

1. 排水試料（一般項目の分析）

1. 1 COD

(1) 銀の種類による傾向の相違について

質問 今回、硫酸銀使用でのCODの平均値は硝酸銀より高めでしたが、どのような理由ですか。

(2) 硫酸銀使用でのかく拌時間について

質問 硫酸銀使用でのCODの平均値は高めであったが、粉末での添加であり、かく拌が必要と考えられます。かく拌時間に関するデータはありますか。

1. 2 BOD

(1) 植種の種類（市販品とそれ以外）について

質問 植種の種類（市販品とそれ以外）により明らかに差があったとの報告であるが、これは統計学的に有意な差であったという理解でよろしいでしょうか。
また、市販品の種類、自然由来の植種の種類による差はみられましたか。

(2) BODの植種及びDO測定時の室温について

質問 ①植種に市販品を用いた場合と市販品以外（下水等）を用いた場合でBOD値に差が生じている。また、下水を植種液に用いた場合にはよう素滴定法と隔膜電極法で差が出ていない。これは、市販品の活性にばらつきがある（活性の弱いものがある）ということは考えられないですか。市販品の植種液の調製方法等で注意すべき点等は考えられますか。
②試料調製から初日の溶存酸素量測定までにおいて、室内温度により希釈液や試料の温度変化が生じる。DOメーターによる測定では、温度による影響が大きいと考えるが、実験室の室温を20℃とする訳にもいかない。本精度管理調査では1検体であるが、検査試料が多い場合、どのような対処法が現実的と考えられますか。

(3) 硝化作用について

質問 試料には窒素の化合物を添加していますが、硝化菌による作用はなかったですか。

(4) 市販品での植種希釈水のBODについて

質問 市販品を用いた場合、植種希釈水中のBODは適当でしたか。

1. 3 ふっ素

(1) 蒸留操作について

質問 水蒸気蒸留の操作過程における様々な要因（温度、留出速度及び添加する酸の種類等）の変化とその影響（再現性や回収率等）について教えてください。

(2) 測定方法について

質問

①排水を対象とするふっ素の試験方法は公定法では蒸留を必要とし、本精度管理調査の実施要領の推奨方法でもイオンクロマトグラフ法に前処理（蒸留）の記載があるにもかかわらず、今回の精度管理で蒸留しない機関があり、特にイオンクロマトグラフ法においては大多数が蒸留していなかったことについて、各機関の理由を調査してください。

②蒸留の必要性について説明してください。

③ノンサプレッサー型イオンクロマトグラフの結果が低値となっていますが、蒸留の有無と関係があるのでしょうか。あるいは原理的なものによるのでしょうか。

④蒸留していないイオンクロマトグラフは調製値より若干低値になっていますが、その要因を教えてください。

⑤回収率改善等のノウハウを共有できるなんらかの仕組みを作っていないでしょうか。

1. 4 TOC

なし

2. 水質試料（農薬等の分析）

2. 1 農薬（ジクロロボス及びフェノブカルブ）

(1) 内標準物質の種類について

質問

検量線を内標準法で引く場合、アントラセンやテルフェノール、クリセン等の重水素体等を使用していると思いますが、内標準物質の違いが測定値に有意な差をおよぼしているかの検討を行っていただければ、その点について教えてください。

2. 2 その他（ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA））

なし

3. 土壌試料（ダイオキシン類の分析）

3. 1 ダイオキシン類

(1) 抽出方法による差について

質問

当所ではダイオキシン類用土壌試料についてソックスレー抽出とASEによる抽出をそれぞれ行い分析した。その結果、ASEの方がソックスレー抽出に比べ20～30%くらい高い値（n=5）となり、結果に大きな差が認められた。ソックスレー抽出での測定値は、事務局より報告された公定法での平均値とほぼ同等であったことから、ASEによる抽出がきわめて効果的であったのではないかと推測している。

ASEでの抽出はソックスレーと同等と考えていたのだが、試料によってこのようなことがあり得るか。その場合、ソックスレー抽出ではどのようなことに注意すればASEと同等の抽出効率を得ることができるか教えてください。

