

アナリティカルレポート

ダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニル同族体分析用
海域底質標準物質の開発

保母 敏行^{1,2}, 村山真理子^{1,3}, 浅田 正三^{1,4}, 井垣 浩佑^{1,5},
鎗田 孝^{1,6}, 石橋 耀一^{1,7}, 鶴田 暁^{1,8}, 松本 保輔^{1,9},
柿田 和俊^{1,10}, 小野 昭紘¹, 坂田 衛^{®1}

Preparation and Certification of the Reference Materials, Marine Sediment
for the Determination of Dioxins and Polychlorobiphenyls

Toshiyuki HOB¹, Mariko MURAYAMA¹, Shozo ASADA¹, Hiroyuki IGAKI¹,
Takashi YARITA¹, Yohichi ISHIBASHI¹, Satoshi TSURUTA¹, Yasusuke MATSUMOTO¹,
Kazutoshi KAKITA¹, Akihiro ONO¹ and Mamoru SAKATA¹

¹ The Japan Society for Analytical Chemistry, 1-26-2, Nishigotanda, Shinagawa-ku, Tokyo 141-0031

(Received 24 September 2004, Accepted 7 December 2004)

The Japan Society for Analytical Chemistry has developed two new certified reference materials (CRMs) for dioxins: coplanar PCBs and 1~10 chlorinated PCB homologues. A project team has been organized to prepare 2 kinds of marine sediment and to certify the concentration of dioxins and polychlorobiphenyls. An interlaboratory comparison test was performed by participants from 24 laboratories. In a statistical analysis, the z scores in robust method were applied to reject outliers, followed by the usual statistical procedure. The presented CRMs are expected to be useful for the quality assurance and quality control of dioxins analysis.

Keywords : dioxins; PCBs; marine sediment; certified reference material.

1 はじめに

20 世紀の末期に登場したダイオキシン類による環境汚染問題はその生理毒性の特徴が重金属や硫酸化物などの従来型の汚染質とは異なることから、一時は新型の環境汚染かとみられたこともあった。しかし、現在では廃棄物の燃焼過程がその主な発生源であるとされており、また、30 数年前に起こったカネミ油症事件も実は原因はダイオキシンであると報告されているなど、ダイオキシン類による環境汚染は決して特殊なものではなく、空間的にも時間的にも広がりのできることであることが認識されている。

燃焼によって生成し、大気中に放散されたダイオキシン類はやがて着地して土壌汚染質となり、汚染土壌は降雨によって河川に流入し、そして水流によって運搬されて河口付近の海域に底質として堆積する。これが典型的な環境汚

¹ 社団法人日本分析化学会ダイオキシン類分析用海域底質標準物質作製小委員会: 141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号

² 元 東京都立大学大学院工学研究科: (自宅)227-0036 神奈川県横浜市青葉区奈良町 1566-21

³ 独立行政法人製品評価技術基盤機構適合性評価センター: 151-0066 東京都渋谷区西原 2-49-10

⁴ 財団法人日本品質保証機構総合環境部門: 100-8308 東京都千代田区丸の内 2-5-2

⁵ 元 財団法人東レ科学振興会: (自宅)520-0843 滋賀県大津市北大路 3-9-27

⁶ 独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター: 305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 3

⁷ JFE テクノリサーチ株式会社: 210-0855 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1-1

⁸ 環境テクノス株式会社: 804-0003 福岡県北九州市戸畑区中原 2-4

⁹ 財団法人化学物質評価研究機構化学標準部: 345-0043 埼玉県杉戸町下高野 1600

¹⁰ 株式会社日鐵テクノリサーチ: 213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP-A101

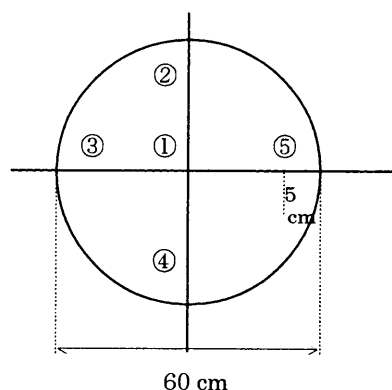


Fig. 1 Plane figure of sampling points at the stirrer (sampled at 20 cm depth from the surface)

