

平成11年度環境測定分析
統一精度管理調査結果
- ダイオキシン類 -

平成12年7月

環境庁企画調整局環境研究技術課

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、環境保全政策にとって重要であり、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、環境庁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年度より実施してきた。

近年、ダイオキシン類等の微量でも毒性の強い化学物質等が大きな社会問題となっているが、これらの化学物質は、まず分析自体が難しいことから、早急に分析技術の向上を図る必要がある。このため、平成10年度より環境測定分析統一精度管理調査の一環として、ダイオキシン類に関する調査を開始し、今年度も引き続いて実施した。

本調査が全国の環境測定分析機関におけるダイオキシン類に係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」、「同統一精度管理部会」及び「同超微量有害物質検討分科会」の学識経験者の方々並びに財団法人日本環境衛生センターその他の関係機関に対し、深く感謝の意を表する次第である。

平成12年7月

環境庁企画調整局環境研究技術課長 勝 又 宏

目 次

第 1 部	本編	1
第 1 章	調査計画	1
1 .	調査の目的	1
2 .	対象試料	1
3 .	分析対象項目	1
4 .	分析方法	2
5 .	対象機関	2
6 .	調査の手順	2
7 .	調査の実施機関	2
第 2 章	調査結果	3
1 .	調査の実施経過	3
2 .	参加機関数と回答機関数	3
3 .	分析方法の概要	4
4 .	結果の概要	4
4 . 1	ノナン溶液調製試料	1 0
4 . 2	土壌試料	1 1
4 . 3	ノナン溶液調製試料と土壌試料の分析結果の関連	1 5
5 .	分析操作上の問題点等	1 7
5 . 1	ノナン溶液調製試料	1 7
5 . 2	土壌試料	1 7
5 . 3	その他	1 9
6 .	昨年度の結果との比較	2 1
7 .	まとめ	2 3
(参考)		2 5
第 2 部	資料編	2 6
第 1 章	平成 1 1 年度環境測定分析統一精度管理調査実施要領 - ダイオキシン類及びコプラナー P C B -	2 6
第 2 章	調査の概要	7 6
1 .	分析対象項目	7 6
2 .	共通試料の概要	7 6
3 .	試料	7 7
4 .	分析方法	7 9
5 .	調査の実施経過	7 9
6 .	分析結果	7 9
7 .	分析試料別の回答数	1 0 0
8 .	分析方法別の回答数	1 0 0
第 3 章	調査の結果	1 0 5
1 .	明らかな計算間違い等の訂正	1 0 5
2 .	分析結果に関するヒストグラム	1 0 6
3 .	異常値等の棄却	1 1 9

4 .	統計量 (1)	1 2 7
5 .	統計量 (2)	1 3 2
6 .	要因別の解析	1 3 7
6 . 1	ノナン溶液調製試料	1 3 7
6 . 2	土壌試料	1 4 3
7 .	ノナン溶液調製試料と土壌試料の分析結果の関連	1 5 2
8 .	集計	1 5 9
8 . 1	ノナン溶液調製試料	1 5 9
8 . 2	土壌試料	1 7 0
第 4 章	調査協力機関の一覧	1 9 3
第 5 章	平成 1 1 年度環境測定分析検討会名簿	1 9 5
第 6 章	平成 1 1 年度環境測定分析統一精度管理調査部会名簿	1 9 6
第 7 章	平成 1 1 年度超微量有害化学物質検討分科会名簿	1 9 7

第 1 部 本編

第 1 章 調査計画

1. 調査の目的

本調査は、ダイオキシン類の環境中の濃度が極微量であり、かつ、測定操作が煩雑なために、その精度管理が容易でない状況を受けて、全国の分析機関におけるダイオキシン類の測定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、ダイオキシン類の測定分析技術の一層の向上を図る契機とするとともに、ダイオキシン類に係る分析技術の改善を図り、もって、ダイオキシン類に係る環境測定分析の精度の向上及び測定データの信頼性の確保に資することを目的とする。

2. 対象試料

参加機関に配布し、分析の対象とする試料は、ノナン溶液調製試料(注)及び土壤試料の2試料とする。その調製方法は、次のとおりである。

ノナン溶液調製試料は、ノナンにダイオキシン類の2,3,7,8-位塩素置換異性体である17項目を添加し、混合・均質化したものである(調製濃度については、後記の表2-4-4を参照)。

土壤試料は、ダイオキシン類及びコプラナーPCBを含んだ土壌を採取し、風乾、夾雑物の除去、粉碎後、100メッシュのふるいを通じた部分を集め、さらに混合・均質化したものである。

(注)平成11年度環境測定分析統一精度管理実施要領における試料名は「クリーンアップ済み試料」となっている。

3. 分析対象項目

(1) ノナン溶液調製試料

ダイオキシン類を分析対象とし、2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)を分析する。

なお、2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)とは次のとおり。

・PCDD7項目(2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD及びOCDD)

・PCDF10項目(2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF及びOCDF)

また、TEQ(毒性等量)については、異性体の分析結果にTEF(毒性等価係数)を乗じて算出する。TEFは、WHO/ICPS(1997)による。

(2) 土壤試料

ダイオキシン類及びコプラナーPCBを分析対象とし、次に示す異性体及び同族体を分析する。なお、コプラナーPCBについては、可能な限り分析することとする。

- ・ダイオキシン類の異性体については、2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)とし、上記(1)と同様である。
- ・ダイオキシン類の同族体については、四塩化物から八塩化物の各同族体とそれらの総和とする。

- ・ コプラナー P C B については、ノンオルト及びモノオルト異性体（全体で 1 2 異性体）とする。
 なお、1 2 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。
- ・ T E Q の算出については、上記（ 1 ）と同様である。

4 . 分析方法

分析方法は、ノナン溶液調製試料については、「ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル」（平成 1 0 年 1 月環境庁水質保全局土壌農薬課。以下、「土壌測定マニュアル」という。）、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル（ダイオキシン類及びコプラナー P C B s）」（平成 1 1 年 3 月環境庁大気保全局大気規制課。以下、「大気測定マニュアル」という。）、「排ガス中のダイオキシン類及びコプラナー P C B の測定方法（JIS K 0311:1999）」、又は「工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナー P C B の測定方法（JIS K 0312:1999）」等に準じて分析する。ただし、この試料はダイオキシン類標準液のノナン溶液であり、これらマニュアル等に定めるクリーンアップ後の操作を行うこととする。したがって、抽出及びクリーンアップの操作を行う必要はない。

土壌試料については、「土壌測定マニュアル」に基づき分析することとする。ただし、コプラナー P C B に関する分析の部分は、「大気測定マニュアル」、「JIS K 0311」又は「JIS K 0312」等に準じて分析することとする。

5 . 対象機関

対象機関は、ダイオキシン類に係る環境測定分析を実施している地方公共団体及び民間機関とする。

ただし、海外施設に分析操作を委託する機関も、対象機関に含める。

6 . 調査の手順

ア . 対象機関に調査への参加を募る。

イ . 参加の連絡があった対象機関（「参加機関」という）に対象試料を送付する。

この際、分析対象項目の濃度は参加機関に示さない。

ウ . 参加機関が対象試料について分析対象項目の測定を行う。

エ . 参加機関が分析結果及び関連する情報を返送する。

オ . 環境庁に設置する環境測定分析検討会、同統一精度管理調査部会及び超微量有害化学物質検討分科会において解析・評価する。

カ . 調査結果については、参加機関に報告書を送付するとともに、技術講習会を開催し、そのフィードバックを行う。

7 . 調査の実施機関

（財）日本環境衛生センターが環境庁の委託を受けて実施する。

第 2 章 調査結果

1. 調査の実施経過

(1) 調査計画の立案	平成 1 1 年 7 月
(2) 実施方法の検討	平成 1 1 年 8 月
(3) 試料調製及び関係文書・用紙の作成	平成 1 1 年 8 月より 1 0 月
(4) 同上の送付	平成 1 1 年 1 0 月
(5) 参加機関による分析実施	平成 1 1 年 1 0 月より 平成 1 2 年 1 月
(6) 超微量有害化学物質検討分科会委員及び(財)日本環境衛生センターによる 試料に関する諸検討	平成 1 1 年 1 0 月より 平成 1 2 年 1 月
(7) 報告書の回収(提出期限)	平成 1 2 年 1 月 1 7 日
(8) 報告書の整理・集計	平成 1 2 年 1 月より 2 月
(9) 電算機による解析	平成 1 2 年 1 月より 3 月
(10) 解析結果等の検討	平成 1 2 年 2 月より 3 月
(11) 報告書のとりまとめ	平成 1 2 年 3 月

2. 参加機関数と回答機関数

ダイオキシン類を分析対象とした統一精度管理調査は、昨年度に続き 2 回目であり、今年度の土壌試料についてはコプラナー P C B も分析対象とした。これらの分析は高分解能のガスクロマトグラフ質量分析計が必要であるが、試料を配布した機関数は 1 1 2 と昨年度(7 5)の 1. 5 倍であった。

回答機関数は 9 8、回収率は 8 7. 5 % であった。

試料別の回答数では、ノナン溶液調製試料は 9 7、土壌試料は 9 6 であった。また、土壌試料において回答のあった 9 6 機関のうち、7 8 機関(8 1. 3 %)がコプラナー P C B を分析していた。

