

平成10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11年7月

環境庁企画調整局環境研究技術課

ま え が き

環境測定分析は、環境の汚染状況を客観的に把握するための手段として環境行政上極めて重要である。そのため何よりもデータの正確性と、それを実現するための高度な分析技術、適正な業務管理等が求められる。

このため、環境庁では環境測定分析の信頼性を確保し、精度の向上を図る施策の一環として昭和50年度以降、「環境測定分析統一精度管理調査」を実施してきたところである。

近年、ダイオキシン類等の、微量でも毒性の強い化学物質が大きな社会問題となっている。しかし、これらの化学物質については、まず分析自体が難しいということから、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年度より従来の統一精度管理調査の中で、ダイオキシン類等超微量有害化学物質についての統一精度管理調査を行ったものである。

本調査への参加が全国の環境測定分析機関における分析技術の一層の向上、業務管理の一層の適正化になれば幸いである。

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」、「統一精度管理部会」及び「超微量有害物質検討分科会」の学識経験者の方々、試料の調製等を担当された財団法人日本環境衛生センターその他種々御協力いただいた関係機関に対し、深く感謝の意を表する次第である。

平成11年7月

環境庁企画調整局環境研究技術課長 勝 又 宏

目 次

第 部	本 編	1
第 章	調 査 の 目 的 及 び 方 針	1
1 .	調 査 の 目 的	1
2 .	調 査 の 方 針	1
第 章	調 査 結 果	2
1 .	試 料 と 分 析 対 象 項 目	2
2 .	参 加 機 関 数 と 回 答 機 関 数	2
3 .	分 析 方 法 の 概 要	3
4 .	結 果 の 概 要	3
4 . 1	ば い じ ん 試 料	4
4 . 2	底 質 試 料	1 1
5 .	分 析 操 作 上 の 問 題 点 等	1 3
5 . 1	ば い じ ん 試 料	1 3
5 . 2	底 質 試 料	1 4
5 . 3	そ の 他	1 5
6 .	ま と め	1 7
第 部	資 料 編	2 1
第 章	平 成 1 0 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 -	5 6
第 章	調 査 の 実 施	5 6
1 .	分 析 対 象 項 目	5 6
2 .	共 通 試 料 の 概 要	5 6
3 .	試 料	5 6
4 .	分 析 方 法	5 7
5 .	分 析 結 果	5 9
6 .	分 析 試 料 別 の 回 答 数	6 0
7 .	分 析 方 法 別 の 回 答 数	6 0
第 章	調 査 の 結 果	6 2
1 .	は じ め に	6 2
2 .	分 析 結 果 に 関 す る ヒ ス ト グ ラ ム	6 3
3 .	異 常 値 等 の 棄 却	7 6
4 .	統 計 量 (1)	7 7
5 .	統 計 量 (2)	8 6
6 .	要 因 別 の 解 析	9 8
7 .	集 計	1 1 0
第 章	調 査 協 力 機 関 の 一 覧	1 2 3
第 章	平 成 1 0 年 度 環 境 測 定 分 析 検 討 会 名 簿	1 2 5

第 章	平成 1 0 年度環境測定分析統一精度管理調査調査部会名簿	1 2 6
第 章	平成 1 0 年度超微量有害化学物質検討分科会名簿	1 2 7

第 部 本 編

第 章 調査の目的及び方針

1. 調査の目的

本調査は、環境測定分析に従事する諸機関が、均一に調製された環境試料を指定された方法、又は任意の方法により分析することによって得られる結果と前処理条件、測定機器の使用条件等との関係その他分析実施上の具体的な問題点等の調査を行うことにより、全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度に関する実態を把握し、参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機とするとともに、各分析法についての得失を明らかにして、分析手法、分析技術の改善を図り、もって、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的とする。

2. 調査の方針

本年度の調査は以下に示す方針に基づき実施した。

(1) 分析対象試料

共通試料は、ばいじん試料及び底質の2試料とする。

(2) 分析対象項目

2試料とも、ダイオキシン類とする。

(3) 分析方法

分析方法は、原則として、ばいじん試料については「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」、底質試料については「ダイオキシン類に係る底質調査暫定マニュアル」に掲げる方法で分析することとする。ただし、実施要領に示す「平成10年度環境測定分析統一精度管理調査参考方法 - ダイオキシン類 - 」により分析して報告しても良いこととする。

(4) 対象機関

対象機関は、環境測定分析を実施している公的機関及び民間機関とする。

(5) 調査の手順

ア. 対象機関に調査の参加を募る。

イ. 参加の意志のあった対象機関（「参加機関」という）に分析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ものとする。

ウ. 参加機関が分析試料中の分析対象項目を分析する。

エ. 参加機関が分析手順及び分析結果を返送する。

オ. 統一精度管理調査部会及び同部会の下での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し、そのフィールドバックに努める。

第 章 調査結果

1. 試料と分析対象項目

試料はばいじんと底質（海域）の2種類であり、いずれの試料ともダイオキシン類を分析対象項目とした。ダイオキシン類としては、次に示す異性体と同族体を対象とした。

- ・異性体については、2,3,7,8-位塩素置換異性体（17異性体）とした。
- ・同族体については、四塩化物から八塩化物の各同族体とそれらの総和とした。

2,3,7,8-位塩素置換異性体（17異性体）とは、PCDDs 7項目（2,3,7,8-T₄CDD、1,2,3,7,8-P₅CDD、1,2,3,4,7,8-H₆CDD、1,2,3,6,7,8-H₆CDD、1,2,3,7,8,9-H₆CDD、1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD及び1,2,3,4,6,7,8,9-O₈CDD）及びPCDFs 10項目（2,3,7,8-T₄CDF、1,2,3,7,8-P₅CDF、2,3,4,7,8-P₅CDF、1,2,3,4,7,8-H₆CDF、1,2,3,6,7,8-H₆CDF、1,2,3,7,8,9-H₆CDF、2,3,4,6,7,8-H₆CDF、1,2,3,4,6,7,8-H₇CDF、1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF及び1,2,3,4,6,7,8,9-O₈CDF）である。

同族体とは、PCDDs 5項目（T₄CDDs、P₅CDDs、H₆CDDs、H₇CDDs及びO₈CDDs）及びそれらの総和（PCDDs）、並びにPCDFs 5項目（T₄CDFs、P₅CDFs、H₆CDFs、H₇CDFs、及びO₈CDFs）及びそれらの総和（PCDFs）である。

- ・TEQ（毒性等量）は、異性体の分析結果にTEF（毒性等価係数）を乗じて算出した。TEFは、WHO/ICPS（1988）によった。

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今年度が初めてであり、高分解能のガスクロマトグラフ質量分析計が必要な分析であるが、試料を配布した機関数は75であり、多くの参加が得られた。

回答機関数は62、回収率は82.7%であった。

試料別の回答数では、ばいじん試料は61、底質試料は59であり、大部分の機関は両方の試料とも回答していた。

表 - 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	4	3	75.0
	市	2	1	50.0
民間機関		69	58 (59)	84.1 (85.5)
合計		75	62 (63)	82.7 (84.0)