染質の移動ルートであり、それぞれが環境モニタリングの対象となる。

(社)日本分析化学会では、このダイオキシン類の環境中の態様に応じた分析用の標準物質として、フライアッシュ¹⁾、土壌²⁾、河川底質³⁾を開発し頒布してきたが、これに続くものとして海域底質標準物質を開発したので、ここにその成果を報告する。

2001 年度に学会は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) より「海域底質中のダイオキシン類 (PCDD, PCDF 及びコプラナー PCB) 分析用標準物質の開発」を平成 13 年度事業として受託し、その成果を 2002 年 3 月に報告書⁴⁾にまとめて提出した。次いで、ここで得た技術成果を活用して量的に拡大した海域底質標準物質候補 (濃度レベル高低 2 種) を同年 7 月に製造した。このものについてダイオキシン類のほかに PCB 塩素数同族体も加えた成分濃度を、同年 9～10 月にわたる共同実験によって確定した。その結果を学会内の標準物質作製小委員会で検討し、ダイオキシン類及び PCB 塩素数同族体分析用海域底質標準物質 JSAC 0431 並びに同 JSAC 0432 の認証値として承認したものである。

2 原 料

2.1 原料の採取

標準物質の原料としての海域底質は次のようにして採取した。

西日本のある海湾の湾奥から湾口にかけて、過去にダイオキシン類濃度が調査された数地点を採取点に選び、まずそれらの地点からそれぞれ底質を試験的に採取し、ダイオキシン類濃度を調べた。その結果、地点番号 Stn.2 (湾口) のもので 12 pg-TEQ/g-dry、同じく Stn.6 (湾奥) のもので 74 pg-TEQ/g-dry と十分に濃度差のある組み合わせが得られたので、これを低濃度及び高濃度それぞれの標準物質の原料とすることとした。

採取は作業船を採取点上に停止させ、ダイバーが海底に降り、ショベルで約 20～30 cm の深さまでの底質を掘り取り、麻袋に詰め、これを船上につり上げる、という手法を採った。水深は平均約 10 m、採取量は Stn.2 で約 430 kg、Stn.6 で約 470 kg であった。

2.2 脱水・乾燥

工場へ持ち帰った底質はまず麻袋のままつるして重力脱水を 2 日間行った。この段階での含水率は Stn.2 採取分で 56.3%、及び Stn.6 採取分で 57.6% であった (各底質は、加工によって乾燥塊、粉碎物、粒度調整品、分析試料と形態を変えていくが、以後本文ではその各々を Stn.2 及び Stn.6 と呼ぶ)。袋から出して土塊となった底質をヘラで裁断し、異物除去を行い、空調室内に置かれた台の上に広げ、空調機による定温・除湿条件で乾燥した。ある程度乾燥が進んだ段階から土塊をふるい分け機にかけた。乾燥の進行につれてふるいの目を 10 mm、5 mm、そして 2 mm と細かくしていった。このような頻繁なふるい分けと、その度ごとの土層の上下返しにより乾燥の促進を図った。乾燥 64 日で、含水率は Stn.2 で約 6%、Stn.6 で約 9% となったので次の工程へ移した。

2.3 粉碎・ふるい分け

風乾した底質をボールミルに入れ、72 rpm で 1 時間粉碎し、粉碎物を 250 µm 目ふるいと 106 µm 目ふるいとを重ねた電気振動式ふるい分け機にかけ、106 µm 目ふるい通過分をとった。各ふるいの不通過分はまとめて再度粉碎し、ふるい分け機にかけた。収量は Stn.2 が 63.5 kg、Stn.6 が 63.7 kg であった。

2.4 均質化と均質性の確認

粒度を調整した Stn.2 及び Stn.6 はそれぞれ回転翼式かくはん機を用い、90 rpm で 1 時間かくはんし、均質化を図った。

直径 60 cm、深さ 50 cm のかくはん槽内に約 40 cm 深さまで底質粒が入っている状態で、Fig. 1 に示すような 5 点において深さ 20 cm のところから試料を採取し、Mn, Ni, Cu, Zn の 4 元素の濃度、含水率及び強熱減量を繰り返し 2 回測定した。金属元素は試料を硝フッ酸分解したものについて高周波誘導プラズマ発光分光分析法で測定し、含水率は 105℃、24 時間乾燥の条件で、強熱減量は含水率測定品を電気マッフル炉中 600℃、4 時間加熱の条件でそれぞれ測定した。その結果を Table 1 及び Table 2 に示す。表に示すように、元素分析の相対標準偏差 (RSD) は Stn.2 で 1.1～2.4%、Stn.6 では 1.1～2.3% であり、含水率の RSD は 1.2% (Stn.2) 及び 0.5% (Stn.6)、強熱減量の RSD は 3.1% (Stn.2) 及び 1.6% (Stn.6) といずれも