表 2 - 2 - 1 参加機関数と回答機関数

区分		参加申し込 み機関数	回 答 機関数	回 収 率 (%)
地方公共 団体	都道府県	1 0	9 (1 0)	9 0 . 0 (1 0 0 . 0)
	市	3	3	1 0 0 . 0
民間機関		9 9	8 6	8 6 . 9
合計		1 1 2	9 8 (9 9)	8 7 . 5 (8 8 . 4)

(注) () 内は遅着した機関を含めた数値である。以降では遅着分を除いて集計・解析等を行っている。

3. 分析方法の概要

(1) ノナン溶液調製試料

ノナン溶液調製試料は、ダイオキシン類についてのガスクロマトグラフ質量分析（GC/MS分析）の操作を行う。ただし、この試料には内部標準物質が添加されていないため、シリンジスパイクを添加して、GC/MS分析用の試料液を調製する。

GC/MS分析用の試料液の調製方法としては、2機関を除きシリンジスパイクとして内部標準物質を添加していた。このシリンジスパイク添加のためか、大部分の機関は試料を1～10倍程度希釈していた。

GC/MS分析では、大部分の機関はGC分離カラムを2本使用し、分解能は10000～12000のMSを用いて定量していた。検量線は、0.5～500ng/ml程度の範囲で4、5点とり、1回測定又は3回の繰り返し測定を行って作成していた。

(2) 土壌試料

土壌試料の分析に当たって適用した（参考とした）分析方法は、大部分が「土壌測定マニュアル」、またはこのマニュアルと「大気測定マニュアル」、「JIS K 0311」、「JIS K 0312」の併用であった。

土壌試料中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの分析方法は、前処理（抽出）、クリーンアップ、GC/MS分析の3つの操作が必要である。

前処理の操作としては、すべての機関とも、溶媒抽出を行っていた。溶媒抽出の方法としては、2機関がアセトンを用いたASE抽出を行っていた他は、トルエンを用いたソックスレー抽出であった。抽出方法は、大部分の機関で試料を5～10g程度とり、溶媒を数百ml加え、抽出時間は8～24時間とし、ろ過材としてガラス繊維ろ紙を用いて抽出液を調製し、抽出液の濃縮にはロータリーエポレーターを用いていた。また、サンプルスパイク、クリーンアップスパイク又は両方のスパイクを添加し、添加していない回答はなかった。大部分の回答はクリーンアップスパイクを添加していた。

クリーンアップ操作は、最初の操作として、多くの機関が多層シリカゲルクロマトグラフィー又は硫酸処理-シリカゲルクロマトグラフィーを行っていた。次の操作として、コプラナーPCBを分析しない場合には、アルミナクロマトグラフィー又は活性炭クロマトグラフィーを行って、GC/MS分析用の試料液を調製していた。コプラナーPCBを分析する場合には、大部分の機関は液を2分し、アルミナクロマトグラフィー又は活性炭クロマトグラフィーを行って、GC/MS分析用の試料液を調製していた。なお、その他の操作として、硫黄（硫化物）に対する処理を行っている機関が約半数あり、その内の半数以上の機関は硝酸銀シリカゲルクロマトグラフィーを行っていた。また、シリンジスパイクはすべての機関とも添加しており、GC/MS分析用の試料液の溶媒としては、デカン、ノナン又はトルエンを使用していた。

GC/MS分析は、大部分の機関がコプラナーPCBを分析する場合はGC分離カラムを3本使用し、コプラナーPCBを分析しない場合はGC分離カラムを2本使用していた。また、分解能は10000～12000のMSを用いて定量していた。検量線は、大部分の機関がダイオキシン類、コプラナーPCBとも0.5～500ng/ml程度の範囲で4、5点とり、1回測定又は3回繰り返し測定を行って作成していた。

4. 結果の概要

ノナン溶液調製試料、土壌試料の分析結果とも、明らかな間違いのため、解析を行うのに不適当な数値は、参加機関に連絡し、数値の訂正を行った。訂正した大部分は、計算間違い及び記入間違いであった（表2-4-1参照）。

このように訂正を行った後の各異性体、各同族体（土壌試料のみ）及びTEQの分析結果について、

（イ）「ND」「以下」又は「0」で示されているもの（以下、「ND等」という）

を除いた後、

（ロ）Grubbsの方法により、両側確率5%で棄却されるもの（以下、「異常値」という）

を棄却した。

以上の方法で棄却した異常値等の回答数、異常値等を棄却後の各異性体、各同族体及びTEQについての基本的な統計量（平均値、室間精度、最小値、最大値及び中央値）を算出し、表2-4-2及び表2-4-3に示した。

表2-4-1 計算間違い等を訂正した回答数等

試料	項目	摘要	回答数
ノナン 溶液調製 試料	ダイオキシン類異性体	計算間違い	6
	ダイオキシン類異性体の一部	記入間違い	1
	計		7
土壌試料	ダイオキシン類、コプラナ-PCB	計算間違い	1
	ダイオキシン類	再分析	1
	ダイオキシン類異性体の一部	記入間違い	2
	ダイオキシン類同族体の一部	計算間違い等	3
	コプラナ-PCBの異性体	計算間違い等	3
	計		10
合計			17

表 2 - 4 - 2 (1) 異常値等を棄却後の平均値及び精度等 (ノナン溶液調製試料 : ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	全回答数	棄却回答数 (異常値等)			回答数	平均値 (ng/ml)	室間精度		最小値 (ng/ml)	最大値 (ng/ml)	中央値 (ng/ml)
			N D 等	異常値 (Grubbs)	計			S.D. (ng/ml)	CV %			
P C D D 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	97	0	1	1	96	8.27	1.41	17.1	4.2	12	8.3
	1,2,3,7,8-PeCDD	97	0	2	2	95	8.47	1.24	14.6	4.3	12	8.4
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	97	0	1	1	96	7.60	1.33	17.6	4.5	11	7.5
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	97	0	2	2	95	11.5	1.72	15.0	5.9	17	11
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	97	0	1	1	96	7.83	1.36	17.3	4.3	12	7.7
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	97	0	2	2	95	12.0	1.94	16.1	5.6	18	12
	OCDD	97	0	3	3	94	12.0	1.94	16.1	5.6	18	12
P C D F 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	97	0	2	2	95	7.43	1.21	16.3	4.0	11	7.6
	1,2,3,7,8-PeCDF	97	0	2	2	95	8.16	1.30	15.9	4.1	12	8.1
	2,3,4,7,8-PeCDF	97	0	2	2	95	7.88	1.29	16.4	4.0	11	7.9
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	97	0	3	3	94	11.6	1.66	14.3	6.1	16	12
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	97	0	1	1	96	11.8	2.19	18.6	5.6	19	12
	1,2,3,7,8,9-HxCDF *	96	0	2	2	94	7.74	1.59	20.5	3.7	13	7.6
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	97	0	3	3	94	7.93	1.37	17.3	3.7	12	8.0
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	97	0	3	3	94	12.1	1.58	13.1	7.0	16	12
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	97	0	1	1	96	7.52	1.45	19.3	4.0	11	7.8
	OCDF	97	0	4	4	93	12.3	1.65	13.5	6.8	17	12

注) * は欠測 (1 回答) がある。

表 2 - 4 - 2 (2) 異常値等を棄却後の平均値及び精度等 (ノナン溶液調製試料 : 毒性等量)

区分	分析項目	全回答数	棄却回答数 (異常値等)			回答数	平均値 (ng/ml)	室間精度		最小値 (ng/ml)	最大値 (ng/ml)	中央値 (ng/ml)
			N D 等	異常値 (Grubbs)	計			S.D. (ng/ml)	CV %			
T E Q	ダイオキシン類	96	0	3	3	93	28.9	3.42	11.8	20.0	39.4	29.2

表 2 - 4 - 3 (1) 異常値等を棄却後の平均値及び精度等 (土壌試料 : ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	全回 答数	棄却回答数 (異常値等)			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)
			N D 等	異常値 (Grubbs)	計			S.D. (pg/g)	CV %			
P C D D 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	96	4	6	10	86	2.76	0.784	28.4	1.1	5.0	2.7
	1,2,3,7,8-PeCDD	96	0	1	1	95	28.1	7.59	27.0	4.3	51	28
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	96	0	3	3	93	31.6	7.71	24.4	11	56	31
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	96	0	1	1	95	66.0	16.8	25.4	25	120	64
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	96	0	1	1	95	74.2	18.9	25.4	26	130	74
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	96	0	4	4	92	1010	213	21.0	430	1600	990
	OCDD	96	0	0	0	96	25800	7020	27.2	3300	45000	27000
P C D F 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	96	2	4	6	90	3.87	1.10	28.5	1.8	6.8	3.9
	1,2,3,7,8-PeCDF	96	0	4	4	92	8.64	2.69	31.6	1.9	16	8.9
	2,3,4,7,8-PeCDF	96	1	3	4	92	9.22	2.91	31.6	1.5	18	9.0
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	96	0	5	5	91	29.6	6.35	21.4	13	46	30
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	96	0	3	3	93	20.1	5.38	26.8	8.3	36	20
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	96	23	6	29	67	8.70	8.12	93.3	0.60	34	6.0
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	96	0	3	3	93	26.2	6.82	26.1	11	48	26
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	96	0	0	0	96	374	115	30.8	54	730	360
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	96	0	3	3	93	41.0	13.4	32.8	10	82	39
	OCDF	96	0	0	0	96	1540	407	26.4	360	2900	1500

表 2 - 4 - 3 (2) 異常値等を棄却後の平均値及び精度等 (土壌 : ダイオキシン類同族体)