(2) 抽出時間について

質問 抽出時間が長いために外れ値となったとしている回答がありましたが、抽出時間が長いと高い値（大きな値）となっていたのですか。

(3) 真の値について

質問 分析によって値（真の値）を決めて評価等を行うと、抽出時間が長くなると外れ値となるようなことが起きないですか。

平成23年度環境測定分析統一精度管理調査結果説明会に係る参加者からの質問に対する回答

1. 排水試料（一般項目の分析）

1.1 COD

(1) 銀の種類による傾向の相違について

質問 今回、硫酸銀使用でのCODの平均値は硝酸銀より高めでしたが、どのような理由ですか。

回答 今回の結果では、大きい値の分析結果が得られている要因としては、試料量が少なめ（滴定量が少なめ）のケースとも考えられます。

そこで、硫酸銀使用における試料量を調べてみると、表2のようになり、硝酸銀溶液(200g/L)使用と硫酸銀使用での試料量は大差ありませんでした。したがって、理由ははっきりしませんでした（試料量が原因となっていないと考えられました）。

表1 銀の種類に関する解析（報告書の資料編の表1-1-1-11と同じ）

銀の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D.(mg/L)	CV %
1. 硝酸銀溶液(200g/L)	323	224	13.4	6.0
2. 硝酸銀	46	224	16.6	7.4
3. 硫酸銀	26	233	12.0	5.1
4. その他	26	227	10.1	4.5

(注1)精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる（危険率5%）。

平均値：1と3

表2 試料量に関する解析（銀の種類別）

銀の種類 試料量(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D.(mg/L)	CV %
1. 硝酸銀溶液(200g/L)				
1.1 2未満	1	219	-	-
1.2 2~3	3	247	25.2	10.9
1.3 3~4	54	237	13.0	5.5
1.4 4~5	190	224	9.5	4.3
1.5 5~6	65	213	8.9	4.2
1.6 6を超える	10	220	24.3	11.0
3. 硫酸銀				
3.1 2未満	0	-	-	-
3.2 2~3	0	-	-	-
3.3 3~4	4	245	13.6	5.6

3.1	2未満	0	-	-	-
3.2	2~3	0	-	-	-
3.3	3~4	4	245	13.6	5.6
3.4	4~5	18	231	7.6	3.3
3.5	5~6	3	218	3.7	1.7
3.6	6を超える	1	261	-	-

(注)偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に認められる(危険率5%)。同じ銀の種類内で検定している。

平均値: 1.2と1.4、1.2と1.5、1.2と1.6、1.3と1.4、1.3と1.5、1.3と1.6、3.3と3.5

精度: 1.2と1.4、1.2と1.5、1.3と1.4、1.3と1.5、1.3と1.6、1.4と1.6

なお、理由については、同じ試験室で繰り返し実験を行うとわかるかも知れませんが、硫酸銀は粉末での添加であり、かく拌(特にかく拌時間)が関係しているかも知れません

(下記(2)を参照)。

なお、「JIS K 0102では以前は硫酸塩を採用していましたが、詳細な検討の結果、差がないとして硝酸塩も採用された」ということです。硝酸銀と硫酸銀で差がないという内容は、「詳解工場排水試験方法」(財)日本規格協会発行)に記載されています(図1参照)。

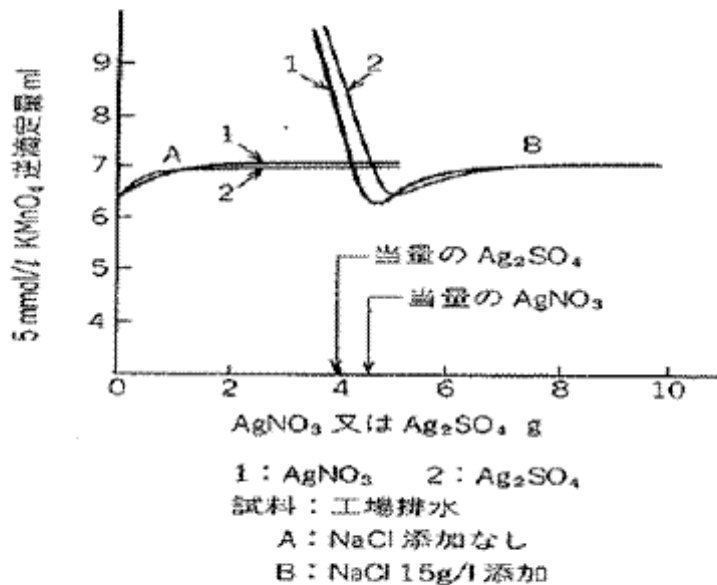


図1 銀塩の影響(「詳解 工場排水試験方法」より)

(2) 硫酸銀使用でのかく拌時間について

質問

硫酸銀使用でのCODの平均値は高めであったが、粉末での添加であり、かく拌が必要と考えられます。かく拌時間に関するデータはありますか。

回答 硫酸銀使用におけるかく拌時間に関するデータは、今回調査では報告内容としていないため、分析結果との関係はわかりません。次回調査での検討課題としたいと考えています。