Table 1 Test results on homogeneity of Stn.2

Sampling point	Sample No.	Mn/ mg kg ⁻¹	Ni/ mg kg ⁻¹	Cu/ mg kg ⁻¹	Zn/ mg kg ⁻¹	Water content, %	Ignition loss, %
1	1	612	21.2	60.2	400	6.36	11.0
1	2	604	20.4	60.9	393	6.39	10.8
2	1	599	20.7	61.1	400	6.32	10.5
2	2	615	20.7	63.3	407	6.36	11.5
3	1	604	20.8	60.1	393	6.45	10.6
3	2	569	19.5	60.3	395	6.36	11.0
4	1	594	20.3	59.4	396	6.24	10.9
4	2	588	20.3	58.9	400	6.24	10.5
5	1	582	20.0	57.9	394	6.25	10.7
5	2	602	20.4	61.0	398	6.28	11.4
Mean		596.7	20.43	60.32	397.6	6.325	10.90
SD		14.1	0.46	1.45	4.4	0.073	0.34
RSD, %		2.4	2.3	2.4	1.1	1.2	3.1

SD: standard deviation, σ_{n-1} ; RSD: relative standard deviation

Table 2 Test results on homogeneity of Stn.6

Sampling point	Sample No.	Mn/ mg kg ⁻¹	Ni/ mg kg ⁻¹	Cu/ mg kg ⁻¹	Zn/ mg kg ⁻¹	Water content, %	Ignition loss, %
1	1	470	46.7	254	948	9.22	17.9
1	2	460	44.3	257	924	9.21	18.0
2	1	459	45.3	263	957	9.22	17.3
2	2	452	45.5	260	946	9.21	17.2
3	1	454	46.2	262	932	9.23	17.4
3	2	457	45.6	263	933	9.34	17.7
4	1	446	43.7	257	931	9.16	17.4
4	2	478	46.9	254	929	9.23	17.2
5	1	458	45.0	270	937	9.22	17.7
5	2	459	44.7	263	939	9.27	17.2
Mean		459.4	45.38	260.2	937.6	9.23	17.50
SD		8.9	1.0	5.1	9.9	0.05	0.28
RSD, %		1.9	2.3	2.0	1.1	0.5	1.6

SD: standard deviation, σ_{n-1} ; RSD: relative standard deviation

低い水準にある。

中心部を除く 4 試料について光散乱法による測定で得られた粒径分布図を Fig. 2 及び Fig. 3 に示す。Stn.2 の 4 試料の平均粒径は 5.94～6.03 μm と近接し、粒度分布曲線の形状は極めて近似している。Stn.6 の 4 試料の平均粒径も同様に 3.48～3.59 μm と近接し、粒度分布曲線の形状も近似している。

これらの結果から、Stn.2 及び Stn.6 とも各 4 点の試料についてのサンプリング部位における測定値の差は誤差範囲内で、それらの均質性は高いと判断した。

2.5 底質のマトリックス組成の確認

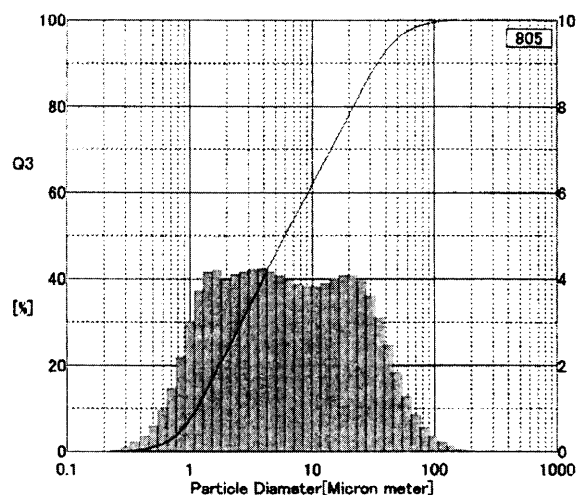
試料採取点 Stn.2 の水質は比較的清浄で、貝などの生物が生息していたが、Stn.6 はそうでなく、有機質の蓄積が高い可能性がある。こういったマトリックス組成は分析結果にも影響を及ぼす可能性があるため、事前にマトリックス組成の分析を行った。その分析結果を Table 3 に示す。