（注）（ ）内は遅着した1機関を含めた数値である。以降では遅着分を除いて集計・解析等を行っている。

3. 分析方法の概要

ダイオキシン類の分析方法は、前処理（抽出）、クリーンアップ、ガスクロマトグラフ質量分析（GC/MS分析）の3つの操作から成っている。

（1）ばいじん試料

ばいじん試料の前処理は、すべての機関とも、塩酸による中和後、固液分離し、固液を別々に溶媒抽出していた。大部分の機関は、塩酸処理において、試料1gあたり2mol/l塩酸を10～50ml程度使用し、処理後はガラス繊維ろ紙でろ過し、残さはアセトンで洗浄していた。溶液の部分はジクロロメタン抽出し、固体（残さ）の部分はトルエンを用いてソックスレー抽出し、ソックスレー抽出時にはガラス繊維ろ紙を使用していた。

クリーンアップは、多層シリカゲルクロマトグラフィー - アルミナクロマトグラフィー、又は硫酸処理 - シリカゲルクロマトグラフィー - アルミナクロマトグラフィーによる機関が多く、他にアルミナクロマトグラフィーに代えて活性炭クロマトグラフィーを実施している例、アルミナクロマトグラフィーの後に活性炭クロマトグラフィーを付加している例があった。また、硫酸処理と多層シリカゲルクロマトグラフィーの両方を行っている例もあった。なお、大部分の機関は、クリーンアップスパイクとして、10～20物質の内標準を添加していた。また、クリーンアップ後の試料溶液の溶媒は、デカン、ノナン又はトルエンを使用していた。

GC/MS分析は、大部分の機関はGC分離カラムを2本用い、一方が4～6塩化物、他方が7及び8塩化物を測定対象としていた。また、分解能は、10000～12000以上のMSを用いて定量していた。検量線は、大部分の機関は、1～500ng/ml程度の範囲で作成していた。

（2）底質試料

底質試料の前処理は、中和操作がなく、すべての機関とも、直接ソックスレーにより溶媒抽出していた。この抽出に用いた溶媒及びろ紙の種類は、ばいじんの場合と同様であった。

クリーンアップは、ばいじん試料の場合と同様の多層シリカゲルクロマトグラフィー - アルミナクロマトグラフィー、又は硫酸処理 - シリカゲルクロマトグラフィー - アルミナクロマトグラフィーは多いが、ばいじん試料に比べて減っていた。活性炭クロマトグラフィーを付加した方法がばいじん試料に比べて増えていた。クリーンアップスパイクの添加、試料溶液の溶媒については、ばいじん試料の場合と同様であった。

GC/MS分析は、大部分の機関は、ばいじんと同様に行っていた。

4. 結果の概要

ばいじん、底質の試料とも、分析結果については、次のように異常値等を棄却した。

各異性体、TEQ及び各同族体の分析結果について、

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

を除いた後、

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

を棄却した。

異常値等を棄却後の各異性体、TEQ及び同族体について、基本的な統計量（平均値、室間精度、最小値、最大値及び中央値）を算出し、表 - 4 - 1 及び表 -

4 - 2 に示した。また、「ND等」である分析結果の内容については、表 - 4 - 3 に示した。

4.1 ばいじん試料

ばいじん試料中のダイオキシン類の濃度は高く、17の異性体及び10の同族体とも「ND等」の分析結果はなかった(表 - 4 - 3 (1) 参照)。

(1) 異性体

異性体の分析結果は、1,2,3,4,7,8-H₆CDD及び1,2,3,7,8,9-H₆CDFを除き、室間精度(CV)は20~40%の範囲であり、相応のばらつき(注1)であった。異常値を棄却すると、1,2,3,4,7,8-H₆CDDも他の項目と同程度の室間精度(28.7%)となった。1,2,3,7,8,9-H₆CDFを除き、平均値と中央値はほぼ一致しており、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(図 - 4 - 1 (1) 参照)。

(注1)室間精度が20~40%の範囲であった結果については、以下の精度管理調査事例(GC又はGC/MSによる分析例)等を考慮して、相応の結果と考えられる。

- ・ Bert van Bavelらのばいじん試料を用いたダイオキシン類の調査結果では、異常値を出した機関を除いた後の異性体の室間精度(CV)は、一部を除いて30~60%程度であった。2,3,7,8-T₄CDF及び1,2,3,7,8,9-H₆CDFの精度はよくなく、2,3,7,8-T₄CDFは70%程度、1,2,3,7,8,9-H₆CDFは100%を超えていた(参考表1を参照)。
また、土壌試料を用いた調査結果では、高濃度であるPCDFsの異性体の室間精度は20%程度以下であったが、低濃度の異性体ではPCDDs、PCDFsに関わらず、室間精度は50%を超え、100%を超える結果も多かった(参考表2を参照)。
- ・ 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、又揮発性物質(テトラクロロエチレン等)については25~30%の室間精度であった(参考表3を参照)。
- ・ JISによると、室内精度(CV)の上限値は、水質試料の場合には、農薬類は20~30%(項目又は分析方法により異なる)、揮発性物質は10~20%(分析方法により異なる)、PCBは40%となっている(参考表4を参照)。
一般に、室間精度は、室内精度よりも大きな値である。

1,2,3,7,8,9-H₆CDF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、平均値よりも小さな分析結果が多かった(図 - 4 - 1 (2) 参照)。異常値を棄却しても、室間精度(CV)は66.5%と大きく、平均値は中央値よりも大きな値であった。これらのことから、真の値は平均値よりも小さいと考えられ、これは過大な分析結果となった機関があったためと考えられる。その原因としては、分析条件やクロマトグラム等から推測すると、次のことが複合的に影響したと推察される。

- ・ 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。

なお、上記で示したように、Bert van Bavelらのばいじん及び土壌試料を用いた調査でも、1,2,3,7,8,9-H₆CDFの室間精度は悪かった(参考表1を参照)(注1)。

表 - 4 - 1 (1) 異常値等を棄却後の平均値及び精度等 (ばいじん試料) 全回答数 : 6 1

区分	分析項目	棄却回答数 (異常値等)			回答数	平均値 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
		N D 等	異常値 (Grubbs)	計			S.D. (ng/g)	CV %			
PCDD 異性体	2, 3, 7, 8-T ₄ CDD	0	0	0	61	1.21	0.322	26.6	0.48	2.2	1.2
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDD	0	0	0	61	4.89	1.27	25.9	1.9	8.2	5.0
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDD	0	2	2	59	6.69	1.92	28.7	3.1	12	6.5
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD	0	0	0	61	15.5	4.47	28.9	1.5	27	16
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDD	0	0	0	61	11.4	3.62	31.9	4.9	21	11
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	0	1	1	60	223	50.6	22.7	86	350	240
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-O ₈ CDD	0	1	1	60	641	169	26.3	180	1100	650
PCDF 異性体	2, 3, 7, 8-T ₄ CDF	0	0	0	61	3.93	0.982	25.0	1.3	6.6	4.0
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDF	0	0	0	61	11.2	3.15	28.2	4.8	19	11
	2, 3, 4, 7, 8-P ₅ CDF	0	0	0	61	11.0	3.25	29.5	3.9	19	11
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF	0	0	0	61	20.1	5.23	26.0	7.5	35	20
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF	0	0	0	61	22.4	5.76	25.8	6.6	37	22
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDF	0	2	2	59	2.89	1.92	66.5	0.45	8.0	2.3
	2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₆ CDF	0	1	1	60	33.0	9.07	27.5	10	56	33
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF	0	1	1	60	128	26.7	20.8	56	180	130
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₇ CDF	0	0	0	61	16.7	5.60	33.6	4.5	29	18
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-O ₈ CDF	0	1	1	60	107	32.4	30.2	22	200	110

