

平成18年度環境測定分析統一精度管理調査 結果説明会

底質試料
(ダイオキシン類の分析)

平成19年7月10日	広島
平成19年7月18日	大阪
平成19年7月24日	東京
平成19年8月 1日	仙台
平成19年8月 7日	福岡

底質試料

・高等精度管理調査

・分析対象項目

PCDDs & PCDFs 異性体: 2,3,7,8-位塩素置換異性体 (17 異性体)

PCDDs 7項目

PCDFs 10項目

PCDDs & PCDFs 同族体: 四～八塩素化物の各同族体、それらの総和

DL-PCB 異性体: ノンオルト及びモノオルト異性体 (12 異性体)

ノンオルト 4項目

モノオルト 8項目

DL-PCB その他: ノンオルト、モノオルト異性体の合計、それらの総和

TEQ (毒性当量)

異性体の分析結果にTEF (毒性等価係数) を乗じて算出

TEF は、WHO/IPCS (1997)

底質試料

・共通試料4 (底質試料2)

海域において底質を採取

50℃において乾燥後、夾雑物を除去

100メッシュのふるいを通過した部分

混合・均質化

100mlのガラス製の瓶に約50g分注

分析方法 (推奨方法)

・「ダイオキシン類による大気の汚染、水質の汚濁（水底の底質の汚染を含む。）及び土壌の汚染に係る環境基準」（平成10年環境庁告示第68号）

詳細は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」（平成12年環境庁水質保全局水質管理課）による

なお、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に定める方法以外の抽出方法（高速溶媒抽出等）も可能とする。

分析方法 (推奨方法)

試料の分取



<前処理 (抽出) >



<前処理 (クリーンアップ) >



<GC / MS分析 (同定及び定量) >

分析方法

<分析操作に関わった人>

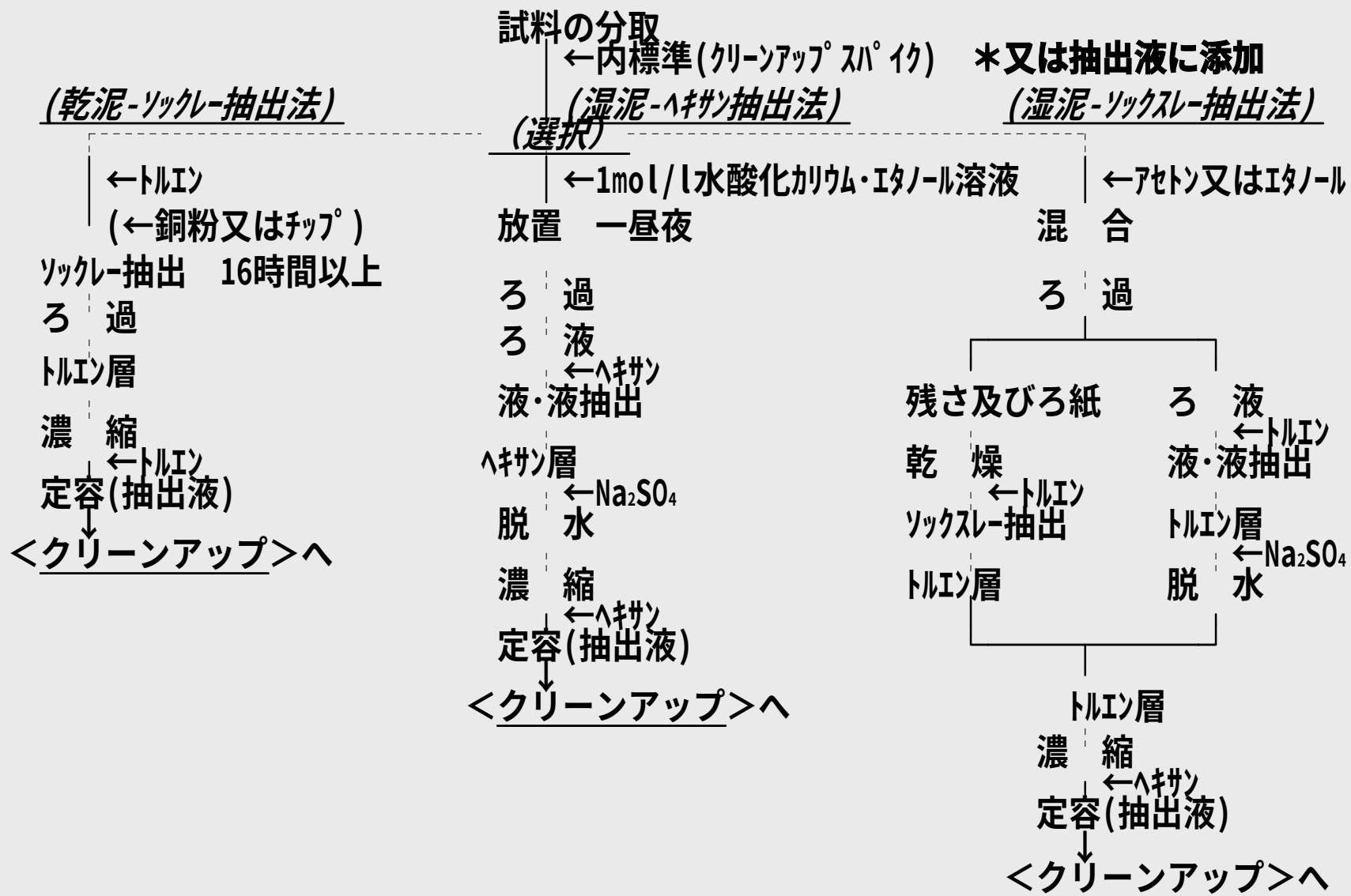
(公定法による抽出)

操作			回答数		備考	
抽出	クリーンアップ°	GC/MS			(関わった人数／関わり方)	
A	A	A	36		1人	すべての操作が同じ人
A	A	B	82	86	2人	ふたつの操作が同じ人
A	B	A	3			
A	B	B	1			
A	B	C	25		3人	すべての操作が異なる人
計			147			

分析方法

<前処理(抽出)例>

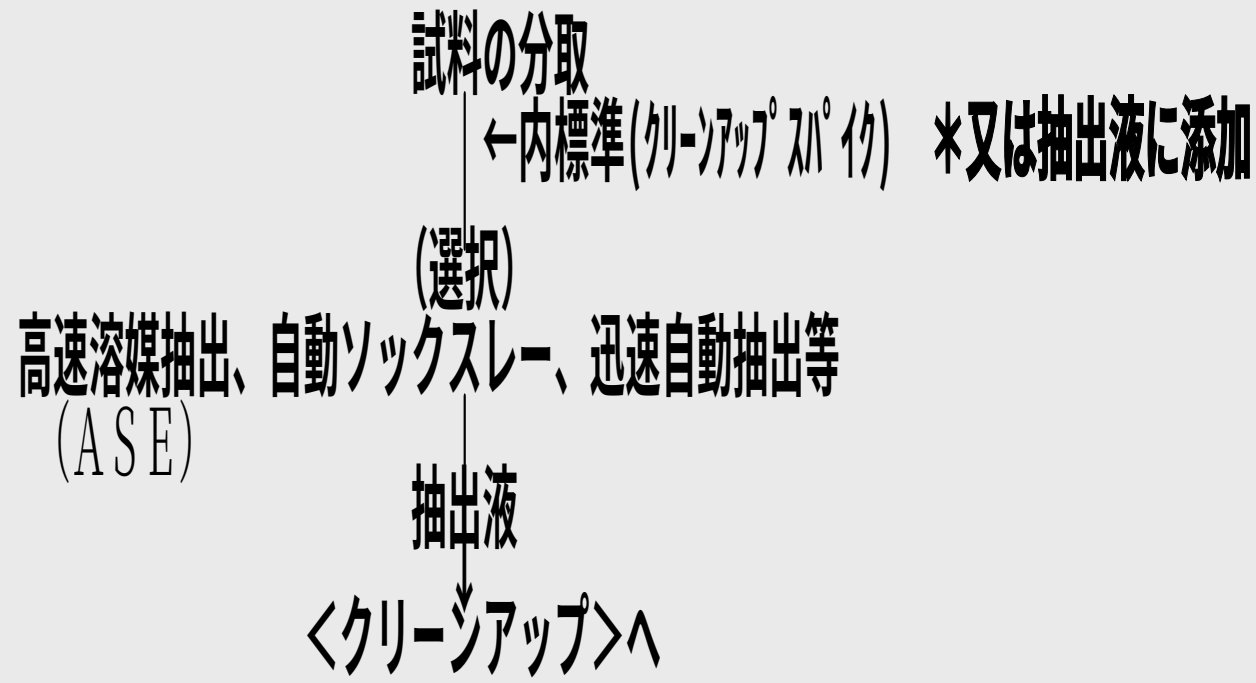
(「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する抽出方法)



分析方法

<前処理 (抽出) 例>

(「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定以外の抽出方法)



分析方法

<試料量>

試料量 (g)	回答数	
	PCDDs+PCDFs	DL-PCB
1. 1.0未満	1	3
2. 1.0～2.5	25	25
3. 2.5～5.0	13	13
4. 5.0～10	49	47
5. 10～25	55	55
6. 25以上	2	2

分析方法

<クリーンアップスパイク>

スパイクの添加箇所 平均的な回収率 (%)	回答数	
	PCDDs+PCDFs	DL-PCB
1. 抽出前に添加 (試料に添加)		
1-1. 70未満	7	1
1-2. 70以上80未満	21	13
1-3. 80以上90未満	20	29
1-4. 90以上100未満	23	26
1-5. 100以上110未満	5	6
1-6. 110以上	1	2
1. 全体	77	77
2. 抽出後に添加 (抽出液に添加)		
2-1. 70未満	2	2
2-2. 70以上80未満	7	8
2-3. 80以上90未満	30	27
2-4. 90以上100未満	28	22
2-5. 100以上110未満	0	8
2-6. 110以上	0	0
2. 全体	67	67
3. その他の添加	3	3
4. 添加しない	0	0

分析方法

<抽出方法と溶媒の種類>

抽出溶媒	回答数						
	公定法による抽出			公定法以外の抽出			計
	ソックスレー	湿泥-ヘキサ ン抽出	湿泥-ソックス レー抽出	ASE	自動 抽出	迅速ソ ックスレー	
トルエン	147	0	0	0	2	3	152
ジクロロメタン	0	0	0	0	0	0	0
その他 アセトン	0	0	0	1	0	0	1
アセトン/トルエン	0	0	0	1	0	0	1
計	147	0	0	2	2	3	154

分析方法

<抽出方法と時間>

抽出時間	回答数						
	公定法による抽出			公定法以外の抽出			計
	ソックスレー	湿泥-ヘキサ ン抽出	湿泥-ソックス レー抽出	ASE	自動 抽出	迅速ソ ックスレー	
1未満	0	0	0	1	0	0	1
1～4	0	0	0	1	0	2	3
4～8	0	0	0	0	2	1	3
8～16	0	0	0	0	0	0	0
16～24	124	0	0	0	0	0	124
24以上	23	0	0	0	0	0	23
計	147	0	0	2	2	3	154

分析方法

<抽出方法と溶媒の使用量>

溶媒量 (ml)	回答数						
	公定法による抽出			公定法以外の抽出			計
	ソックスレー	湿泥-ヘキサン抽出	湿泥-ソックスレー抽出	ASE	自動抽出	迅速ソックスレー	
50以下	0	0	0	0	0	0	0
50～100	1	0	0	1	0	0	2
100～200	29	0	0	1	1	3	34
200～300	62	0	0	0	1	0	63
300～400	26	0	0	0	0	0	26
400～500	27	0	0	0	0	0	27
500を超える	2	0	0	0	0	0	2
計	147	0	0	2	2	3	154

分析方法

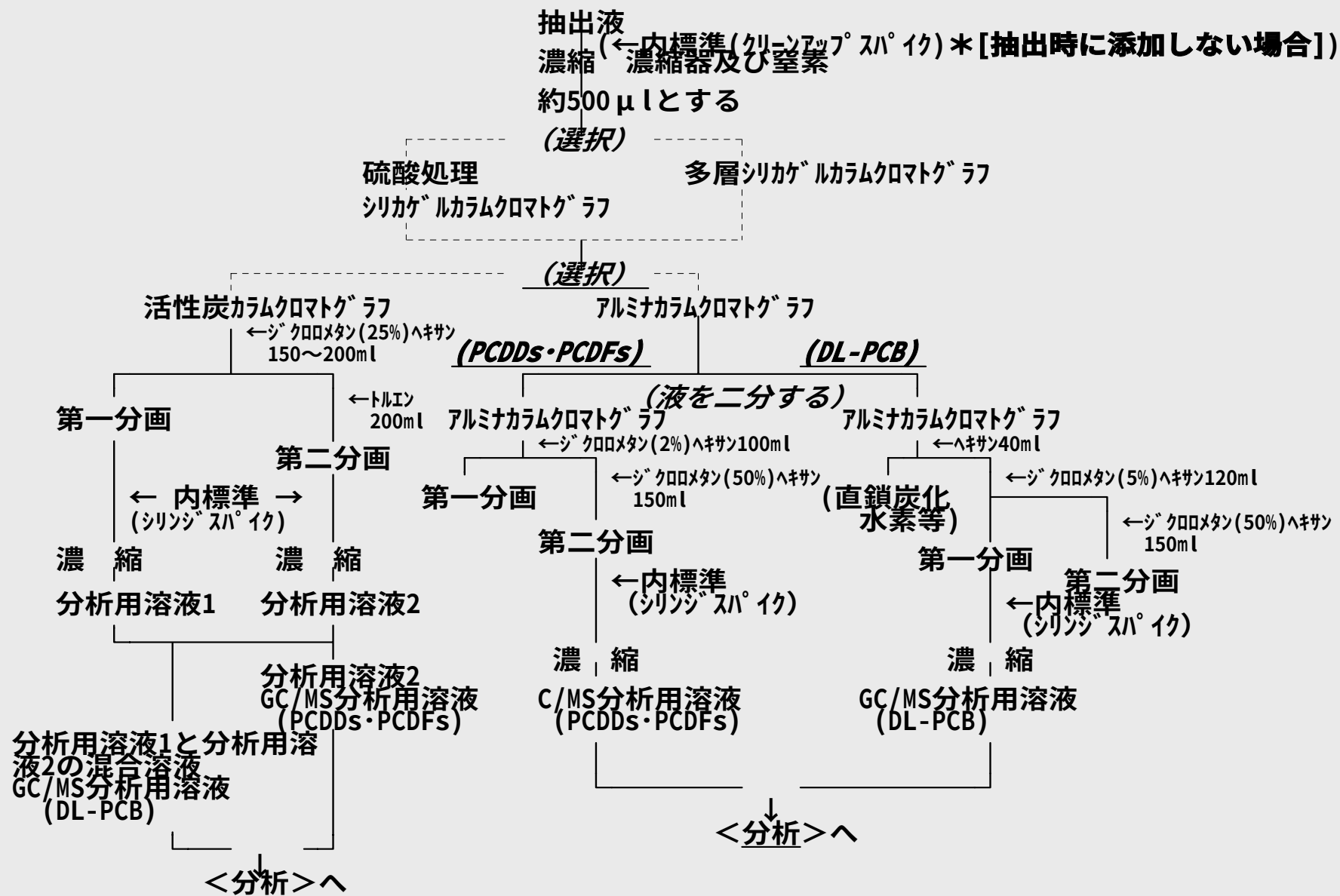
<濃縮器>

(公定法による抽出)

濃縮器の種類	回答数
KD	4
ロータリーエバポレーター	138
その他	3
なし(使用しない)	1
計	146

分析方法

<前処理 (クリーンアップ) 例>



分析方法

<前処理 (クリーンアップ)>

(公定法による抽出)

分析方法（クリーンアップ操作）			回答数
シリカゲルクロマトの処理方法：硫酸処理、シリカゲルクロマト、多層シリカゲルクロマトの組み合わせ			
硫酸処理	シリカゲルクロマト	多層シリカゲルクロマト	
○	○	○	2
○	○	×	13
○	×	○	57
○	×	×	2
×	○	○	3
×	×	○	70
計			147

注) ○は該当する処理操作であり、×は該当しない操作である。

分析方法

<前処理(クリーンアップ)>

(公定法による抽出)

分析方法（クリーンアップ操作） シリカゲルクロマト後の処理方法：「PCDDs+PCDFs用」と「DL-PCB用」の試料溶液 の調製方法とその後の処理等	回答数
1. 「PCDDs+PCDFs用」と「DL-PCB用」に液を2分割後、アルミナカラム分画を行う (JIS K 0311-6.4.5-a))	1 4
2. HPLCにより「PCDDs+PCDFs用」と「DL-PCB用」溶液を調製する (JIS K 0311-6.4.5-b))	7
3. 活性炭カラムにより「PCDDs+PCDFs用」と「DL-PCB用」溶液を調製する (JIS K 0311-6.4.5-c))	3 5
4. 活性炭カラムにより「PCDDs+PCDFs用」と「DL-PCB用」溶液を調製する (活性炭リバーサカラム使用)	4 3
5. ジメチルスルオキシド (DMSO) による分配処理 (JIS K 0311-6.4.5-d))	0
6. アルミナカラムにより「PCDDs+PCDFs用」と「DL-PCB用」溶液を調製する (2分割しない)	4
7. 活性炭カラム及びアルミナカラムにより「ダイオキシン類用」と「DL-PCB用」溶液を調製する	1 2
8. 上記1～7の組み合わせ	3 2
1、2の組み合わせ	(1)
1、3の組み合わせ	(4)
1、4の組み合わせ	(5)
2、3の組み合わせ	(1)
2、5の組み合わせ	(2)
3、4の組み合わせ	(1)
3、5の組み合わせ	(2)
3、6の組み合わせ	(3)
3、7の組み合わせ	(2)
4、5の組み合わせ	(1)
4、6の組み合わせ	(3)
4、7の組み合わせ	(2)
1、3、7の組み合わせ	(3)
1、4、7の組み合わせ	(1)
1、3、5、7の組み合わせ	(1)
計	1 4 7