（参加者より）海水中のCOD分析を行う場合の塩化物イオンのマスキング条件について検討を行った結果としては、「岡山県環境保健センター年報（注）」にその報告があり、参考となります。

（後日記載）「岡山県環境保健センター年報」における結果（海水試料での結果）は、以下のとおりです。

硝酸銀粉末を添加した場合、長さ30mmの回転子を用い、回転速度750rpmで15分間かく拌を行えば、COD値に影響を与えない程度までマスキングが可能であった。硫酸銀粉末を添加した場合は、回転速度1000rpmで30分間のかく拌が必要であった。

（注）鷹野洋，藤田和男，斎藤直己，田邊英子：海水のCOD分析についての一考察(Chemical Oxygen Demand Analysis of Sea water):岡山県環境保健センター年報,32,31-34,2008

1. 2 BOD

(1) 植種の種類（市販品とそれ以外）について

質問 植種の種類（市販品とそれ以外）により明らかに差があったとの報告であるが、これは統計学的に有意な差であったという理解でよろしいでしょうか。
また、市販品の種類、自然由来の植種の種類による差はみられましたか。

回答 市販品と市販品以外については下表のとおり、統計的に有意な差がみられました。また、室間精度も、市販品の場合が若干大きな値になっています。ヒストグラムでも市販品以外はきれいな分布ですが、市販品では崩れた形になっています。

表1 植種液の種類（市販品とそれ以外）に関する解析

植種液の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D.(mg/L)	CV %
1.市販品以外(排水、環境水等)	195	274	40.0	14.7
2.市販品	168	248	42.5	17.1

（注）精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は水準間に認められる（危険率5%）。
平均値：1と2

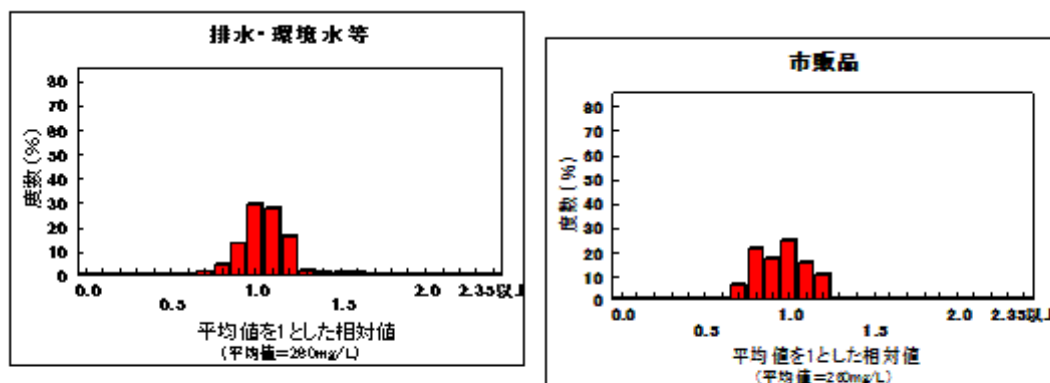


図1 植種液の種類別のヒストグラム（BOD）

市販品以外を細かく見た場合、下水及び河川水と市販品では有意な差が認められたものの、自然由来の植種間では、排水と河川水で20mg/L近い差がありましたが有意差は認められませんでした。

また、市販品は主に2つの種類が使われていましたが、これらによる差は認められませんでした。

表2 市販品以外(排水、環境水等)、市販品に関する解析
(資料編の表1-1-2-11(1)と同じ)

表2 市販品以外(排水、環境水等)、市販品に関する解析
(資料編の表1-1-2-11(1)と同じ)

植種液の種類	回答数	平均値 (mg/L)	空間精度	
			S.D.(mg/L)	CV %
1. 下水(下水、処理水等)	78	269	34.7	12.9
2. 排水処理水(ばっ気槽水等)	21	262	38.9	14.9
3. 河川水	81	281	42.2	15.0
4. 湖沼水	8	276	28.3	10.3
5. 土壌抽出液	7	270	70.0	25.9
6. その他 市販品	168	248	42.5	17.1
7. 上記1~6以外の水	12	251	32.2	12.8

(注1)精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。

平均値:1と6、3と6

(注2)「その他(上記1~6以外の水)」については、「1~5の混合した液」、「自社調製した水」等を示す。

表3 市販品の種類に関する解析
(資料編の表1-1-2-11(2)と同じ)

