

平成12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13年9月

環境省環境管理局総務課環境管理技術室

ま え が き

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

今年度は、アンチモン等の金属類、スチレン2量体、スチレン3量体、エストラジオール類を分析対象とした模擬水質試料、ダイオキシン類を分析対象とした標準液試料及び底質試料を調査対象として実施した。本報告書は、ダイオキシン類を分析対象とした標準液試料及び底質試料の調査結果を取りまとめたものである。

ダイオキシン類等の微量でも毒性の強い化学物質等については、近年、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」、「同統一精度管理調査部会」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13年9月

環境省環境管理局総務課環境管理技術室長 安藤 憲一

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	5
4 . 1	標 準 液 試 料	1 1
4 . 2	底 質 試 料	1 3
4 . 3	試 料 間 の 関 連	1 6
5 .	分 析 操 作 上 の 問 題 点 等	1 9
5 . 1	標 準 液 試 料	1 9
5 . 2	底 質 試 料	2 0
5 . 3	そ の 他	2 1
6 .	過 去 の 結 果 と の 比 較	2 2
7 .	ま と め	2 7
	(参 考 表)	3 0
第 2 部	資 料 編	3 2
第 1 章	平 成 1 2 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 -	3 2
第 2 章	調 査 の 概 要	8 3
1 .	分 析 対 象 項 目	8 3
2 .	共 通 試 料 の 概 要	8 3
3 .	試 料	8 4
4 .	分 析 方 法	8 9
5 .	分 析 結 果	8 9
6 .	分 析 試 料 別 の 回 答 数	1 1 2
7 .	分 析 方 法 別 の 回 答 数	1 1 2
第 3 章	調 査 の 結 果	1 1 7
1 .	は じ め に	1 1 7
2 .	分 析 結 果 に 関 する ヒ ス ト グ ラ ム	1 1 8
3 .	異 常 値 等 の 棄 却	1 3 4

4 .	T E Q による異常値棄却後の統計量	1 4 5
5 .	各項目毎の異常値棄却後の統計量	1 5 1
6 .	要因別の解析	1 5 7
6 . 1	標準液試料	1 5 7
6 . 2	底質試料	1 6 3
7 .	試料間の関連	1 7 2
7 . 1	標準液試料 A と標準液試料 B	1 7 2
7 . 2	標準液試料と底質試料	1 7 4
8 .	集計	1 7 6
8 . 1	標準液試料	1 7 6
8 . 2	底質試料	1 8 8
第 4 章	調査協力機関の一覧	2 1 0
第 5 章	平成 1 2 年度環境測定分析検討会名簿	2 1 5
第 6 章	平成 1 2 年度環境測定分析統一精度管理調査部会名簿	2 1 6
第 7 章	平成 1 2 年度超微量有害化学物質検討分科会名簿	2 1 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、標準液試料及び底質試料の 2 試料とする。その調製方法は、次のとおりである。

標準液試料は、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。この試料は、濃度の異なる A、B の 2 種類を調製し、参加機関には A、B のいずれか 1 種類を配布する（調製濃度については、後記の表 2-4-4 及び表 2-4-5 を参照）。

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

3. 分析対象項目

(1) 標準液試料

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。

- ・PCDD 7 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）
- ・PCDF 10 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（毒性当量）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/IPCS（1997）による（参考表 1 を参照）。

(2) 底質試料

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、四塩素化物から八塩素化物の各同族体とそれらの総和とする。
- ・コプラナー PCB については、ノンオルト及びモノオルト異性体（全体で 12 異性体）とする。

なお、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、標準液試料については、「ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル」(平成12年3月環境庁水質保全局水質管理課。以下、「底質測定マニュアル」という。)、 「排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法(JIS K 0311)」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PCBの測定方法(JIS K 0312)」に定める方法により分析する。ただし、この試料は標準液(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。したがって、前処理(抽出)及びクリーンアップの操作を行う必要はない。

共通試料2については、「底質測定マニュアル」に定める方法により分析する。

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公的機関(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. 環境省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省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 2 年 7 月
(2) 実施方法の検討	平成 1 2 年 7 月、 8 月
(3) 試料調製及び関係文書・用紙の作成	平成 1 2 年 7 月、 8 月
(4) 同上の送付	平成 1 2 年 8 月
(5) 参加機関による分析実施	平成 1 2 年 8 月より 1 1 月
(6) 分析結果の回収 (提出期限)	平成 1 2 年 1 1 月 2 7 日
(7) 分析結果の整理・集計・解析	平成 1 2 年 1 2 月より 平成 1 3 年 2 月
(8) 中間的な報告書のとりまとめ	平成 1 3 年 2 月
(9) 調査結果の考察、最終的なとりまとめ	平成 1 3 年 4 月以降

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、平成 1 0 年度に始まり、今回が 3 回目である。これらの分析に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 4 0 と昨年度 (1 1 2) の 1 . 2 5 倍であった。

回答機関数は 1 2 7、回収率は 9 0 . 7 % であった。

試料別の回答数では、標準液試料は 1 2 6 (試料 A : 6 2、試料 B : 6 4)、底質試料は 1 2 6 であった。また、底質試料において回答のあった 1 2 6 機関のうち、1 2 3 機関 (9 7 . 6 %) がコプラナー PCB を分析していた。

なお、回答機関には、海外施設に分析操作を委託していた 2 機関が含まれている。

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 (%)
公的機関	都道府県	1 9	1 7 (1 8)	8 9 . 5 (9 4 . 7)
	市	4	2 (3)	5 0 . 0 (7 5 . 0)
民間機関		1 1 7	1 0 8	9 2 . 3
合計		1 4 0	1 2 7 (1 2 9)	9 0 . 7 (9 2 . 1)

(注) 以降の集計・解析等の対象となっている回答数を示す。
ただし、() 内は遅着のために集計・解析等の対象となっていない回答を含めている。

3. 分析方法の概要

(1) 標準液試料

標準液試料には、試料A、Bの濃度の異なる2種類があり、無作為に参加機関へどちらかの試料を送付した。しかし、分析方法はいずれの試料でも違いはなかったため、試料A、Bを区別せずに分析方法の概要を示す。

標準液試料は、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)の操作を行うこととしている。ただし、この試料には内標準物質が添加されていないため、シリンジスパイク(注1)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、3機関を除きシリンジスパイクとして内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1~2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、感度変動20%以下、保持時間変動5%以下のGC/MS条件としていた。検量線は、0.2~300ng/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。なお、使用した標準液については、大部分の機関は開封後1年以下のものであったが、2年を超える標準液を使用している例も若干あった。

(2) 底質試料

底質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「底質測定マニュアル」、またはこのマニュアルと「JIS K 0311」、「JIS K 0312」の併用であった。

底質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い、最初にアルカリ分解を行っている機関はなかった。溶媒抽出の方法としては、大部分はトルエンを用いたソックスレー抽出であり、アセトンを含むトルエンを用いたソックスレー抽出が1機関、ASE抽出(高速溶媒抽出)が2機関、還流抽出が2機関であった。なお、抽出液のアルカリ分解を行っている機関も2機関と少なかった。ソックスレー抽出の方法は、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バポレーターを用いていた。また、すべての機関ともクリーンアップスパイク(注1)を添加しており、添加箇所は抽出前(試料に添加)又は抽出後(抽出液に添加)に分かれ、抽出後の方が若干多かった。

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、硫酸処理-シリカゲルクロマトグラフィー又は硫酸処理-多層シリカゲルクロマトグラフィーを行っていた。次の操作は、「ダイオキシン類用」と「コプラナーPCB用」の試料液を調製する。その方法としては、活性炭カラムクロマトグラフィーによる分画を行って調製、液を2分割後アルミナクロマトグラフィーにより調製する機関が多かった。他に、液を2分割後活性炭カラムクロマトグラフィー及びアルミナクロマトグラフィーにより調製、活性炭カラムHPLCによる分画を行って調製、アルミナクロマトグラフィーによる分画を行って調製する方法等があった。なお、各機関とも、硫黄(硫化物)に対する処理を行っており、硝酸銀を充てんした多層シリカゲルカラム、銅粉等を充てんした多層シリカゲルカラム、抽出液への銅の添加、硝酸銀シリカゲルカラム、銅チップ等を充てんしたカラム等を用いていた。また、これらの複数をを用いて硫黄(硫化物)に対する処理を行っていた機関もあった。次に、GC/MS分析用の試料液には、2機関を除き、シリンジスパイクを添加しており、試料液の調製に使用している溶媒としては、ノナン、デカン、トルエン、テトラデカンの順であり、テトラデカンは1機関であった。

GC/M S分析では、大部分の機関はGC分離カラムを3本使用していた。また、分解能は10000～12000、感度変動20%以下、保持時間変動5%以下のGC/M S条件としていた。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0.2～500ng/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。なお、使用した標準液については、大部分の機関は開封後1年以下のものであったが、2年を超える標準液を使用している例も若干あった。