分析方法

＜前処理 (クリーンアップ)＞

(公定法による抽出)

分析方法（クリーンアップ操作） 硫黄分除去の処理方法	回答数
1.多層シリカゲルカラムによる処理 （表1－4－1－1（2）の「多層シリカゲルカラム」と重複）	1 8
2.抽出液中に銅（チップ又は粉状等）を入れる	3
3.硝酸銀シリカゲルカラムによる処理	6
4.銅（チップ又は粒状）カラムによる処理	1
5.銅線（コイル状）を浸す方法	8
6.上記1～5の組み合わせ	1 1 1
1、2の組み合わせ	(5 8)
1、3の組み合わせ	(7)
1、4の組み合わせ	(8)
1、5の組み合わせ	(5)
1、その他の処理の組み合わせ	(3)
2、3の組み合わせ	(1 1)
2、4の組み合わせ	(1)
1、2、3の組み合わせ	(5)
1、2、4の組み合わせ	(3)
1、2、5の組み合わせ	(6)
1、3、4の組み合わせ	(1)
1、2、3、4の組み合わせ	(2)
1、2、3、5の組み合わせ	(1)
7.行わない	0
計	1 4 7

分析方法

<前処理 (クリーンアップ)>

(公定法による抽出)

分析方法 (クリーンアップ操作) その他の処理方法	回答数
1.行わない	1 4 5
2.行う (フロリジルカラム、シリカゲルカラム)	2
計	1 4 7

分析方法

<前処理 (クリーンアップ)>

GC/MS測定用の試料液の調整に使用した溶媒の種類（公定法による抽出）

溶媒の種類	回答数
ノナン	104
トルエン	5
デカン	36
イソオクタン	0
その他	0
計	145

分析方法

<前処理 (クリーンアップ)>

GC/MS測定用の試料液の量

(公定法による抽出)

区分	回答数	平均値 (μ l)	最小値 (μ l)	最大値 (μ l)	中央値 (μ l)
PCCDs及びPCDFs	146	40.2	1	150	40
DL-PCB	146	48.1	1	400	50

分析方法

<分析 (同定及び定量) 例>

GC/MS測定用試料液



同 定



定 量

(公定法による抽出)

分析方法 (ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作)	回答数
高分解能のガスクロマトグラフ質量分析による測定	1 4 7
その他	0
計	1 4 7

分析方法

<分析(同定及び定量)>

検量線の作成：濃度範囲（公定法による抽出）

区分	検量線の範囲	回答数	平均値 (ng/ml)	最小値 (ng/ml)	最大値 (ng/ml)	中央値 (ng/ml)
PCCDs及びPCDFs	下限	102	0.25	0.050	1.0	0.20
	上限	101	420	20	2000	250
DL-PCB	下限	102	0.35	0.050	1.0	0.20
	上限	101	220	20	1000	200

(注) 下限「0」の回答は、除いている。

分析方法

<分析 (同定及び定量)>

検量線の作成：作成点数（公定法による抽出）

検量線の作成点数	回答数	
	PCCDs及びPCDFs	DL-PCB
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	1	1
5	61	61
6	15	13
7	1	3
8以上	25	25
計	103	103

分析方法

<分析 (同定及び定量)>

検量線の作成：繰り返し数（公定法による抽出）

繰り返し数	回答数	
	PCCDs及びPCDFs	DL-PCB
1	3	3
2	1	1
3	95	94
4	3	4
5	1	1
6以上	1	1
計	103	103

分析方法

<分析 (同定及び定量)>

標準液：開封後の月数（公定法による抽出）

開封後の月数	回答数	
	PCCDs及びPCDFs	DL-PCB
3以下	48	46
3～6	21	22
6～9	3	5
9～12	12	9
12～24	12	12
24を超える	5 (最大48月)	7 (最大64月)
計	101	101

回答数

<全体の回答数>

「公定法による抽出」 147

「公定法以外の抽出」 7

全体 154

(両方法 (両方の抽出操作) により回答した機関 2)

全回答機関数 152

試料中の異性体濃度

PCDDs及びPCDFs: 1~1000pg/gレベル

DL-PCB : 10~10000pg/gレベル

回答数

<「ND」等の回答数>

4項目 (PCDDs、PCDFsが各1項目、DL-PCBが各2項目) で11回答

2,3,7,8-TeCDD:5回答

1,2,3,7,8,9-HxCDF:1回答

3,4,4',5-TeCB:1回答

3,3',4,4',5,5'-HxCB:4回答

これらの「ND」等の回答の項目:いずれも他の異性体に比べて濃度は低い

回答数

<外れ値の回答数>

<公定法による抽出>

TEQ

PCDDs &PCDFs	DL-PCB	PCDDs&PCDFs + DL-PCB
3	5	3

回答数

<外れ値の回答数>

<公定法による抽出>

異性体（異性体数別）

異性体数	PCDDs&PCDFs			DL-PCB			PCDDs&PCDFs + DL-PCB
	PCDDs	PCDFs	PCDDs &PCDFs	ノンオルト	モノオルト	ノンオルト &モノオルト	
1	2	8	8	7	6	12	13
2	2	3	3	5	0	4	8
3	0	2	0	1	0	0	0
4	1	0	0	2	2	0	0
5	0	0	2	-	0	0	2
6	1	1	1	-	1	1	0
7	1	0	0	-	1	1	0
8	-	0	0	-	1	1	3
9	-	0	0	-	-	0	0
10以上	-	1	2	-	-	2	3
計	7	15	16	15	11	21	29

室間精度等の例 (PCDDs異性体)

(公定法による抽出)

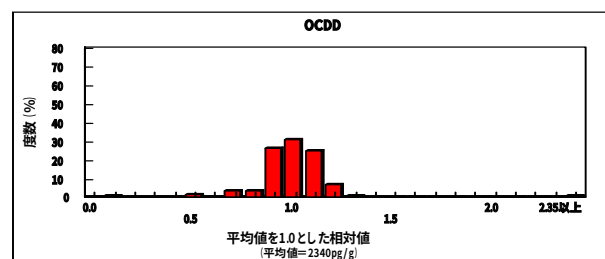
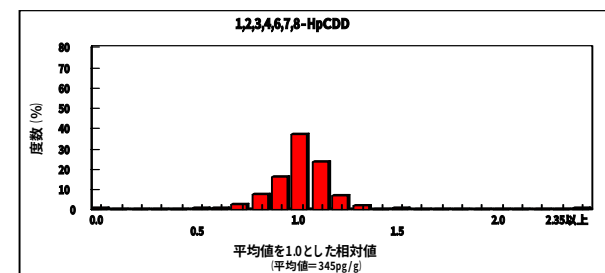
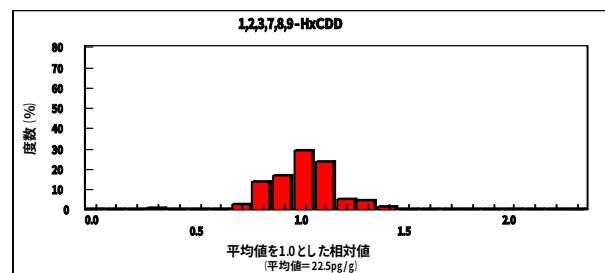
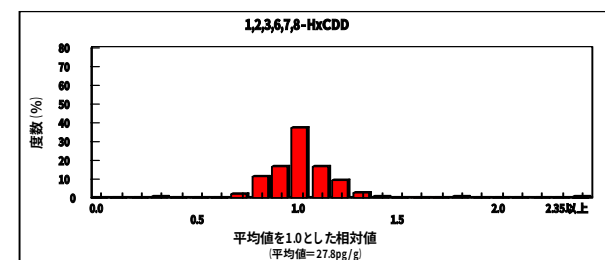
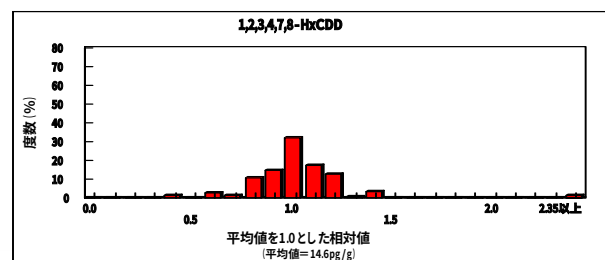
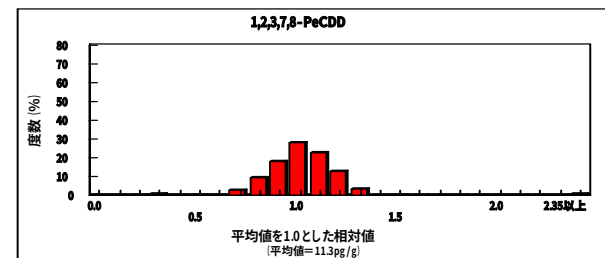
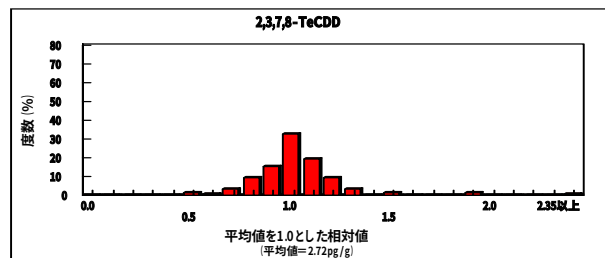
区分	分析項目	棄却	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
PCDDs異性体	2,3,7,8-TeCDD	前	142	2.95	2.46	83.4	1.23	31.5	2.7
		後	139	2.72	0.454	16.7	1.23	4.2	2.7
	1,2,3,7,8-PeCDD	前	147	12.3	13.2	107	3.8	170	11
		後	145	11.3	1.52	13.5	7.4	15	11
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	147	15.3	8.42	55.1	5.4	110	14.5
		後	144	14.6	2.43	16.7	6.4	21	14.5
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	147	29.1	15.2	52.5	9.1	205	28
		後	144	27.8	3.61	13.0	19.5	38	28
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	147	23.8	14.1	59.2	7.67	185	23
		後	144	22.5	3.16	14.0	16	31	22.8
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	前	147	360	222	61.7	16	2950	350
		後	142	345	42.2	12.2	227	450	350
	OCDD	前	147	2420	1380	57.0	120	18500	2300
		後	143	2340	256	10.9	1700	3070	2300

室間精度等の例 (PCDFs異性体)

(公定法による抽出)

区分	分析項目	棄却	回答数	平均値 (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 %			
PCDFs異性体	2,3,7,8-TeCDF	前	147	91.7	58.4	63.7	54	785	87
		後	146	87.0	10.1	11.6	54	120	86.8
	1,2,3,7,8-PeCDF	前	147	118	83.4	70.9	55.7	1100	110
		後	146	111	17.4	15.7	55.7	160	110
	2,3,4,7,8-PeCDF	前	147	60.0	41.0	68.3	22.3	540	56
		後	143	56.2	6.91	12.3	41	79	56
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	147	168	100	59.9	63.3	1350	160
		後	144	160	18.5	11.6	110	220	160
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	147	106	71.0	67.3	35.7	940	100
		後	144	99.8	13.6	13.7	58	145	100
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	146	25.4	62.6	246	7.8	730	17.5
		後	138	17.7	3.66	20.7	7.8	29	17
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	147	157	89.6	57.2	55.3	1200	150
		後	144	149	20.1	13.4	100	200	150
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	前	147	1070	699	65.4	49	9300	1000
		後	144	1020	119	11.7	620	1400	1000
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	前	147	195	157	80.4	8.4	2050	180
		後	142	184	21.3	11.6	140	253	180
	OCDF	前	147	3650	2930	80.5	170	38500	3400
		後	143	3450	350	10.1	2250	4450	3400

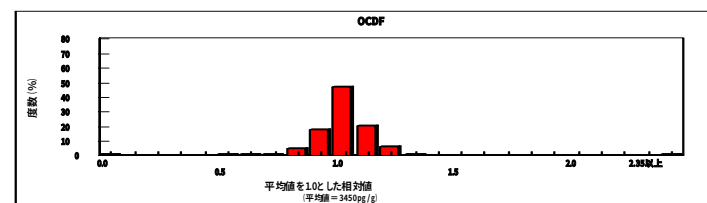
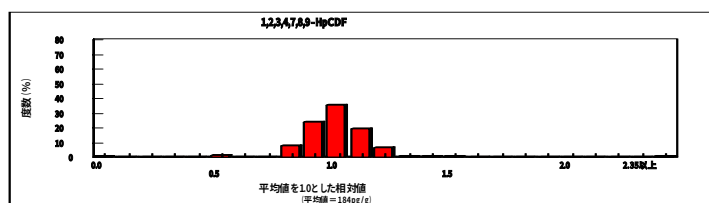
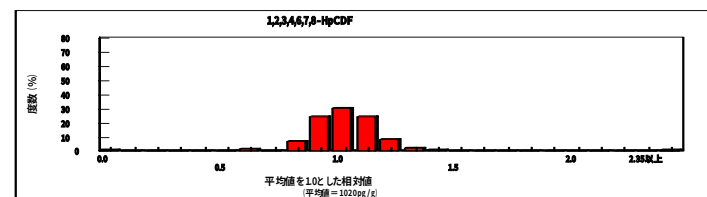
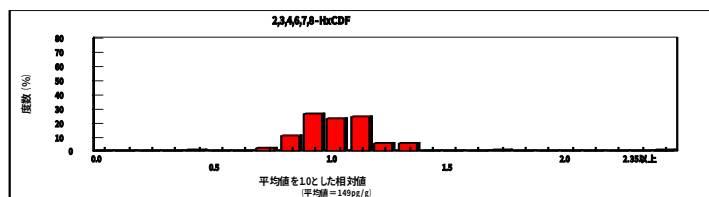
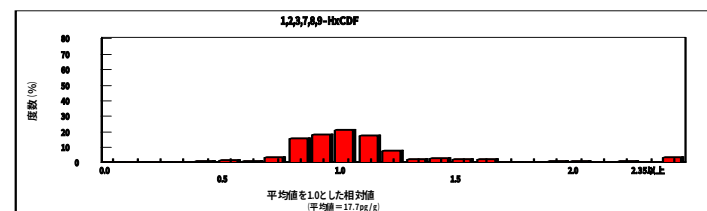
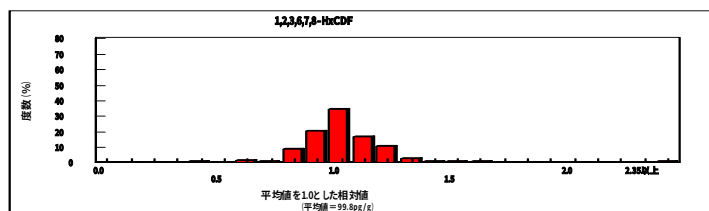
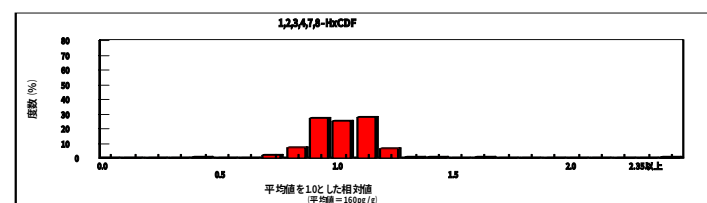
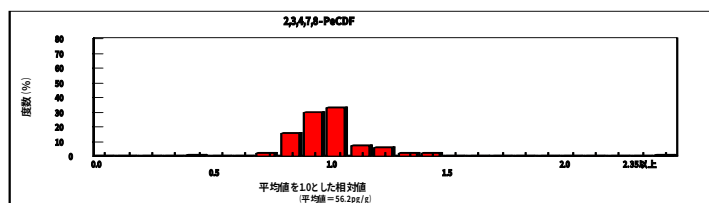
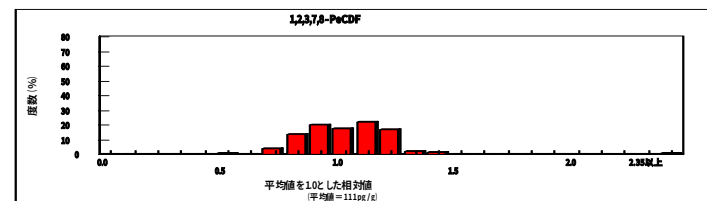
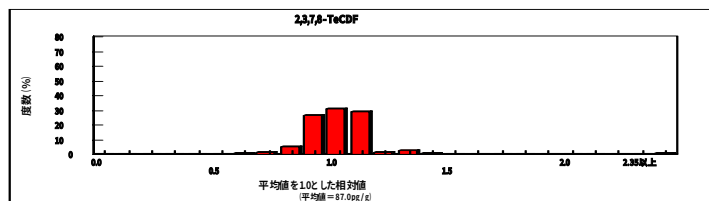
ヒストグラムの例 (PCDDs異性体)