植種液の種類	回答数	平均値 (mg/L)	空間精度	
			S.D.(mg/L)	CV %
6. その他 市販品				
6.1 BOD seed	97	250	40.5	16.2
6.2 polyseed	27	243	47.9	19.7
6.3 不明 (市販品、植種菌剤等)	44	247	44.0	17.8

(注)偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間にみられない(危険率5%)

JIS K0102 には市販品の使用については記載がありません。実際の試料の測定に際しては、自然由来の植種を用いる場合でも、その試料への適否を検討することが望まれますが、今回の結果からは、市販品を用いる場合は、馴化や試料への適否等について、より慎重な検討が必要であると思われる。

(注)報告書では、市販品以外については、回答数207、平均値272mg/Lになっています。これは、表2の植種液の種類1~5の195回答に加え、7の12回答も含めて計算したためです。

(2) BODの植種及びDO測定時の室温について

質問

- ①植種に市販品を用いた場合と市販品以外(下水等)を用いた場合でBOD値に差が生じている。また、下水を植種液に用いた場合にはよう素滴定法と隔膜電極法で差が出ていない。これは、市販品の活性にばらつきがある(活性の弱いものがある)ということは考えられないですか。市販品の植種液の調製方法等で注意すべき点等は考えられますか。
- ②試料調製から初日の溶存酸素量測定までにおいて、室内温度により希釈液や試料の温度変化が生じる。DOメーターによる測定では、温度による影響が大きいと考えるが、実験室の室温を20℃とする訳にもいかない。本精度管理調査では1検体であるが、検査試料が多い場合、どのような対処法が現実的と考えられますか。

回答 ①質問で指摘されたとおり、活性度にばらつきがあることは考えられます。市販品の植種で、JISに規定されているグルコース-グルタミン酸混合標準液 (BOD 220±10mg/L) を測定すると、低い値になる傾向があるという例もあり、ロットによる差もあるようですが、活性度が低くなっている可能性はあると思われます。対策としては、使用する水をJISの規定に従いばっ気する、植種菌を溶解する際の攪拌・ばっ気時間を長くする、植種菌の濃度を濃くする(植種カプセルの使用量を増やす)といったことが行われていますが、確実な方法というのは難しいようです。したがって、実際に使用する際に、JISに規定された標準液の測定を行って、あらかじめ確認しておくことが重要だと思われます。

②まず、DOメーターの温度校正をしっかりと行うことや、希釈液等は液温を20℃のものを使用するという基本的なことをふまえた上で、操作中の温度上昇によりどの程度測定に影響が出ているか(どの程度の温度上昇までは測定上問題がないか)を充分把握して対策を考える必要があると思います(実験条件等によって異なると思いますので、各機関で例えば室温20℃と25℃でどの程度異なるかの把握は必要かと思います)。化学分析に使用する実験室の場合、少なくとも実験中は通常、室温が20～25℃程度に保たれていると思います(夏季25℃、冬季20℃程度かと)。地域により異なるかもしれませんが、冬季に室温を20℃程度に保つというのは日常的に行われているのではないかと思いますので、夏季に室温を下げることや、広い部屋の場合に、室内の温度差が大きくなるのが問題になるかと思えます。最も有効なのは専用の部屋を用意することで、多数の試料を測定される場所では、温度管理だけでなく、部屋の雰囲気管理にも有効なため、BOD専用の小部屋を用意されている例があります。あとは、部屋の間仕切りをして部分的にでもできるだけ20℃に近づける、同時に処理する試料数を温度があまり上がらずに行える(温度上昇による影響が許容できる範囲の)数にする、といったことになるかと思えます。節電の影響もあり、室温制御が難しいことがあるかと思えますが、化学分析では今回の測定に限らず、温度により影響されることが多々ありますので、最低限の温度管理は必要であるということを理解していただくしかないと思います。

(3) 硝化作用について

質問 試料には窒素の化合物を添加していますが、硝化菌による作用はなかったですか。

回答 調査結果からみて、硝化菌による作用はなかったと考えられます。

(4) 市販品での植種希釈水のBODについて

質問 市販品を用いた場合、植種希釈水中のBODは適当でしたか。

回答 希釈水1000mLあたりの植種液の添加量 (BOD-mg) については、報告書(資料編)に記載していますので、参照ください(表1)。

(後日記載) 市販品を用いた場合の植種液の添加量に関する解析結果については、すべての植種液(全体)の結果表(表1)と同様にして、表2に示します。

植種液の添加量は、JIS K 0102の21によると「微生物が正常な活動をするために、植種希釈水のBODが0.6～1.0mg/Lになるように植種液を加える」となっており、今回、この範囲で行っていたのは116回答(市販品では68回答)であり、平均値260mg/L(市販品248mg/L)、室間精度14.5%(同15.8%)であった。なお、植種希釈水のBOD 0.6mg/L未満が191回答(市販品では62回答)であり、少ない添加の回答も多かった。