表 - 4 - 1 (2) 異常値等を棄却後の平均値及び精度等 (ばいじん試料) 全回答数 : 6 1

分析項目	棄却回答数 (異常値等)			回答数	平均値 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
	N D 等	異常値 (Grubbs)	計			S.D. (ng/g)	CV %			
T E Q	0	0	0	61	25.9	5.89	22.7	12	39	26

表 - 4 - 1 (3) 異常値等を棄却後の平均値及び精度等 (ばいじん試料) 全回答数 : 6 1

区分	分析項目	棄却回答数 (異常値等)			回答数	平均値 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
		N D 等	異常値 (Grubbs)	計			S.D. (ng/g)	CV %			
P C D D 同 族 体	T ₄ CDDs	0	3	3	58	18.1	4.25	23.5	8.9	29	18
	P ₅ CDDs	0	1	1	60	55.3	14.0	25.2	23	98	57
	H ₆ CDDs	0	1	1	60	184	56.4	30.7	59	360	190
	H ₇ CDDs	0	0	0	61	413	105	25.5	79	630	430
	O ₈ CDDs	0	1	1	60	641	169	26.3	180	1100	650
	PCDDs	0	1	1	60	1330	297	22.4	490	1900	1400
P C D F 同 族 体	T ₄ CDFs	0	0	0	61	115	27.2	23.7	57	180	120
	P ₅ CDFs	0	0	0	61	160	43.3	27.1	62	250	160
	H ₆ CDFs	0	0	0	61	224	62.1	27.8	73	410	220
	H ₇ CDFs	0	0	0	61	207	52.1	25.2	61	330	210
	O ₈ CDFs	0	1	1	60	107	32.4	30.2	22	200	110
	PCDFs	0	0	0	61	810	193	23.9	280	1200	830
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		0	1	1	60	2140	454	21.2	940	3000	2200

表 - 4 - 2 (1) 異常値等を棄却後の平均値及び精度等 (底質試料)

全回答数 : 59

区分	分析項目	棄却回答数 (異常値等)			回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
		N D 等	異常値 (Grubbs)	計			S.D. (pg/g)	CV %			
PCDD 異性体	2,3,7,8-T ₄ CDD	12	9	21	38	2.12	0.73	34.8	0.81	4.0	2.1
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	3	4	55	9.11	3.48	38.2	2.4	20	8.2
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2	5	7	52	14.1	4.28	30.4	6.1	27	14
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0	4	4	55	61.8	11.6	18.9	32	94	62
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	5	6	53	27.2	7.28	27.0	14	45	27
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0	1	1	58	2350	550	23.5	1200	3800	2300
	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDD	0	1	1	58	25200	7670	30.4	2800	47000	26000
PCDF 異性体	2,3,7,8-T ₄ CDF	0	4	4	55	16.1	3.37	20.9	6.1	23	17
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0	1	1	58	18.5	6.26	33.8	8.6	37	18
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0	4	4	55	12.9	3.50	27.2	3.5	21	13
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0	4	4	55	45.0	9.81	21.8	23	73	45
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2	5	7	52	23.2	8.21	35.4	8.8	48	22
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	27	1	28	31	20.2	23.5	116.7	0.40	86	11
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	3	7	10	49	25.3	8.87	35.1	8.0	46	24
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0	2	2	57	596	145	24.3	240	960	620
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	3	4	55	56.9	13.9	24.4	23	94	58
	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDF	0	0	0	59	2680	703	26.3	1000	4800	2700

表 - 4 - 2 (2) 異常値等を棄却後の平均値及び精度等 (底質試料)

全回答数 : 59

分析項目	棄却回答数 (異常値等)			回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
	N D 等	異常値 (Grubbs)	計			S.D. (pg/g)	CV %			
T E Q	0	5	5	54	94.6	18.2	19.2	52.9	150	95

表 - 4 - 2 (3) 異常値等を棄却後の平均値及び精度等 (底質試料)

全回答数 : 59

区分	分析項目	棄却回答数 (異常値等)			回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
		N D 等	異常値 (Grubbs)	計			S.D. (pg/g)	CV %			
P C D D 同 族 体	T ₄ CDDs	0	1	1	58	3440	848	24.7	1300	6100	3400
	P ₅ CDDs	0	3	3	54	564	142	25.2	130	840	590
	H ₆ CDDs	0	4	4	55	428	78.1	18.2	240	620	440
	H ₇ CDDs	0	2	2	57	3760	890	23.7	2000	6400	3800
	O ₈ CDDs	0	1	1	58	25200	7670	30.4	2800	47000	26000
	PCDDs	0	2	2	57	33900	7120	22.8	17000	50000	36000
P C D F 同 族 体	T ₄ CDFs	0	6	6	53	327	91.4	28.0	140	610	330
	P ₅ CDFs	0	7	7	52	278	78.0	28.0	100	470	260
	H ₆ CDFs	0	6	6	53	802	196	24.4	370	1400	800
	H ₇ CDFs	0	1	1	58	2370	561	23.7	1100	3700	2400
	O ₈ CDFs	0	0	0	59	2680	703	26.3	1000	4800	2700
	PCDFs	0	3	3	56	6590	1520	23.1	3100	11000	6600
同族体の合計 (PCDDs + PCDFs)		0	3	3	56	40700	8820	21.7	22000	65000	42000

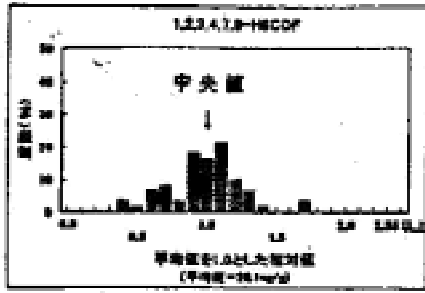
表 - 4 - 3 「ND等」である分析結果（回答数と定量下限値）

(1) ばいじん試料

区分	分析項目	回答数
異性体	すべての項目	0
同族体	すべての項目	0

(2) 底質試料

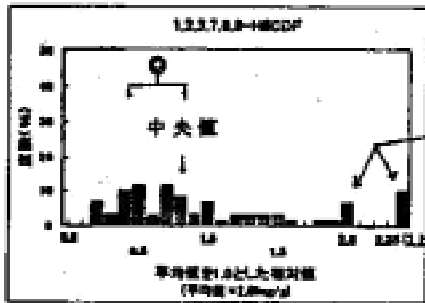
区分	分析項目	回答数	分析結果の表示 (定量下限値の単位：pg/g)	
異性体 (PCDD)	2,3,7,8-T ₄ CDD	1	「ND」と表示 「定量下限値未満」で表示 定量下限値が1未満 1以上2未満 2以上5未満 5以上	
		11		
	(6)	計		
	(1)			
	(4)			
	(0)			
	12	計		
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	定量下限値で表示 (<9.7)	
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2	定量下限値で表示 (<5.8、<8)	
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	定量下限値で表示 (<4.0)	
(PCDF)	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2	定量下限値で表示 (<2.5、<4)	
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	6	「ND」と表示 「定量下限値未満」で表示 定量下限値が1未満 1以上 2未満 2以上 5未満 5以上10未満 10以上20未満 20以上	
		21		
		(5)		計
		(6)		
		(6)		
	(1)			
(3)				
(0)				
27	計			
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	3	定量下限値で表示 (<1.8、<4.9、<12)		
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	定量下限値で表示 (<2)		
その他の項目	0	-		
同族体	すべての項目	0	-	