区分	分析項目	全回 答数	棄却回答数 (異常値等)			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)
			N D 等	異常値 (Grubbs)	計			S.D. (pg/g)	CV %			
P C D D 同 族 体	TeCDDs	95	0	2	2	93	98.6	30.3	30.7	17	190	100
	PeCDDs	95	0	2	2	93	157	46.8	29.8	24	310	160
	HxCDDs	95	0	3	3	92	554	122	22.1	240	840	560
	HpCDDs	95	0	3	3	92	2040	486	23.8	440	3400	2000
	OCDD	95	0	0	0	95	25700	7010	27.2	3300	45000	26000
	PCDDs	95	0	0	0	95	28800	7530	26.1	4900	51000	30000
P C D F 同 族 体	TeCDFs	95	0	3	3	92	108	37.1	34.5	18	220	110
	PeCDFs	95	0	2	2	93	175	56.8	32.5	32	360	180
	HxCDFs	95	0	5	5	90	413	98.9	23.9	180	730	410
	HpCDFs	95	0	0	0	95	1050	291	27.7	170	1900	1000
	OCDF	95	0	0	0	95	1540	409	26.6	360	2900	1500
	PCDFs	95	0	2	2	93	3280	744	22.7	920	5700	3400
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		95	0	0	0	95	32200	8240	25.6	6800	57000	33000

表 2 - 4 - 3 (3) 異常値等を棄却後の平均値及び精度等 (土壌試料 : コプラナー P C B)

区分	分析項目	全回 答数	棄却回答数 (異常値等)			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)
			N D 等	異常値 (Grubbs)	計			S.D. (pg/g)	CV %			
ノン オルト 異 性 体	3,4,4',5-TeCB	78	6	8	14	64	2.62	0.891	34.0	0.73	5.4	2.6
	3,3',4,4'-TeCB	78	0	4	4	74	22.2	6.29	28.4	2.3	38	22
	3,3',4,4',5-PeCB	78	1	3	4	74	11.7	3.27	27.9	1.4	20	12
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	78	2	3	5	73	4.90	1.67	34.1	1.8	10	4.6
モノ オルト 異 性 体	2',3,4,4',5-PeCB	78	5	6	11	67	4.63	1.70	36.7	1.4	9.6	4.5
	2,3',4,4',5-PeCB	78	2	7	9	69	76.5	16.1	21.1	38	120	74
	2,3,3',4,4'-PeCB	78	2	9	11	67	45.1	8.22	18.2	24	61	44
	2,3,4,4',5-PeCB	78	9	6	15	63	2.66	1.12	42.1	1.1	6.2	2.2
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	78	0	2	2	76	16.6	10.7	64.8	5.8	49	13
	2,3,3',4,4',5-HxCB	78	0	6	6	72	20.6	4.64	22.5	5.6	32	21
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	78	0	4	4	74	10.3	2.36	23.0	4.7	17	10
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	78	1	3	4	74	6.75	2.14	31.7	2.0	13	6.6
そ の 他	ノンオルト	78	0	4	4	74	41.8	9.53	22.8	20.4	67.6	41.5
	モノオルト	78	0	3	3	75	179	51.0	28.5	41.0	333	180
	計 (コプラナー PCB)	78	0	3	3	75	222	60.4	27.2	69.0	414	224

表 2 - 4 - 3 (4) 異常値等を棄却後の平均値及び精度等 (土壌試料 : 毒性等量)

区分	分析項目	全回 答数	棄却回答数 (異常値等)			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)
			N D 等	異常値 (Grubbs)	計			S.D. (pg/g)	CV %			
T E Q	ダイオキシン類	96	0	3	3	93	78.5	16.6	21.1	28.7	119	80.5
	コプラナー P C B	78	0	4	4	74	1.25	0.343	27.3	0.0221	2.13	1.28
	ダイオキシン類 + コプラナー P C B	78	0	2	2	76	79.2	16.8	21.2	29.2	121	82.1

4.1 ノナン溶液調製試料

ノナン溶液調製試料は、ダイオキシン類として2,3,7,8-位塩素置換異性体の17項目が添加されている。調製濃度は、異性体ごとに8ng/ml、又は12ng/mlとしており、GC/MS分析としては適当な濃度となっている。したがって、17の異性体とも「ND等」の分析結果はなかった（表2-4-2参照）。

(1) 異性体

異性体の大部分の室間精度(CV)は20~30%程度となっていた。しかし、異常値を棄却すると、すべての項目とも室間精度は10~20%となり、良好な結果(注1)であった。

平均値については、すべての項目とも中央値とほぼ一致し、ヒストグラムにおいては概ね平均値を中心とした分布となっていた(図2-4-1参照)。また、調製濃度に対する平均値の割合(平均値/調製濃度)は0.929~1.059の範囲であり、いずれの項目も平均値と調製濃度はほぼ一致していた(表2-4-4(1)参照)。

(注1)以下の精度管理調査事例(GC又はGC/MSによる分析例)等を考慮して、室間精度が20%以下の場合には良好な結果、20~30%の場合には相応の結果と考えられる。

- ・過去の本調査(例えば、平成7年度、10年度)における水質試料を用いた結果では、農薬類(フェニトロチオン等)の室間精度(CV)は30~35%程度また揮発性物質(テトラクロロエチレン等)については25~30%の室間精度であった(参考表1を参照)。
- ・JISによると、室内精度(CV)の上限値は、水質試料の場合には、農薬類は20~30%(項目又は分析方法により異なる)、揮発性物質は10~20%(分析方法により異なる)、PCBは40%となっている(参考表2を参照)。一般に、室間精度は、室内精度よりも大きな値である。

室内精度については、3回以上分析している20機関のCV%の結果をまとめると、平均値はすべての項目とも5%程度以内であった。また、中央値も平均値と同程度で、大部分の機関の室内精度はCV10%以下であり、相応のばらつき(注2)であった。

(注2)大部分の項目において室内精度が10%以下であったことについては、以下の精度管理調査事例(GC又はGC/MSによる分析例)等を考慮して、相応の結果と考えられる。

- ・過去の本調査(例えば、平成7年度、10年度)における水質試料を用いた結果では、農薬類(フェニトロチオン等)の室内精度(CV)は大部分が10%未満であり、揮発性物質(テトラクロロエチレン等)についても、同様の室内精度であった(参考表1を参照)。
- ・JISによると、室内精度(CV)の上限値は、水質試料の場合には、農薬類は20~30%(項目又は分析方法により異なる)、揮発性物質は10~20%(分析方法により異なる)、PCBは40%となっている(参考表2を参照)。

(2) TEQ

ダイオキシン類17項目の異性体の結果から算出したTEQについては、室間精度(CV)20.0%、平均値29.3ng-TEQ/mlであり、Grubbsの方法によって棄却される異常値である3回答を除くと、室間精度(CV)11.8%、平均値28.9ng-TEQ/mlとなり、良好な結果(注1)であった。

調製濃度に対する平均値の割合(平均値/調製濃度)は1.021であり、平均値と調製濃度はほぼ一致していた(表2-4-4(2)参照)。また、平均値は中央値とほぼ

一致し、ヒストグラムにおいては概ね平均値を中心とした分布となっていた（図2-4-2参照）。

表2-4-4(1) 異常値等を棄却後の平均値と調製濃度
(ノナン溶液調製試料：ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	平均値 A (ng/ml)	調製濃度 B (ng/ml)	A / B
異性体	P 2,3,7,8-TeCDD	8.27	8.0	1.034
	C 1,2,3,7,8-PeCDD	8.47	8.0	1.059
	D 1,2,3,4,7,8-HxCDD	7.60	8.0	0.950
	D 1,2,3,6,7,8-HxCDD	11.5	12	0.958
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	7.83	8.0	0.978
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	12.0	12	1.000
	OCDD	12.0	12	1.000
異性体	P 2,3,7,8-TeCDF	7.43	8.0	0.929
	C 1,2,3,7,8-PeCDF	8.16	8.0	1.020
	D 2,3,4,7,8-PeCDF	7.88	8.0	0.985
	F 1,2,3,4,7,8-HxCDF	11.6	12	0.967
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	11.8	12	0.983
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	7.74	8.0	0.968
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	7.93	8.0	0.991
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	12.1	12	1.008
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	7.52	8.0	0.940
OCDF	12.3	12	1.025	

表2-4-4(2) 異常値等を棄却後の平均値と調製濃度
(ノナン溶液調製試料：毒性等量)

分析項目	平均値 A (ng/ml)	調製濃度 B (ng/ml)	A / B
TEQ(ダイオキシン類)	28.9	28.3	1.021

4.2 土壌試料

土壌試料中のダイオキシン類及びコプラナーPCBのうち、比較的低濃度である異性体に「不検出(ND等)」の分析結果があった。ダイオキシン類の17異性体では、PCDD1項目(2,3,7,8-TeCDD)、PCDF3項目(2,3,7,8-TeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF)に「ND等」がみられた。1,2,3,7,8,9-HxCDFは23回答と多く、2,3,7,8-TeCDDが4回答であり、他は1又は2回答であった(表2-4-3

参照)。

コプラナーPCBの12異性体では、ノンオルト3項目(3,4,4',5-TeCB、3,3',4,4',5-PeCB、3,3',4,4',5,5'-HxCB)及びモノオルト5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、2,3,3',4,4',5,5'-HpCB)に「ND等」の分析結果があった。2,3,3',4,4'-PeCBが9回答、3,4,4',5-TeCBが6回答、2',3,4,4',5-PeCBが5回答と多いが、他は1又は2回答であった。