平均値については市販品で低値となっているが(上記(1)参照)、そのことを除くと、植種液の添加量(BOD-mg)による差は、全体・市販品とも大きくないと考えられる。全体的には、今回では、植種希釈水のBODが概ね0.01～2mg/L程度の範囲であれば、全体・市販品とも結果には大きな影響を与えていないと思われる。

水のBODが概ね0.01～2mg/L程度の範囲であれば、全体・市販品とも結果には大きな影響を与えていないと思われる。

表1（1）希釈水1000mLあたりの植種液の添加量（BOD-mg）に関する解析（全体）
（資料編の表1-1-2-12（1）と同じ）

希釈水1000mLあたりの 添加量（BOD-mg）	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D.(mg/L)	CV %
1. 0.01未満	24	247	39.5	16.0
2. 0.01以上0.1未満	47	267	44.1	16.5
3. 0.1以上1.0未満	236	264	40.2	15.2
4. 1.0以上10未満	53	256	48.8	19.1
5. 10以上	3	240	34.4	14.3

（注）偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない（危険率5%）

表1（2）希釈水1000mLあたりの植種液の添加量（BOD-mg）に関する解析（全体）
（資料編の表1-1-2-12（2）と同じ）

希釈水1000mLあたりの 添加量（BOD-mg）	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D.(mg/L)	CV %
1. 0.6未満	191	265	42.4	16.0
2. 0.6～1.0	116	260	37.8	14.5
3. 1.0～2.0	44	256	50.7	19.8
4. 2.0以上	12	250	38.1	15.2

（注1）偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない（危険率5%）

（注2）JIS K 0102の21によると、「微生物が正常な活動をするために、植種希釈水のBODが0.6～1.0 mg/Lになるように植種液を加える」となっている。

表2（1）希釈水1000mLあたりの植種液の添加量（BOD-mg）に関する解析（市販品）

希釈水1000mLあたりの 添加量（BOD-mg）	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D.(mg/L)	CV %
1. 0.01未満	13	242	48.9	20.2
2. 0.01以上0.1未満	11	253	29.3	11.6
3. 0.1以上1.0未満	103	246	37.2	15.1
4. 1.0以上10未満	34	253	51.9	20.5
5. 10以上	1	203	-	-

（注）偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない（危険率5%）

表2（2）希釈水1000mLあたりの植種液の添加量（BOD-mg）に関する解析（市販品）

希釈水1000mLあたりの 添加量（BOD-mg）	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D.(mg/L)	CV %
1. 0.6未満	61	245	37.6	15.4
2. 0.6～1.0	66	248	38.0	15.3
3. 1.0～2.0	29	248	54.0	21.7
4. 2.0以上	6	268	39.4	14.7

（注1）偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない（危険率5%）

（注2）JIS K 0102の21によると、「微生物が正常な活動をするために、植種希釈水のBODが0.6～1.0 mg/Lになるように植種液を加える」となっている。

1. 3 ふっ素

（1）蒸留操作について

質問

水蒸気蒸留の操作過程における様々な要因（温度、留出速度及び添加する酸の種類等）の変化とその影響（再現性や回収率等）について教えてください。

回答 温度（145±5℃）が不十分あるいは留出速度（3～5mL）が速すぎる場合、あるいは蒸留時間が不十分（受け器の容量が220mL程度まで；50～70分のはず）な場合には、ふっ素の回収率が低下します。蒸留操作の回ごとに温度や速度条件等が一定でなければ、回収率の再現性が低下します。添加する酸が過塩素酸か硫酸かで回収率に影響ないと考えます。