なお、コプラナーPCBを分析していなかったのは3機関と少なかったが、すべての機関とも、クリーンアップ操作はアルミナクロマトグラフィーを行っていた。また、GC/M S分析では、すべての機関がGC分離カラムを2本使用していた。他は、コプラナーPCBを分析している場合と同様である。

(注1) シリンジスパイクは、GC/M S分析用試料液に添加して、GC/M Sへの試料液の注入確認を行うための内標準物質である。

クリーンアップスパイクは、試料に添加して、試料の抽出からクリーンアップまでの前処理操作全体の結果を確認し、ダイオキシン類及びコプラナーPCBを定量するための基準とする内標準物質である。試料中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの濃度が予想できない場合には、試料からの抽出液にクリーンアップスパイクの内標準物質を添加することもある。

これらの内標準物質は、すべての炭素又は塩素が¹³C又は³⁷Clでラベルされたダイオキシン類及びコプラナーPCBのうち適正な異性体を用い、適正な量を添加する。また、シリンジスパイクとクリーンアップスパイクは、それぞれ別の異性体を用いる。

4. 結果の概要

標準液試料、底質試料の分析結果とも、各異性体、各同族体(底質試料のみ)及びTEQの分析結果について、

(イ) 「ND(注2)」、「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(注3)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(注4)、最小値、最大値及び中央値)を算出し、試料別に表2-4-1～表2-4-3に示した。

なお、室間精度については、過去の有機化合物に関する精度管理調査結果例(GC又はGC/M Sによる分析例)等(注5)(注6)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、試料別に結果の概要を以下に示す。

(注2) 「ND」は、「検出されない」を示す。

(注3) 「Grubbsの方法」は、数値的な異常値(外れ値)の検定方法である。JIS K 8402及びISO 5725に規定されている一般的な方法である。

(注4) 「室間精度」は、試験所間のばらつき程度であり、標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。

(注5) 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%程度の室間精度であった(参考表2を参照)。

(注6) 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%、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3を参照)。一般に、室間精度(CV)は室内精度よりも大きな値である。

表2-4-1 (1) 分析項目別の異常値棄却後の平均値及び精度等 (標準液試料A: ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	全回答数		棄却回数		回答数	平均値 (ng/ml)	歪度精度		最小値 (ng/ml)	最大値 (ng/ml)	中央値 (ng/ml)
		全回答数	N D等	異常値 (%Fubbs)				S.D. (ng/ml)	CV %			
				異常値 (%Fubbs)	計							
PCDD類 異性体	2,3,7,8-TeCDD	62	0	7	7	55	1.02	0.108	10.6	0.78	1.3	1.0
	1,2,3,7,8-PeCDD	62	0	5	5	57	6.44	0.753	11.7	4.8	8.4	6.3
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	62	0	6	6	56	3.84	0.449	11.7	2.6	5.1	3.8
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	62	0	2	2	60	6.59	1.13	17.2	3.4	10	6.6
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	62	0	2	2	60	4.06	0.781	19.3	1.6	6.0	4.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	62	0	2	2	60	55.4	5.69	10.3	40	69	55
	OCDD	62	0	4	4	58	40.0	3.41	8.6	30	50	40
	2,3,7,8-TeCDF	62	0	4	4	58	0.983	0.108	11.2	0.71	1.2	0.97
	1,2,3,7,8-PeCDF	62	0	3	3	59	0.635	0.116	18.2	0.31	0.90	0.84
	2,3,4,7,8-PeCDF	62	0	3	3	59	0.465	0.106	21.8	0.15	0.79	0.48
PCDF類 異性体	1,2,3,4,7,8-HxCDF	62	0	5	5	57	5.89	0.626	10.6	3.9	7.2	5.8
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	62	0	3	3	59	3.95	0.554	14.1	2.2	5.0	4.0
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	62	0	2	2	60	1.91	1.63	85.3	0.48	7.1	1.2
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	62	0	2	2	60	5.73	0.931	16.2	2.8	7.5	5.9
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	62	0	5	5	57	42.6	4.07	9.6	34	54	42
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	62	0	5	5	57	5.69	0.627	11.0	3.9	7.3	5.7
	OCDF	62	0	5	5	57	40.4	3.46	8.6	32	49	40

表2-4-1 (2) 分析項目別の異常値棄却後の平均値及び精度等 (標準液試料A: 毒性当量)

区分	分析項目	全回答数		棄却回数		回答数	平均値 (ng/ml)	歪度精度		最小値 (ng/ml)	最大値 (ng/ml)	中央値 (ng/ml)
		全回答数	N D等	異常値 (%Fubbs)				S.D. (ng/ml)	CV %			
				異常値 (%Fubbs)	計							
TCDF	ダイオキシン類	62	0	4	4	58	12.1	1.24	10.3	9.05	15.2	12.0

表2-4-2 (1) 分析項目別の異常値棄却後の平均値及び精度等 (標準試料B: ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	全回答数		棄却回数		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 %				
									N D等			
E D 異性体	2,3,7,8-TeCDD	64	0	3	3	61	1.07	0.117	11.0	0.75	1.3	1.1
	1,2,3,7,8-PeCDD	64	0	1	1	63	4.26	0.627	14.7	2.3	5.5	4.2
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	64	0	3	3	61	5.83	0.865	14.8	3.3	8.1	5.7
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	64	0	3	3	61	4.67	0.633	13.6	3.1	6.6	4.6
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	64	0	4	4	60	6.12	0.914	14.9	4.2	8.5	6.0
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	64	0	2	2	62	37.2	4.29	11.5	28	48	37
	OCDD	64	0	3	3	61	59.7	5.31	8.9	45	71	60
	2,3,7,8-TeCDF	64	0	2	2	62	0.981	0.117	11.9	0.70	1.3	1.0
	1,2,3,7,8-PeCDF	64	0	3	3	61	0.471	0.060	14.7	0.32	0.68	0.47
	2,3,4,7,8-PeCDF	64	0	4	4	60	0.658	0.093	14.1	0.42	0.91	0.65
E D 異性体	1,2,3,4,7,8-HxCDF	64	0	3	3	61	4.09	0.385	9.4	3.3	5.2	4.0
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	64	0	2	2	62	6.03	0.675	11.2	4.5	8.2	6.0
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	64	0	4	4	60	1.65	1.07	64.9	0.098	4.7	1.2
	2,3,4,6,7,8-HpCDF	64	0	6	6	58	4.05	0.327	8.1	3.3	5.1	4.0
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	64	0	2	2	62	62.6	6.26	10.0	45	76	63
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	64	0	1	1	63	3.74	0.450	12.0	2.4	4.9	3.8
	OCDF	64	0	4	4	60	61.5	5.22	8.5	45	72	62

表2-4-2 (2) 分析項目別の異常値棄却後の平均値及び精度等 (標準試料B: 毒性質量)

区分	分析項目	全回答数		棄却回数		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 %				
									N D等			
E D	ダイオキシン類	64	0	3	3	61	10.2	0.991	9.7	7.93	12.4	10.3

表 2-4-3 (1) 分析項目別の異常値棄却後の平均値及び精度等 (底質試料: ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	全回		棄却回数			回答数	平均値 (pg/g)	空間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
		答数	N/D等	異常値 (Crubbs)	計	S.D. (pg/g)			CV %				
P C D D 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	126	39	4	43	83	0.413	0.211	51.2	0.10	1.0	0.33	
	1,2,3,7,8-PeCDD	126	5	4	9	117	1.89	0.470	24.9	1.0	3.4	1.8	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	126	2	4	6	120	2.94	0.613	20.8	1.4	4.8	2.9	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	126	2	0	8	118	5.48	0.870	15.9	3.4	8.1	5.4	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	126	2	3	5	121	6.52	1.39	21.3	2.8	11	6.3	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	126	0	3	3	123	116	15.6	13.5	74	160	110	
	OCDD	126	0	7	7	119	1840	188	10.2	1300	2300	1800	
	2,3,7,8-TeCDF	126	1	8	9	117	1.69	0.279	17.5	0.90	2.5	1.6	
	1,2,3,7,8-PeCDF	126	1	4	5	121	2.71	0.708	26.1	0.54	4.9	2.7	
	2,3,4,7,8-PeCDF	126	1	4	5	121	2.38	0.623	26.2	0.62	4.5	2.4	
P C D F 異 性 体	1,2,3,4,7,8-HxCDF	126	2	7	9	117	4.11	0.697	17.0	2.0	6.9	4.1	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	126	1	5	6	120	4.35	0.821	18.9	2.0	7.0	4.3	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	126	31	9	40	86	0.989	0.597	60.3	0.30	2.9	0.80	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	126	2	4	6	120	5.50	1.08	19.6	2.4	8.1	5.5	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	126	0	4	4	122	27.4	3.94	14.4	19	40	27	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	126	6	3	8	118	3.67	0.864	23.5	1.2	6.6	3.5	
	OCDF	126	0	3	3	123	41.3	7.58	18.4	19	66	42	