以上のように1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,7,8-TeCDD、2,3,3',4,4'-PeCB、3,4,4',5-TeCB及び2',3,4,4',5-PeCBは、「ND等」の回答が多く、その原因としては次のことが考えられる。

- ・試料中の濃度は5pg/g程度以下と低濃度である。
- ・定量下限値が大きい。
- ・他の項目に比べて濃度が低い。

次に、「ND等」が少ない回答の項目は、前記の1,2,3,7,8,9-HxCDFなどに比べて濃度は高く、誤ったピークで同定している可能性があると考えられる。

なお、ダイオキシン類同族体には、「ND等」の分析結果はなかった。

(1) ダイオキシン類異性体

ダイオキシン類異性体の分析結果については、異常値の棄却前の室間精度(CV)は50%程度を超える項目が多かった。異常値を棄却すると、1,2,3,7,8,9-HxCDFを除き、室間精度は20~30%程度の範囲となり、相応のばらつき(注1)であった。

平均値については、精度の良くなかった1,2,3,7,8,9-HxCDFを除き、中央値とほぼ一致し、ヒストグラムにおいては概ね平均値を中心とした分布となっていた(図2-4-3(1)参照)。

1,2,3,7,8,9-HxCDFは他の項目に比べて、ヒストグラムにおいて広い分布を示し、最大度数を示す階級は平均値よりも小さな値にあり、平均値よりも小さな分析結果が多かった(図2-4-3(2)参照)。異常値を棄却しても、室間精度(CV)は93.3%と大きく、平均値は中央値よりも大きな値であった。これらのことから、真の値は平均値よりも小さいと考えられ、これは過大な分析結果となった機関があったためと思われる。その原因としては、分析条件やクロマトグラムから推測すると、昨年度のばいじん試料や底質試料の場合と同様に次のことが複合的に影響したと考えられる(後記の表2-5-1参照)。

- ・他の項目に比べて濃度が低い。
- ・他の項目に比べて内部標準物質の回収が悪い。
- ・誤ったピークで同定している。
- ・ピークの分離が十分でない。
- ・自動計算し、クロマトグラムの確認を行っていない。

室内精度については、3回以上分析している20機関のCV%の結果をまとめると、平均値は一部の項目を除き10%程度であった。すべての異性体とも中央値は平均値より小さく、大部分の項目の中央値はCV5%程度(2,3,7,8-TeCDD、2,3,7,8-TeCDF及び1,2,3,7,8,9-HxCDFの3項目は10%程度)であり、大部分の室内精度はCV10%以下であった。相応のばらつき(注2)と考えられる。

(2) ダイオキシン類同族体

ダイオキシン類の四塩化物から八塩化物の各同族体の分析結果については、異常値の棄却前の室間精度(CV)は50%程度を超える項目が半数程度あったが、異常値を棄却すると、20~30%程度となり、異性体と同程度であり、相応のばらつき(注1)であった。

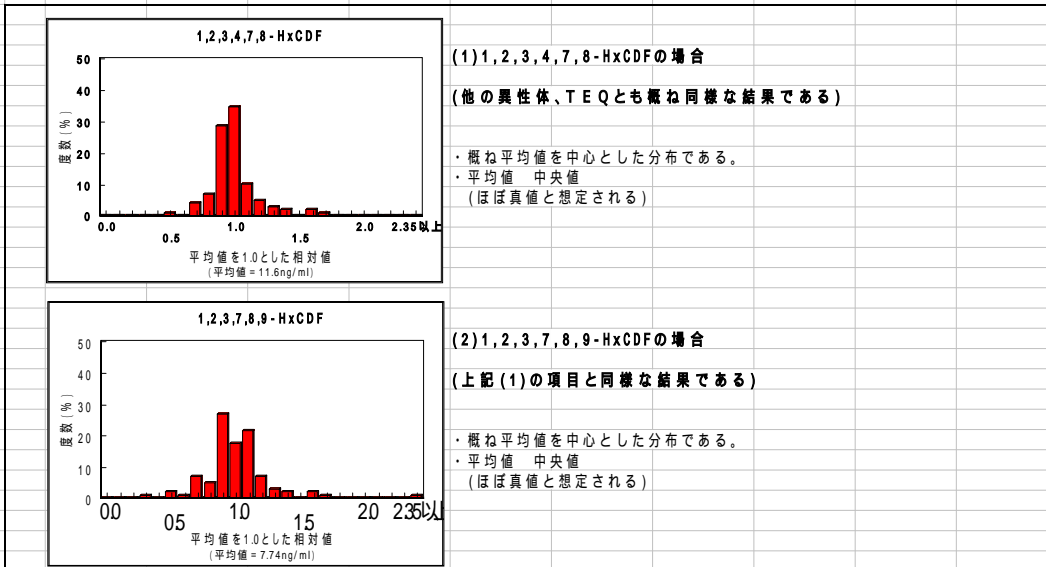


図 2 - 4 - 1 ヒストグラム例 (ノナン溶液調製試料：ダイオキシン類異性体)

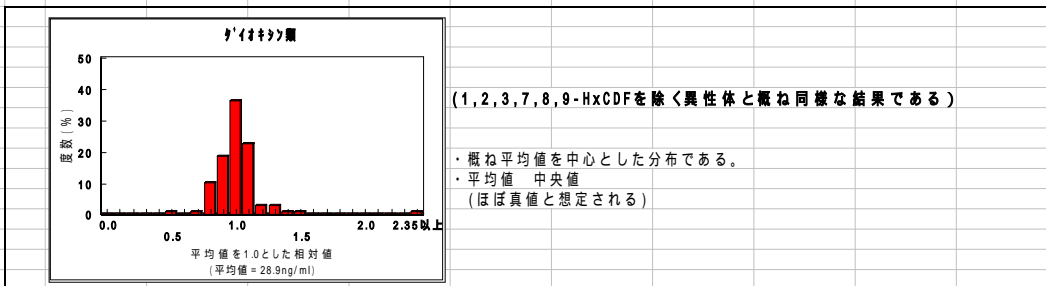


図 2 - 4 - 2 ヒストグラム例 (ノナン溶液調製試料：TEQ)

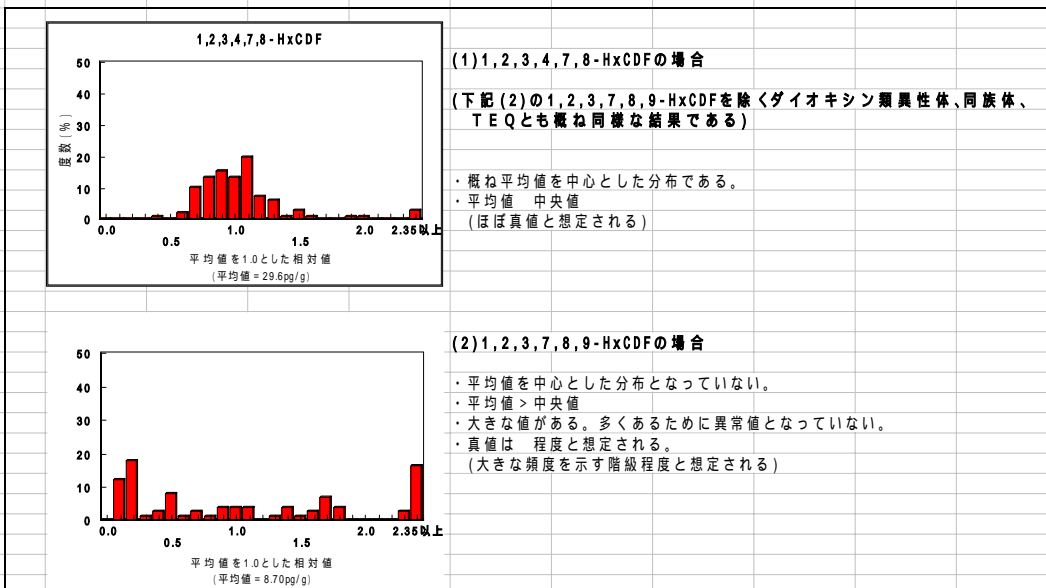


図 2 - 4 - 3 ヒストグラム例 (土壌試料：ダイオキシン類異性体)