(1) 1,2,3,4,7,8-H.CDFの場合

(1,2,3,7,8,9-H.CDFを除き、他の項目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。
 - ・ 平均値と中央値
- (ほぼ真値と想定される)



(2) 1,2,3,7,8,9-H.CDFの場合

- ・ 平均値を中心とした分布となっていない。
 - ・ 平均値 > 中央値
 - ・ 大きな値がある。多くあるため、異常値とされない。
 - ・ 真値は○程度と想定される。
- (中央値程度、もしくは大きな真値を示す階級)

図 Ⅱ-4-1 ヒストグラム例 (ばいじん試料)

室内精度については、3回以上分析している13機関のCV%の結果をまとめると、平均値は一部の項目を除き10%程度であった。すべての異性体とも中央値は平均値より小さく、大部分の項目の中央値はCV5%程度(2,3,7,8-T₄CDF、2,3,4,7,8-P₅CD F及び1,2,3,7,8,9-H₆CDFの3項目は10%程度)であり、大部分の機関の室内精度はCV10%以下(注2)であった。

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

- ・ 過去の本調査(例えば、平成7年度、10年度)における水質試料を用いた結果では、農薬類(フェニトロチオン等)の室内精度(CV)は大部分が10%未満であり、揮発性物質(テトラクロロエチレン等)についても、同様の室内精度であった(参考表3を参照)。
- ・ JISによると、室内精度(CV)の上限値は、水質試料の場合には、農薬類は20~30%(項目又は分析方法により異なる)、揮発性物質は10~20%(分析方法により異なる)、PCBは40%となっている(参考表4を参照)。

(2) TEQ

17項目の異性体の結果から算出したTEQについては、Grubbsの方法によって棄却される異常値はなく、平均値25.9ng-TEQ/g、室間精度(CV)22.7%であり、相応のばらつき(注3)と考えられる。平均値と中央値はほぼ一致しており、ヒストグラムにおいてはほぼ平均値を中心とした分布となっていた。

(注3)室間精度が22.7%であった結果は、以下の精度管理調査事例を考慮して、相応の結果と考えられる。

- ・ Bert van Bavelらのばいじん試料を用いたダイオキシン類の調査結果では、異常値を出した機関を除いた後のTEQの室間精度(CV)は23~33%であった(参考表1を参照)。

また、土壌試料を用いた調査結果では、高濃度であるPCDFsの異性体を含む試料の室間精度は14~16%であったが、低濃度の試料では63%と大き

な値であった（参考表2を参照）。

（3）同族体

四塩化物から八塩化物の各同族体の結果については、室間精度（CV）はT₄CDD_sが47.7%と少し大きいですが、他の同族体は20～40%程度であり、異性体と同程度のばらつきであった。異常値を棄却すると、T₄CDD_sは23.5%となり、他の項目と同程度の室間精度となった。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、ヒストグラムにおいては平均値を中心とした分布となっていた。

各同族体の合計のPCDDs及びPCDFs、並びにそれらの合計（PCDDs + PCDFs）についても、室間精度は各同族体の結果と同程度であり、平均値と中央値はほぼ一致しており、ヒストグラムにおいては平均値を中心とした分布となっていた。

室内精度については、3回以上分析している13機関のCV%の結果をまとめると、平均値は5～10%であった。また、すべての同族体とも中央値は平均値より小さく、大部分の項目の中央値はCV5%程度以下であり、又大部分の室内精度はCV5%以下であり、良好な結果（注4）と考えられる。

なお、各同族体の合計のPCDDs及びPCDFs、並びにそれらの合計（PCDDs + PCDFs）の室内精度についても、各同族体の結果と同様であった。

（注4）大部分の項目が室内精度が5%以下であった結果については、以下の精度管理調査事例（GC又はGC/MSによる分析例）等を考慮して、良好な結果と考えられる。

- ・過去の本調査（例えば、平成7年度、10年度）における水質試料を用いた結果では、農薬類（フェニトロチオン等）の室内精度（CV）は大部分が10%未満であり、揮発性物質（テトラクロロエチレン等）についても、同様の室内精度であった（参考表3を参照）。
- ・JISによると、室内精度（CV）の上限値は、水質試料の場合には、農薬類は20～30%（項目又は分析方法により異なる）、揮発性物質は10～20%（分析方法により異なる）、PCBは40%となっている（参考表4を参照）。

4.2 底質試料

底質試料中のダイオキシン類の濃度は、上記のばいじん試料よりも低く、「不検出（ND等）」の分析結果となった異性体があった。17異性体のうち、PCDDs 4項目（2,3,7,8-T₄CDD、1,2,3,7,8-P₅CDD、1,2,3,4,7,8-H₆CDD、1,2,3,7,8,9-H₆CDD）、PCDFs 4項目（1,2,3,6,7,8-H₆CDF、1,2,3,7,8,9-H₆CDF、2,3,4,6,7,8-H₆CDF、1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF）に「ND等」がみられた。2,3,7,8-T₄CDDは12回答、1,2,3,7,8,9-H₆CDFは27回答と多くの「ND等」の結果があったが、他は1～3回答と少なかった。

「ND等」の結果があった原因としては、分析条件やクロマトグラム等から推測すると、次のことが考えられる。

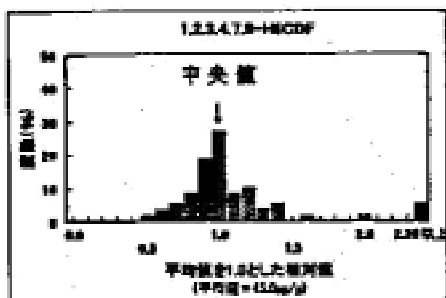
- ・定量下限値が大きい（表 - 4 - 3（2）参照）。
- ・空試験値が大きい。
- ・他の項目に比べて濃度が低い。
- ・誤ったピークで同定している。

なお、同族体には、「ND等」の分析結果はなかった。

(1) 異性体

異性体の分析結果については、異常値の棄却前の室間精度 (CV) は100%程度と大きな項目が多く、平均値は中央値よりも大きな値となる項目が多かった。異常値を棄却すると、1,2,3,7,8,9-H₆CDFを除き、室間精度は20~40%の範囲となり、相応のばらつき(注1)であった。平均値と中央値はほぼ一致し、概ね平均値を中心とした分布となっていた(図 - 4 - 2 (1)参照)。