表2-4-3 (2) 分析項目別の異常値棄却後の平均値及び精度等 (底質試料：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		回答数	平均値 (pg/g)	測定精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
		回答数	N D等	異常値 (Grubbs)	計	S. D. (pg/g)			CY %				
P C D D 同族体	TeCDDs	126	0	3	3	123	314	60.2	16.0	160	460	320	
	PeCDDs	126	0	8	8	118	67.6	9.98	14.8	44	98	67	
	HxCDDs	126	0	7	7	119	130	20.9	16.0	79	190	130	
	HpCDDs	126	0	5	5	121	370	48.6	13.1	210	510	370	
	OCDD	126	0	7	7	119	1840	188	10.2	1300	2300	1800	
P C D F 同族体	PCDDs	126	0	8	8	118	2720	245	9.0	2000	3400	2700	
	TeCDFs	126	0	9	9	117	46.3	8.76	18.9	18	70	47	
	PeCDFs	126	0	10	10	116	40.8	7.03	17.2	20	59	41	
	HxCDFs	126	0	9	9	117	54.1	9.04	16.7	31	80	53	
	HpCDFs	126	0	4	4	122	60.9	9.12	15.0	37	90	60	
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)	OCDF	126	0	3	3	123	41.1	7.29	17.7	19	66	42	
	PCDFs	126	0	6	6	120	246	34.2	13.9	140	350	250	
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		126	0	8	8	118	2970	266	8.9	2200	3700	3000	

表 2-4-3 (3) 分析項目別の異常値棄却後の平均値及び精度等 (底質試料: コブラナー-PCB)

区分	分析項目	全回答数		棄却回答数		回答数	平均値 (pg/g)	変動精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)	
		回数	答数	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	123	6	4	10	113	3.37	1.01	29.9	1.8	6.6	3.1	
	3,3',4,4'-TeCB	123	0	4	4	119	81.0	12.0	14.8	49	120	79	
	3,3',4,4',5-PeCB	123	3	4	7	116	4.15	0.845	20.4	2.4	6.9	4.1	
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	123	20	7	27	96	0.850	0.242	28.5	0.40	1.6	0.80	
モノ オル ト異 性体	2',3,4,4',5-PeCB	123	5	11	16	107	5.06	1.18	23.2	2.3	8.4	5.0	
	2,3',4,4',5-PeCB	123	0	3	3	120	167	26.9	15.5	81	240	170	
	2,3,3',4,4'-PeCB	123	0	5	5	118	103	14.0	13.6	66	140	100	
	2,3,4,4',5-PeCB	123	3	2	5	118	6.72	1.95	29.1	1.3	13	6.4	
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	123	3	8	11	112	6.56	1.41	21.5	2.9	11	6.3	
	2,3,3',4,4',5-HxCB	123	1	3	4	119	19.4	3.45	17.7	11	31	19	
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	123	2	4	6	117	5.14	1.06	20.6	3.0	7.9	4.8	
	2,3,3',4,4',5,5'-HxCB	123	8	1	9	114	2.26	0.560	24.8	0.96	4.1	2.3	
その他	ノンオルト	123	0	7	7	116	88.4	11.8	13.3	54.7	123	87	
	モノオルト	123	0	4	4	119	319	44.6	14.0	178	467	317	
	計 (コブラナー-PCB)	123	0	4	4	119	406	52.2	12.9	234	567	407	

表 2-4-3 (4) 分析項目別の異常値棄却後の平均値及び精度等 (底質試料: 毒性当量)

区分	分析項目	全回答数		棄却回答数		回答数	平均値 (pg/g)	変動精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)	
		回数	答数	N/D等	異常値 (Grubbs)			計	S.D. (pg/g)				CV %
T E Q	ダイオキシン類	126	0	5	5	121	8.39	1.23	14.6	5.09	12.4	8.35	
	コブラナー-PCB	123	0	7	7	116	0.474	0.089	18.8	0.295	0.702	0.459	
	ダイオキシン類+ コブラナー-PCB	123	0	5	5	118	8.87	1.32	14.9	5.44	13.3	8.64	

4.1 標準液試料

標準液試料は、試料A、Bとも、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0.5~50ng/ml程度の範囲内で濃度を設定しており、異性体ごとに試料A、Bでは同じオーダーとしている。この調製濃度は、GC/MS分析としては適当な濃度となっており、17の異性体の分析結果とも「ND等」はなかった(表2-4-1及び表2-4-2参照)。

(1) 異性体

異常値を棄却後の室間精度は、1,2,3,7,8,9-HxCDFを除き、試料A、Bとも10~20%程度となり、良好な結果であった。

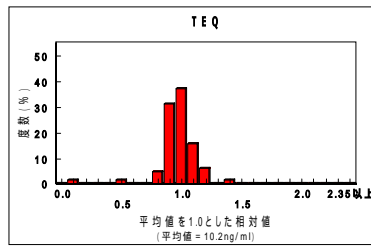
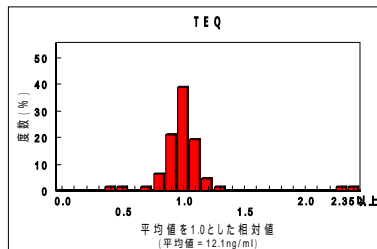
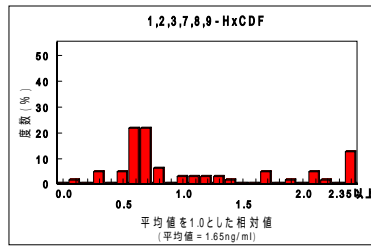
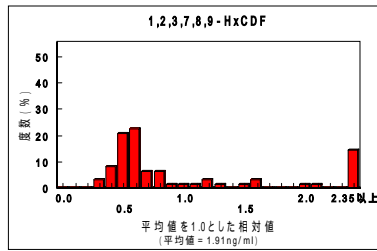
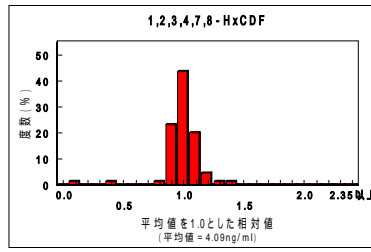
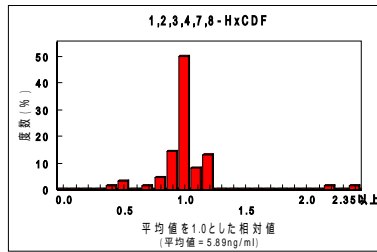
平均値については、1,2,3,7,8,9-HxCDFを除き、中央値とほぼ一致し、ヒストグラムにおいては概ね平均値を中心とした分布となっていた(図2-4-1参照)。また、調製濃度に対する平均値の割合(平均値/調製濃度)も、1,2,3,7,8,9-HxCDFを除き0.923~1.168の範囲であり、平均値と調製濃度はほぼ一致していた(表2-4-4(1)及び表2-4-5(1)参照)。

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値となる分析結果が多かった(図2-4-1参照)。異常値を棄却しても、室間精度(CV)は試料Aが85.3%、試料Bが62.6%と大きく、平均値は中央値よりも大きな値であった(平均値/調製濃度の値は、試料Aが1.910、試料Bが1.650であった)。これは、過大な値となる分析結果となった機関が多かったためと考えられる。なお、中央値や最大度数を示す階級は調製濃度とほぼ一致していた。

(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、室間精度(CV)は試料A 10.3%、試料B 9.7%であり、ほぼ同じであり、両者とも良好な結果であった。

平均値については、試料Aが12.1ng-TEQ/ml、試料Bが10.2ng-TEQ/ml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、試料Aが1.043、試料Bが1.061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)及び表2-4-5(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2-4-1(3)参照)。



試料 A

試料 B

図 2 - 4 - 1 標準液試料のヒストグラム例

表 2 - 4 - 4 (1) 異常値棄却後の平均値と調製濃度 (標準液試料 A : ダイオキシン類)

区分	分析項目	平均値 a 1 (ng/ml)	調製濃度 a 2 (ng/ml)	a 1 / a 2
異性体	P 2, 3, 7, 8-TeCDD	1.02	1.0	1.020
	C 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	6.44	6.0	1.073
	D 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	3.84	4.0	0.960
	D 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	6.59	6.0	1.098
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	4.05	4.0	1.013
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	55.4	60	0.923
	OCDD	40.0	40	1.000
異性体	P 2, 3, 7, 8-TeCDF	0.963	1.0	0.963
	C 1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0.635	0.68	0.934
	D 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0.485	0.52	0.933
	F 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	5.89	6.0	0.982
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	3.95	4.0	0.988
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	1.91	1.0	1.910
	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	5.73	6.0	0.955
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	42.6	40	1.065
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	5.69	6.0	0.948	
OCDF	40.4	40	1.010	