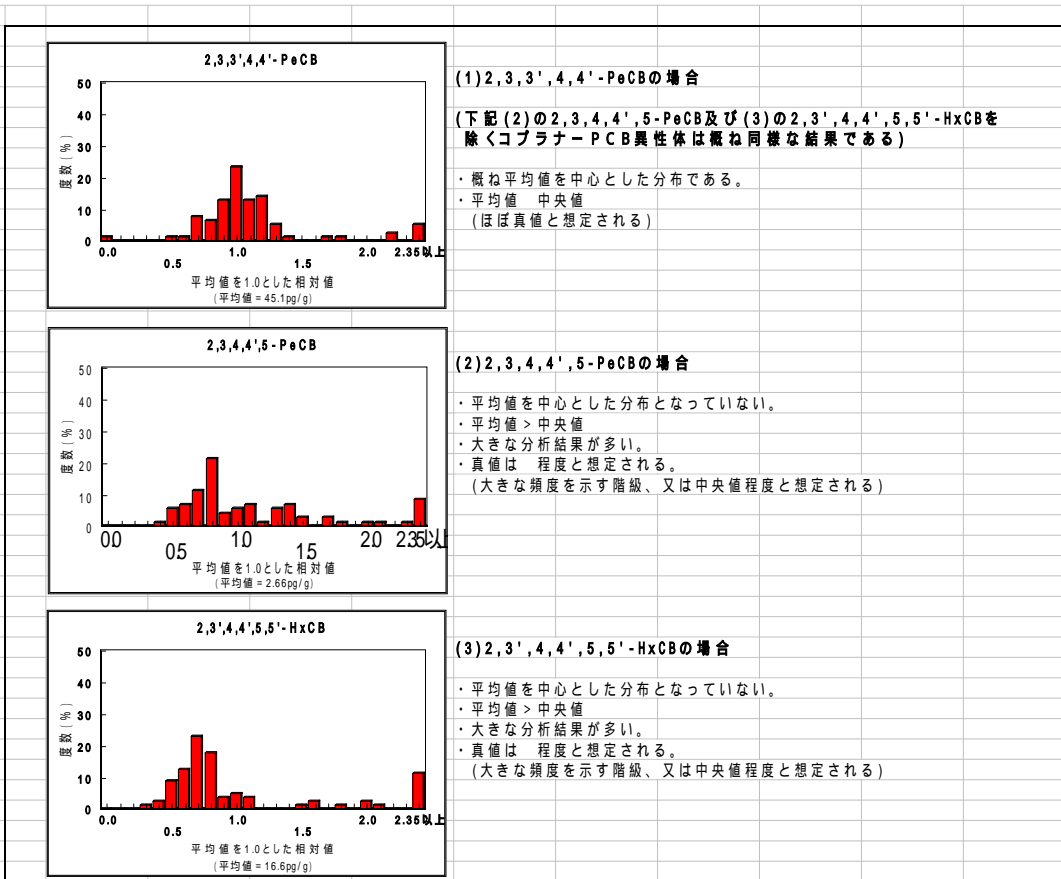


図 2 - 4 - 4 ヒストグラム例 (土壌試料: コプラナー PCB)

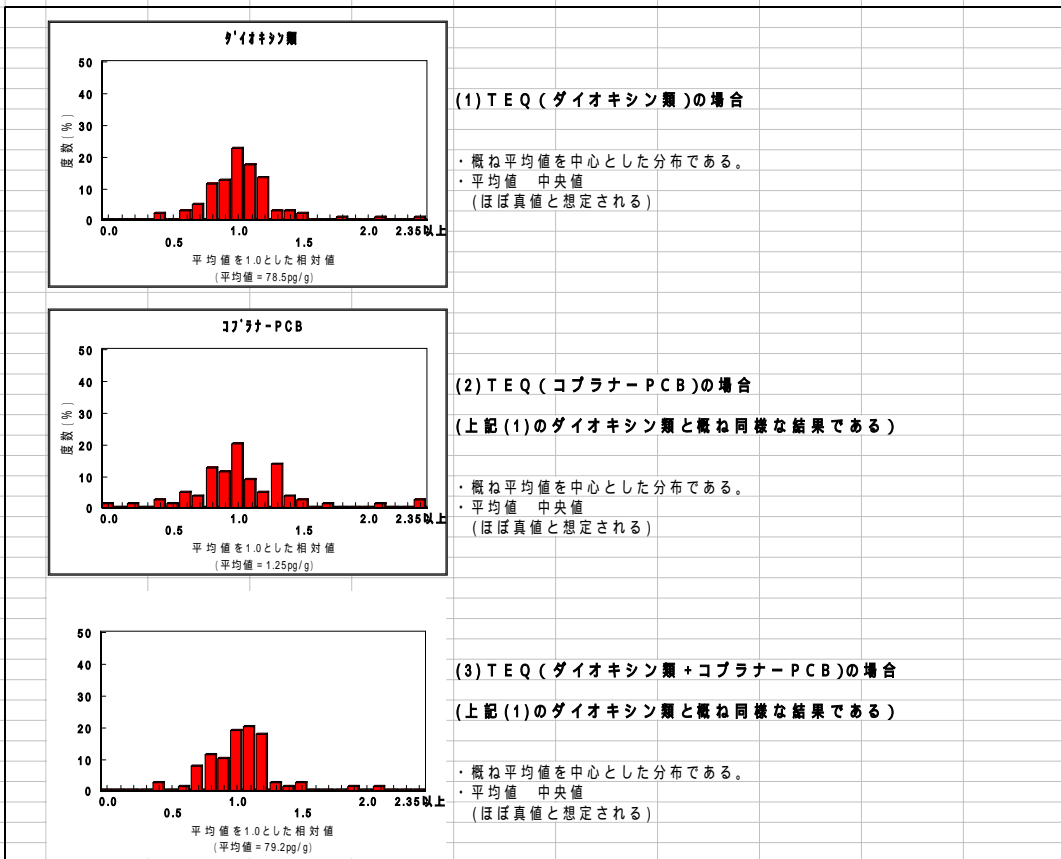


図 2 - 4 - 5 ヒストグラム例 (土壌試料: TEQ)

すべての同族体とも、平均値と中央値はほぼ一致しており、ヒストグラムは平均値を中心とした分布となっていた。

室内精度については、3回以上分析している20機関のCV%の結果をまとめると、全ての項目とも平均値は10%以下であり、5%程度の項目が多く、良好な結果と考えられる。なお、中央値は1項目（TeCDDs）を除き、平均値より小さかった。

（3）コプラナーPCB

コプラナーPCB異性体の分析結果については、異常値の棄却前の室間精度（CV）は100%程度を超える項目が多いが、異常値を棄却すると、2,3,4,4',5-PeCB及び2,3',4,4',5,5'-HxCBを除き、室間精度は20~30%程度の範囲となった。全体的には、ダイオキシン類異性体に比べて、精度は若干悪かった。

平均値については、精度の良くなかった2,3,4,4',5-PeCB及び2,3',4,4',5,5'-HxCBを除いて、中央値とほぼ一致し、ヒストグラムにおいては概ね平均値を中心とした分布となっていた（図2-4-4(1)参照）。

2,3,4,4',5-PeCB及び2,3',4,4',5,5'-HxCBは他の項目に比べて、ヒストグラムにおいて広い分布を示し、最大度数を示す階級（ほぼ中央値に当たる）は平均値よりも小さな値にあり、平均値よりも小さな分析結果が多かった（図2-4-4(2)及び図2-4-4(3)参照）。異常値を棄却しても、室間精度（CV）は2,3,4,4',5-PeCBが42.1%、2,3',4,4',5,5'-HxCBが64.8%と大きく、平均値は中央値よりも大きな値であった。これらのことから、ダイオキシン類の1,2,3,7,8,9-HxCDFと同様、真の値は平均値よりも小さいと考えられ、これは過大な分析結果となった機関があったためと思われる。

その原因としては、分析条件やクロマトグラムから推測すると、上記（1）の1,2,3,7,8,9-HxCDFと同様であると考えられる。

コプラナーPCBのノンオルト異性体の合計及びモノオルト異性体の合計、並びにそれらの合計（全コプラナーPCB）については、2,3,4,4',5-PeCB及び2,3',4,4',5,5'-HxCBを除く項目の結果と同程度の室間精度であり、平均値も中央値とほぼ一致しており、ヒストグラムにおいては平均値を中心とした分布となっていた。

室内精度については、コプラナーPCB異性体に関して3回以上分析している14機関のCV%の結果をまとめると、平均値は10%程度であった。したがって、室内精度は、ダイオキシン類の異性体に比べて良くないと考えられた。

（4）TEQ

TEQについては、TEQ（ダイオキシン類）は異常値の3回答を除くと平均値78.5pg-TEQ/g、室間精度（CV）21.1%、TEQ（コプラナーPCB）は異常値の4回答を除くと平均値1.25pg-TEQ/g、室間精度（CV）27.3%であり、全体のTEQは異常値の1回答を除くと平均値79.2pg-TEQ/g、室間精度（CV）21.2%であった。

TEQ（ダイオキシン類）に比べて、TEQ（コプラナーPCB）の精度は若干悪かった。

平均値については、中央値とほぼ一致しており、ヒストグラムにおいては平均値を中心とした分布となっていた（図2-4-5参照）。

4.3 ノナン溶液調製試料と土壌試料の分析結果の関連

各参加機関の土壌試料の分析結果（pg/g）とノナン溶液調製試料の分析結果（ng/ml）の比を算出し、それらの値から求めた統計量を表2-4-5に示す。なお、こ

の表中には、異常値等を棄却した後の平均値（表 2 - 4 - 2 (1)及び表 2 - 4 - 3 (1)の値）より算出した分析結果比も示している。

土壌試料の分析結果（pg/g）とノナン溶液調製試料の分析結果比の室間精度（CV %）は、項目によって異なり、ダイオキシン類異性体は30.5～107.6%、TEQ（ダイオキシン類）は28.9%となった。これらの分析結果比の室間精度は、ノナン溶液調製試料の分析結果の室間精度よりも悪く、土壌試料の分析結果の室間精度程度であった。

ノナン溶液調製試料は共存物質を含まない溶液（標準液に相当するもの）であり、ダイオキシン類異性体の室間精度は13.1～20.5%であった。ノナン溶液調製試料の分析精度に影響するものとしては標準液が考えられる。仮に、土壌試料の分析精度に大きく影響するものも標準液とすれば、土壌試料とノナン溶液調製試料の分析結果比の室間精度（CV%）はノナン溶液調製試料の精度と同程度の結果になると考えられる。しかし、分析結果比等の室間精度は、ノナン溶液調製試料の精度に比べて著しく大きい結果となっていた。このことは、土壌試料の分析精度には、GC/M S分析における標準液による影響よりも、他の影響が大きいと考えられる。すなわち、前処理（抽出操作）、クリーンアップ操作又はGC/M S分析時の共存物質による影響等が大きいと想定される。