(公定法による抽出)

ヒストグラムの例 (PCDFs異性体)

(公定法による抽出)



室間精度の例 (P C D D s 同族体)

(公定法による抽出)

区分	分析項目	棄却	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
P C D D s 同 族 体	TeCDDs	前	147	486	273	56.2	217	3700	467
		後	144	464	49.6	10.7	310	610	466
	PeCDDs	前	147	269	180	67.0	52	2400	255
		後	145	256	30.3	11.8	150	355	255
	HxCDDs	前	147	404	225	55.8	60.3	3000	380
		後	143	384	47.9	12.5	257	540	380
	HpCDDs	前	147	748	481	64.3	33	6300	720
		後	142	710	102	14.4	360	985	720
	OCDD	前	147	2420	1380	57.0	120	18500	2300
		後	143	2340	256	10.9	1700	3070	2300
	PCDDs	前	147	4330	2520	58.2	1200	34000	4200
		後	144	4160	444	10.7	2800	5400	4200

室間精度の例

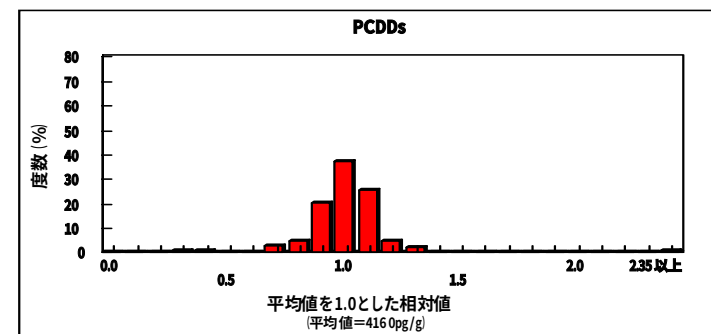
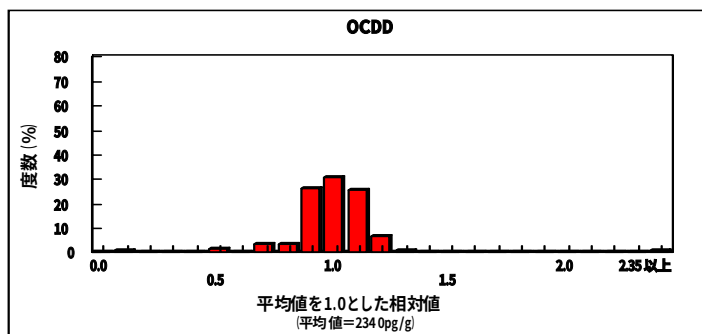
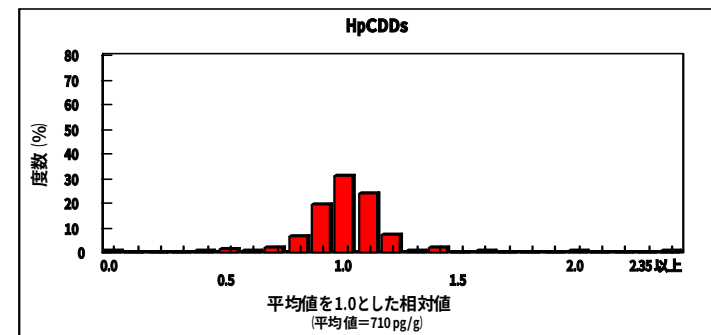
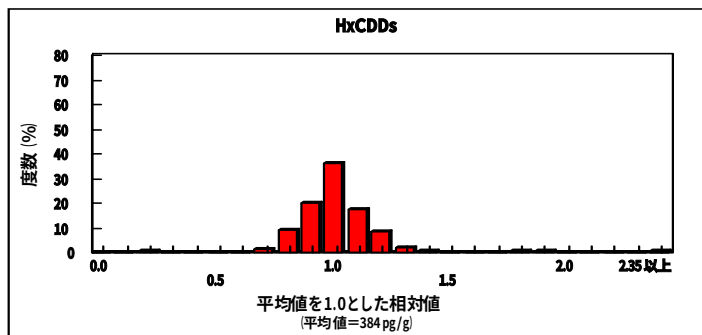
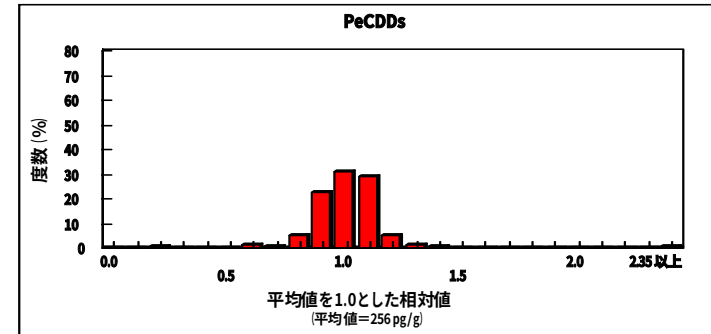
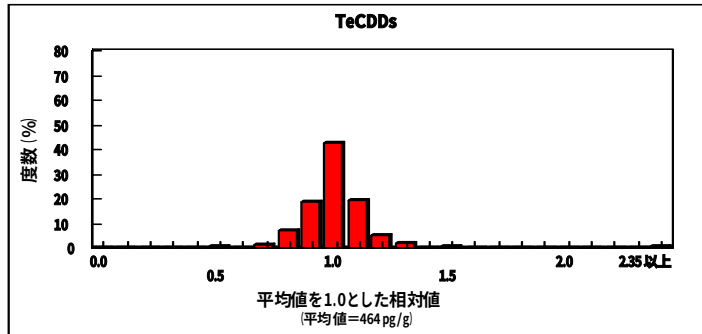
(公定法による抽出)

(PCDFs、PCDDs & PCDFs 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 D F S 同 族 体	TeCDFs	前	147	2600	1750	68.2	1300	23000	2400
		後	145	2410	382	15.8	1300	3500	2400
	PeCDFs	前	147	20800	15200	73.4	563	195000	20000
		後	140	19800	3530	17.8	8000	27000	20000
	HxCDFs	前	147	24500	16900	68.9	1100	220000	23000
		後	143	23600	3550	15.0	15000	36000	23500
	HpCDFs	前	147	6540	4750	72.6	300	62500	6100
		後	145	6190	831	13.4	3400	8200	6100
	OCDF	前	147	3650	2930	80.5	170	38500	3400
		後	143	3450	350	10.1	2250	4450	3400
	PCDFs	前	147	58100	41500	71.4	10200	545000	55500
		後	143	55200	7490	13.6	32000	80000	55500
同族体の合計		前	147	62400	43600	69.9	12000	575000	60000
(PCDDs + PCDFs)		後	143	59300	7760	13.1	36000	85000	60000

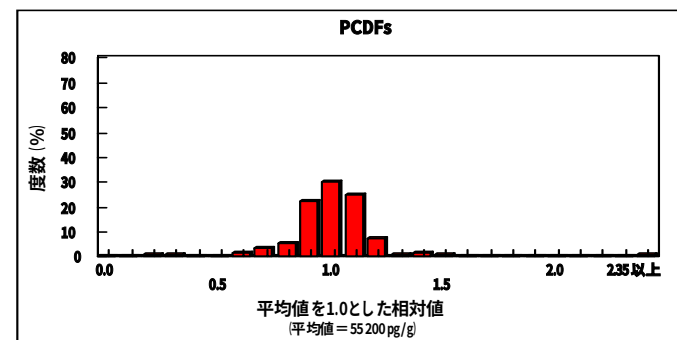
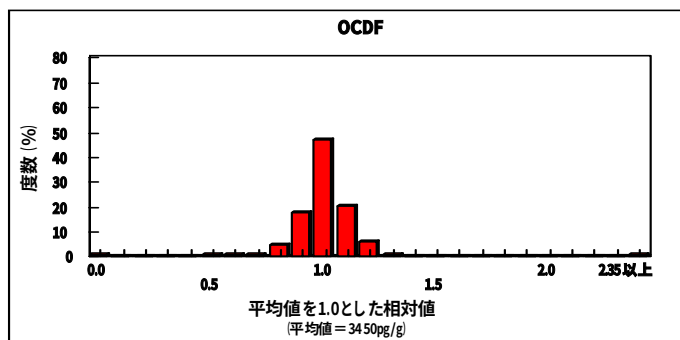
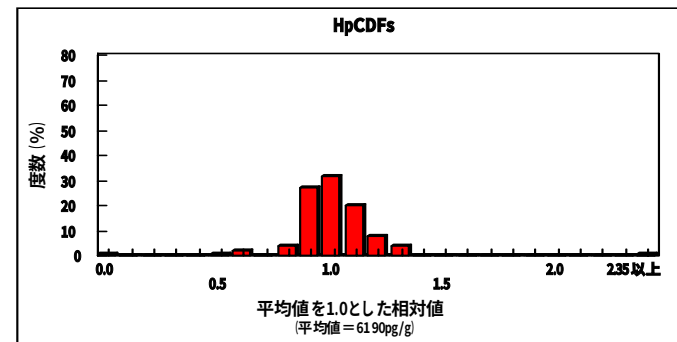
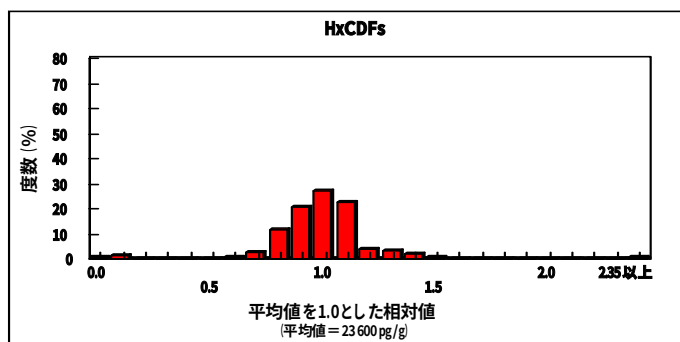
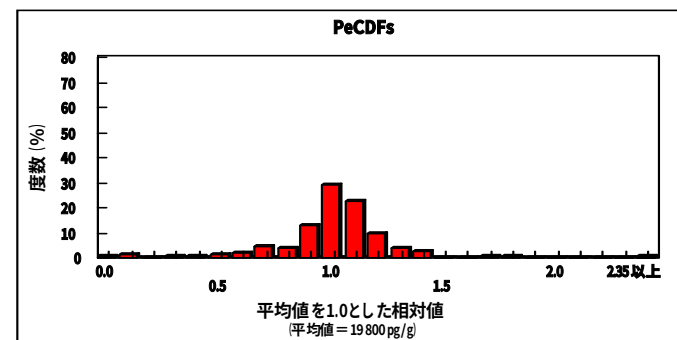
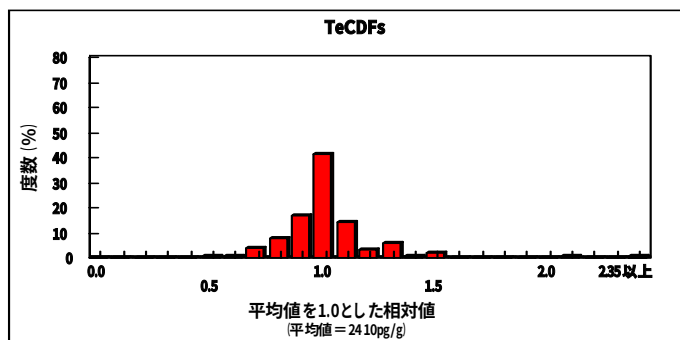
ヒストグラムの例 (P C D D s 同族体)

(公定法による抽出)



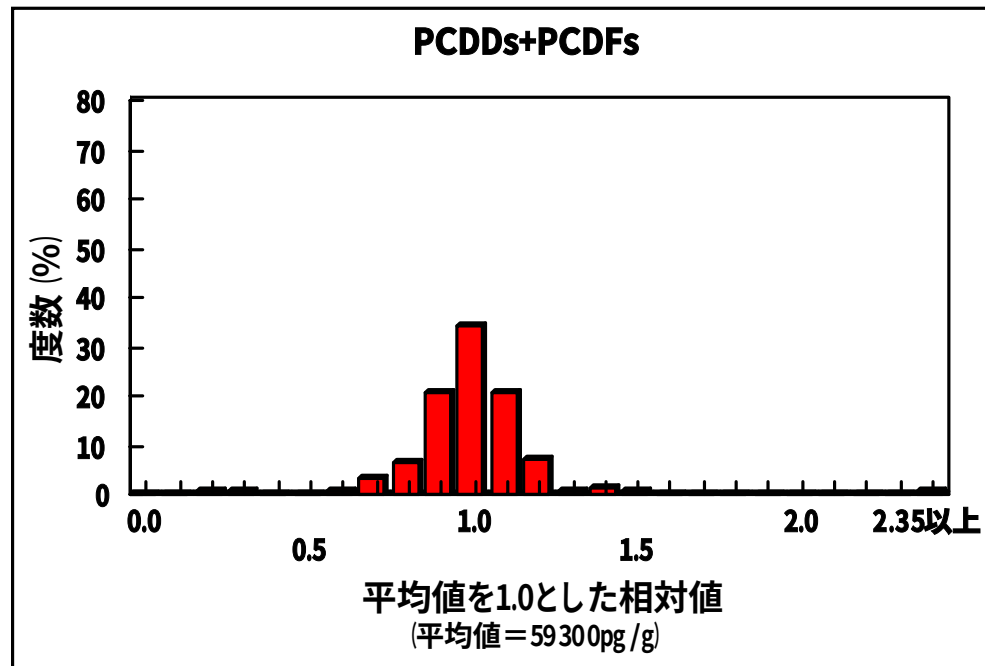
ヒストグラムの例 (PCDFs 同族体)

(公定法による抽出)



ヒストグラムの例 (PCDDs & PCDFs 同族体)

(公定法による抽出)



室間精度の例 (DL-PCB:ノンオルト)

(公定法による抽出)

区分	分析項目	棄却	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
ノン オル ト 異 性 体	3,4,4',5-TeCB	前	146	307	935	305	130	10500	186
		後	137	185	24.9	13.5	130	265	180
	3,3',4,4'-TeCB	前	147	5030	4340	86.2	1600	56500	4600
		後	143	4670	453	9.7	3500	5900	4600
	3,3',4,4',5-PeCB	前	147	239	227	95.1	117	2950	215
		後	145	220	30.0	13.6	117	313	215
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	前	143	34.6	145	419	6.93	1750	19
		後	133	19.3	3.75	19.4	6.93	32	18.6

室間精度の例 (DL-PCB:モノオルト)

(公定法による抽出)

区分	分析項目	棄却	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
モノ オル ト 異 性 体	2',3,4,4',5-PeCB	前	147	1500	1130	74.8	710	14500	1400
		後	141	1370	197	14.4	710	2000	1400
	2,3',4,4',5-PeCB	前	147	87400	76800	87.9	13000	1000000	81700
		後	143	81700	9350	11.5	50000	110000	81700
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	147	28400	24100	84.9	11000	315000	26300
		後	143	26500	2710	10.2	17500	33000	26300
	2,3,4,4',5-PeCB	前	147	2070	1760	85.3	1070	23000	1900
		後	144	1900	246	12.9	1070	2700	1880
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	前	147	3980	2300	57.7	1470	30500	3770
		後	143	3760	338	9.0	3000	4830	3750
	2,3,3',4,4',5-HxCB	前	147	10600	9170	86.4	3770	120000	9900
		後	143	9890	944	9.5	7300	13000	9900
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	前	147	2530	2100	83.0	907	26000	2300
		後	143	2300	242	10.5	1750	3100	2300
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	前	147	621	513	82.5	180	6750	580
		後	145	582	55.1	9.5	450	760	580

室間精度の例 (DL-PCB)