(1) 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF

- ・下記(2)1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDFを除く異性体、TEQも概ね同様の結果である。
- ・概ね平均値を中心とした分布である。
- ・平均値 中央値 (ほぼ真値と想定される)

(2) 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF

- ・平均値を中心とした分布となっていない。
- ・平均値 > 中央値
- ・大きな値(相対値2.35以上)が多く、異常値となっていない。
- ・真値は大きい度数の階級(中央値程度)と想定される。

(3) TEQ

- ・上記(1)1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDFと同様の結果である。

表 2 - 4 - 4 (2) 異常値棄却後の平均値と調製濃度
(標準液試料 A : 毒性当量)

分析項目	平均値 a 1 (ng/ml)	調製濃度 a 2 (ng/ml)	a 1 / a 2
T E Q (ダイオキシン類)	12.1	11.6	1.043

表 2 - 4 - 5 (1) 異常値棄却後の平均値と調製濃度
(標準液試料 B : ダイオキシン類)

区分	分析項目	平均値 b 1 (ng/ml)	調製濃度 b 2 (ng/ml)	b 1 / b 2
異 性 体	P 2,3,7,8-TeCDD	1.07	1.0	1.070
	C 1,2,3,7,8-PeCDD	4.26	4.0	1.065
	D 1,2,3,4,7,8-HxCDD	5.83	6.0	0.972
	D 1,2,3,6,7,8-HxCDD	4.67	4.0	1.168
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	6.12	6.0	1.020
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	37.2	40	0.930
	OCDD	59.7	60	0.995
	異 性 体	P 2,3,7,8-TeCDF	0.981	1.0
C 1,2,3,7,8-PeCDF		0.471	0.46	1.024
D 2,3,4,7,8-PeCDF		0.658	0.66	0.997
F 1,2,3,4,7,8-HxCDF		4.09	4.0	1.023
1,2,3,6,7,8-HxCDF		6.03	6.0	1.005
1,2,3,7,8,9-HxCDF		1.65	1.0	1.650
2,3,4,6,7,8-HxCDF		4.06	4.0	1.015
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		62.6	60	1.043
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		3.74	4.0	0.935
OCDF		61.5	60	1.025

表 2 - 4 - 5 (2) 異常値棄却後の平均値と調製濃度
(標準液試料 B : 毒性当量)

分析項目	平均値 b 1 (ng/ml)	調製濃度 b 2 (ng/ml)	b 1 / b 2
T E Q (ダイオキシン類)	10.2	9.61	1.061

4 . 2 底質試料

底質試料中のダイオキシン類及びコプラナー P C B のうち、比較的低濃度である異性体に「不検出 (N D 等) 」の分析結果があった。

平均値が 1pg/g 以下である 3 項目の「 N D 等 」の回答は、2,3,7,8-TeCDD が 39、1,2,3,7,8,9-HxCDF が 31、3,3',4,4',5-PeCB が 20 と多かった。平均値が 1 ~ 10pg/g である 18 項目の「 N D 等 」の回答は、1 ~ 8 であり、1pg/g 以下の項目に比べて少なくなっていた。平均値が 10 ~ 100pg/g である 2 項目では、2,3',4,4',5-PeCB が 1 回答、3,3',4,4'-TeCB は「 N D 等 」がなかった。平均値が 100pg/g 以上である 6 項目では、「 N D 等 」がなかった。

なお、ダイオキシン類同族体には、「 N D 等 」の分析結果はなかった。

(1) ダイオキシン類異性体

異常値の棄却後の室間精度 (CV) は、2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDFを除き、室間精度は10～30%程度の範囲となり、相応のばらつきであった。

平均値については、精度の良くなかった2,3,7,8-TeCDD及び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 - 2 参照) 。

2,3,7,8-TeCDD及び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値となる分析結果が多かった (図 2 - 4 - 2 参照) 。異常値を棄却しても、室間精度 (CV) は2,3,7,8-TeCDDが51.2%、1,2,3,7,8,9-HxCDFが60.3%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、これは過大な値となる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、次のことが複合的に影響したと考えられる。

- ・他の項目に比べて濃度が低い。
- ・他の項目に比べて内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。

(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、異常値の棄却後の室間精度 (CV) は10～20%程度となり、異性体と同程度かそれ以上に精度が良く、相応のばらつきであった。

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。

(3) コプラナー P C B

コプラナー P C B 異性体の分析結果については、異常値の棄却後の室間精度 (CV) は10～30%の範囲となり、ダイオキシン類異性体と同程度であり、相応のばらつきであった。

平均値については、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) 。

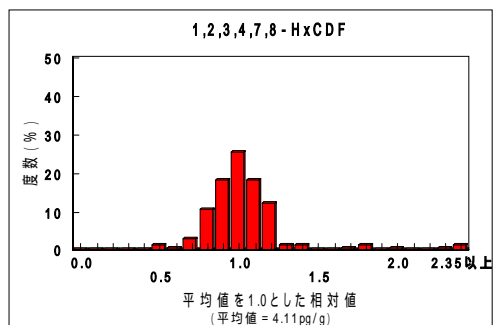
コプラナー P C B のノンオルト異性体の合計及びモノオルト異性体の合計、並びにそれらの合計 (全コプラナー P C B) については、室間精度が12.9～14.0%、平均値も中央値とほぼ一致しており、ヒストグラムにおいては平均値を中心とした分布となっており、良好な結果であった。

(4) T E Q

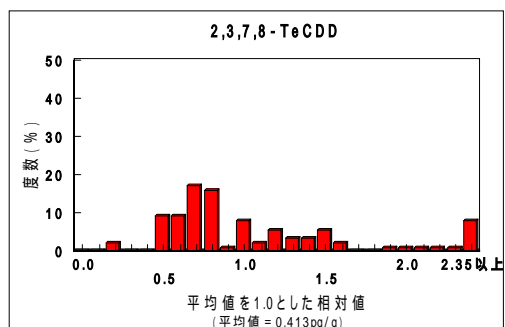
T E Q については、T E Q (ダイオキシン類) は異常値の5回答を除くと平均値8.39pg-TEQ/g、室間精度 (CV) 14.6%、T E Q (コプラナー P C B) は異常値の7回答を除くと平均値0.474pg-TEQ/g、室間精度 (CV) 18.8%であり、全体のT E Q は異常値の5回答を除くと平均値8.87pg-TEQ/g、室間精度 (CV) 14.9%であった。

T E Q (ダイオキシン類) に比べて、T E Q (コプラナー P C B) の精度は若干悪かった。

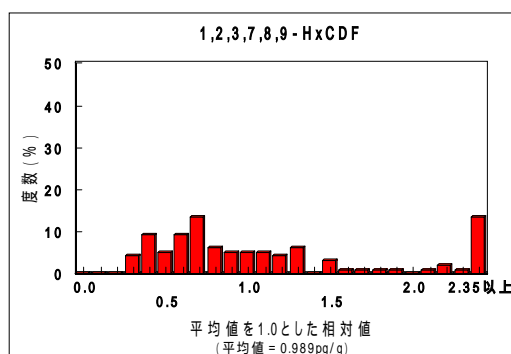
平均値については、中央値とほぼ一致しており、ヒストグラムにおいては平均値を中心とした分布となっていた (図 2 - 4 - 3 参照) 。



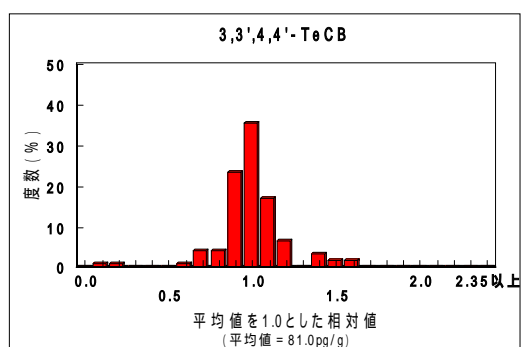
- (1) 1,2,3,4,7,8-HxCDF
- ・下記(2)2,3,7,8-TeCDD及び(3)1,2,3,7,8,9-HxCDFを除くダイオキシン類異性体、ダイオキシン類同族体、コプラナ-PCB異性体、TEQも概ね同様の結果である。
 - ・概ね平均値を中心とした分布である。
 - ・平均値 中央値
- (ほぼ真値と想定される)



- (2) 2,3,7,8-TeCDD
- ・平均値を中心とした分布となっていない。
 - ・平均値 > 中央値
 - ・大きな値(相対値2.35以上)が多く、異常値となっていない。
 - ・真値は大きい度数の階級(中央値程度)と想定される。