（2）測定方法について

質問 ①排水を対象とするふっ素の試験方法は公定法では蒸留を必要とし、本精度管理調査の実施要領の推奨方法でもイオンクロマトグラフ法に前処理（蒸留）の記載があるにもかかわらず、今回の精度管理で蒸留しない機関があり、特にイオンクロマトグラフ法においては大多数が蒸留していなかったことについて、各機関の理由を調査してください。
②蒸留の必要性について説明してください。
③ノンサプレッサー型イオンクロマトグラフの結果が低値となっていますが、蒸留の有無と関係があるのでしょうか。あるいは原理的なものによるのでしょうか。
④蒸留していないイオンクロマトグラフは調製値より若干低値になっていますが、その要因を教えてください。
⑤回収率改善等のノウハウを共有できるなんらかの仕組みを作っていないでしょうか。

回答 ①多くの機関がなぜ蒸留しなかったかについては調べていないのでわかりません。ただし、参加機関のコメントとして多くはないですが（数例）、以下のようになっています。

・吸光光度法

標準液の添加試験により妨害がないことを確認した。

・イオンクロマトグラフ法

回収率がよくなかったため、蒸留を行った値は採用しなかった。

試料ににごり等がなく、ピーク形状に異常がなかったため、蒸留なしの値とした。

試料がきれいであり、蒸留をすべきか考えた。

蒸留装置がない（塩化物イオンが多く含まれ蒸留の必要性は理解できるが）。

②蒸留の必要性としては、にごりや妨害成分等を除去するために必要です。

排水基準でのふっ素は、溶存している物質だけでなく、にごり（懸濁物質）中のふっ素も対象となり、強酸性での蒸留を行って懸濁物質中のふっ素も測定対象となります。また、金属等と錯体化したふっ素も対象としており、これらも蒸留によって測定対象となります。

また、吸光光度法では、共存するアルミニウム、鉄、ニッケル等、実際の排水にも共存しそうな陽イオンがスペクトル干渉をおこします（JIS K 0102の34.1 備考1参照）。蒸留によって、これらの除去が可能となります。

イオンクロマトグラフでは、ハロゲンや有機酸等が共存するとふっ素のピークに一部オーバーラップして妨害しますが、蒸留での除去は難しいです。JIS K 0102に規定されていませんが、銀の化合物を添加してハロゲンを蒸留除去している例、または銀のカラムでハロゲンを除去する例はみられます。

③今回、ノンサプレッサー型を使用した機関の分析値はサプレッサー型を使用した機関よりも有意に低い結果ではあったが、ノンサプレッサー型の機関数は8ときわめて少ないため、まずこの差に何らかの意味があるかどうかははっきりしません。

ノンサプレッサー、サプレッサーにかかわらず、イオンクロマト使用のほとんどすべての機関が蒸留をしていないので、蒸留の有無との相関はないと思われます。また、そもそも蒸留の有無と原理的な関連はないと思われます。

今回の模擬水質試料においてノンサプレッサー型で低い値になる原理的な理由はないと考えます。

も蒸留の有無と原理的な関連はないと思われま

今回の模擬水質試料においてノンサプレッサー型で低い値になる原理的な理由はないと考えます。

④蒸留していないイオンクロマトグラフは調製値より若干低値ですが、低値 (9.59 mg/L) といっても調製値との差はわずかで、これが意味ある低下かどうかは判断しきれません。また、吸光光度法でも同様の値 (9.58 mg/L) が得られています。これが意味ある低下かどうかは判断しきれません。したがって仮に調製値との差が有意だとしても、それがイオンクロマトの使用によるものとは考えづらいと思います。

⑤回収率改善等のノウハウを共有できる仕組みですが、本調査では各種の試料・項目を対象としており、難しい問題と考えられます(ふっ素を継続的にできないため、難しいです)。

本調査で可能なこととしては、例えば、下記のようなことが考えられます。

- ・ふっ素を対象とした年度での結果として、回収率改善等のノウハウに関連することを報告書等に記載し、それらのホームページへの掲載や報告書の送付のような形で可能な公開を行う。
- ・今後追跡調査として排水試料のふっ素を取り上げるよう検討する。

なお、本調査とは限らず、「試験機関間でのクロスチェックも推奨できる」と考えられます。

1. 4 TOC

なし

2. 水質試料 (農薬等の分析)

2. 1 農薬 (ジクロロボス及びフェノブカルブ)

(1) 内標準物質の種類について

質問

検量線を内標準法で引く場合、アントラセンやテルフェノール、クリセン等の重水素体等を使用していると思いますが、内標準物質の違いが測定値に有意な差をおよぼしているかの検討を行っていただければ、その点について教えてください。

回答

ジクロロボスについて、ご質問の「内標準物質の違いが測定値に有意な差をおよぼしているか」について解析を行いましたところ、表1(2)に示してあるように内標準物質(シリンジスパイク)の種類によって平均値及び室間精度に有意な差は認められませんでした。