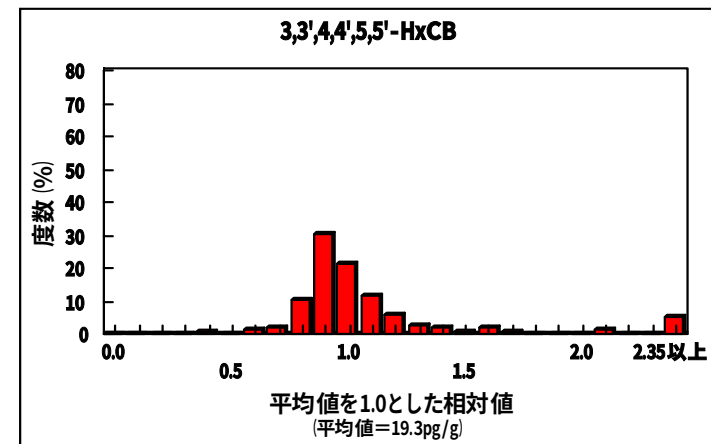
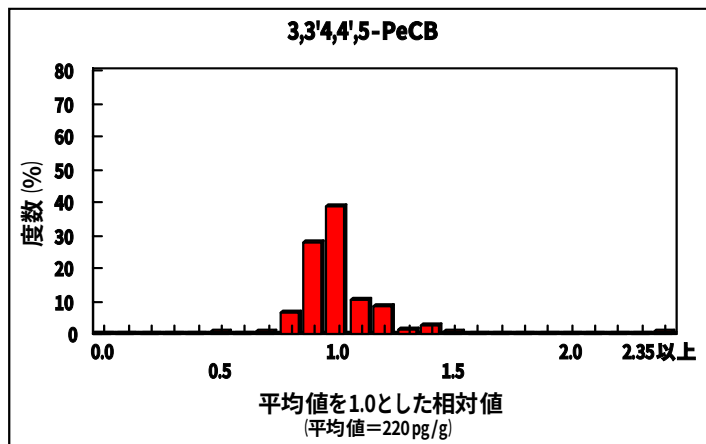
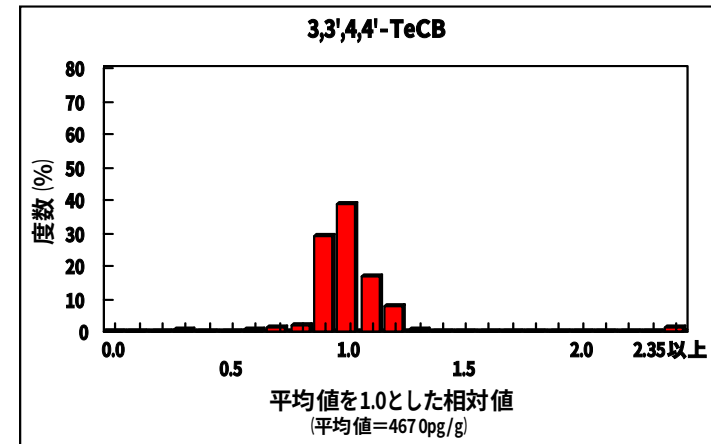
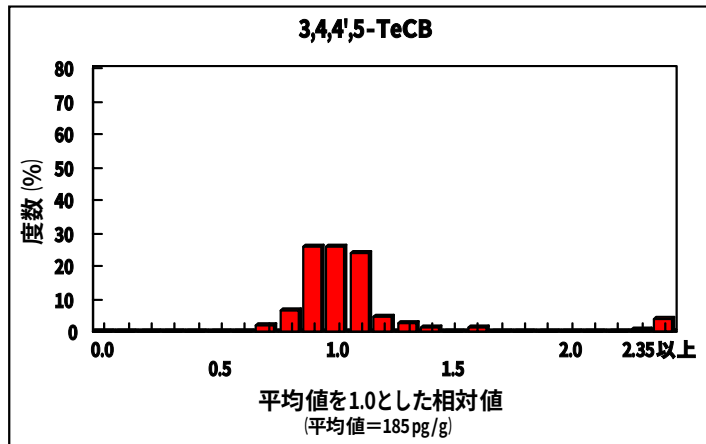
(公定法による抽出)

区分	分析項目	棄却	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
その他の	ノンオルト **	前	147	5610	5570	99.3	3000	72000	5050
		後	144	5120	490	9.6	3900	6500	5050
	モノオルト **	前	147	136000	119000	87.7	14000	1550000	130000
		後	141	128000	12500	9.7	91500	170000	130000
	計 ** (DL-PCB)	前	147	143000	123000	86.0	20000	1600000	130000
		後	138	134000	13500	10.1	95500	170000	130000

**：「ノンオルト」はノンオルトの4異性体濃度の和、「モノオルト」はモノオルトの8異性体濃度の和、「DL-PCB」は「ノンオルト」と「モノオルト」の和を示す。

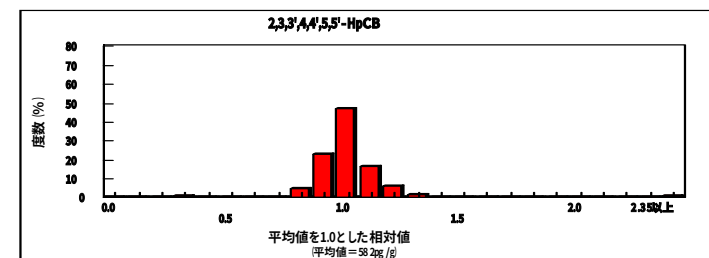
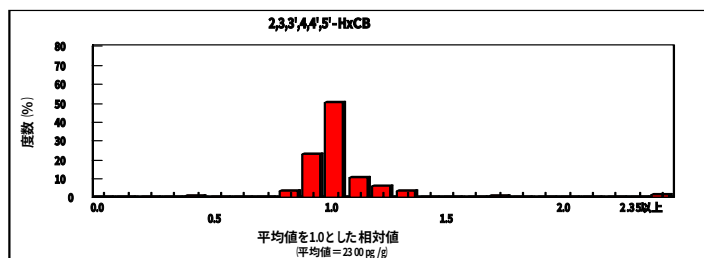
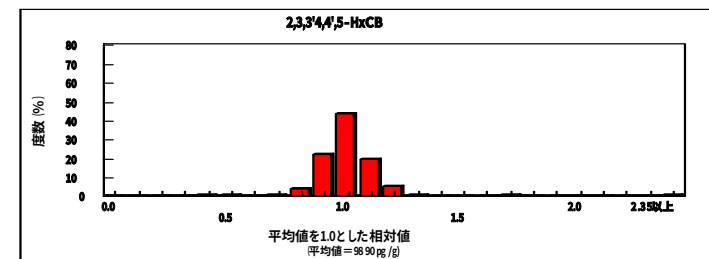
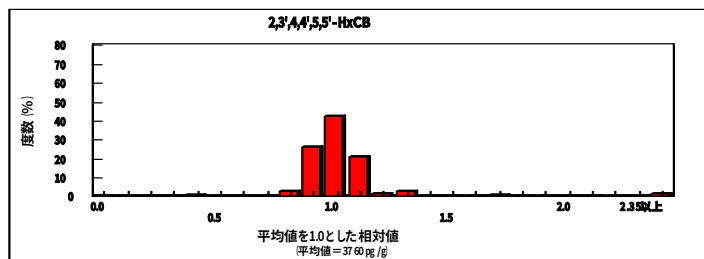
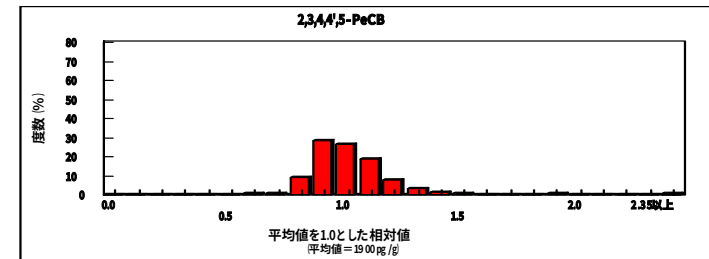
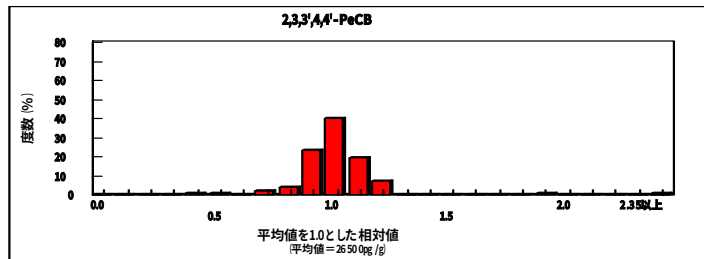
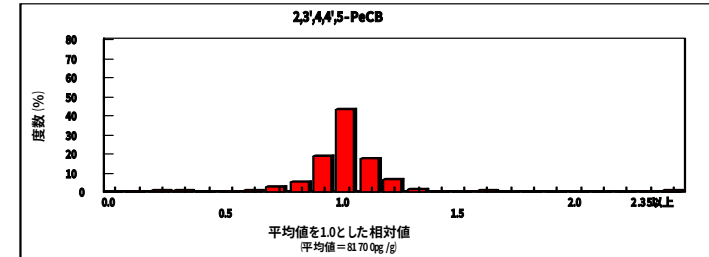
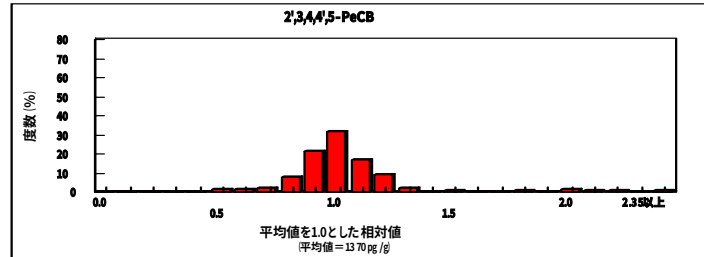
ヒストグラムの例 (DL-PCB:ノンオルト)

(公定法による抽出)



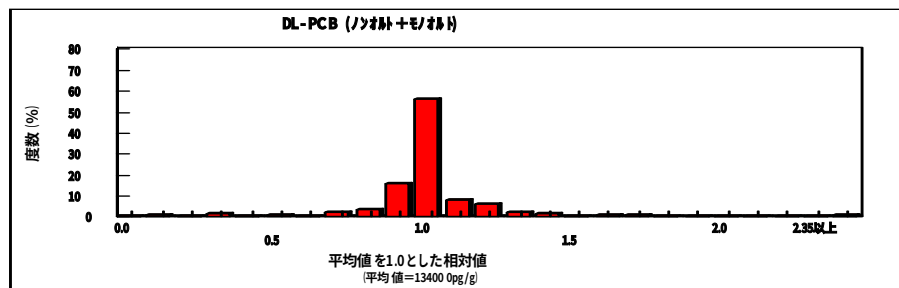
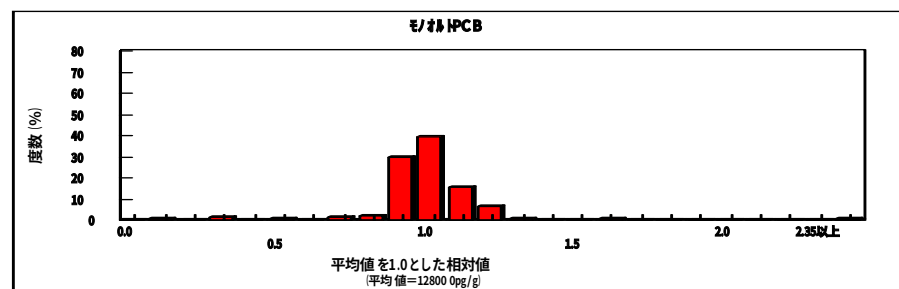
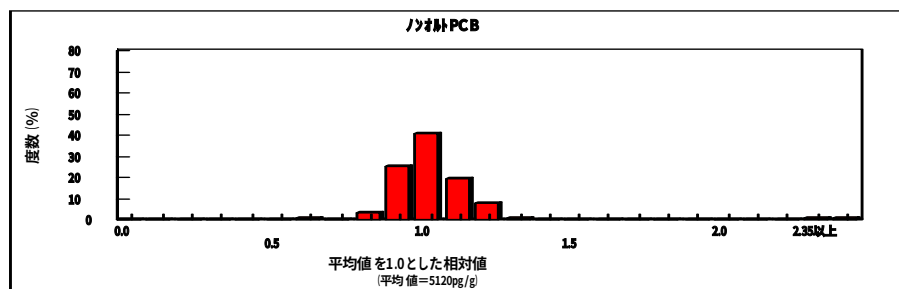
ヒストグラムの例 (DL-PCB:モノオルト)

(公定法による抽出)



ヒストグラムの例 (DL-PCB)

(公定法による抽出)

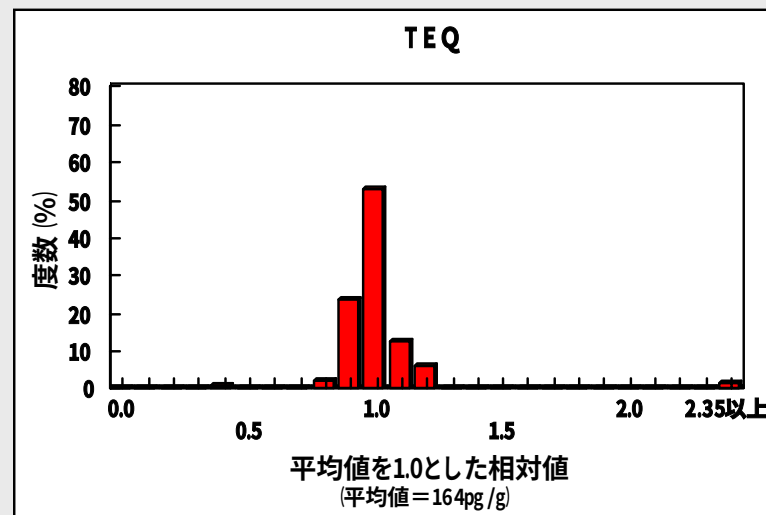
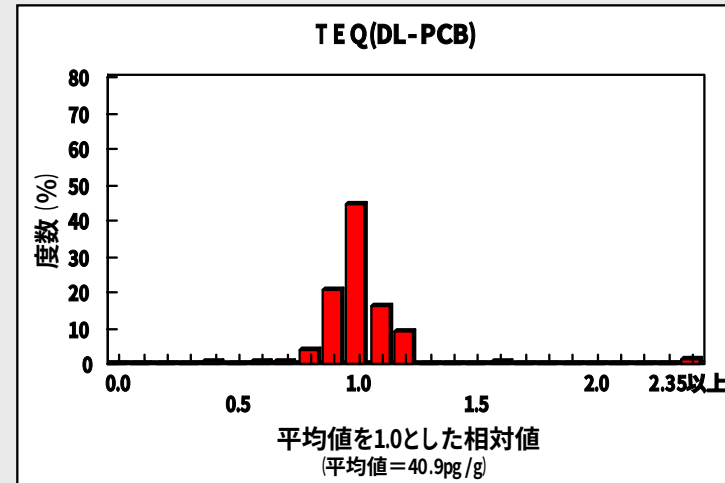
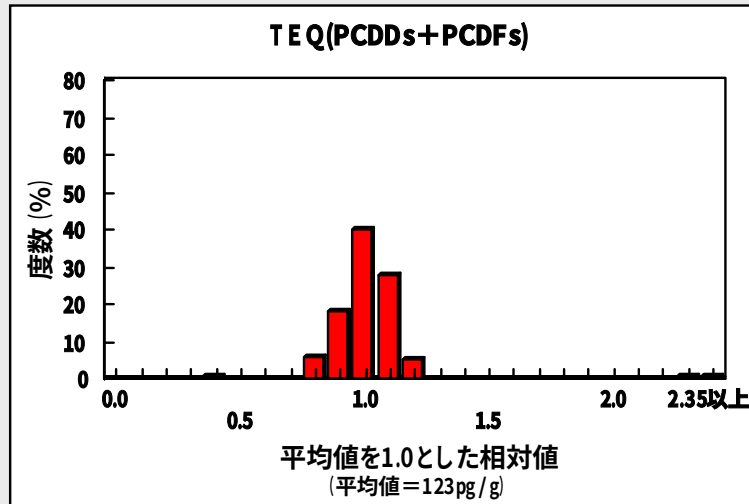


室間精度等の例 (T E Q)

(公定法による抽出)

区分	分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
T E Q	PCDDs+PCDFs	前	147	584	5520	944	54.7	67000	120
		後	144	123	11.5	9.4	94.5	150	120
	DL-PCB	前	147	860	9890	1150	18.3	120000	41
		後	142	40.9	3.97	9.7	29	51	41
	(PCDDs+PCDFs)+ (DL-PCB)	前	147	1470	1570	1070	73	190000	160
		後	144	164	14.1	8.6	130	200	160

ヒストグラムの例 (TEQ)



(公定法による抽出)

外れ値の原因

(アンケートの結果から) 27回答のうち主なもの

a. 抽出・クリーンアップ操作 : 5件

- ・クリーンアップ不足

- ・分画不足

- ・該当する異性体例

 - 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) 5件

 - 3,4,4',5-TeCB(#81) 2件

 - PCDDs、PCDFs 1件 (全体的に外れ値となったという回答)

外れ値の原因

(アンケートの結果から) 27回答のうち主なもの

b. GC/MS測定操作 : 5件

- ・ピーク分離が十分でなかった
カラムの劣化により分離不十分
カラムでは分離が十分でない(カラム選択が適切ではない)

その他

- ・ベースラインの乱れによるピークの過大評価
- ・高濃度異性体を検量線範囲に入れるための希釈によるもの
- ・など

・該当する異性体例

PCDD、PCDFでは6塩素化物

1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF

DL-PCBでは4から6塩素化物

TeCB(#81)、PeCB(#123)、HxCB(#167)、HxCB(#169)