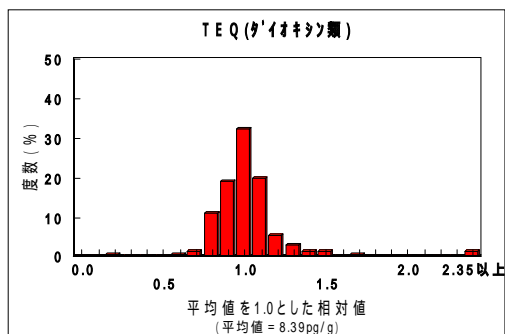


- (3) 1,2,3,7,8,9-HxCDF
- ・上記(2)2,3,7,8-TeCDDと同様の結果である。



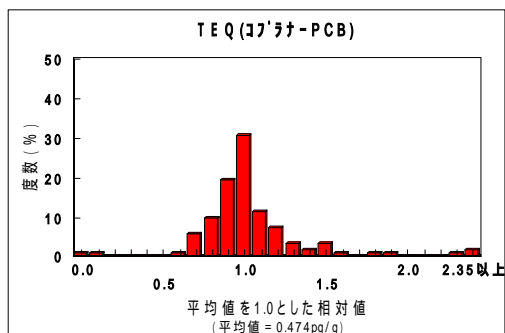
- (4) 3,3',4,4'-TeCB
- ・上記(1)と同様の結果である。
 - ・上記(2)及び(3)を除くダイオキシン類異性体、ダイオキシン類同族体、他のコプラナ-PCB異性体、TEQも概ね同様の結果である。
 - ・概ね平均値を中心とした分布である。
 - ・平均値 中央値
- (ほぼ真値と想定される)

図 2 - 4 - 2 底質試料のヒストグラム例 (1)



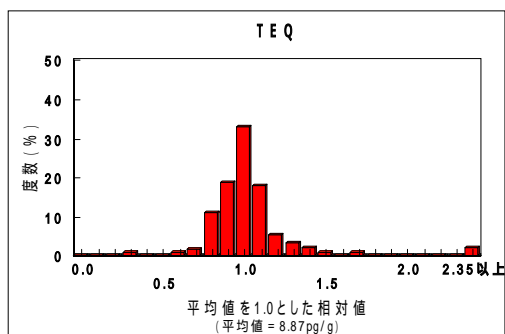
(1)TEQ(ダイオキシン類)

- ・図2-4-2の(2)2,3,7,8-TeCDD及び(3)1,2,3,7,8,9-HxCDFを除くダイオキシン類異性体、ダイオキシン類同族体、コプラナ-PCB異性体、TEQ(コプラナ-PCB)、TEQ(total)も概ね同様の結果である。
- ・概ね平均値を中心とした分布である。
- ・平均値 中央値
- (ほぼ真値と想定される)



(2)TEQ(コプラナ-PCB)

- ・上記(1)と概ね同様の結果である。



(3)TEQ(total)

- ・上記(1)と概ね同様の結果である。

図2-4-3 底質試料のヒストグラム例(2)

4.3 試料間の関連

(1)標準液試料Aと標準液試料B

標準液試料については、試料Aと試料B中の各項目の調製濃度(設定濃度)は、0.5~50ng/mlの範囲内で各項目の濃度基準を設定し、それらの基準濃度の±20%程度としてA、Bで異った濃度としている。ただし、2,3,7,8-TeCDD、2,3,7,8-TeCDF及び1,2,3,7,8,9-HxCDFの3項目は、A、Bで同じ1ng/lとしている。

そこで、標準液試料AとBの分析結果について、基準濃度に補正した値を求め、A、Bを合わせた統計量を算出した。

標準液試料A、Bを合わせた結果(表2-4-6)は、偏り及び精度とも、標準液試料Aの結果(表2-4-1)又は標準液試料Bの結果(表2-4-2)とほとんど同じであった。これは、試料AとBの濃度レベルが同じであったためと考えられる。

(2)標準液試料と底質試料

標準液試料は共存物質の含まないノナン溶液(ダイオキシン類の標準液に相当するもの)であり、分析精度に影響するものとしては標準液が考えられる。

そこで、底質試料の分析結果について、標準液試料の結果を用いて補正し、統計

表2-4-6 (1) 基準値濃度に補正した分析結果の異常値棄却後の平均値及び精度等
(標準液試料：ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	全回 回数	棄却数 (Grubbs)	回答 数	平均値 (ng/ml)	空間精度		最小値 (ng/ml)	最大値 (ng/ml)	中央値 (ng/ml)	基準濃度 (ng/ml)
						S.D. (ng/ml)	CV %				
PCDD類	2,3,7,8-TeCDD	126	10	116	1.05	0.115	11.0	0.75	1.3	1.0	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	126	7	119	5.36	0.677	12.6	3.6	7.0	5.3	5
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	126	7	119	4.84	0.703	14.5	2.8	7.1	4.8	5
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	126	5	121	5.66	0.882	15.6	2.8	8.3	5.6	5
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	126	4	122	5.08	0.945	18.6	2.0	7.9	5.0	5
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	126	4	122	46.3	5.05	10.9	33	60	46	60
	OCDD	126	7	119	49.9	4.33	8.7	38	63	50	60
	2,3,7,8-TeCDF	126	6	120	0.972	0.112	11.5	0.70	1.3	0.99	1
	1,2,3,7,8-PeCDF	126	5	121	0.487	0.0855	17.8	0.21	0.72	0.49	0.5
	2,3,4,7,8-PeCDF	126	7	119	0.488	0.0856	17.6	0.20	0.76	0.48	0.5
PCDF類	1,2,3,4,7,8-HxCDF	126	9	117	5.03	0.485	9.7	3.8	6.5	5.0	5
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	126	6	120	6.00	0.597	11.9	3.0	6.8	5.0	5
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	126	9	117	1.65	1.12	68.0	0.10	5.3	1.1	1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	126	5	121	4.98	0.679	13.6	2.7	7.1	5.0	5
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	126	6	120	52.5	5.38	10.3	35	68	53	60
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	126	6	120	4.71	0.642	11.6	3.0	6.1	4.8	5
	OCDF	126	9	117	50.9	4.34	8.6	38	61	51	60

表2-4-6 (2) 基準値濃度に補正した分析結果の異常値棄却後の平均値及び精度等 (標準液試料：毒性当量)

区分	分析項目	全回 回数	棄却数 (Grubbs)	回答 数	平均値 (ng/ml)	空間精度		最小値 (ng/ml)	最大値 (ng/ml)	中央値 (ng/ml)	基準濃度 (ng/ml)
						S.D. (ng/ml)	CV %				
TCDF	ダイオキシン類	126	7	119	11.0	1.10	10.0	8.2	14	11.0	10.5

表2-4-7 (1) 標準液試料の結果で補正した分析結果の異常値棄却後の平均値及び精度等
(底質試料：ダイオキシン類異性体)

区分	分析項目	全回 答数 (n)	異常値 数 (Grubbs)	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
						S.D. (pg/g)	CV %			
PCDD異性体	2,3,7,8-TeCDD	86	4	82	0.385	0.200	52.1	0.080	0.97	0.31
	1,2,3,7,8-PeCDD	120	12	108	1.72	0.418	24.2	0.87	3.0	1.7
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	123	8	115	3.05	0.740	24.2	1.4	5.4	2.9
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	123	8	115	4.82	0.988	20.6	1.7	8.1	4.8
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	123	11	112	6.26	1.14	18.1	2.8	10	6.3
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	125	7	118	126	17.7	14.1	85.6	180	120
	OCDD	125	8	117	1850	189	10.2	1300	2500	1900
	2,3,7,8-TeCDF	124	13	111	1.60	0.287	17.9	0.63	2.3	1.6
	1,2,3,7,8-PeCDF	124	4	120	2.77	0.895	32.3	0.18	5.7	2.8
	2,3,4,7,8-PeCDF	124	5	119	2.44	0.672	27.6	0.22	4.3	2.4
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	123	9	114	4.13	0.775	18.8	1.9	6.3	4.0
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	124	9	115	4.36	0.780	18.0	2.2	7.0	4.3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	94	3	91	0.663	0.428	64.6	0.070	2.0	0.55	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	123	11	112	5.49	1.09	19.9	2.1	8.6	5.5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	125	10	115	26.2	3.68	14.0	10	39	26	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	120	6	114	3.84	0.938	24.5	1.3	6.4	3.7	
OCDF	125	8	117	39.9	6.88	17.3	21	62	40	

(注) 底質試料の分析結果が「ND等」のものを含めていない。

表2-4-7 (2) 標準液試料の結果で補正した分析結果の異常値棄却後の平均値及び精度等 (底質試料：毒性当量)

区分	分析項目	全回 答数	異常値 数 (Grubbs)	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 %			
TCDF	ダイオキシン類	125	10	115	8.04	1.29	16.1	4.7	12	7.91

量を算出した。

標準液試料の分析結果で補正した底質試料の結果（表2 - 4 - 7）は、標準液試料の結果（表2 - 4 - 6）と比べて、ほとんどの項目で、精度は悪かった。このことから、底質試料の分析精度には、GC / MS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 / MS分析時の共存物質による影響等が大きいと想定される。