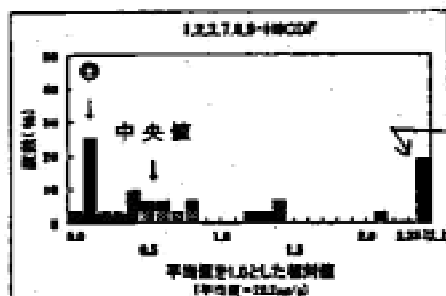
1,2,3,7,8,9-H₆CDFは他の項目に比べて、ヒストグラムにおいて広い分布を示し、最大度数を示す階級は平均値よりも小さな値にあり、平均値よりも小さな分析結果が多かった(図 - 4 - 2 (2)参照)。異常値を棄却しても、室間精度 (CV) は116.7%と大きく、平均値は中央値よりも大きな値であった。これらのことから、真の値は平均値よりも小さいと考えられ、これは過大な分析結果となった機関があったためと思われる。その原因としては、分析条件やクロマトグラムから推測すると、ばいじん試料の場合と同様と考えられる。特に、底質試料には硫化物が多く含まれ、それに対応した処理が十分でないため、クロマトグラムでピークの分離の悪さ、妨害成分のピークの存在による誤ったピークの同定等を増しているためと推察される。



(1) 1,2,3,4,7,8-H₆CDFの場合

(1,2,3,7,8,9-H₆CDFを除き、他の項目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-H₆CDFの場合

- ・平均値を中心とした分布となっていない。
 - ・平均値 > 中央値
 - ・大きな値がある。多くあるため、異常値とならない。
 - ・真値は○の程度と想定される。
- (平均値より小さく、最大度数を示す階級程度)

図 II - 4 - 2 ヒストグラム例 (底質試料)

室内精度については、3回以上分析している12機関のCV%の結果をまとめると、平均値は一部の項目を除き10%程度であった。すべての異性体とも中央値は平均値より小さく、大部分の項目の中央値はCV5%程度(2,3,7,8-T₄CDD、1,2,3,7,8-P₅CD D、2,3,7,8-T₄CDF、1,2,3,7,8,9-H₆CDF及び2,3,4,6,7,8-H₆CDFの5項目は10%程度)であり、大部分の室内精度はCV10%以下(注2)であった。

(2) T E Q

T E Qについては、異常値の5回答を除くと、平均値94.6pg-TEQ/g、室間精度 (CV) 19.2%であり、ばいじん試料より良好な精度であった。また、平均値と中央値はほぼ一致しており、概ね平均値を中心とした分布となっていた。

(3) 同族体

四塩化物から八塩化物の各同族体の分析結果については、異常値の棄却前の室間精度(CV)は100%程度と大きな項目が半数程度あるが、異常値を棄却すると、20~30%程度となり、異性体と同程度であった。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。

各同族体の合計のPCDDs及びPCDFs、並びにそれらの合計(PCDDs + PCDFs)についても、室間精度は各同族体の結果と同程度であり、平均値と中央値はほぼ一致しており、ヒストグラムにおいては平均値を中心とした分布となっていた。

室内精度については、3回以上分析している12機関のCV%の結果をまとめると、すべての項目とも平均値は10%以下であり、5%程度か、それ以下の項目が多く、良好な結果⁽²⁾と考えられる。なお、すべての異性体とも中央値は平均値より小さかった。

なお、各同族体の合計のPCDDs及びPCDFs、並びにそれらの合計(PCDDs + PCDFs)の室内精度についても、各同族体の結果と同様であった。

5 分析操作上の問題点等

5.1 ばいじん試料

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ととする。この試料の場合、異常値となった回答数は、TEQについては回答0、異性体の異常値を含む回答5である。なお、精度については、TEQに基づいた結果を示している。

① クリーンアップ操作

ばいじん試料については、硫酸処理 - シリカゲルクロマトグラフィー - アルミナクロマトグラフィーの組み合わせ、多層シリカゲルクロマトグラフィー - アルミナクロマトグラフィーの組み合わせが31回答と多かった(活性炭クロマトグラフィーを付加した回答を含めると44回答である)。しかし、異常値は3回答であった。

硫酸処理と多層シリカゲルクロマトグラフィーの両方を行っている回答数については9であるが、異常値は2回答で、室間精度も大きかった。

② スパイク

サンプルスパイクの添加、クリーンアップスパイクの添加、両方の添加と3種類の回答があったが、大部分はクリーンアップスパイクのみの添加であった。両方を添加している回答では、室間精度が悪かった。クリーンアップスパイクのみを添加している回答では、回収率が80%未満では回答数11のうち、異常値が4と多くなる傾向があった(回収率が80%以上では、回答数42で異常値は1であった)。なお、添加している場合の内標準物質の数は、大部分は10~20であった。

シリンジスパイクは、大部分の機関が添加していた。シリンジスパイクの添加の有無と分析結果との関係は明らかでなかった。なお、添加している場合の内標準物質の数は、大部分は1又は2であった。

③ 使用したGCの分離カラムの数

分離カラムの数は、回答の多くは2であり、残りは3であり、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、概ね同じと考えられた。分析結果との関係は明らかでなかった。

イオン化電圧は、回答の多くは70Vであり、70V未満の回答は少なく、70Vを超える回答は特に少なかった。分析結果との関係は明らかでなかった。

⑤ GC/MS分析用の試料溶液の調製量

試料1gから調製した試料溶液は0.2～0.5mlとしている回答が多かった。0.1ml未満、0.1ml以上0.2ml未満、0.2ml以上0.5ml未満、0.5ml以上1.0ml未満、1.0ml以上の階級に区分した結果では、分析結果との関係は明らかでなかった。

⑥ 分析者のダイオキシン類分析の経験

分析者のダイオキシン類分析の経験年数については、1年以下、1年を超え2年以下、2年を超え5年以下、5年を超えるの階級に区分した結果では、平均値、室間精度に一定の傾向はみられなかったが、1年以下の階級に異常値の回答が多かった。

分析者が前年度に分析したダイオキシン類の分析試料数については、10以下、10を超え100以下、100を超え500以下、500を超える階級に区分した結果では、平均値、室間精度に一定の傾向はみられなかったが、試料数10以下の階級に異常値の回答が多かった。

以上のように、分析者の経験度（経験年数及び分析試料数）が少ないと、異常値の回答が多い傾向がみられた。

5.2 底質試料

ばいじん試料と同様に示すこととする。この試料の異常値となった回答数は、TEQについては回答5、異性体の異常値を含む回答18である。なお、精度については、TEQに基づいた結果を示している。

① クリーンアップ操作

底質試料は、ばいじん試料に比べて有機物を多く含み、又硫化物も多く含むため、ばいじん試料で多く実施されていた硫酸処理 - シリカゲルクロマトグラフィー - アルミナクロマトグラフィーの組み合わせ、又は多層シリカゲルクロマトグラフィー - アルミナクロマトグラフィーの組み合わせの方法は少なくなり、この方法に活性炭クロマトグラフィーを加えた方法が多くなった。