外れ値の原因

(アンケートの結果から) 27回答のうち主なもの

d. 同定・計算 : 14件

- ・計算間違い

 - 7,8塩素のみ内標準物質の濃度を本来の半量にして計算

 - 間違った試料採取量を用いて計算

- ・入力ミス

- ・ピークの切る位置が不適切

- ・ベースラインの引き方が不適切

外れ値の原因

(アンケートの結果から) 27回答のうち主なもの

e. その他: 2件

- ・試験に供した試料量が少なかった
- ・抽出液からの分取量が多すぎたため、検量線の範囲を越えていた (内部標準と試料のバランスが悪くなった)

外れ値の原因

(分析条件、クロマトグラム等から)
代表的な例 (外れ値の原因: 推定を含む)

- ・クリーンアップ不足

除去しきれなかった夾雑物と分析対象の異性体ピークの重なり
等

- ・GC/MS測定での不適切

カラムの劣化、カラムの種類選択の不適切によるピーク分離の不十分
ベースラインの乱れ
等

外れ値の原因

(分析条件、クロマトグラム等から)
代表的な例 (外れ値の原因: 推定を含む)

・同定・計算が不適切

ピークのアサインミス、試料量を間違って計算

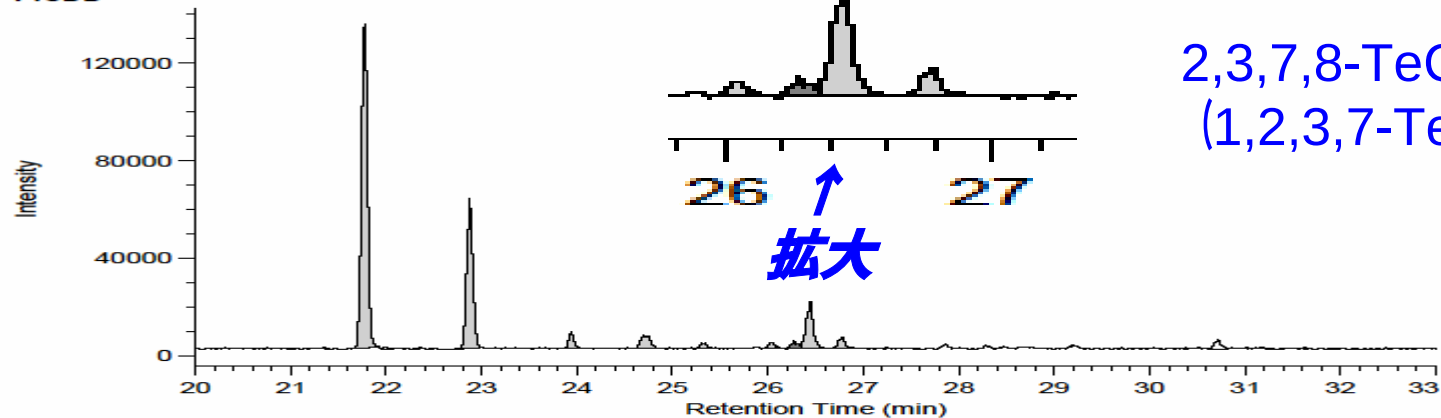
クリーンアップスパイク量を間違って計算

不適切なベースラインで定量 (自動定量ソフトでそのまま定量)

等

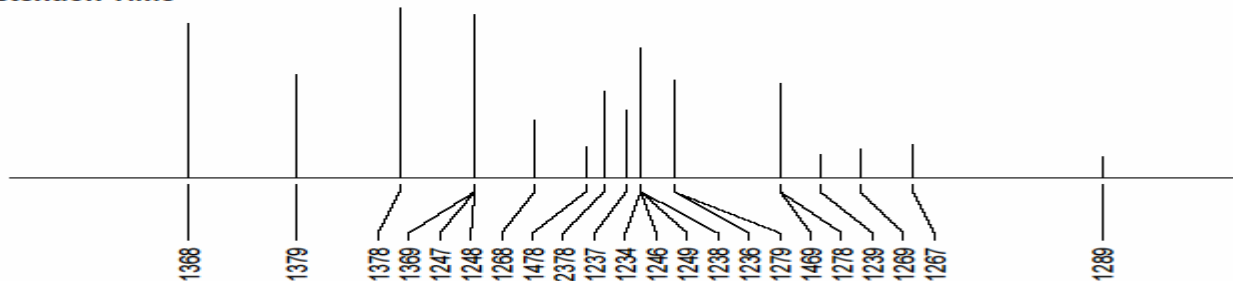
クロマトグラム例1

T4CDD

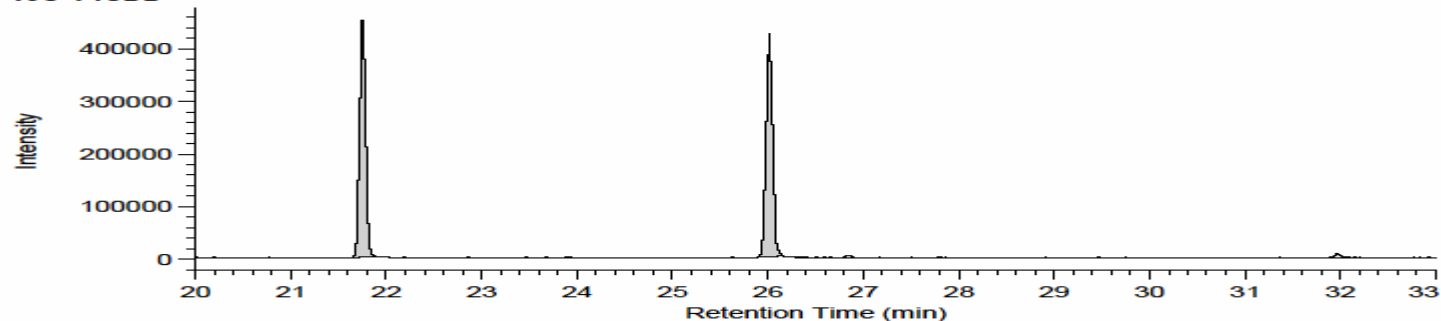


2,3,7,8-TeCDD 大きい値
(1,2,3,7-TeCDDを定量)

Calculated Retention Time



¹³C-T4CDD

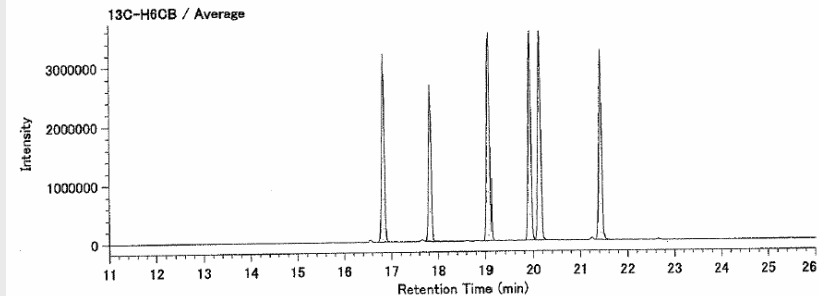
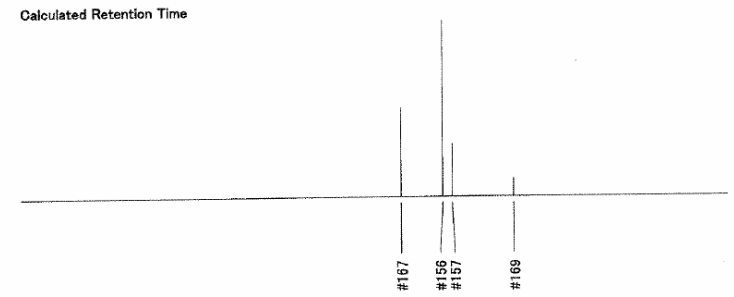
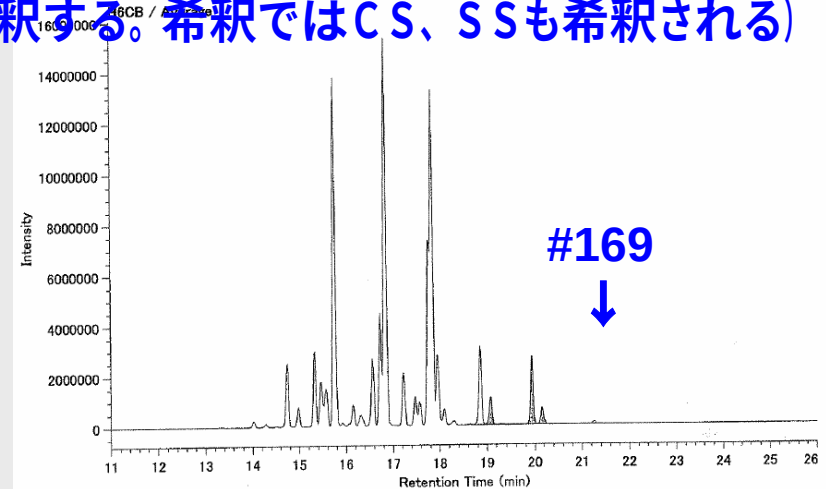
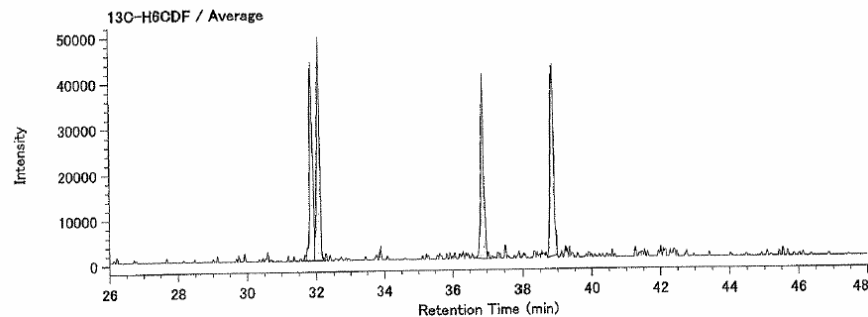
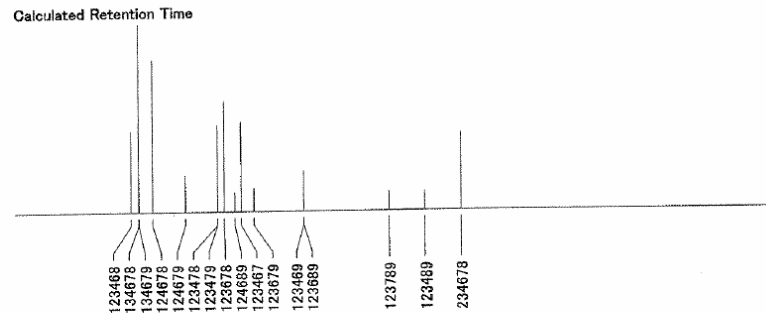
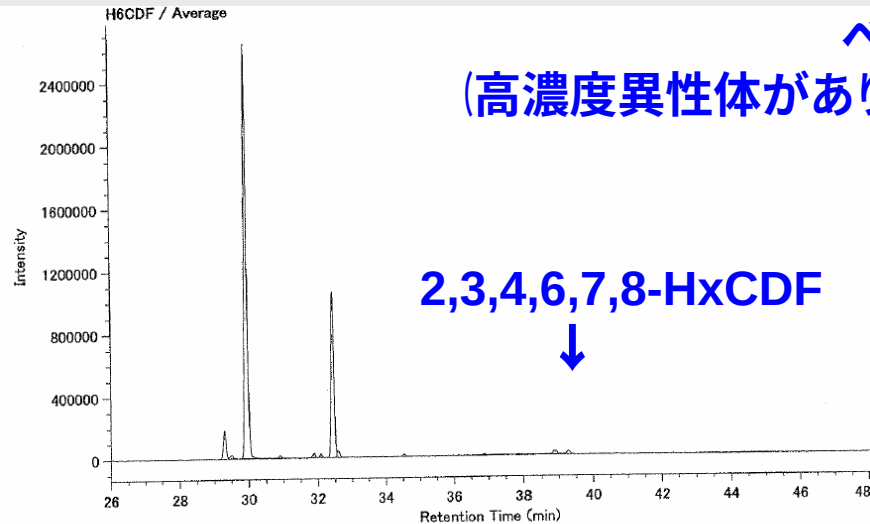


クロマトグラム例2

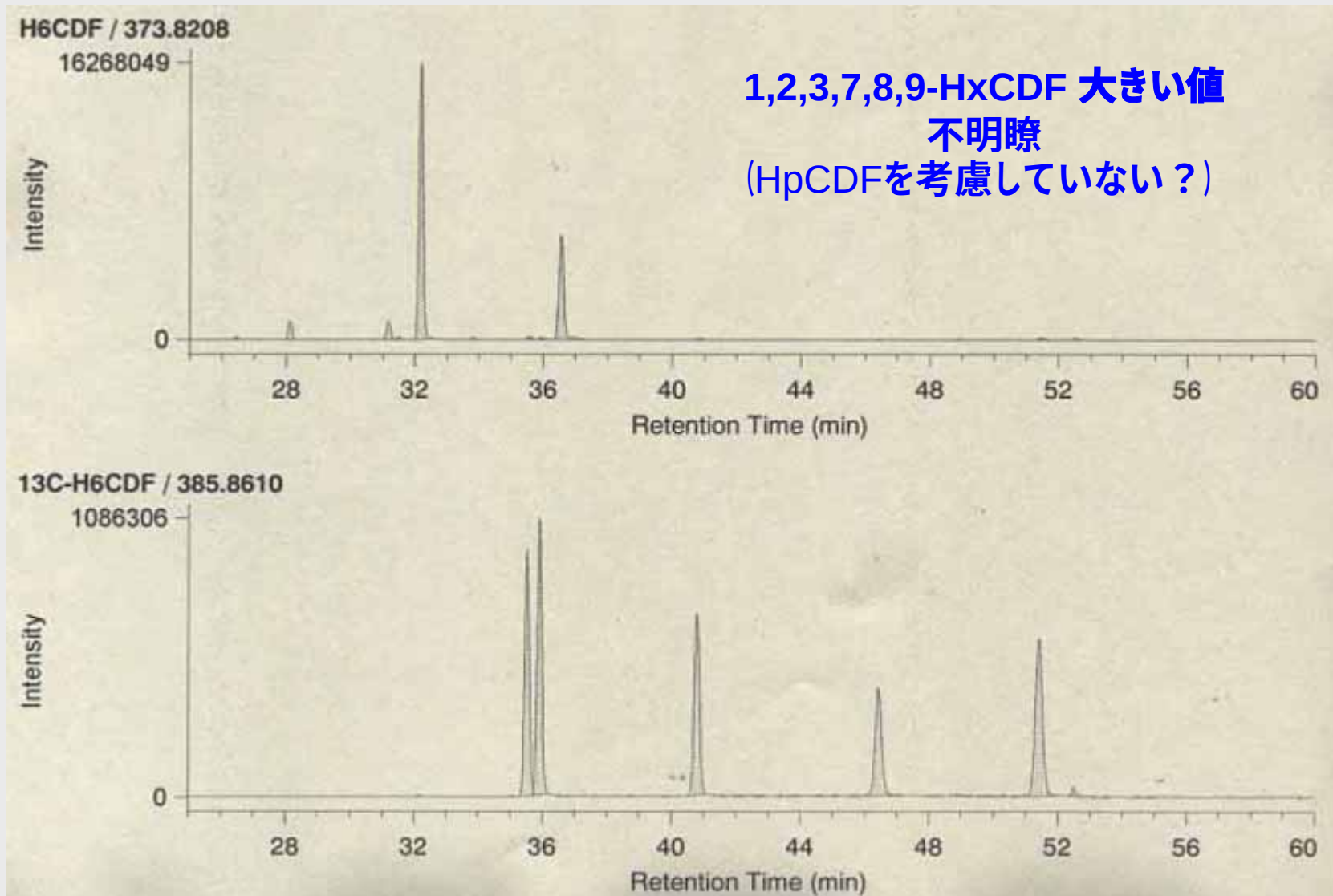
2,3,4,6,7,8-HxCDF、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) 大きい値

ベースラインぎりぎりで定量

(高濃度異性体があり、希釈する。希釈ではCS、SSも希釈される)



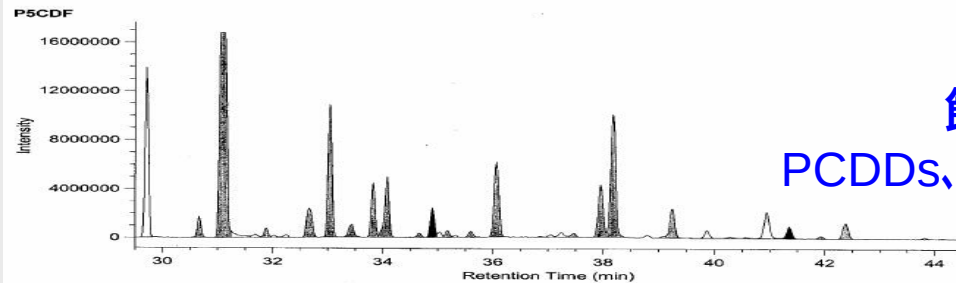
クロマトグラム例3



クロマトグラム例4

DQ Main View
DqData : C:\H18DXN-data\MethodData\061129seido-sp2331\061129seido-sp2331
Injection : sample1