5 分析操作上の問題点等

5.1 標準液試料

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。

この試料は、分析対象をダイオキシン類として、試料A、Bの2種類がある。各試料ごとのTEQに関する異常値の出現頻度、異性体に関する異常値の出現頻度、TEQに関する平均値及び精度を求め、解析した。

なお、標準液試料の全回答数は126であった。そのうち、試料Aについては、回答数は62であり、TEQが異常値の回答は4、異性体の異常値を含む回答は13であった。試料Bについては、回答数は64であり、TEQが異常値の回答は3、異性体の異常値を含む回答は12であった。

① GC / MS分析用試料液の調製方法

標準液試料は、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GC / MS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は1～10倍であった。なお、濃縮を行っているものも15.1%（19回答）であった。

希釈倍率について、10以上、2～10、2、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

GC / MS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123、添加していないが3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していない回答は少ないにも関わらず、その内2回答は異性体の異常値を含んでおり、シリンジスパイクの添加は必要と考えられた。

③ 使用したGCの分離カラムの数

大部分の回答（80.9%）は分離カラムの数2であり、分離カラム数3は13.5%、分離カラム数1は4.8%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MS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、10000未満の回答はなく、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、40V未満の回答が37.3%、40～70Vが34.9%、70Vが23.8%であり、70Vを超える回答は少なかった。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、1～2年、2～5年、

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、10～100、100～500、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。

5.2 底質試料

標準液試料と同様に解析結果を示す。

この試料の分析対象はダイオキシン類及びコプラナーPCBであり、全回答数はダイオキシン類が126、コプラナーPCBが123であった。異常値となった回答数は、ダイオキシン類については、TEQが5回答、異性体の異常値を含む回答が27であった。コプラナーPCBについては、TEQが異常値の回答が7、異性体の異常値を含む回答が32であった。

① 前処理（抽出操作等）

前処理としては、大部分はトルエンを用いたソックスレー抽出であり、ASE抽出（高速溶媒抽出）が2回答、還流抽出が2回答と少なかった。また、直接アルカリ分解を行っている回答はなく、抽出液のアルカリ分解を行っているものも2回答と少なかった。したがって、抽出操作等と分析結果との関係はわからなかった。

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、多くの回答が多層シリカゲルクロマトグラフィー、硫酸処理-シリカゲルクロマトグラフィー又は硫酸処理-多層シリカゲルクロマトグラフィーであった。次の操作としては、「ダイオキシン類用」と「コプラナーPCB用」の試料液を調製していた。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、液を2分割後アルミナクロマトグラフィーによる調製する回答が多かった。他に、液を2分割後活性炭カラムクロマトグラフィー及びアルミナクロマトグラフィーによる調製、活性炭カラムHPLCによる分画を行って調製、アルミナクロマトグラフィーによる分画を行って調製する方法等があった。なお、全回答とも、硫黄（硫化物）に対する処理を行っており、硝酸銀を充てんした多層シリカゲルカラム、銅粉等を充てんした多層シリカゲルカラム、抽出液への銅の添加、硝酸銀シリカゲルカラム、銅チップ等を充てんしたカラム等を用いていた。また、これらの複数をを用いて硫黄（硫化物）に対する処理を行っていた回答もあった。

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

すべての回答ともクリーンアップスパイクを添加しており、添加箇所は抽出前（試料に添加）又は抽出後（抽出液に添加）に分かれ、抽出後の方が若干多かった。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差はみられなかったが、抽出前に添加した方がTEQの異常値及び異性体の異常値を含む回答が少ない傾向がみられた。なお、クリーンアップスパイクの回収率については、添加箇所に関わらず、大部分の回答は回収率70～100%であった。回収率70%未満は11回答と少なかったが、TEQの異常値及び異性体の異常値を含む回答の割合は大きかった。このように、クリーンアップスパイクの適正な添加と回収が必要と考えられた。

シリンジスパイクについては、添加していない回答は2であり、大部分の回答は添

加していた。分析結果との関係は明らかでなかった。

④ 使用したGC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PCB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PCBを分析しない場合にはすべての回答はカラム数2であった。

ダイオキシン類及びコプラナーPCB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PCB分析しない場合、すべてがカラム数2であり、分析結果との関係は明らかでなかった。

⑤ 使用したMSの分解能及びイオン化電圧

分解能は、10000未満の1回答を除き、10000～12000以上であった。分析結果との関係は明らかでなかった。

イオン化電圧は、40V未満の回答が38.1%、40～70Vが33.3%、70Vが24.6%であり、70Vを超える回答は少なかった。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は、5g程度(2.5～7.5g)及び10g程度(7.5～12.5g)の回答が多く、15g程度を超える(12.5～)の回答は少なく、また2.5g以下は1回答と少なかった。

分析結果との関係については、ダイオキシン類、コプラナーPCBとも、平均値、室間精度に一定の傾向はみられなかったが、2.5g以下の1回答は、TEQが異常値であり、異性体の異常値も含んでいた。

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、1～2年、2～5年、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、10～100、100～500、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。

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まとめ、以下に示す。

- ① 各同族体ごとに1ないし少数のクリーンアップ内標準物質の添加としている例が多くみられた。分析マニュアル上は適当であるが、分析精度の観点からはより多くの内標準物質の添加が望まれる。
- ② $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDFの内標準物質をシリンジスパイクに使用又は添加しない例が多くみられた。2,3,4,7,8-PeCDFはTEQへの寄与が比較的大きな異性体であり、TEQの分析精度を確保することから、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDFをクリーンアップスパイクとして使用することが望ましいと考えられる。
- ③ 内標準物質の分析において、ひとつのイオンにより定量している例が多くみられる。2つ以上の選択イオンにより定量する必要がある。
- ④ 内標準物質の添加量を小さな値(例えば「0.01ng」と記載している例がみられた。クロマトグラム等から判断して、記載間違いと考えられる。
- ⑤ クリーンアップの方法を「活性炭カラムHPLC」としている場合、分画(溶出)の

条件の記載のない例が多くみられた。

- ⑥ フロントテール及び大きな不純物ピークを含むクロマトグラフがみられた。これは、クリーンアップが十分でない、GC/MSの分析条件が適切でない等が考えられ、適切なクリーンアップ、GC/MSの分析条件の設定等が望まれる。
- ⑦ 回収率の低い異性体がみられた。コプラナーPCB（例えば、3,3',4,4'-TeCB、3,3',4,4',5-PeCB）では回収率が50%以下となっている場合があり、適切なクリーンアップ等が望まれる。
- ⑧ MSの分解能10000とされていたが、OCDDとOCDFの分離が十分でなく、妨害のみられるクロマトグラフがあった。分解能の設定に問題があると考えられる。
- ⑨ EPA Method 8290に従って、ほぼ全異性体をDB-5で分析している例がみられた。これは、PCDD、PCDFの全異性体が分離できる条件でないと考えられる。
- ⑩ 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みられ、標準液の管理状況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16.2%（標準液試料）及び18.0%（底質試料）、コプラナーPCBが20.2%（底質試料）であった。
- ⑪ 定量下限、検出下限、また空試験値が全異性体でほとんど同一値に報告されている例が多くみられ、実測した数値とは考えられないように思われる。
また、定量下限、検出下限の扱いが「JIS K 0312」や「底質測定マニュアル」等の規定と異なると思われる値がみられた。
- ⑫ 提出されたクロマトグラムには、次のような不十分な例が多くみられた。
 - ・ ピークアサインの記載がない。
 - ・ 検出範囲の判読ができない（拡大されていないためにピークがわからない）。
- ⑬ 分析結果を算出する際の計算間違いと想定される分析結果があり、濃度の算出には注意が必要である。

6. 過去の結果との比較

平成10年度は、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調査した。平成11年度は、ノナン溶液調製試料（標準液試料）についてはダイオキシン類、土壌試料についてはダイオキシン類及びコプラナーPCBを分析対象項目として調査した。それら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

過去2年間の固形試料中のダイオキシン類異性体の分析結果（表2-6-1(1)参照）については、1,2,3,7,8,9-HxCDFは精度が悪く、この項目を除くと、異常値棄却後の室間精度（CV）はばいじん試料（10年度）が20～30%程度、海底質試料（10年度）が20～40%程度、土壌試料（11年度）が20～30%程度であり、相応のばらつきであった。今年度（12年度）の湖沼底質は、過去2年間の試料に比べて低濃度となっており、特に2,3,7,8-TeCDDが低濃度であり、2,3,7,8-TeCDD及び1,2,3,7,8,9-HxCDFの精度が悪くなっていた。これらの2項目を除き、異常値棄却後の室間精度（CV）は過去2年の結果と同程度であった。

これらの試料の1,2,3,7,8,9-HxCDF及び2,3,7,8-TeCDD（12年度の湖沼底質）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。なお、これら項目の平均値は、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、ばいじん試料（10年度）で66.5%、海底質試料（10年度）で116.7%、土

