、適切なカラムの使用への対応等が必要である。

- ・同定・計算

外れ値としては、ピーク面積の取り方と転記ミスに分類されるが、多くは、ピーク面積の取り方であった。その内容は、3,4,4',5-TeCB(#81)、2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)を共存物質のピークとともに読み取り、大きな値となっていた。適切なピークの読み取りが必要である。

- ・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）は次

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	
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あると考えられる。

全体的には、今年度の濃度は平均値（TEQとして）162pg/gであり、簡易測定法での測定が可能な濃度のためか、外れ値は少なかった。特に、例年ではDL-PCBsに関する外れ値が多いが、今年度は多くなかった。

なお、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、室間精度は取得している方が良い傾向がみられた。この傾向は、ISO 9001～9003、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とともに共通していた。また、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。

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分析結果のレベルを把握できる（特に離れていれば、外れ値となる）。また、Zスコアを算出し、その値から分析結果を評価できる。

自己技術レベルの把握方法例を以下に示す。ただし、Zスコアについては、各種の算出方法があるが、「調査結果（外れ値棄却後の平均値、標準偏差）からの算出」の例を示す。

(a) 参照値との差による評価

- ・分析結果と参照値との差を算出

$$\text{差} = x - X$$

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。

(b) Zスコアによる評価（調査結果からの算出による）

- ・Zスコア（注）の算出

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

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スコアの「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| < 2 : 満足できる

2 < |Z| < 3 : 疑わしい

|Z| > 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。「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。