Page 1



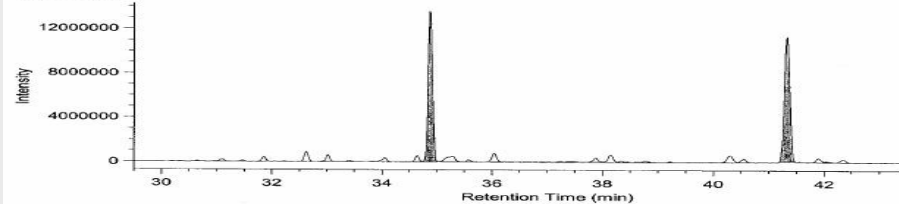
PCDDs、PCDFs 全体的に大きい値
PeCDFs、HxCDFsの例

飽和ピーク (MSの負荷を超えた注入)

PCDDs、PCDFs、PCBのフラグメントイオンが妨害？

Calculated Retention Time

13C-P5CDF

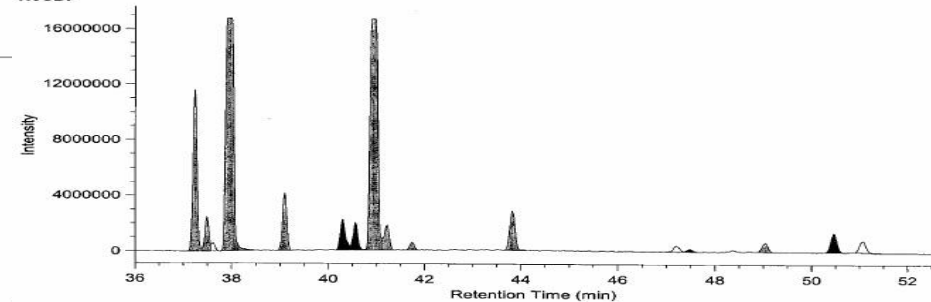


DQ Main View

DqData : C:\H18DXN-data\MethodData\061129seido-sp2331\061129seido-sp2331
Injection : sample1

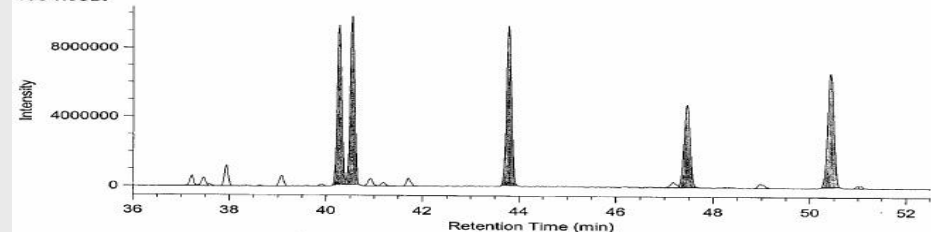
Page 1

H6CDF



Calculated Retention Time

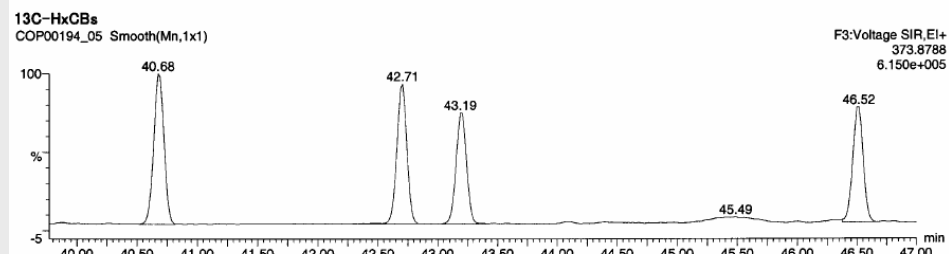
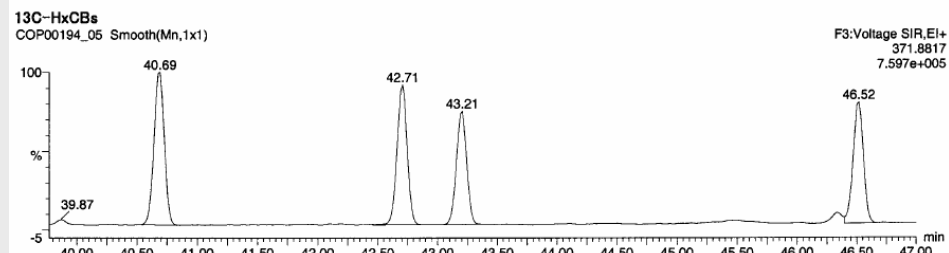
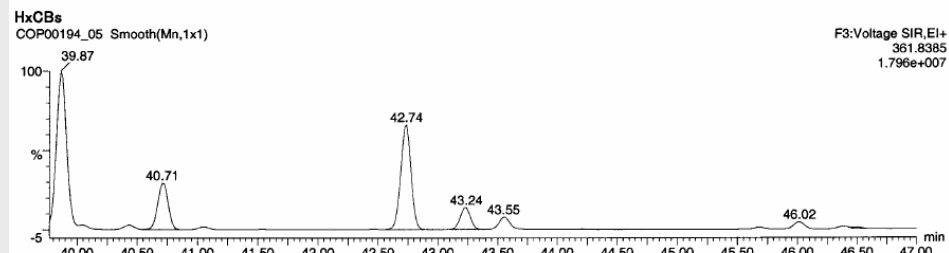
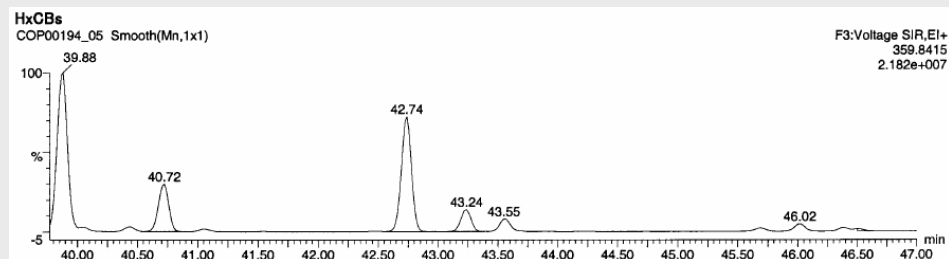
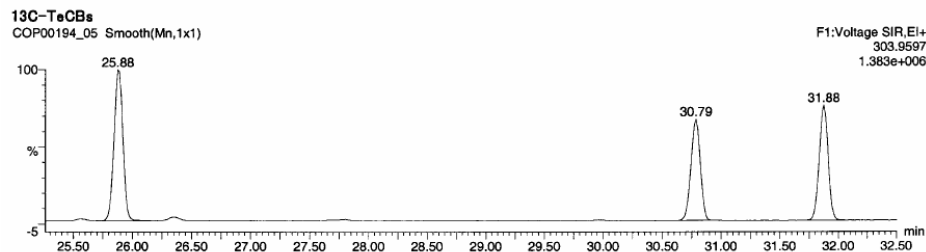
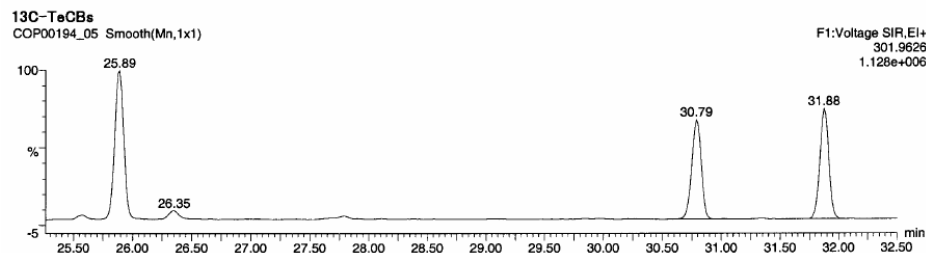
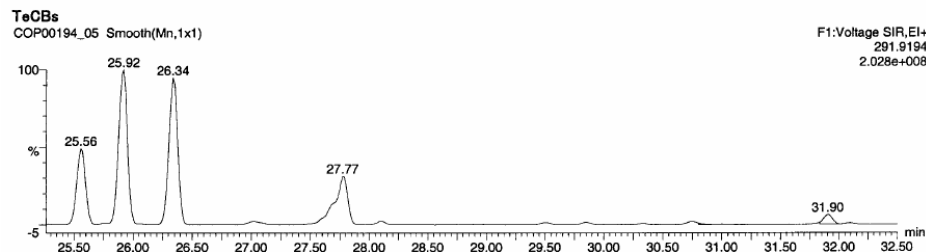
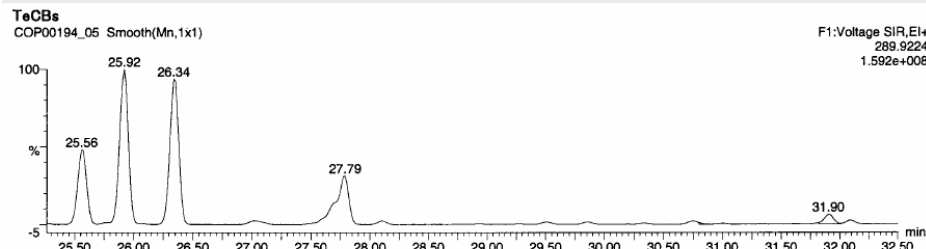
13C-H6CDF



クロマトグラム例5

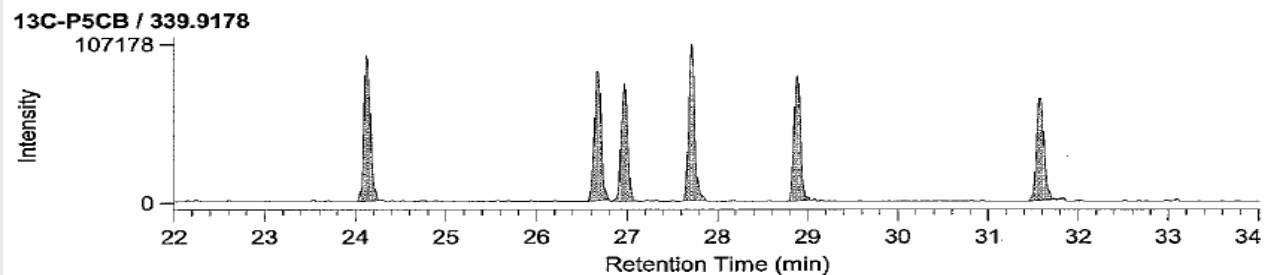
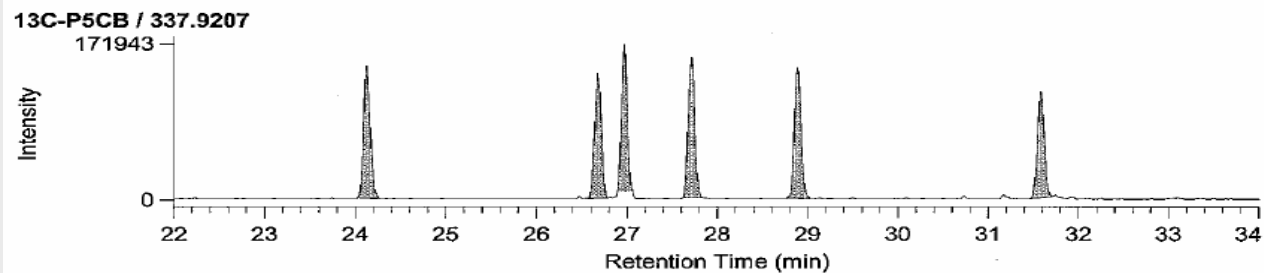
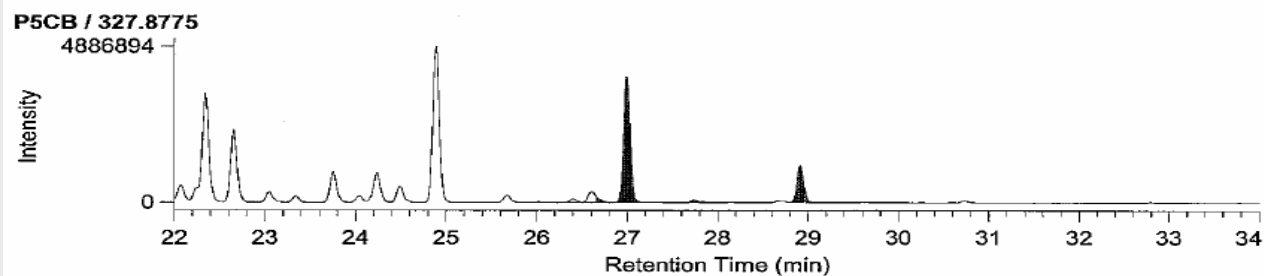
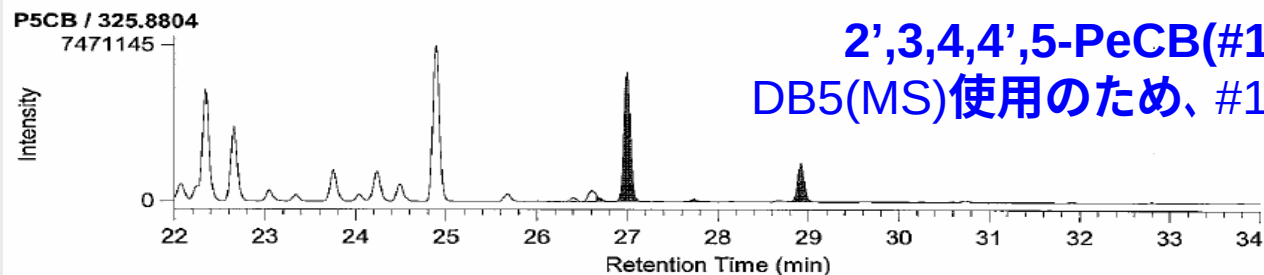
3,4,4',5-TeCB(#81)、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) 大きい値

ベースラインぎりぎりで定量



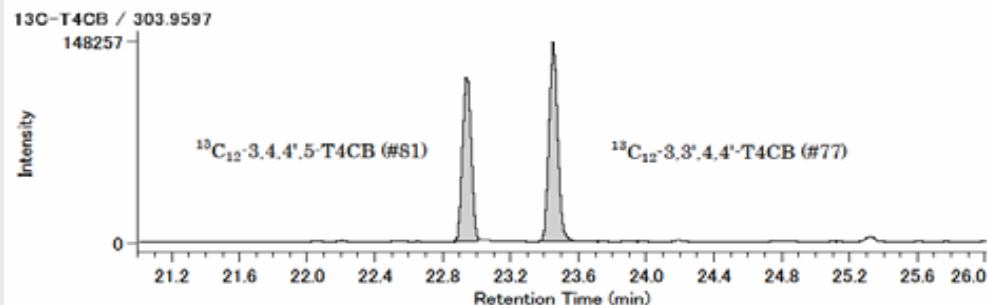
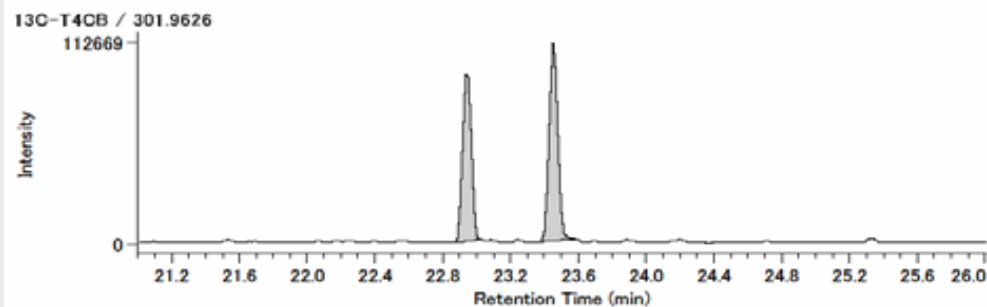
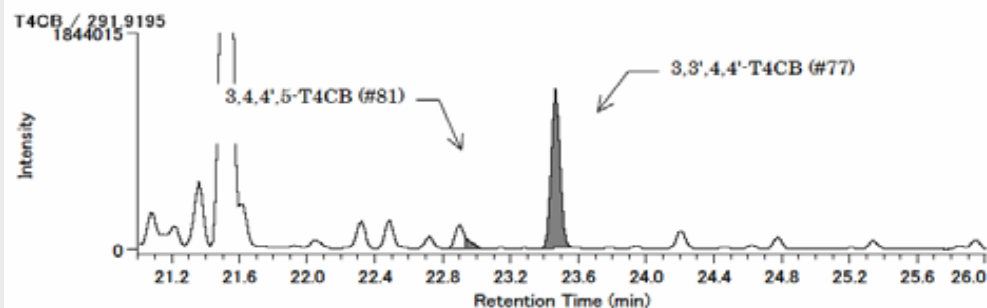
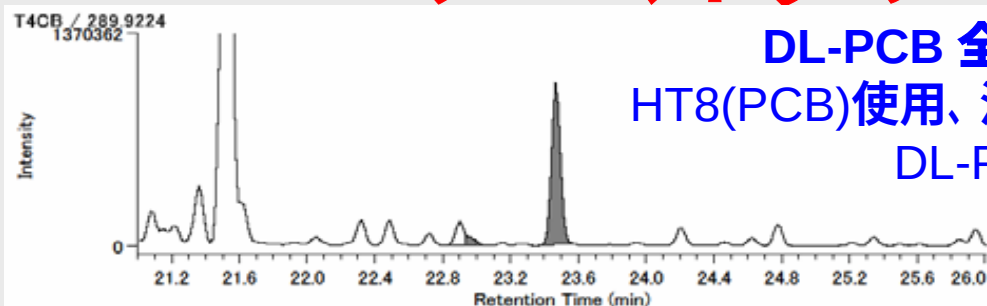
クロマトグラム例6