壤試料（11年度）で93.3%、湖沼底質試料（12年度）で60.3%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（10年度）が小さく、湖沼底質試料（12年度）、土壌試料（11年度）、海底質試料（10年度）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。今年度の湖沼底質試料中の1,2,3,7,8,9-HxCDFは、これまでのものよりも低濃度であることから、今年度の分析結果は過去よりも若干良くなったと考えられる。なお、これら試料中の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。

今年度の湖沼底質試料中の2,3,7,8-TeCDDについては、過大な値となる分析結果が多いために、過去の結果と異なり、異常値棄却後の室間精度は51.2%と大きなばらつきであった。また、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程度となっていた。中央値0.33pg/gが示すように、過去の試料に比べても低濃度であり、このことがばらつきを大きくしたものと考えられる。なお、この試料中の2,3,7,8-TeCDDの濃度（真の値）は、中央値（最大度数を示す階級）程度と考えられた。

次に、標準液試料のダイオキシン類異性体の分析結果（表2-6-1(2)参照）については、異常値を棄却すると、11年度の試料は、1,2,3,7,8,9-HxCDFを含めたすべての項目とも室間精度は10~20%となり、前記の固形試料の室間精度（概ね20~40%）よりも良好であった。今年度の試料は、1,2,3,7,8,9-HxCDFを除き、室間精度は10~20%となり、11年度の結果と概ね同じであった。

また、今年度の1,2,3,7,8,9-HxCDFを除き、平均値の調製濃度に対する割合は0.929~1.059（11年度）、0.923~1.168（12年度）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。

今年度の標準液試料中の1,2,3,7,8,9-HxCDFについては、過大な値となる分析結果が多いために、異常値棄却後の室間精度は85.3%（試料A）、64.9%（試料B）といずれも大きなばらつきであった。また、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程度となっていた。この試料中の1,2,3,7,8,9-HxCDFの濃度（真の値）は、中央値（最大度数を示す階級）程度と考えられた。なお、このようにばらつきが大きくなったのは、今年度の標準液試料中の1,2,3,7,8,9-HxCDFの濃度が1ng/mlと低かったためと考えられる（11年度は8ng/mlであった）。

（2）ダイオキシン類同族体

過去2年間の固形試料中のダイオキシン類同族体の分析結果（表2-6-2参照）については、ばいじん試料（10年度）、海底質試料（10年度）、土壌試料（11年度）とも、室間精度は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。今年度の湖沼底質については、室間精度10~20%程度であり、今年度の結果は過去よりも若干良くなったと考えられる。

また、これらの試料の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。

表 2 - 6 - 1 (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 (固形試料)

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値)	室間精度 C V %
10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16異性体	前後	- -	- -	23.4 ~ 84.3 20.8 ~ 33.6
	底質試料 (海域)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	32 31	27.4 (12) pg/g 20.2 (11) pg/g	170.1 116.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	26.3 ~ 246.3 18.9 ~ 38.2
11年	土壌試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	73 67	12.7 (7.8) pg/g 8.70 (6.0) pg/g	124.8 93.3
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	26.4 ~ 77.0 21.4 ~ 31.6
12年	底質試料 (湖沼)	2,3,7,8-TeCDD	前後	87 83	0.626 (0.33) pg/g 0.413 (0.33) pg/g	270.1 51.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	95 86	1.60 (0.90) pg/g 0.989(0.80) pg/g	166.3 60.3
		上記の2項目以外の 15異性体	前後	- -	- -	24.9 ~ 247.4 10.2 ~ 26.2

表 2 - 6 - 1 (2) 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 (標準液試料)

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値)	室間精度 C V %
11年	ノリ溶液 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16異性体	前後	- -	- -	17.0 ~ 28.5 13.1 ~ 20.5
12年	標準液 試料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	62 60	4.01 (1.2) ng/ml 1.91 (1.2) ng/ml	377.8 85.3
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	40.4 ~ 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) ng/ml 1.65 (1.2) ng/ml	84.6 64.9
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	16.6 ~ 59.7 8.1 ~ 14.9

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）

年度	試料	棄却	室間精度 C V %
10年	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年	土壌試料	前後	26.1 ~ 85.2 22.1 ~ 34.5
12年	底質試料（湖沼）	前後	22.9 ~ 231.5 8.9 ~ 18.9

(3) コプラナー P C B

昨年度の土壌試料中のコプラナー P C B の分析結果（表 2 - 6 - 3 参照）については、2,3,4,4',5-PeCB及び2,3',4,4',5,5'-HxCBの2項目は精度が悪く、これらの項目を除くと、異常値棄却後の室間精度（CV）は20～30%程度、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）より若干悪い程度であり、相応のばらつきであった。今年度の湖沼底質は、すべての項目とも、室間精度は10～30%程度であり、昨年度の結果と同程度か、若干良くなっていた。

昨年度の2,3,4,4',5-PeCB及び2,3',4,4',5,5'-HxCB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。

表 2 - 6 - 3 コプラナー P C B 異性体に関する異常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）	室間精度 C V %
11年	土壌試料	2,3,4,4',5-PeCB	前後	69	4.26 (2.4) pg/ml	152.7
			前後	63	2.66 (2.2) pg/ml	42.1
		2,3',4,4',5,5'-HxCB	前後	78	19.2 (13) pg/ml	102.5
前後	76	16.6 (13) pg/ml	64.8			
前後	-	-	-	45.7 ~ 148.9		
前後	-	-	-	21.1 ~ 34.0		
12年	底質試料（湖沼）	2,3,4,4',5-PeCB	前後	120	7.15 (6.4) pg/g	63.5
			前後	118	6.72 (6.4) pg/g	29.1
		2,3',4,4',5,5'-HxCB	前後	120	7.59 (6.4) pg/g	65.9
前後	112	6.56 (6.3) pg/g	21.5			
前後	-	-	-	19.7 ~ 509.9		
前後	-	-	-	13.6 ~ 29.9		

土壌試料の2,3,4,4',5-PeCB及び2,3',4,4',5,5'-HxCBについては、過大な値となる分析結果が多いために、異常値棄却後の室間精度は各々42.1%、64.8%といずれも大きなばらつきであった。また、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と概ね一致していた。これらの項目の中央値（最大度数を示す階級）は、ほぼ真の値を表していると考えられた。なお、今年度の湖沼底質試料の2,3,4,4',5-PeCB等については、他の項目と同様の結果を示していることから、これらの項目の今年度の分析結果は良くなったと考えられる。

(4) T E Q

過去2年間の固形試料のT E Q（ダイオキシン類）の結果（表2 - 6 - 4 (1)参照）については、ばいじん試料（10年度）は異常値がなく、室間精度（CV）22.7%であり、海底質試料（10年度）は異常値が5回答、室間精度は異常値棄却後19.2%であり、土壌試料（11年度）は異常値が3回答、室間精度は21.1%であった。今年度の湖沼底質は、異常値が5回答であり、室間精度は14.6%であった。過去の海底質や土壌試料に比べて、今年度の湖沼底質試料のT E Q濃度は低くなっているが、精度は同程度か若干良くなっていた。

固形試料のT E Q（コプラナーP C B）については、土壌試料（11年度）は異常値が4回答、室間精度は異常値棄却後27.3%であった。今年度の湖沼底質は、異常値が7回答であり、室間精度は18.8%であった。土壌試料に比べて今年度の湖沼底質試料のT E Q濃度は低くなっているが、精度は若干良くなっていた。なお、いずれの試料とも、T E Q（コプラナーP C B）の精度は、T E Q（ダイオキシン類）に比べて、若干悪い傾向であった。

固形試料のT E Q（ダイオキシン類 + コプラナーP C B）については、土壌試料（11年度）は異常値が2回答、室間精度は異常値棄却後21.2%であった。今年度の湖沼底質は、異常値が5回答であり、室間精度は14.9%であった。土壌試料に比べて今年度の湖沼底質試料のT E Q濃度は低くなっているが、精度は同程度か若干良くなっており、T E Q（ダイオキシン類）と同様の傾向であった。

次に、標準液試料のT E Q（ダイオキシン類）の結果（表2 - 6 - 4 (2)参照）については、異常値を棄却すると、11年度の試料の室間精度は11.8%であった。今年度の試料の室間精度は10.3%（試料A）、9.7%（試料B）であり、11年度の試料に比べて低濃度となっているが、同程度の精度であった。

なお、平均値については、すべての固形試料、標準液試料とも、またT E Q（ダイオキシン類）、T E Q（コプラナーP C B）、T E Q（ダイオキシン類 + コプラナーP C B）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 - 4 (1) T E Q に関する異常値等を棄却前後の平均値及び精度 (固形試料)