表 2 - 4 - 5 土壌試料とノナン溶液調製試料の分析結果比に関する統計量

区分	分析項目	回答数	分析結果より算出した分析結果比の統計量 1)		平均値より算出した分析結果比 2)	
			平均値	CV %		
P	2,3,7,8-TeCDD	91	0.376	55.7	0.334	
C	1,2,3,7,8-PeCDD	95	3.38	30.5	3.32	
D	1,2,3,4,7,8-HxCDD	95	4.43	38.1	4.16	
D	1,2,3,6,7,8-HxCDD	95	5.91	33.2	5.74	
異性体	1,2,3,7,8,9-HxCDD	95	9.81	32.0	9.48	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	95	86.9	32.8	84.2	
	OCDD	95	2160	32.6	2150	
	P	2,3,7,8-TeCDF	93	0.567	45.2	0.521
C	1,2,3,7,8-PeCDF	95	1.15	54.2	1.06	
D	2,3,4,7,8-PeCDF	94	1.26	48.4	1.17	
異性体	F	1,2,3,4,7,8-HxCDF	95	2.83	50.1	2.55
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	95	1.86	45.1	1.70	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	71	1.47	107.6	1.12 3)	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	95	3.54	45.6	3.30	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	95	30.6	32.3	30.9	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	95	5.65	34.7	5.45	
	OCDF	95	126	31.4	125	
TEQ（ダイオキシン類）		94	2.84	28.9	2.72	

注 1) 分析結果より算出した分析結果比の統計量とは、土壌試料の分析結果（pg/g）とノナン溶液調製試料の分析結果（ng/ml）の比から算出している。

注 2) 平均値より算出した分析結果比とは、異常値等を棄却した後の土壌試料の平均値（pg/g）とノナン溶液調製試料の平均値（ng/ml）の比である。

注 3) 前記 4.2 (1) で示したように 1,2,3,7,8,9-HxCDF の異常値等を棄却した後の土壌試料の平均値（pg/g）は、真値を表していないため、分析結果比も正しい値とはなっていないと考えられる。

5 分析操作上の問題点等

5.1 ノナン溶液調製試料

分析操作等の要因別に分析結果を解析し、分析操作上の問題点や留意点を以下に示す。この試料の分析対象はダイオキシン類である。異常値となった回答数は、T E Qについては3回答、異性体の異常値を含めると9回答である。なお、精度については、T E Qに基づいた結果を示している。

① G C / M S 分析用試料液の調製方法

ノナン溶液調製試料は、ダイオキシン類の標準物質を含んだノナン溶液であり、この試料にシリンジスパイクを添加してG C / M S 分析用の試料液を調製する。

この分析用溶液の調製における試料の希釈倍率としては、希釈しているものの大部分の回答(78)は1~10倍であった。なお、濃縮を行っているものも10回答あった。

希釈倍率について、10以上、2~10、1~2、1、1未満の階級に区分した結果では、平均値、室間精度に一定の傾向はみられず、異常値を含む回答数にも傾向がみられなかった。

② シリンジスパイク

G C / M S 分析用試料液の調製時にシリンジスパイクを添加している回答数は91、添加していないが2回答であり、大部分は添加していた。シリンジスパイクの添加の有無と分析結果との関係は明らかでなかった。

③ 使用したG C の分離カラムの数

分離カラムの数は、回答の多くは2であり、残りは3であった。分析結果との関係は明らかでなかった。

④ 使用したM S の分解能及びイオン化電圧

分解能は、すべての回答とも、10000~12000以上であり、概ね同じと考えられた。分析結果との関係は明らかでなかった。

イオン化電圧は、回答の約半数は70V、約半数は70V未満であり、70Vを超える回答が1あったが、これは記述の誤りであると考えられる。分析結果との関係は明らかでなかった。

⑤ 分析者のダイオキシン類分析の経験

分析者のダイオキシン類分析の経験年数については、1年以下、1年を超え2年以下、2年を超え5年以下、5年を超えるの階級に区分した結果では、平均値、室間精度に一定の傾向はみられず、異常値を含む回答数にも傾向がみられなかった。

分析者が昨年度に分析したダイオキシン類の分析試料数については、10以下、10を超え100以下、100を超え500以下、500を超える階級に区分した結果では、平均値、室間精度に一定の傾向はみられなかった。

本調査に昨年度参加した機関と今年度初めて参加した機関について比較すると、室間精度は昨年度も回答した方がよかったが、異常値を含む回答数は多かった。

以上のように、分析者の経験度(経験年数、分析試料数及び昨年度の本調査への回答状況)と分析結果との関係は、一定の傾向がみられなかった。

5.2 土壌試料

ノナン溶液調製試料と同様に解析結果を示す。この試料の異常値となった回答数は、ダイオキシン類については、T E Qが3回答、異性体の異常値を含めると14回答である。コプラナーP C Bについては、T E Qが4回答、異性体の異常値を含めると

18回答である。なお、精度については、T E Qに基づいた結果を示している。

①前処理（抽出操作）

前処理としては、アセトンを用いたA S E抽出の2回答を除く92回答はトルエンを用いたソックスレー抽出であった。A S E抽出の回答が少ないため、平均値、室間精度の抽出方法間の傾向はわからなかった。

②クリーンアップ操作

クリーンアップ操作は、最初の操作として、多くの機関が多層シリカゲルクロマトグラフィー又は硫酸処理 - シリカゲルクロマトグラフィー、硫酸処理 - 多層シリカゲルクロマトグラフィーを行っていた。次の操作として、コプラナーP C Bを分析しない場合には、アルミナクロマトグラフィーまたは活性炭クロマトグラフィーを行って、G C / M S分析用の試料液を調製していた。コプラナーP C Bを分析する場合には、大部分の機関は液を2分し、アルミナクロマトグラフィー又は活性炭クロマトグラフィーを行って、G C / M S分析用の試料液を調製していた。なお、その他の操作として、硫黄（硫化物）に対する処理を行っている機関が約半数あり、その内の半数以上の機関は硝酸銀シリカゲルクロマトグラフィーを行っていた。

これらのクリーンアップの方法と分析結果の関係は、各クリーンアップにおける回答数が多くないため（各種のクリーンアップの方法に回答が分散しているため）、平均値、室間精度とも明らかな傾向がみられなかった。

③スパイク

サンプルスパイク、クリーンアップスパイクの添加については、サンプルスパイク、クリーンアップスパイク又は両方のスパイクを添加しており、添加していない回答はなかった。大部分の回答は、クリーンアップスパイクを添加していた。

結果としては、サンプルスパイクの添加、クリーンアップスパイクの添加、両方の添加との間に平均値、室間精度とも明らかな差はみられなかった。ただし、クリーンアップスパイクの回収率が低いと異常値を含む回答の割合が多くなる傾向がみられた

なお、シリンジスパイクは、すべての機関が添加していた。

④使用したG Cの分離カラムの数

分離カラムの数としては、ダイオキシン類及びコプラナーP C B分析の場合には回答の多くはカラム数3であり、コプラナーP C Bを分析しない場合にはカラム数2の回答であった。

ダイオキシン類及びコプラナーP C B分析する場合のカラム数2、3、4、5について、カラム数と分析結果との関係は明らかでなかった。

コプラナーP C B分析しない場合のカラム数2と3についても、分析結果との関係は明らかでなかった。

⑤使用したM Sの分解能及びイオン化電圧

分解能については、すべての回答とも、10000～12000以上であり、概ね同じ回答と考えられた。分析結果との関係は明らかでなかった。

イオン化電圧は、回答の約半数は70V、約半数は70V未満であり、70Vを超える回答が1あったが、これは記述の誤りであると考えられる。分析結果との関係は明らかでなかった。

⑥試料のはかり取り量

試料のはかり取り量について、5g程度（7.5g以内）、10g程度（7.5～15g）、

15 g を超えるの階級に区分した結果では、ダイオキシン類、コプラナー P C B とともに、平均値、室間精度に一定の傾向はみられなかった。

⑦ 分析者のダイオキシン類分析の経験

分析者のダイオキシン類分析の経験年数については、1年以下、1年を超え2年以下、2年を超え5年以下、5年を超えるの階級に区分した結果では、平均値、室間精度に一定の傾向はみられず、異常値を含む回答数にも傾向がみられなかった。

分析者が昨年度に分析したダイオキシン類の分析試料数については、10以下、10を超え100以下、100を超え500以下、500を超える階級に区分した結果では、平均値、室間精度に一定の傾向はみられなかった。

本調査に昨年度参加した機関と今年度初めて参加した機関について比較すると、平均値、室間精度に一定の傾向はみられなかった。

以上のように、分析者の経験度（経験年数、分析試料数及び昨年度の本調査への回答状況）とダイオキシン類及びコプラナー P C B の分析結果との関係は、一定の傾向がみられなかった。

⑧ 使用した G C の分離カラムの種類

前記 4 . 2 に示したように 1,2,3,7,8,9-HxCDF の分析精度はよくなかった。

1,2,3,7,8,9-HxCDF の分析に使用した分離カラムの種類としては、SP-2331 が多く（67回答中53回答である）、他のカラムと区分して解析したところ、どちらの室間精度も悪く、精度に大きな差はみられなかったが、SP-2331 を用いた場合の方が平均値は約2倍大きかった。