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。しかし、活性炭クロマトグラフィーを付加していない方法（ばいじん試料で多くの回答があった方法）は、異性体の異常値を含む回答数の割合が多かった。

なお、この試料は硫化物を多く含むため、これに対応した処理が必要と考えられる（処理方法例については、5.3を参照）。しかし、その処理についての回答を求めていなかったため、詳細は明らかでない。

② スパイク

サンプルスパイク、クリーンアップスパイクの添加については、サンプルスパイクの添加及び両方のスパイクを添加した回答数は、ばいじん試料の場合よりも増えている。結果としては、クリーンアップスパイクのみを添加した場合との間に平均値、室間精度とも明らかな差はみられなかった。また、サンプルスパイク又はクリーンアップスパイクを添加した場合でも、回収率が低いと異性体の異常値を含む回

答の割合が多く（例えば、クリーンアップスパイクを添加した場合で回収率が80%未満では、回答数8のうち、T E Qの異常値の回答3、異性体の異常値を含む回答6であった）、平均値は小さい傾向があった。なお、添加している場合の内標準物質の数は、ばいじん試料の場合と同様、大部分は10～20であった。

シリンジスパイクは、大部分の機関が添加しており、シリンジスパイクの添加の有無と分析結果との関係は明らかでなかった。なお、添加している場合の内標準物質の数は、大部分は1又は2であった。

③ 使用したGCの分離カラムの数

分離カラムの数としては、回答の多くは2であり、3の回答があった。分離カラムの数2と3の場合、分析結果との関係は明らかでなかった。なお、分離カラムの数1の回答数は1であり、異性体の異常値を含む結果となっていた。

④ 使用したMSの分解能及びイオン化電圧

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

イオン化電圧については、回答の多くは70Vであり、70V未満の回答は少なく、70Vを超える回答は特に少なかった。分析結果との関係は明らかでなかった。

⑤ GC / MS分析用の試料溶液の調製量

ばいじん試料に比べて低濃度であるため、試料1gから調製した試料溶液量は少なくなり、0.01～0.02mlとしている回答が多かった。0.01ml未満、0.01ml以上0.02ml未満、0.02ml以上0.05ml未満、0.05ml以上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なかったが、試料溶液中のダイオキシン類の濃度が低くなる階級（0.02ml以上の階級）に異常値を含む回答の割合が多かった。

⑥ 分析者のダイオキシン類分析の経験

分析者のダイオキシン類分析の経験年数については、1年以下、1年を超え2年以下、2年を超え5年以下、5年を超えるの階級に区分した結果では、平均値、室間精度に一定の傾向はみられなかったが、1年以下の階級にT E Q、異性体の異常値を含む回答の割合が多かった。

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

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挙げると、次のとおりである

① 空試験値が「ゼロ」と示されている結果が多くみられたが、空試験値が検出もしくは定量できない程度に少ない場合においても「ゼロ」とは限らないため、「ゼロ」と示す表現方法は適当でない。

② 定量下限値は、ダイオキシン類測定マニュアルとおりに測定すると、検出下限値と同時に求められるが、定量下限値のみの記入があった。また、定量下限値が空試験値と同じものもあった。したがって、記入されていた定量下限値の求め方は、一定でないと考えられた。次の調査では、次の点に注意する必要があると考えられる。

- ・ 検出限界値は、マニュアルでは濃度となっているため、今回の調査でも試料中の濃度「ng/g」又は「pg/g」表示であったが、濃度算出の必要がないGC/MSへ注入する量「pg」に変更の方が簡便であり、間違いが少ない。
 - ・ 検出下限値及び定量下限値は、その求め方を明確にする。
- ③ 検量線は、400pg程度までの低濃度では点数も多く、細かく作成していたが、高濃度（2000pg程度）では1点としており、全体としては高濃度に引っ張られている例があった。次回の調査では、望ましい検量線の提示が必要と考えられる。
- ④ イオン化電圧の単位は「V」であるが、エネルギー「eV」との過ちが多くあった。
- ⑤ 内標準物質を添加しているにも関わらず回収率を求めている例、同族体の種類ごとの内標準物質の添加がない例（特に、0₆CDFの内標準）が多くみられた。
- ⑥ TEQが平均値より大きく離れている結果の大部分は、異性体の結果も同様の傾向を示していたが、それらのクロマトグラムからは異常はみられなかった。この原因として、標準液の濃度が誤っていることも考えられ、今後、標準液のようなGC/MSで直接測定できる溶液を試料として調査することの必要性がうかがわれた。
- ⑦ 空試験のクロマトグラムがばいじんのパターンを示しているものがみられた。これは、シリンジ等のガラス器具の汚れ、室内全体の汚染等が想定される。
- ⑧ ベースラインの引き方のよくないクロマトグラム例、誤ったピークを同定している例等があった。これは、コンピューターにより自動計算し、クロマトグラムの確認を行っていないことが原因と考えられるものが大部分であった。
- ⑨ テーリングの激しいクロマトグラムがあった。この原因としては、ガスクロマトグラフの初期温度が低い（例えば、180 程度）ためであり、分析条件としては適当でない。
- ⑩ H₆CDFの内標準の回収が十分でない（他の項目に比べてよくない）例が多くみられた。分析結果は内標準の回収率を用いて補正しているが、上記の5.1の②及び5.2の②が示すように回収率の低下は分析結果に良い影響を与えない。
- ⑪ 次のようなクロマトグラムが多くみられた。これらは、試料中の硫化物の影響が大きいためか、底質試料に多くみられた。
- ・ 2,3,7,8-T₄CDFと2,3,4,8-T₄CDFのピークの分離が悪い。どちらも低濃度であり、分離は難しいと考えられる。
 - ・ 1,2,3,7,8,9-H₆CDFと他の項目（1,2,3,4,6,7,8-H₇CDFと想定されるもの）との分離が悪い（例えば、ピークとピークの間の谷が台形状となっている）。
 - ・ 誤ったピークで同定している（特に、1,2,3,7,8,9-H₆CDF）。
 - ・ 妨害成分のピークがみられる（特に、P₅CDD及びPCDFs）。
- ⑫ 今回の試料は硫化物に対する処理を行わないと結晶が生じる程度の硫黄が含まれており、硫化物に対する処理が重要となる。硫化物に対する処理が十分でない結果も含まれており、上記の⑩、⑪のような結果になったと想定される。硫化物に対する処理として考えられる方法例を次に示す。

- ・多層シリカゲルクロマトグラフィーにより処理する。ただし、この処理1回では十分な処理が期待できないことが多い。例えば、硝酸銀が黒くなっているにもかかわらず、十分でないことがある。この場合には、硝酸銀が黒くなくなるまで繰り返すことが必要である。
- ・銅処理を行う。この処理は、ソックスレー抽出液を濃縮後（シリカゲルクロマトグラフィーの前）、又はソックスレー抽出時に行うことができる。ただし、ソックスレー抽出時に行うと、濃縮後に硫黄の結晶が生じ、次のシリカゲルクロマトグラフィーが困難となることがある。
抽出後の銅処理方法としては、銅線（コイル状）、又は粒状銅を使用することができる。
銅線（コイル状）を使用する方法としては、銅線を塩酸に浸して表面の酸化膜を除き、水洗浄、ヘキサン洗浄を行った後、ヘキサン濃縮液に浸す。銅線が黒くなった場合には、銅線を塩酸に浸し、同様に繰り返す。
粒状銅を使用する方法としては、粒状銅を充てんした銅カラムを作成し、処理を行うことができる。
- ・アルカリ分解を行うことも、一方法である。この方法は、底質や廃棄物中のPCB分析で規定されている操作と同様である。
操作方法は、水分を含む試料を直接アルカリで分解する。分解後、溶媒抽出（液・液抽出）することとなる（したがって、ソックスレー抽出を行う必要がない）。