2',3,4,4',5-PeCB(#123) 大きい値
DB5(MS)使用のため、#107の影響を受ける



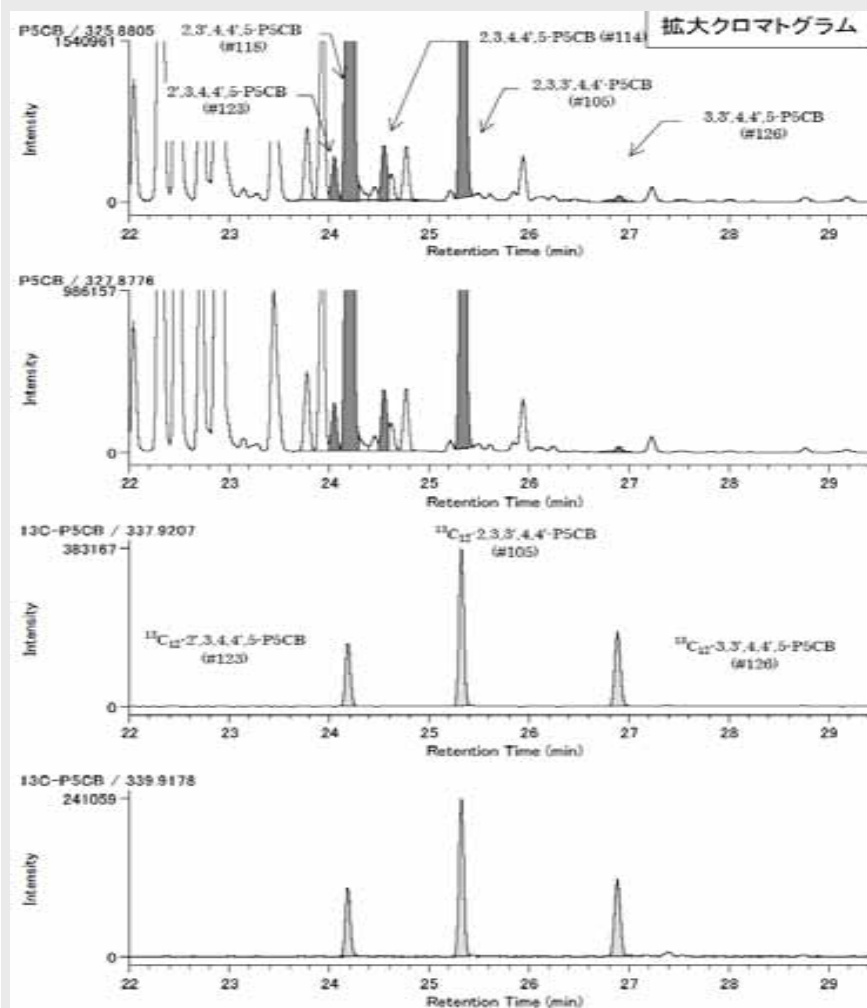
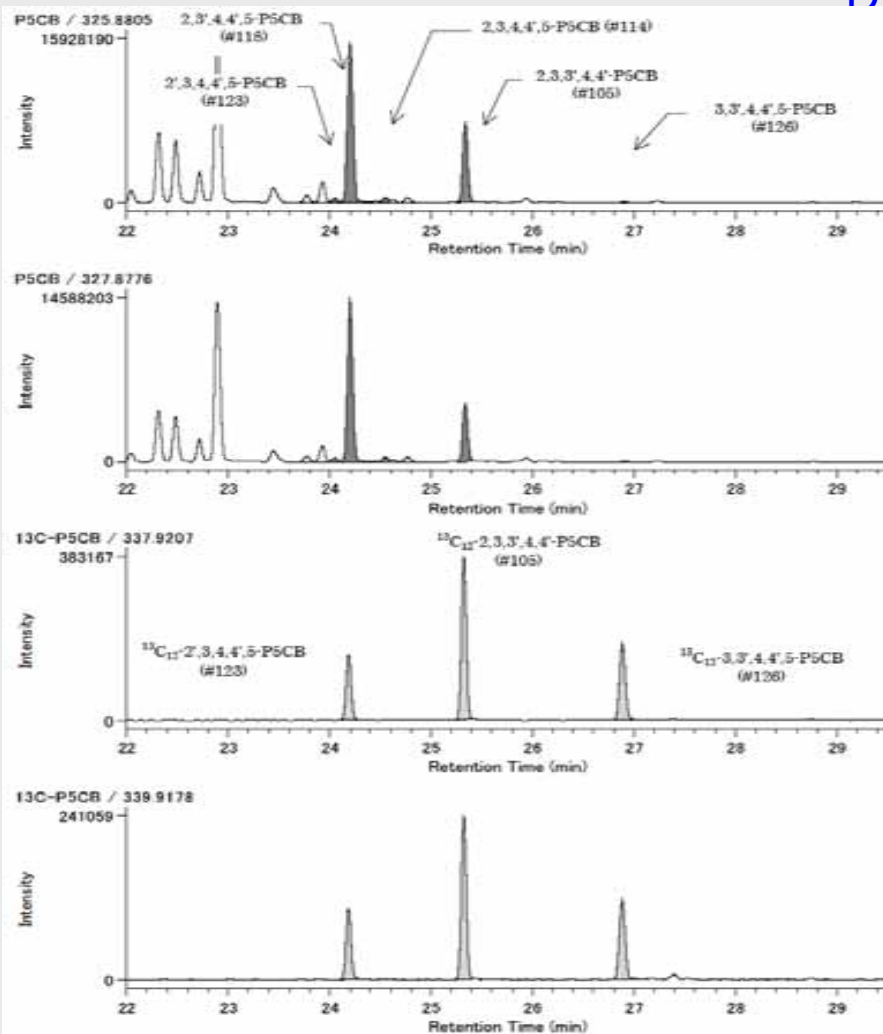
クロマトグラム例7

DL-PCB 全体的に大きい値 (例: TeCB)
HT8(PCB)使用、活性炭やアルミナカラムをしていない
DL-PCB以外のPCBが夾雑



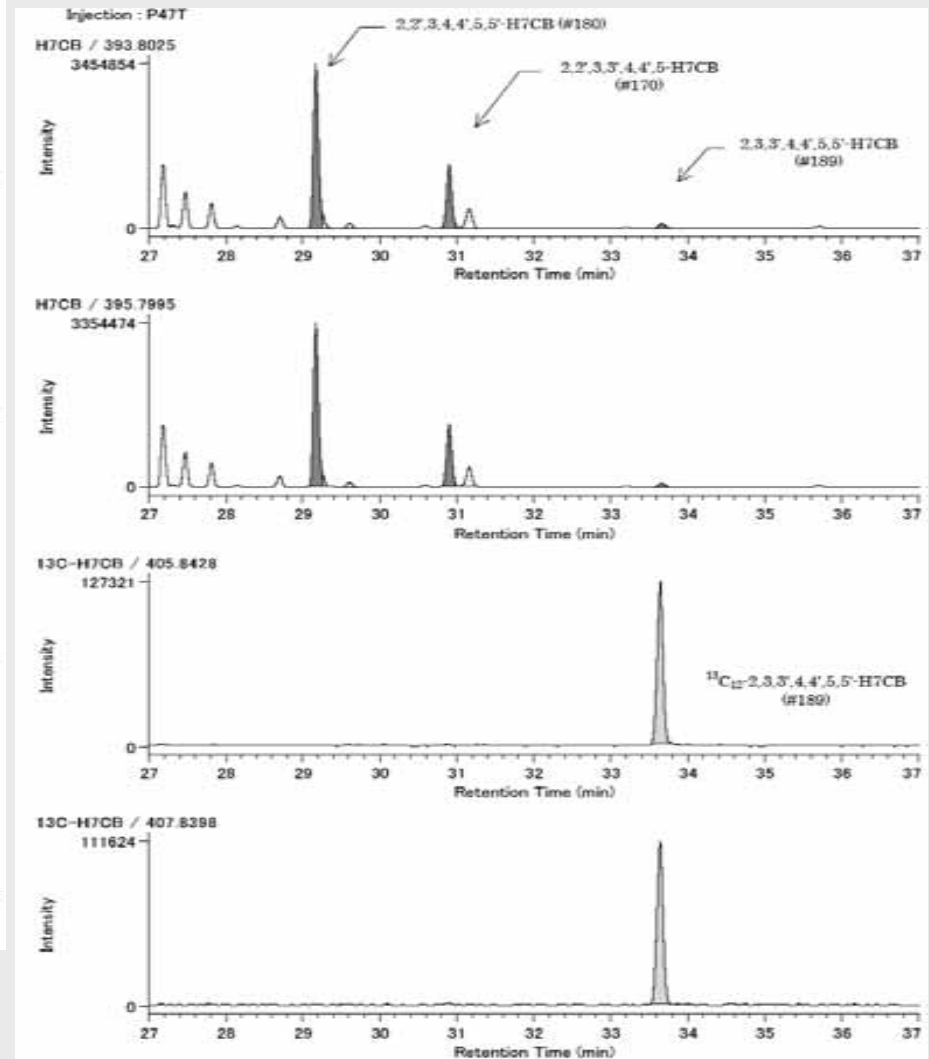
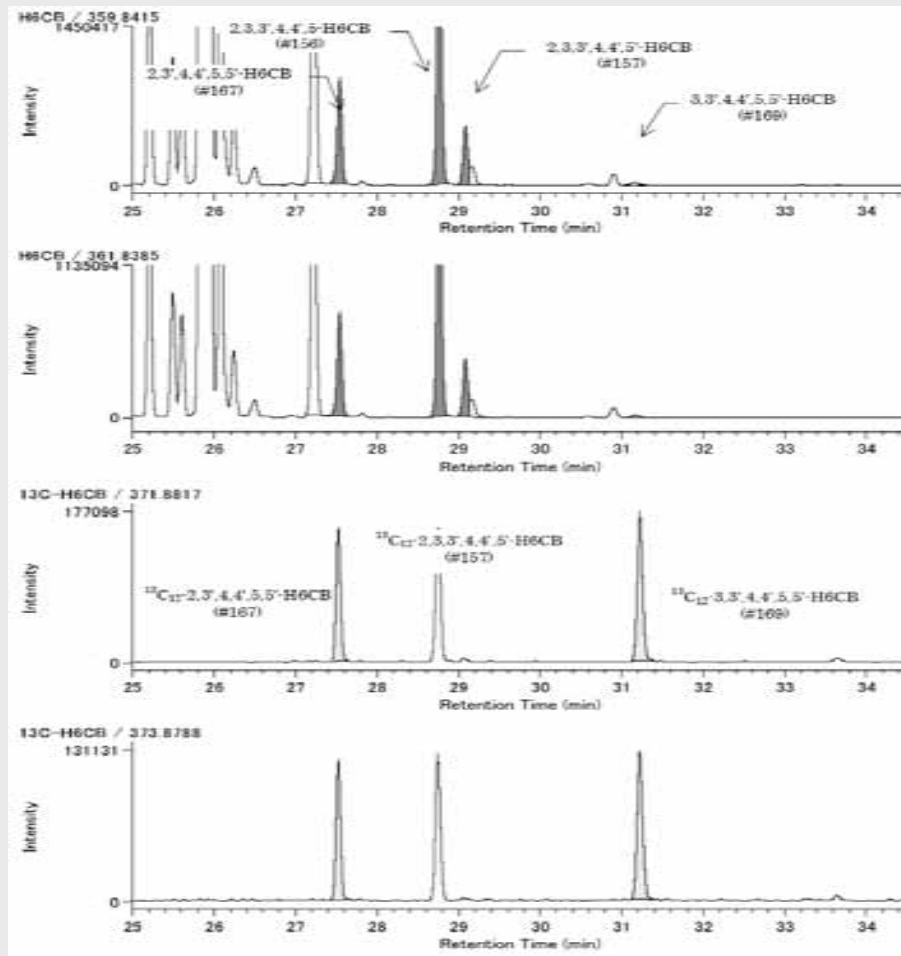
クロマトグラム例7

DL-PCB 全体的に大きい値 (例: PeCB)
HT8(PCB)使用、活性炭やアルミナカラムをしていない
DL-PCB以外のPCBが夾雑



クロマトグラム例7

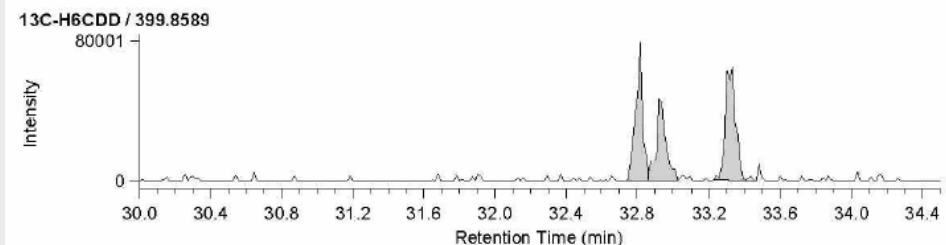
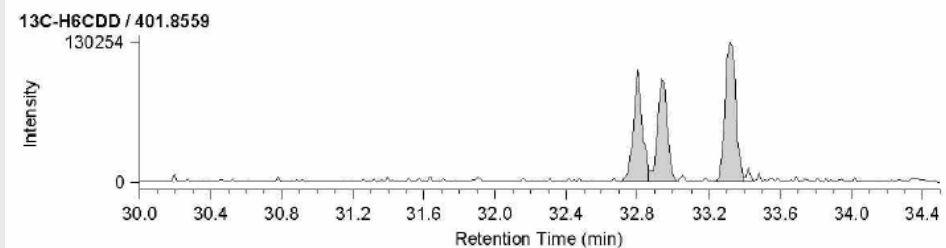
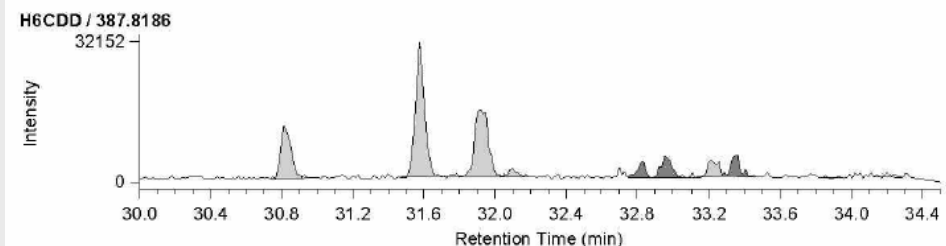
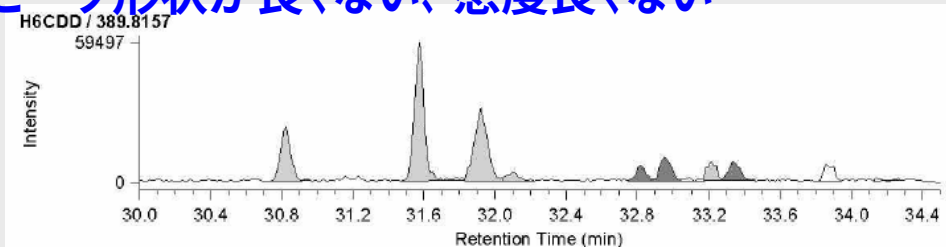
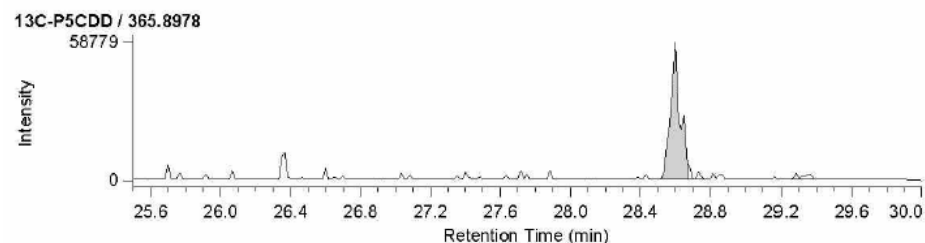
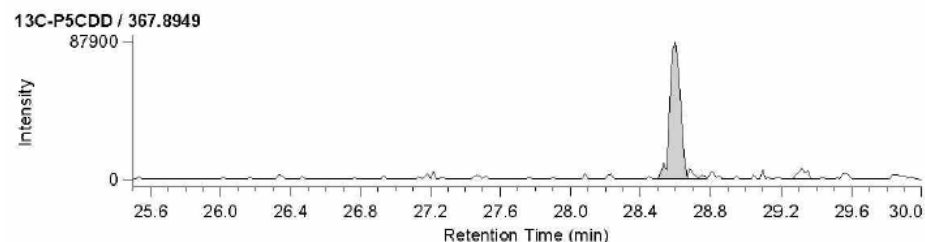
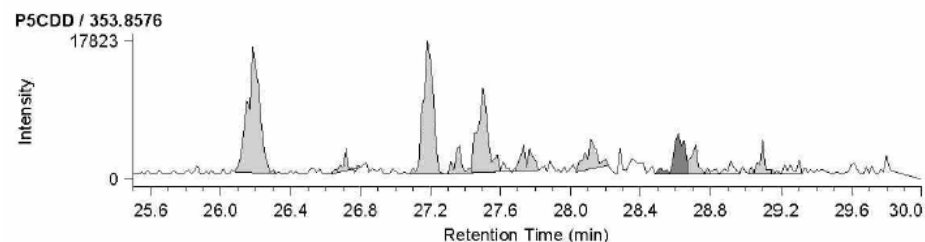
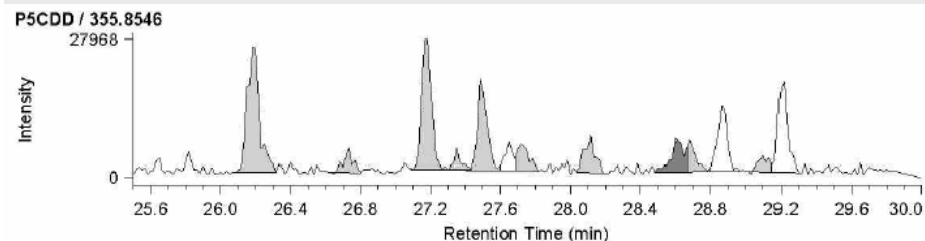
DL-PCB 全体的に大きい値 (例: HxCB & HpCB)
HT8(PCB)使用、活性炭やアルミナカラムをしていない
DL-PCB以外のPCBが夾雑