なお、SP-2331 以外のカラムには、CP-Si188、DB-5、DB-Dioxin、DB-17 等があった。

5 . 3 その他

分析条件やクロマトグラム等の結果から推測される問題点等を以下にまとめる。
ノナン溶液調製試料に関しては、次のとおりであった。

① 分析結果から判断すると、標準液の濃度の違いが分析結果に影響を与えたと想定される結果がみられた。

検量線を作成する標準液の希釈の正確さ、内部標準物質の添加量の正確さが問題となる結果もみられた。

② 開封後多くの時間を経過した標準液を使用している例があり、標準液の管理方法によっては分析結果への影響が考えられる（調査結果では、開封後1年を超える標準液の使用は、22.0%であり、最長は3年であった）。

土壌試料に関する問題点等は、次のとおりであった。

① 1,2,3,7,8,9-HxCDF の分析では、高極性カラムで妨害が受けやすい。上記 5 . 2 ⑧ に示したようにカラムに SP-2331 を使用し、相当する保持時間に現れるピークのテーリング部分を垂直にカットして定量している例が多くみられた（表 2 - 5 - 1 参照）。

なお、分析操作（チャート等）が不適であっても、偶然、妥当な分析結果となっている例が多くみられた。

② 2,3,7,8-TeCDD、2,3,7,8-TeCDF 及び 3,4,4',5-TeCB 等についても、ピークの分離の悪い例が多くみられた。良好な分離の必要性がある。

③ 誤ったピークを同定している例、空試験値が加わったピークから濃度を算出していると想定される例、ベースラインの引き方が良くない例があった。これらは、

コプラナーPCBに多くみられた。

表 2 - 5 - 1 1,2,3,7,8,9-HxCDFの分析時の状況 (適否)

摘要		回答数
適	SP-2331で良好に分離	7
	SP-2331以外のカラムで分離 ()内はDB-5とDB-17の組み合わせ	1 1 (3)
不適	SP-2331で妨害を受けた状態で定量	2 8
	SP-2331で妨害ピークを分割しているが根拠が不明	1 3
	SP-2331で分離していないが、妨害は少ない	6
	回収率が悪く、評価できない	4
不明	(データ不足)	2 2

- ④ 空試験のクロマトグラムに2,3,7,8-異性体のピークを示しているものがみられた。これは、標準液による汚染等の可能性が想定される。
- ⑤ クロマトグラムにおけるS/Nが悪いにも関わらず、検出下限値を低く表示している例、またS/Nが悪い (S/N = 1程度) にも関わらず、定量している例がみられた。
- ⑥ 内部標準物質の添加量が問題となった例は、1,2,3,7,8,9-HxCDFに特にみられた。内部標準物質は99% (含有量) を保証しているので、通常は定量下限値の100倍以上の内部標準物質を添加する時は注意が必要とされる。
- ⑦ 内部標準物質を加えていない異性体の回収率が低いと推定される例があった。クリーンアップスパイクとして、ダイオキシン分画の始めと後ろに出る異性体を加えるようにするとチェック可能である (例えば、始めの方は1,3,6,8-TeCDD又はTeCDF、後ろは1,2,3,4,7,8,9-HpCDFを使用する) 。
- ⑧ 1,2,3,4,7,8,9-HpCDFと1,2,3,4,6,7,8-HpCDFの分析結果の比をみると、0.2 ~ 0.8と範囲が広く、クリーンアップに起因する誤差が推定できた (1,2,3,4,7,8,9-HpCDF / 1,2,3,4,6,7,8-HpCDFの値が小さいのは、1,2,3,4,7,8,9-HpCDFの回収不良の可能性が考えられる) 。
- ⑨ クリーンアップ操作において、適切な分画を行っていない例がみられた。この例としては、コプラナーPCB分析用の試料液の調製にみられ、例えば、コプラナーPCB以外のPCBも含めた状態でコプラナーPCBを分析しているものがあった。
- ⑩ 装置、測定方法及び試料測定時の各々の検出下限値、定量下限値の求め方が理解し得ないものがみられた。一般的には、装置の検出下限値 (pg) < 測定方法の検出下限値 (pg) < 試料測定時の検出下限値 (pg/g) の関係になると考えられるが、これと逆の値が示されているものがあった。
また、装置の検出下限値で、その分析機関の通常に使用している検出下限値あるいは分析機器メーカーの示している値と判断されるものがみられた。今回の測定で求めていないと判断される。
- ⑪ ノナン溶液調製試料の分析結果から判断すると、標準液の濃度の違いが分析結果に影響を与えたと想定される結果がみられており、土壌試料についても同様と考えられる。また、検量線を作成する標準液の希釈の正確さ、内部標準物質の添加

量の正確さも、ノナン溶液調製試料の場合と同様に重要である。

- ⑫ 開封後多くの時間を経過した標準液を使用している例があり、標準液の管理方法によっては分析結果への影響が考えられる（調査結果では、開封後1年を超える標準液の使用は、ダイオキシン類が19.8%、コプラナーPCBが8.6%であり、最長はダイオキシン類、コプラナーPCBとも3年であった）。
- ⑬ 分析結果を算出する場合の計算間違い、単位間違いがあり、濃度の算出には注意が必要である。

6. 昨年度の結果との比較

昨年度の調査は、ばいじん試料及び底質（海域）試料について、ダイオキシン類を分析対象項目として実施した。その結果と今年度の結果の比較を以下に示す。

（1）ダイオキシン類異性体

昨年度のダイオキシン類異性体の分析結果については、1,2,3,7,8,9-HxCDFを除き、異常値棄却後の室間精度（CV）はばいじん試料が20～30%程度、底質試料が20～40%程度であり、相応のばらつきであった。今年度の土壌試料についても、1,2,3,7,8,9-HxCDFを除き、20～30%程度であり、昨年度実施したばいじんや底質試料と同程度か、項目によっては若干良好であった。

これらの試料の1,2,3,7,8,9-HxCDFを除く項目の平均値は中央値とほぼ一致しており、ヒストグラムにおいては概ね平均値を中心とした分布となっていた。これらの項目の平均値は、ほぼ真の値を表していると考えられた。

1,2,3,7,8,9-HxCDFについては、過大な分析結果が多いために、異常値棄却後の室間精度は、昨年度のばいじん試料で66.5%、底質試料で116.7%、今年度の土壌試料で93.3%といずれも大きなばらつきであった。

また、この項目の平均値は中央値と一致せず、中央値は平均値よりも小さな値であり、ヒストグラムにおいて最大度数を示す階級は中央値よりも更に小さい値となっていた。「平均値」、「中央値」、「最大度数を示す階級値」の離れる割合は、ばいじん試料が小さく、土壌試料、底質試料の順に大きくなっており、この順に正確さが悪くなっていた。なお、これらの試料中の1,2,3,7,8,9-HxCDFの濃度（真の値）は、最大度数を示す階級程度と考えられた。

なお、今年度のノナン溶液調製試料のダイオキシン類異性体の分析結果は、異常値を棄却すると、1,2,3,7,8,9-HxCDFを含めた全ての項目とも室間精度は10～20%となり、昨年度実施したばいじんや底質試料及び今年度の土壌試料の室間精度（概ね20～40%）よりも良好であった。

また、これらの項目の平均値の調製濃度に対する割合は0.929～1.059の範囲であり、いずれの項目とも平均値と調製濃度はほぼ一致していた。当然ではあるが、平均値、中央値、最大度数を示す階級はほぼ一致していた。

（2）ダイオキシン類同族体

昨年度のばいじん試料及び底質試料、今年度の土壌試料とも、ダイオキシン類同族体の分析結果については、室間精度（CV）が20～30%程度であり、上記（1）に示したダイオキシン類異性体（1,2,3,7,8,9-HxCDFを除く）と同程度であった。

また、これらの試料の全ての同族体とも、平均値と中央値はほぼ一致しており、ヒストグラムは平均値を中心とした分布となっていた。

表 2 - 6 - 1 ダイオキシン類異性体に関する異常値等を棄却前後の平均値及び精度

区分	試料	項目 1)	棄却	回答数	平均値 (中央値)	室間精度 C V % 1)
昨年	ばいじん 試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	61 59	3.39 (2.3) ng/g 2.89 (2.3) ng/g	97.7 66.5
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の異性体	前後	- -	- -	23.4 ~ 84.3 20.8 ~ 33.6
	底質試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	32 31	27.4 (12) pg/g 20.2 (11) pg/g	170.1 116.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の異性体	前後	- -	- -	26.3 ~ 246.3 18.9 ~ 38.2
今年	ノナン溶液 調製試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	96 94	7.83 (7.6) ng/ml 7.74 (7.6) ng/ml	28.4 20.5
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の異性体	前後	- -	- -	17.0 ~ 28.5 13.1 ~ 20.5
	土壌試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	73 67	12.7 (7.8) pg/ml 8.70 (6.0) pg/ml	124.8 93.3
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の異性体	前後	- -	- -	26.4 ~ 77.0 21.4 ~ 31.6

注1)1,2,3,7,8,9-HxCDF以外の16異性体については、室間精度を範囲(最小~最大)として示す。

表 2 - 6 - 2 ダイオキシン類同族体に関する異常値等を棄却前後の精度(範囲)

区分	試料	棄却	室間精度 C V %
昨年	ばいじん 試料	前後	23.7 ~ 47.7 22.4 ~ 30.7
	底質試料	前後	26.3 ~ 190.3 18.2 ~ 30.4
今年	土壌試料	前後	26.1 ~ 85.2 22.1 ~ 34.5