フェノブカルブにおいても解析を行いました。ジクロロボスと同様、シリンジスパイクの種類において平均値及び室間精度に有意な差は認められませんでした。

表1(1) シリンジスパイクの使用(ジクロロボス)
(資料編の表1-2-1-27と同じ)

シリンジスパイク	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.使用	112	1.09	0.219	20.2
2.使用しない	75	1.08	0.239	22.1

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)

表1(2) シリンジスパイク使用112回答の内容(ジクロロボス)

シリンジスパイクの種類	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.アントラセン-d10	35	1.04	0.251	24.0
2.フェナントレン-d10	30	1.07	0.181	17.0

種類	数	($\mu\text{g/L}$)	S.D.($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.アントラセン-d10	35	1.04	0.251	24.0
2.フェナントレン-d10	30	1.07	0.181	17.0
3.アセナフテン-d10	15	1.10	0.196	17.8
4.9-フルオロアントラセン	13	1.13	0.280	24.9
5.フラフルン-d8	9	1.10	0.185	16.8
6.フルオランテン-d10	2	1.18	-	-
7.シマジン-d10	2	1.22	-	-
8.その他	6	1.16	0.239	20.6

(注1) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間にみられない(危険率5%)

(注2) 「その他」としては、トカゲン-d5、HCB-13C6、ピリン-d10等となっている。

表2 (1) シリンジスパイクの使用(フェノブカルブ)
(資料編の表1-2-2-27と同じ)

シリンジスパイク	回答数	平均値($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D.($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.使用	112	3.29	0.429	13.0
2.使用しない	74	3.45	0.642	18.6

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

精度: 1と2

表2 (2) シリンジスパイク使用112回答の内容(フェノブカルブ)

シリンジスパイクの種類	回答数	平均値($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D.($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.アントラセン-d10	37	3.38	0.409	12.1
2.フェナントレン-d10	32	3.22	0.479	14.9
3.アセナフテン-d10	17	3.14	0.480	15.3
4.9-フルオロアントラセン	13	3.36	0.319	9.5
5.フラフルン-d8	3	3.23	0.551	17.0
6.フルオランテン-d10	2	3.48	-	-
7.シマジン-d10	2	3.58	-	-
8.その他	6	3.24	0.336	10.4

(注1) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間にみられない(危険率5%)

(注2) 「その他」としては、トカゲン-d5、HCB-13C6、ピリン-d10等となっている。

2. 2 その他(ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)及びペルフルオロオクタン酸(PFOA))

なし

3. 土壌試料(ダイオキシン類の分析)

3. 1 ダイオキシン類

(1) 抽出方法による差について

質問

当所ではダイオキシン類用土壌試料についてソックスレー抽出とASEによる抽出をそれぞれ行い分析した。その結果、ASEの方がソックスレー抽出に比べ20~30%くらい高い値(n=5)となり、結果に大きな差が認められた。ソックスレー抽出での測定値は、事務局より報告された公定法での平均値とほぼ同等であったことから、ASEによる抽出がきわめて効果的であったのではないかと推測している。

ASEでの抽出はソックスレーと同等と考えていたのだが、試料によってこのようなことがあり得るか。その場合、ソックスレー抽出ではどのようなことに注意すればASEと同等の抽出効率を得ることができるか教えてください。

回答

「ASEでの抽出はソックスレーと同等と考えていたのだが、試料によってこのようなことがあり得るか」については、高速溶媒抽出法(ASE)を用いた場合、試料から検出される濃度は、ソックスレー抽出の同等かそれ以上であることが報告されています。本調査における結果例として下記(表1)に示しますが、大部分の試料ではASEが高い値になっています。ASEは、ソックスレー抽出と比較して加温加圧(高温、高圧)で抽出することにより、抽出効率が良くなるためであると考えられています。しかし、濃度の上昇が、すべて抽出効率の増加によるものかどうかについては、慎重に検討が必要です。

また、「ソックスレー抽出ではどのようなことに注意すればASEと同等の抽出効率を得ることができるか」については、ソックスレー抽出の場合、試料の水分により、抽出効率が低下するので注意が必要です。逆に、ソックスレー抽出装置の抽出部を保温することにより分析結果が上昇します。そのほか、最適な抽出効率を得るためには、水分含量等の試料の状態・抽出部の保温の他、抽出時間・抽出溶媒量等を検討する必要があります(抽出時間等については下記(2)を参照)。

(本調査におけるソックスレー抽出とASEの結果例)