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値)	室間精度 C V %
10年	ばいじん試料	ダイオキシン類	前後	61 61	25.9 (26) ng/g 25.9 (26) ng/g	22.7 22.7
			前後	59 54	112 (96) pg/g 94.6(95) pg/g	81.1 19.2
11年	土壌試料	ダイオキシン類	前後	96 93	83.5 (81) pg/g 78.5 (81) pg/g	46.9 21.1
			前後	78 74	1.39 (1.3) pg/g 1.25 (1.3) pg/g	73.7 27.3
		前後	78 76	80.4 (82) pg/g 79.2 (82) pg/g	23.7 21.2	
12年	底質試料 (湖沼)	ダイオキシン類	前後	126 121	9.60 (8.4) pg/g 8.39 (8.4) pg/g	111.1 14.6
			前後	123 116	0.636(0.47)pg/g 0.474(0.47)pg/g	263.6 18.8
		前後	123 118	10.2 (8.9) pg/g 8.87(8.8) pg/g	107.3 14.9	

表 2 - 6 - 4 (2) T E Q に関する異常値等を棄却前後の平均値及び精度 (標準液試料)

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値)	室間精度 C V %
11年	ナソ溶液調製試料	ダイオキシン類	前後	96 93	29.3 (29) ng/ml 28.9 (29) ng/ml	20.0 11.8
			前後	62 58	15.5 (12) ng/ml 12.1 (12) ng/ml	171.1 10.3
12年	標準液試料 A	ダイオキシン類	前後	64 61	10.0 (10) ng/ml 10.2 (10) ng/ml	16.8 9.7
			前後	64 61	10.0 (10) ng/ml 10.2 (10) ng/ml	16.8 9.7

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、今年度で3回目であり、標準液試料及び底質 (湖沼) 試料について実施した。標準液試料についてはダイオキシン類を分析対象とし、底質試料についてはダイオキシン類及びコプラナー P C B 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140、昨年度の1.25倍となり、回答機関数は127 (回収率90.7%) であった。

標準液試料の回答数は126 (試料 A : 62、試料 B : 64)、底質試料は126であり、いずれの試料とも1機関を除き分析していた。また、底質試料において回答のあった126機関のうち、123機関 (97.6%) がダイオキシン類及びコプラナー P C B を分析しており、昨年度の土壌試料におけるコプラナー P C B の分析実施率 (81.3%) を上回った。

昨年度までの調査では、明らかな計算間違いや記入間違いについては、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、今年度はこのような扱いを行わなかった。標準液試料、底質試料の分析結果とも、これらの間違いによる結果であると想定されるものが若干あり、それらの結果は異常値となっている。

標準液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については、試料Aは棄却検定による異常値の4回答を除くと、平均値12.1ng-TEQ/ml、室間精度(CV)10.3%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1.043であり、平均値と調製濃度はほぼ一致していた。試料Bは異常値の3回答を除くと、平均値10.2ng-TEQ/ml、室間精度(CV)9.7%、調製濃度に対する平均値の割合(平均値/調製濃度)は1.061であり、平均値と調製濃度はほぼ一致し、試料Aと同様な結果であった。

この試料のダイオキシン類異性体の分析結果については、試料A、Bとも、異常値を棄却すると、1,2,3,7,8,9-HxCDFを除き、室間精度は10~20%程度となり、昨年度実施した標準液試料(ノナン溶液調製試料)と同様の結果であり、過去に実施したばいじんや底質、土壌の固形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0.923~1.168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。

1,2,3,7,8,9-HxCDFについては、過大な値となる分析結果が多いために、異常値棄却後の室間精度は85.3%(試料A)、64.9%(試料B)といずれも大きなばらつきであった。また、平均値は調製濃度よりも大きく、調製濃度に対する割合は1.91(試料A)、1.65(試料B)と大きな値を示したが、中央値と最大度数を示す階級が概ね同じであり、ほぼ調製濃度と一致した。このようにばらつきが大きくなったのは、今年度の標準液試料中の1,2,3,7,8,9-HxCDFの濃度(調製濃度1ng/ml)が低かったためと考えられた。

次に、底質試料の分析結果をTEQで示すと、TEQ(ダイオキシン類)は異常値の5回答を除くと平均値8.39pg-TEQ/g、室間精度14.6%、TEQ(コプラナーPCB)は異常値の7回答を除くと平均値0.474pg-TEQ/g、室間精度18.8%であり、全体のTEQは異常値の5回答を除くと平均値8.87pg-TEQ/g、室間精度14.9%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、2,3,7,8-TeCDD及び1,2,3,7,8,9-HxCDFを除き、室間精度は10~30%程度の範囲となり、TEQと同程度の精度であり、過去に実施したばいじん、底質、土壌試料とも同程度か、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、室間精度は10~30%程度の範囲であった。

1,2,3,7,8,9-HxCDFについては、過去の結果も同様であるが、精度が悪く、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。

2,3,7,8-TeCDDについては、過去の結果に比べて精度が悪くなり、1,2,3,7,8,9-HxCDFと同様に、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。このように精度が悪くなったのは、過去の試料に比べて低濃度であったためと考えられる。

なお、低濃度であった異性体には、「不検出」とした結果が多くみられた。特に、平均値が1pg/g以下であった2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDF及び3,3',4,4',5-P

eCBの3項目は「不検出」が多く、各々回答の31.0%、24.6%、16.3%となっていた。

分析実施上の留意点としては、明らかな計算間違いと想定される結果が若干あり、または標準液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、内標準物質の適切な添加が望まれる。

標準液試料では、シリンジスパイク内標準物質を添加しない場合、異常値となっている例があり、添加の必要性が上げられた。

底質試料では、クリーンアップスパイク内標準物質の適正な添加と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、クリーンアップが適切でないためか形状の良くないピークや分離の十分でないピークで定量している例等があり、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。

また、低濃度の異性体の測定では、「不検出」とした結果が多くみられ、分析機器の整備等を行い、検出限界を下げることによって「不検出」を少なくすることが望まれる。

(参考表)

参考表 1 ダイオキシン類及びコプラナー P C B の毒性等価係数 (TEF) ¹⁾

区分	分析項目 ²⁾	TEF (1997) ³⁾
ダイオキシン類 (P C D D 異性体)	2,3,7,8-TeCDD	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
	OCDD	0.0001
ダイオキシン類 (P C D F 異性体)	2,3,7,8-TeCDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
	OCDF	0.0001
コプラナー P C B (ノンオルト体異性体)	3,4,4',5-TeCB(#81)	0.0001
	3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.0001
	3,3',4,4',5-PeCB(#126)	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.01
コプラナー P C B (モノオルト体異性体)	2',3,4,4',5-PeCB(#123)	0.0001
	2,3',4,4',5-PeCB(#118)	0.0001
	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.0001
	2,3,4,4',5-PeCB(#114)	0.0005
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.00001
	2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	0.0005
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.0005
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.0001

注1) TEFは2,3,7,8-TeCDD毒性等価係数 (2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Factor) を示す。

注2) ()内の数値は、IUPAC No.を示す。

注3) TEF(1997)は、1997年にWHO/IPCSから提案されたものを表す。

参考表2 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)	室間精度		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)
	後	218	0.0231	0.00729	31.6	
フェニトチオン	前後	297	0.00382	0.00341	89.1	平成10年度 (農薬)
	後	285	0.00331	0.00118	35.6	
イソプロパチオン	前後	287	0.0387	0.0233	60.1	
	後	281	0.0362	0.0123	33.9	
イソプロパチオン	前後	235	0.0118	0.0251	213.3	平成7年度 (揮発性物質)
	後	226	0.00942	0.00306	32.5	
テトラクロロエチレン	前後	421	0.0362	0.0115	31.8	平成7年度 (揮発性物質)
	後	412	0.0351	0.00900	25.6	
ジクロロメタン	前後	377	0.115	0.0435	37.7	
	後	372	0.112	0.0325	29.0	

参考表3 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 10~20	GC(FTD) GC/MS	JIS K 0128 (用水・排水中の農薬試験 方法) いずれの項目とも、溶媒 抽出又は固相抽出による
フェニトチオン	10~20 10~20	GC(FPD, ECD, FTD) GC/MS	
イソプロパチオン	10~20 10~20	GC(ECD) GC/MS	
イソプロパチオン	10~20 10~20	GC(FPD, FTD) GC/MS	
PCB	40以下	溶媒抽出-GC(ECD)	JIS K 0093 (工場排水中のポリ塩素化 ビフェニル(PCB)の試験方法)
テトラクロロエチレン	10~20 10~20 10~20 10~20 5~10	ハートスベ-ス-GC(ECD, FID) " GC/MS ハートスベ-ス-GC(ECD, FID) " GC/MS 溶媒抽出-GC(ECD)	JIS K 0125 (用水・排水中の揮発性有 機化合物試験方法)
ジクロロメタン	10~20 10~20 10~20 10~20	ハートスベ-ス-GC(ECD, FID) " GC/MS ハートスベ-ス-GC(ECD, FID) " 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