クロマトグラム例8

全体に大きい値 (計算間違い等が考えられるが)
(例: PeCDD & HxCDD)

ピーク形状が良くない、感度良くない

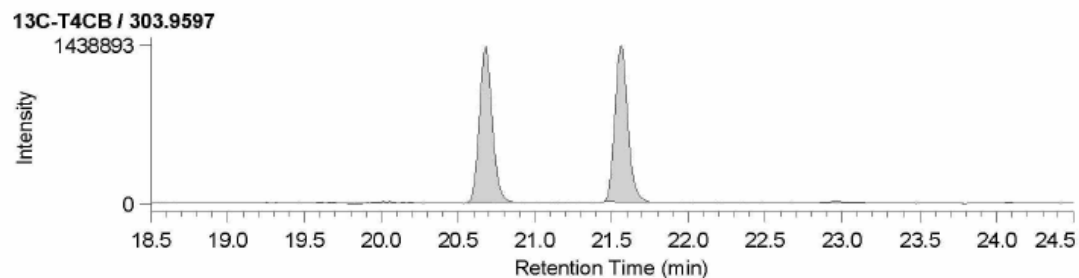
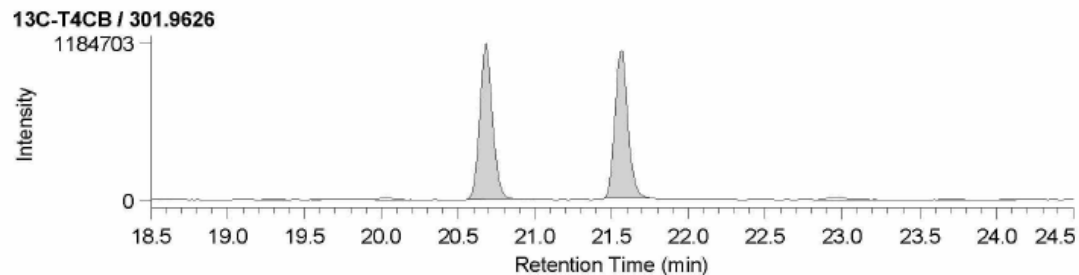
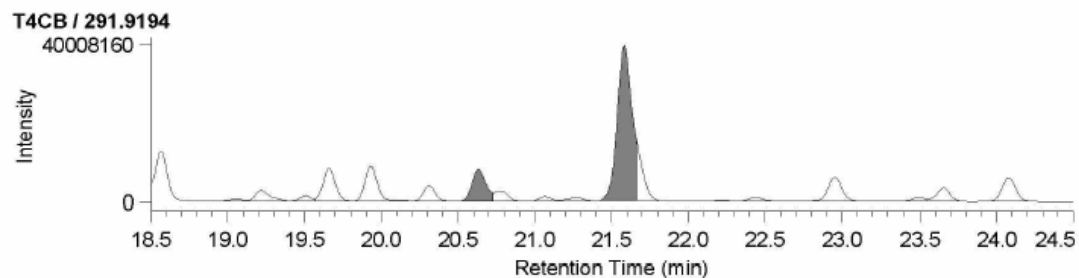
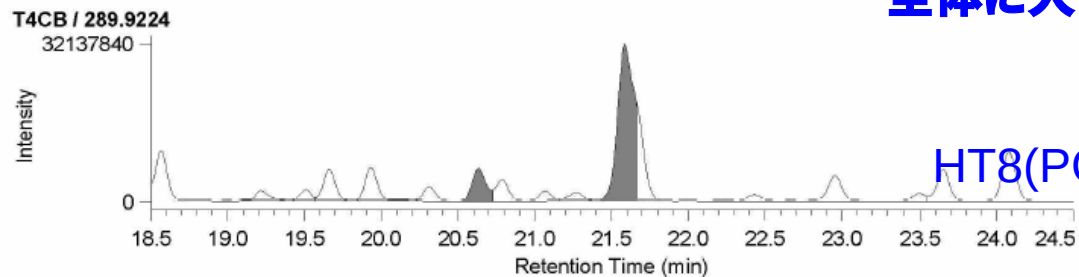


クロマトグラム例8

全体に大きい値 (計算間違い等が考えられるが)
(例: TeCB)

ピーク分割が不適切

HT8(PCB)のクロマトグラムの表れ方でない



要因別の解析

外れ値等を棄却後のTEQに関する解析

分析結果に影響がみられた要因

- ・分析機関区分
- ・分析機関の国際的な認証等の取得
- ・分析者の経験度 (抽出、クリーンアップ、GC/MSの操作別)
試料数、経験年数
- ・室内測定 測定回数、測定精度 (CV%)
- ・分析方法
 - 抽出操作
 - クリーンアップ操作
 - 「硫酸処理、シリカゲルクロマト、多層シリカゲルクロマト」の組み合わせ方法
 - 「PCDDs及びPCDFs用」と「DL-PCB用」の試料液の調製方法
 - 硫黄に対する処理の方法
 - その他の処理の方法
- ・クリーンアップスパイクの添加位置と回収率
- ・試料のはかり取り量 (分取量)
- ・ガスクロマトグラフの分離カラム数
- ・GCへの注入量
- ・ガスクロマトグラフ質量分析計 分解能、イオン化電圧

分析機関の国際的な認証等の取得 に関する解析

国際的な認証等の取得	回答 数	外れ値の回答数			
		PCDDs+PCDFs		DL-PCB	
		異性体	T E Q	異性体	T E Q
1.1 ISO 9001～9003 有	62	4	2	6	2
1.2 無	85	12	1	15	3
2.1 ISO 14001 有	71	7	2	11	3
2.2 無	76	9	1	10	2
3.1 ISO 17025 有	34	0	0	2	0
3.2 無	113	16	3	19	5
4.1 MLAP 有	117	9	3	16	4
4.2 無	30	7	0	5	1
5.1 環境省受注資格 有	67	4	2	4	2
5.2 無	80	12	1	17	3
6.1 1～5のいずれかを取得	126	11	3	17	4
6.2 いずれもなし	21	5	0	4	1

注) 「異性体」は、外れ値である異性体を含む回答数を示す。

GC分離カラム数に関する解析

使用した分離カラム数 (ダイオキシン類のカラム数)	回答数	外れ値の回答数			
		PCDDs+PCDFs		DL-PCB	
		異性体	T E Q	異性体	T E Q
1. 1	0	-	-	-	-
2. 2	1	1	1	1	1
3. 3	126	13	2	19	4
4. 4	19	2	0	1	0
5. 5	1	0	0	0	0

使用した分離カラム数 (PCDDs+PCDFs、 DL-PCB別のカラム数)	PCDDs+PCDFs			DL-PCB		
	回答数	外れ値の回答数		回答数	外れ値の回答数	
		異性体	T E Q		異性体	T E Q
1. 1	1	1	1	132	21	5
2. 2	141	14	2	15	0	0
3. 3	19	1	0	0	-	-
4. 4	1	0	0	0	-	-
5. 5	0	-	-	0	-	-

過去の結果との比較 (機関数)

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

過去の結果との比較 (TEQ)

TEQの結果 (底質試料)

(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	底質試料 (海域)	PCDDs & PCDFs	前後	59 54	0.112 (0.096) 0.0946 (0.095)	81.1 19.2
12	底質試料 (湖沼)	PCDDs & PCDFs	前後	126 121	0.00960 (0.0084) 0.00839 (0.0084)	111.1 14.6
		DL-PCB	前後	123 116	0.000636 (0.00047) 0.000474 (0.00047)	263.6 18.8
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前後	123 118	0.0102 (0.0089) 0.00887 (0.0088)	107.3 14.9
18	底質試料 (海域)	PCDDs & PCDFs	前後	147 144	0.584 (0.12) 0.123 (0.12)	944 9.4
	(公定法に よる抽出)	DL-PCB	前後	147 142	0.860 (0.041) 0.0409 (0.041)	1150 9.7
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前後	147 144	1.47 (0.16) 0.164 (0.16)	1070 8.6

過去の結果との比較 (TEQ)

TEQの結果 (土壌試料)

(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 前後	回答 数	平均値 (中央値) ng/g	室間精度 CV%
11	土壌試料	PCDDs & PCDFs	前	96	0.0835 (0.081)	46.9
			後	93	0.0785 (0.081)	21.1
		DL-PCB	前	78	0.00139 (0.0013)	73.7
			後	74	0.00125 (0.0013)	27.3
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	78	0.0804 (0.082)	23.7
			後	76	0.0792 (0.082)	21.2
15	土壌試料 A	PCDDs & PCDFs	前	87	0.0955 (0.094)	20.2
			後	87	0.0955 (0.094)	20.2
		DL-PCB	前	87	0.00502 (0.0050)	20.2
			後	85	0.00503 (0.0050)	19.6
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	87	0.101 (0.099)	19.8
			後	87	0.101 (0.099)	19.8
	土壌試料 B	PCDDs & PCDFs	前	88	0.0840 (0.083)	19.1
			後	88	0.0840 (0.083)	19.1
		DL-PCB	前	88	0.00399 (0.0041)	19.8
			後	87	0.00404 (0.0041)	17.1
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	88	0.0880 (0.087)	19.0
			後	88	0.0880 (0.087)	19.0
	土壌試料 C	PCDDs & PCDFs	前	88	0.0661 (0.066)	21.3
			後	88	0.0661 (0.066)	21.3
		DL-PCB	前	88	0.00243 (0.0024)	25.7
			後	85	0.00239 (0.0024)	17.9
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	88	0.0685 (0.068)	21.0
			後	88	0.0685 (0.068)	21.0
	土壌試料 D	PCDDs & PCDFs	前	87	0.0505 (0.051)	23.4
			後	84	0.0493 (0.050)	20.1
		DL-PCB	前	87	0.00125 (0.0013)	23.0
			後	86	0.00123 (0.0012)	19.6
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	87	0.0518 (0.052)	23.3
			後	84	0.0505 (0.051)	19.9
16	土壌試料 (公定法に よる抽出)	PCDDs & PCDFs	前	178	0.0441 (0.045)	15.6
			後	177	0.0442 (0.045)	14.8
		DL-PCB	前	178	0.00235 (0.0024)	15.5
			後	176	0.00236 (0.0024)	14.2
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	178	0.0464 (0.047)	15.4
			後	177	0.0466 (0.047)	14.6

過去の結果との比較 (TEQ)

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	ノン溶液 調製試料 (標準液 試料)	PCDDs & PCDFs	前後	96 93	29.3 (29) 28.9 (29)	20.0 11.8
12	標準液試料 A	PCDDs & PCDFs	前後	62 58	15.5 (12) 12.1 (12)	171.1 10.3
	標準液試料 B	PCDDs & PCDFs	前後	64 61	10.0 (10) 10.2 (10)	16.8 9.7
17	ばいじん 抽出液試料	PCDDs & PCDFs	前後	160 155	2.80 (0.41) 0.405 (0.41)	1081.3 5.9
		DL-PCB	前後	159 152	0.0342 (0.0045) 0.00454 (0.0045)	1093.0 8.4
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前後	160 155	2.83 (0.41) 0.409 (0.41)	1081.6 5.7

過去の結果との比較 (PCDDs & PCDFs異性体)

PCDDs及びPCDFs異性体 (底質試料)

(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	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	前	-	-	26.3~246.3
		以外の16異性体	後	-	-	18.9~38.2
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	前	-	-	24.9~247.4
		の15異性体	後	-	-	10.2~ 26.2
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	前	-	-	52.5~107
		以外の16異性体	後	-	-	10.1~16.7

過去の結果との比較 (PCDDs & PCDFs異性体)

PCDDs及びPCDFs異性体（土壌試料）

（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%
11	土壌試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	73 67	0.0127 (0.0078) 0.00870 (0.0060)	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
15	土壌試料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	87 83	0.00403 (0.0036) 0.00366 (0.0035)	57.6 25.0
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前 後	- -	- -	16.0～25.9 12.9～25.9
	土壌試料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	88 84	0.00371 (0.0032) 0.00334 (0.0032)	59.1 26.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前 後	- -	- -	17.2～24.2 10.8～24.2
	土壌試料 C	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	86 81	0.00280 (0.0024) 0.00249 (0.0023)	60.5 34.4
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前 後	- -	- -	14.2～26.8 10.6～26.3
	土壌試料 D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 後	86 76	0.00231 (0.0017) 0.00177 (0.0016)	72.5 32.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前 後	- -	- -	14.6～29.5 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 後	177 170	0.00211 (0.0017) 0.00185 (0.0017)	84.8 31.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前 後	- -	- -	14.3～31.9 13.8～29.5

過去の結果との比較 (PCDDs & PCDFs異性体)

PCDDs及びPCDFs異性体の結果（液体試料）

（外れ値等を棄却前後の平均値及び精度）

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値（中央値） ng/ml	室間精度 CV%
11	ナフ溶液 調製試料 (標準液 試料)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	96	7.83 (7.6)	28.4
			後	94	7.74 (7.6)	20.5
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	-	-	17.0～ 28.2
		以外の16異性体	後	-	-	13.5～ 18.6
12	標準液試 料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	62	4.01 (1.2)	377.8
			後	60	1.91 (1.2)	85.3
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	-	-	156.8～203.9
		以外の16異性体	後	-	-	8.5～ 21.8
	標準液試 料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	64	1.98 (1.2)	84.6
			後	60	1.65 (1.2)	64.9
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	-	-	16.6～ 59.7
		以外の16異性体	後	-	-	8.1～ 14.9
17	ばいじん 抽出液試 料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	159	0.0857 (0.011)	1063.3
			後	149	0.0115 (0.011)	21.6
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	-	-	1068.8～1094.5
		以外の16異性体	後	-	-	6.5～ 14.9

過去の結果との比較 (DL-PCB異性体)

DL-PCB異性体の結果 (底質試料)

(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%
12	底質試料 (湖沼)	前 後	19.7～509.9 13.6～29.9
18	底質試料 (海域)	前 後	57.7～419 9.0～14.4

過去の結果との比較 (DL-PCB異性体)

DL-PCB異性体の結果 (土壌試料)

(外れ値等を棄却前後の精度：範囲)

年 度	試料	棄 却	室間精度 CV%
11	土壌試料	前 後	45.7～152.7 21.1～64.8
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

過去の結果との比較 (DL-PCB異性体)

DL-PCB異性体の結果 (液体試料)

(外れ値等を棄却前後の精度：範囲)

年 度	試料	棄 却	室間精度 CV%
17 年	ばいじん 抽出液試 料	前 後	921.2～1094.6 9.1～ 25.2

TEFの変更について

一 ダイオキシン類対策特別措置法施行規則の一部を改正する省令について 一

- ・平成19年6月11日の環境省報道発表
- ・WHO/IPSにより2005年に提案されているTEFへの変更
(現行は1998年のもの)
- ・平成20年4月1日から施行
- ・2005年に提案されているTEFについては、次を参照

2005年に提案されているTEF

Compound	WHO 1998 TEF	WHO 2005 TEF
chlorinated dibenzo-p-dioxins		
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01
OCDD	0.0001	<u>0.0003</u>
chlorinated dibenzofurans		
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	<u>0.03</u>
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	<u>0.3</u>
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01
OCDF	0.0001	<u>0.0003</u>

2005年に提案されているTEF

non-ortho substituted PCBs

77	0.0001	0.0001
81	0.0001	<u>0.0003</u>
126	0.1	0.1
169	0.01	<u>0.03</u>

mono-ortho substituted PCBs

105	0.0001	<u>0.00003</u>
114	0.0005	<u>0.00003</u>
118	0.0001	<u>0.00003</u>
123	0.0001	<u>0.00003</u>
156	0.0005	<u>0.00003</u>
157	0.0005	<u>0.00003</u>
167	0.00001	<u>0.00003</u>
189	0.0001	<u>0.00003</u>