ソックスレー抽出とASEについて、これまでの土壌試料での結果(TEQ)を調べると、表1の結果(例)のようになります。TEQ(PCDDs+PCDFs)では、ASEとソックスレー抽出の平均値の比(ASE/ソックスレー)は0.90~1.71(平均1.27)、TEQ(DL-PCBs)は1.15~1.41(1.28)であり、試料によってその比は異なりますが、大部分ではASEの方が高い値となっています。また、他の試料(底質試料等)を調べてみても、ASEが高い値となっている例がみられます。

なお、本調査においては、抽出方法により結果が異なることから、平成16年度からはソックスレー抽出と他の抽出方法(ASE等)を区別してとりまとめ(集計・解析等)を行っています。

表1 ソックスレー抽出とASEの結果例(土壌試料)

年度 (試料)	分析方法	TEQ(PCDDs+PCDFs)				TEQ(DL-PCBs)			
		回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度 S.D. (pg/g)	CV %	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度 S.D. (pg/g)	CV %
H15 試料A	ソックスレー	81	93.8	17.7	18.9	80	4.96	0.788	15.9
	ASE (平均値の比)	4	125 (1.33)	30.7	24.5	3	6.65 (1.34)	1.19	17.9
H15 試料B	ソックスレー	84	83.4	15.5	18.6	83	4.00	0.642	16.1
	ASE (平均値の比)	3	104 (1.25)	25.3	24.4	3	5.26 (1.32)	1.02	13.3
H15 試料C	ソックスレー	83	66.3	14.4	21.7	81	2.38	0.423	17.8
	ASE (平均値の比)	2	59.2 (0.90)	-	-	1	3.01 (1.26)	-	-
H15 試料D	ソックスレー	82	49.3	9.99	20.3	83	1.23	0.238	19.4
	ASE (平均値の比)	0	- (-)	-	-	1	1.73 (1.41)	-	-
H16	ソックスレー	177	44.2	6.55	14.8	176	2.36	0.333	14.2
	ASE (平均値の比)	7	75.6 (1.71)	56.0	74.0	7	2.89 (1.22)	0.397	13.7
H23	ソックスレー	100	158	15.5	9.8	100	5.25	0.521	9.9
	ASE	5	185	27.9	15.1	5	6.06	0.595	9.8

	ASE (平均値の比)	7	75.6 (1.71)	56.0	74.0	7	2.89 (1.22)	0.997	13.7
H23	ソックスレー ASE (平均値の比)	100 5	158 185 (1.17)	15.5 27.9	9.8 15.1	100 5	5.25 6.06 (1.15)	0.521 0.595	9.9 9.8

(注)「平均値の比」は、「ASE/ソックスレー」を示す。

(2) 抽出時間について

質問

抽出時間が長いために外れ値となったとしている回答がありましたが、抽出時間が長いと高い値（大きな値）となっていたのですか。

回答

そのような機関では高めの値でした。長い時間での抽出は一般的にだらだらと抽出されることもあり、時間決めて抽出するのが普通の方法です。例えば、バンウンドレジュー (bound residues 結合型残留の訳があるが適確でない) という残留形態を示す用語がありますが、鉱物の結晶の隙間に残留し、何らかの有機物、無機物に結合して抽出効率が悪くなる傾向があります。ソックスレー抽出装置により抽出操作を行うが、このような場合、時間をかければかけるほど少しずつ抽出されます。時間をかけると分析対象化学物質が、熱や光によって分解されたり、新たな吸着があったりする等、不都合なことが起きるので、キリのよいところで終了させることが良い。

キリの良い時間とは、抽出回転数は一般に100回転としており、100mL容量（ソックスレー抽出装置小）での抽出は1時間5～6回で16時間以上で約100回転となります。ただし、500mL容量（ソックスレー抽出装置大）での抽出は1時間2～3回で16時間以上で約50回転となり、100回転は保障されませんが、大概の機関は500mL容量（ソックスレー抽出装置大）で、フラスコ、抽出部をアルミホイルで覆うことにより熱が逃げないようにして抽出を行っています。

(3) 真の値について

質問

分析によって値（真の値）を決めて評価等を行うと、抽出時間が長くなると外れ値となるようなことが起きないですか。

回答

今回のような環境試料（土壌試料）や試験所間比較試験では、真値はわかりません。そこで、代表値（本調査では参加機関の結果の平均値）を用いて、いろいろな解析・評価等を行うこととしています。なお、抽出時間と分析結果については、上記（2）を参照してください。