⑬ 分析結果を算出する場合の計算間違い、単位間違いの割合については、過去の本調査における農薬類や揮発性物質の調査（GC又はGC/MSによる調査例）等に比べて大きく、濃度の算出には注意が必要である。

6. 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が初めてであり、高分解能のGC/MSが必要な分析であるが、参加機関数が75、回答数も62機関と多くの機関の参加が得られた。ばいじん試料の回答数が61、底質試料が59であり、回答のあった機関の大部分は両方の試料とも分析を実施していた。

分析結果をTEQで示すと、ばいじん試料については棄却検定による異常値がなく、平均値25.9ng-TEQ/g、室間精度（CV）22.7%であり、相応の精度であった。底質試料については、棄却検定による異常値の5回答を除くと、平均値94.6pg-TEQ/g、室間精度（CV）19.2%であった。

ばいじん及び底質試料とも、大部分の異性体及び同族体の結果（精度）とも、TEQの結果と大きく変わらないが、1,2,3,7,8,9-H₆CDFについては、室間精度は悪かった。また、1,2,3,7,8,9-H₆CDFの平均値は、高値の結果を含むために、真の値と想定される値に比べて大きくなった。この原因としては、他の項目に比べて濃度が低いこと、クリーンアップを含めた前処理が十分でなく、クロマトグラムでのピークの分離が十分でないこと、又誤ったピークで同定していることが考えられた。

分析実施上の留意点としては、試料に対応したクリーンアップの操作の選定、サンプルスパイク又はクリーンアップスパイクの選定と適正な回収率の確保が上げられる。

また、ダイオキシン類分析は、前処理、クリーンアップ、GC/MS分析といずれをとりあげても経験の必要な操作であり、解析結果では経験が少ないと異常値となる割合が大きくなっており、分析者にはより多くの経験が望まれる。

参考表1 ばいじん試料中のダイオキシン類の精度管理調査結果例

(Bert van Bavel et al :Results from the Third Round of the International Intercalibration Study on PCDDs,PCDFs and planar PCBs:Part 1 Incineration, ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, Vol.35, 79-82, 1998) 単位: ng/g

Fly Ash A (Statistics of the results of the 22 best performing labs out of a total of 30)						
	Average	Median	Min	Max	RSD	%RSD
2,3,7,8-TCDD	0.934	0.937	0.911	0.999	0.912	36%
1,2,3,7,8-PeCDD	0.19	0.14	0.04	0.33	0.08	40%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.18	0.17	0.04	0.33	0.08	34%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.26	0.22	0.22	0.78	0.18	34%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.26	0.26	0.13	0.57	0.11	31%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.66	0.18	2.90	0.63	2.57	36%
OCDD	14	18	4.0	20	5.0	36%
2,3,7,8-TCDF	0.22	0.18	0.06	0.60	0.14	73%
1,2,3,7,8-PeCDF	0.26	0.27	0.06	0.71	0.18	47%
2,3,4,7,8-PeCDF	0.48	0.22	0.02	0.84	0.21	43%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.61	0.26	0.19	1.45	0.28	45%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.68	0.71	0.24	1.13	0.27	34%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.21	0.12	0.02	1.18	0.23	121%
2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.63	0.65	0.29	1.48	0.44	64%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.7	2.7	0.8	4.3	0.8	33%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.8	0.7	0.3	1.6	0.5	36%
OCDF	2.1	2.2	1.2	3.1	1.2	36%
PCB #77	0.22	0.22	0.07	0.60	0.21	66%
PCB #126	0.22	0.26	0.15	0.63	0.18	48%
PCB #189	0.22	0.22	0.06	0.62	0.11	45%
TEQ	0.64	0.66	0.46	1.26	0.26	39%

Fly Ash B (Statistics of the results of the 22 best performing labs out of a total of 30)						
	Average	Median	Min	Max	RSD	%RSD
2,3,7,8-TCDD	0.933	0.937	0.911	0.999	0.912	36%
1,2,3,7,8-PeCDD	0.13	0.18	0.04	0.23	0.08	40%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.17	0.17	0.06	0.31	0.08	36%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.27	0.26	0.18	0.69	0.26	34%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.26	0.26	0.13	0.71	0.14	36%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.66	0.20	1.70	0.26	2.23	37%
OCDD	15	18	3.0	28	6.0	41%
2,3,7,8-TCDF	0.24	0.18	0.07	0.61	0.17	73%
1,2,3,7,8-PeCDF	0.26	0.24	0.06	0.72	0.17	47%
2,3,4,7,8-PeCDF	0.51	0.24	0.02	0.83	0.21	47%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.64	0.26	0.14	1.60	0.28	56%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.72	0.74	0.26	1.14	0.26	36%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.21	0.12	0.02	1.14	0.27	121%
2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.68	1.00	0.33	1.60	0.48	66%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.7	2.8	0.7	4.3	0.8	34%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.7	0.7	0.2	1.1	0.2	36%
OCDF	2.4	2.2	0.8	3.1	1.2	36%
PCB #77	0.21	0.22	0.06	0.70	0.21	66%
PCB #126	0.26	0.22	0.16	0.76	0.17	48%
PCB #189	0.22	0.22	0.06	0.47	0.12	54%
TEQ	0.66	0.64	0.36	1.26	0.26	37%

Fly Ash C (Statistics of the results of the 22 best performing labs out of a total of 30)						
	Average	Median	Min	Max	RSD	%RSD
2,3,7,8-TCDD	0.978	0.942	0.927	0.120	0.023	36%
1,2,3,7,8-PeCDD	0.26	0.21	0.07	0.47	0.08	41%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.18	0.17	0.07	0.22	0.04	26%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.26	0.26	0.08	0.48	0.08	27%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.27	0.27	0.12	0.54	0.10	36%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.26	2.27	0.86	3.73	0.77	34%
OCDD	7.0	7.0	3.0	11	3.0	33%
2,3,7,8-TCDF	0.42	0.32	0.18	1.26	0.20	70%
1,2,3,7,8-PeCDF	0.21	0.22	0.06	0.67	0.18	36%
2,3,4,7,8-PeCDF	0.24	0.26	0.02	0.63	0.18	32%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.26	0.26	0.26	1.60	0.40	47%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.26	0.26	0.26	2.26	0.26	43%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.26	0.12	0.04	1.40	0.48	126%
2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.26	1.21	0.53	4.70	0.66	70%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4.8	4.8	1.8	6.7	1.3	26%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.6	0.6	0.2	0.8	0.1	26%
OCDF	2.6	2.7	1.4	3.4	1.2	34%
PCB #77	0.26	0.12	0.06	0.66	0.20	66%
PCB #126	0.12	0.12	0.07	0.26	0.06	36%
PCB #189	0.07	0.07	0.02	0.12	0.02	27%
TEQ	1.02	0.88	0.34	1.26	0.22	22%