(3) T E Q

昨年度実施したばいじん試料の T E Q (ダイオキシン類) については、異常値がなく、室間精度 (C V) 22.7%であった。底質試料の T E Q (ダイオキシン類) は異常値が5回答であり、室間精度 (C V) は棄却前81.1%、棄却後19.2%であった。

今年度のノナン溶液調製試料の T E Q (ダイオキシン類) については、異常値が3回答であり、室間精度 (C V) は棄却前20.0%、棄却後11.8%であった。昨年度のばいじん試料及び底質試料より良好な精度であった。

今年度の土壌試料の T E Q (ダイオキシン類) については、異常値が3回答であり、室間精度 (C V) は棄却前46.9%、棄却後21.1%であった。異常値がなかった昨年度のばいじん試料よりも悪く、底質試料に近い精度になっていたと考えられた。

平均値については、昨年度の試料、今年度の試料とも、中央値とほぼ一致してお

り、概ね平均値を中心とした分布となっていた。すべての試料とも、平均値はほぼ真の値を表していると考えられた。

表 2 - 6 - 3 T E Qに関する異常値等を棄却前後の平均値及び精度

区分	試料	項目	棄却	回答数	平均値(中央値)	室間精度 C V %
昨年	ばいじん 試料	ダイオキシン類	前後	61	25.9 (26) ng/g	22.7
			前後	61	25.9 (26) ng/g	22.7
	底質試料	ダイオキシン類	前後	59	112 (96) pg/g	81.1
			前後	54	94.6(95) pg/g	19.2
今年	ノナン溶液 調製試料	ダイオキシン類	前後	96	29.3 (29) ng/ml	20.0
			前後	93	28.9 (29) ng/ml	11.8
	土壌試料	ダイオキシン類	前後	96	83.5 (81) pg/g	46.9
			前後	93	78.5 (81) pg/g	21.1
		コプラナー-PCB	前後	78	1.39 (1.3) pg/g	73.7
			前後	74	1.25 (1.3) pg/g	27.3
		ダイオキシン類 + コプラナー-PCB	前後	78	80.4 (82) pg/g	23.7
			前後	76	79.2 (82) pg/g	21.2

7. まとめ

ダイオキシン類を分析対象とした統一精度管理調査は、昨年度に続き2回目であり、今年度はノナン溶液調製試料及び土壌試料について実施した。ノナン溶液調製試料についてはダイオキシン類を分析対象とし、土壌試料についてはダイオキシン類及びコプラナーPCBを分析対象とした。

これらの分析は高分解能のガスクロマトグラフ質量分析計が必要であるが、参加機関数は112、昨年度の1.5倍となり、回答機関数は98(回収率87.5%)であった。

ノナン溶液調製試料の回答数は97、土壌試料は96であった。また、土壌試料において回答のあった96機関のうち、78機関(81.3%)がコプラナーPCBを分析していた。

ノナン溶液調製試料、土壌試料の分析結果とも、計算間違い、記入間違い等の明らかな間違いは、解析に不適当な数値であり、参加機関に連絡し、訂正を行った後に解析を行った。

ノナン溶液調製試料の分析結果として、ダイオキシン類の結果から算出したTEQは、棄却検定による異常値の3回答を除くと、平均値28.9ng-TEQ/ml、室間精度(CV)11.8%と良好な結果であった。調製濃度に対する平均値の割合(平均値/調製濃度)は1.021であり、平均値と調製濃度はほぼ一致していた。

この試料のダイオキシン類異性体の分析結果は、異常値を棄却すると、すべての項目とも室間精度は10~20%となり、昨年度実施したばいじんや底質試料についての室間精度(20~40%)よりも良好であった。これらの異性体の分析結果の平均値の調製濃度に対する割合は0.929~1.059の範囲であり、いずれの項目も平均値と調製濃度はほぼ一致していた。

次に、土壌試料の分析結果をTEQで示すと、TEQ(ダイオキシン類)は異常値の3回答を除くと平均値78.5pg-TEQ/g、室間精度21.1%、TEQ(コプラナーP

ＣＢ）は異常値の４回答を除くと平均値1.25pg-TEQ/g、室間精度27.3%であり、全体のTEQは異常値の２回答を除くと平均値79.2pg-TEQ/g、室間精度21.2%であった。TEQ（ダイオキシン類）に比べて、TEQ（コプラナーPCB）の精度は若干悪かった。

ダイオキシン類異性体及び同族体の分析結果は、異常値を棄却すると、1,2,3,7,8,9-HxCDFを除き、室間精度は20～30%程度の範囲となり、TEQと同程度の精度であり、昨年度実施したばいじんや底質試料とも同程度か、項目によっては若干良好であった。

コプラナーPCB異性体の分析結果も、異常値を棄却すると、2,3,4,4',5-PeCB及び2,3',4,4',5,5'-HxCBを除き、室間精度は20～30%程度の範囲となった。全体的には、ダイオキシン類異性体に比べて、精度は若干悪かった。

以上のように、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,4',5-PeCB及び2,3',4,4',5,5'-HxCBについては、精度が悪く、これらの平均値は、高値の結果を含むために、真の値と想定される値に比べて大きくなった。この原因としては、他の項目に比べて濃度が低いこと、クリーンアップの操作が十分でないこと等により共存物質の妨害を受けた状態で定量していること及びクロマトグラムでのピークの分離が十分でないこと、又は回収率が低いことが考えられた。

分析実施上の留意点としては、ノナン溶液調製試料の分析結果から判断すると、標準液の濃度の違いが分析結果に影響を与えたと想定される例があり、検量線を作成する標準液の希釈の正確さ、内部標準物質の添加量の正確さが望まれる。

土壌試料では、サンプルスパイク又はクリーンアップスパイクの適正な回収率の確保等が上げられた。また、誤ったピークで定量している例、空試験値が加わったまま濃度を算出していると想定される例、S/Nが悪い（S/Nが小さい）状態で濃度を算出している例、ノナン溶液調製試料と同様に標準液の濃度が違っていると想定される例等があり、ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析の経験不足と考えられる例が多い。分析者にはより多くの経験が望まれる。

平成10年度、11年度とダイオキシン類に関する調査を実施したが、ダイオキシン類の測定分析における精度管理の重要性にかんがみ、平成12年度においても本調査を継続し、問題点の明確化とその周知を図るなど精度管理のための取組を継続・強化する必要がある。その際、これまでは明らかな記述間違いや計算間違いについては、指摘を行った上で回答機関の申し出に基づき修正を行ってきたが、今後はそのような扱いは止めるなど調査方法の変更を行うべきである。また、今回、土壌試料で一部のダイオキシン類異性体及びコプラナーPCB異性体に異常値として棄却される回答が多数発生したが、このようなことを防止し、上記の留意点等に適切に対処するとともに、記述間違いや計算間違いの発生を防止していく必要がある。このため、分析マニュアルと併用すべき精度管理指針等を作成し、その普及を図るべきである。

(参考)

参考表 1 水質試料中の農薬及び揮発性物質分析の精度管理調査結果例
(平成7年度及び平成10年度環境測定分析統一精度管理調査結果)

分析項目	棄却	回答数	平均値 (mg/l)	室内精度		備考
				S.D. (mg/l)	CV%	
シマジン	前後	222	0.0285	0.0592	207.6	平成7年度 (農薬)
		218	0.0231	0.00729	31.6	
フェニトチオン	前後	239	0.00383	0.00371	96.9	平成10年度 (農薬)
		230	0.00327	0.00122	37.2	
イソプロチオン	前後	228	0.0393	0.0257	65.4	
		222	0.0361	0.0129	35.9	
イソプロチオン	前後	186	0.0123	0.0282	229.8	平成7年度 (揮発性物質)
		178	0.00935	0.00311	33.3	
テトラクロエチレン	前後	421	0.0362	0.0115	31.8	平成7年度 (揮発性物質)
		412	0.0351	0.00900	25.6	
ジクロロメタン	前後	377	0.115	0.0435	37.7	
		372	0.112	0.0325	29.0	

参考表 1 (つづき)

分析項目	室内精度(CV%)別の回答数				備考
	2未満	2~5	5~10	10以上	
シマジン	46	82	38	50	(農薬)
フェニトチオン	34	49	31	30	
イソプロチオン	47	53	35	15	
イソプロチオン	40	36	40	20	
テトラクロエチレン	79	110	44	32	(揮発性物質)
ジクロロメタン	82	94	37	27	

参考表 2 JISに規定する水質試料中の農薬、揮発性物質等分析における室内精度(CV%)例

分析項目	室内精度 CV%	分析方法	備考
シマジン	10~20	GC	JIS K 0128 (用水・排水中の農薬試験方法)
	10~20	GC/MS	
フェニトチオン	10~20	GC	
	10~20	GC/MS	
イソプロチオン	10~20	GC	
	20~30	GC/MS	
P C B	40以下	GC	JIS K 0093 (工場排水中のホリ塩素化 ビフェニル(PCB)の試験方法)
テトラクロエチレン	10~20	ハ°-シトラップ°-GC又はGC/MS	JIS K 0125 (用水・排水中の揮発性有 機化合物試験方法)
	10~20	ハッドスヘ°-ス-GC又はGC/MS	
	5~10	溶媒抽出-GC	
ジクロロメタン	10~20	ハ°-シトラップ°-GC又はGC/MS	
	10~20	ハッドスヘ°-ス-GC又はGC/MS	

注) GC : ガスクロマトグラフ法

GC/MS : ガスクロマトグラフ質量分析法