参考表2 土壤試料中のダイオキシン類の精度管理調査結果例

(Bert van Bavel et al :Results from the Third Round of the International Intercalibration Study on PCDDs,PCDFs and planar PCBs:Part 2 Soil/Sewage Sludge, ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, Vol.35, 75-78, 1998)

単位: ng/g

Soil A (Statistics of the results of the 20 best performing labs, ng of a total of 20)						
	Average	Median	Min	Max	RSD	%RSD
2,3,7,8-TCDD	0.014	0.011	0.003	0.030	0.004	58%
1,2,3,7,8-PeCDD	0.02	0.01	0.01	0.17	0.04	174%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	82%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	88%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.02	0.01	0.00	0.18	0.04	168%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.06	0.06	0.06	0.17	0.03	30%
OCDD	0.5	0.5	0.4	1.0	0.2	29%
2,3,7,8-TCDF	22.26	22.50	18.00	28.00	4.82	22%
1,2,3,7,8-PeCDF	10.08	8.08	6.22	20.84	3.48	34%
2,3,4,7,8-PeCDF	8.28	7.91	5.87	14.30	1.71	21%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	8.28	8.28	6.01	11.02	0.98	12%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.78	1.72	1.34	2.98	0.28	16%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.28	0.18	0.08	1.38	0.42	107%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.88	0.72	0.18	1.00	0.25	38%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.0	1.9	1.3	3.2	0.4	21%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.8	0.8	0.480	0.9	0.1	10%
OCDF	4.3	4.1	2.864	10.1	1.5	34%
PCB #07	0.47	0.41	0.18	1.77	0.40	89%
PCB #128	0.08	0.08	0.02	0.20	0.04	68%
PCB #188	0.05	0.02	0.01	0.12	0.02	104%
TEQ	7.88	7.88	4.71	11.28	1.28	16%
Soil B (Statistics of the results of all 20 reporting labs)						
	Average	Median	Min	Max	RSD	%RSD
2,3,7,8-TCDD	0.012	0.013	0.002	0.020	0.008	51%
1,2,3,7,8-PeCDD	0.03	0.01	0.00	0.18	0.05	159%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.02	0.01	0.00	0.12	0.03	167%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.02	0.01	0.01	0.18	0.03	182%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.02	0.01	0.00	0.14	0.04	169%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.11	0.08	0.08	0.25	0.08	87%
OCDD	1	1	0	2	0	41%
2,3,7,8-TCDF	26.87	19.78	13.28	38.88	4.83	23%
1,2,3,7,8-PeCDF	8.41	8.63	6.27	18.22	3.05	32%
2,3,4,7,8-PeCDF	7.88	7.88	4.58	11.88	1.31	19%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7.78	7.88	4.78	10.21	1.13	15%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.67	1.68	1.28	2.41	0.27	19%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.50	0.17	0.11	3.42	0.73	148%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.85	0.85	0.18	1.88	0.23	47%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.8	1.8	1.3	2.8	0.4	21%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.8	0.8	0.4	0.8	0.1	18%
OCDF	4.0	3.8	2.7	9.0	0.8	19%
PCB #07	0.43	0.34	0.13	1.48	0.34	78%
PCB #128	0.08	0.08	0.02	0.18	0.02	42%
PCB #188	0.03	0.02	0.01	0.12	0.04	124%
TEQ	7.62	7.88	5.08	11.78	1.67	14%
Soil C (Statistics of the results of the all 20 reporting labs)						
	Average	Median	Min	Max	RSD	%RSD
2,3,7,8-TCDD	0.002	0.001	0.000	0.010	0.002	122%
1,2,3,7,8-PeCDD	0.002	0.002	0.001	0.008	0.002	88%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.002	0.001	0.001	0.007	0.002	81%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.004	0.002	0.001	0.010	0.002	89%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.002	0.002	0.001	0.018	0.002	98%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.004	0.010	0.006	0.480	0.100	280%
OCDD	0.14	0.09	0.01	2.48	0.20	248%
2,3,7,8-TCDF	0.018	0.011	0.008	0.082	0.013	77%
1,2,3,7,8-PeCDF	0.087	0.088	0.032	0.17	0.004	84%
2,3,4,7,8-PeCDF	0.088	0.085	0.033	0.14	0.002	80%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.088	0.088	0.034	0.18	0.005	87%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.088	0.083	0.032	0.14	0.004	84%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.082	0.081	0.038	0.11	0.004	138%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.082	0.082	0.038	0.18	0.004	120%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.02	0.01	0.00	0.18	0.03	131%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.082	0.08	0.03	0.01	0.00	127%
OCDF	0.02	0.01	0.00	0.12	0.02	118%
PCB #07	0.044	0.018	0.008	0.238	0.088	180%
PCB #128	0.008	0.002	0.008	0.038	0.018	182%
PCB #188	0.018	0.002	0.008	0.038	0.018	179%
TEQ	0.018	0.007	0.001	0.03	0.01	67%

* Three participants only reported detection limits for this low contaminated soil.

参考表3 水質試料中の農薬及び揮発性物質分析の精度管理調査結果例
(平成7年度及び平成10年度環境測定分析統一精度管理調査結果)

分析項目	棄却	回答数	平均値 (mg/l)	室内精度		備考
				S.D. (mg/l)	CV%	
シマジン	前	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	239	0.00383	0.00371	96.9	平成10年度 (農薬)
	後	230	0.00327	0.00122	37.2	
イソプロパチオン	前	228	0.0393	0.0257	65.4	
	後	222	0.0361	0.0129	35.9	
イソプロパノール	前	186	0.0123	0.0282	229.8	平成7年度 (揮発性物質)
	後	178	0.00935	0.00311	33.3	
テトラクロエチレン	前	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	377	0.115	0.0435	37.7	
	後	372	0.112	0.0325	29.0	

参考表3 (つづき)

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

参考表4 JISに規定する水質試料中の農薬、揮発性物質等分析における室内精度(CV%)例

分析項目	室内精度 CV%	分析方法	備考
シマジン	10~20	GC	JIS K 0128 (用水・排水中の農薬試験方法)
	10~20	GC/MS	
フェニトチオン	10~20	GC	
	10~20	GC/MS	
イソプロパチオン	10~20	GC	
	20~30	GC/MS	
PCB	40以下	GC	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)
テトラクロエチレン	10~20	ハート・トラップ-GC又はGC/MS	JIS K 0125 (用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法)
	10~20	ヘッドスペース-GC又はGC/MS	
	5~10	溶媒抽出-GC	
ジクロロメタン	10~20	ハート・トラップ-GC又はGC/MS	
	10~20	ヘッドスペース-GC又はGC/MS	

注) GC : ガスクロマトグラフ法
GC/MS : ガスクロマトグラフ質量分析法