これから見ると硫黄分が Stn.2 で 0.50%, Stn.6 で 1.14% と無視できない数値であった。

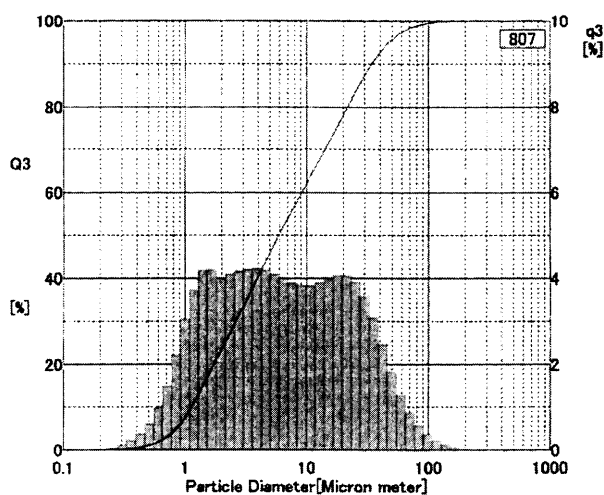
3 分析共同実験

3.1 測定方法

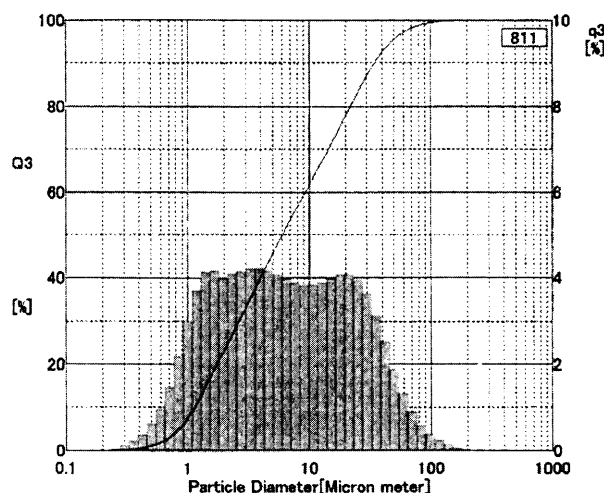
共同実験における試料の抽出・クリーンアップ及び測定方法については、ダイオキシン類（コプラナー PCB を含む）及び PCB 同族体の分析に関する我が国の公定法である JIS K 0311 (1999)⁵⁾, JIS K 0312 (1999)⁶⁾ 及び環境省マニュアル⁷⁾⁸⁾に準拠した分析手順書を作成し、共同実験参加機関に配布した。ただし、PCB 分析のための分解条件は、先に報告⁹⁾した室温アルカリ分解条件とした。その内容の概要は前報³⁾に準ずる。また、2.5 で指摘した硫黄分の問題に対して、ソックスレー抽出操作において銅粉又は銅チップによる脱硫処理を行う操作を追加した。以下にその概要を示す。



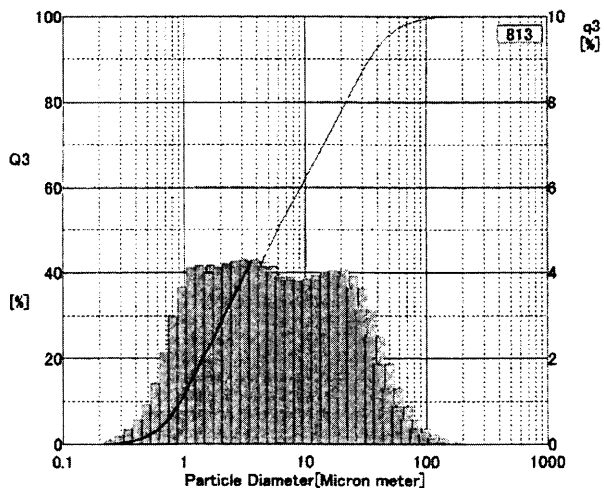
No. 1



No. 2



No. 3



No. 4

Fig. 2 Particle size distribution of dried sediment Stn.2

Solid line: accumulation curve, left side scale; Bar: ratio of the diameter range, right side scale; Laser light scattering method

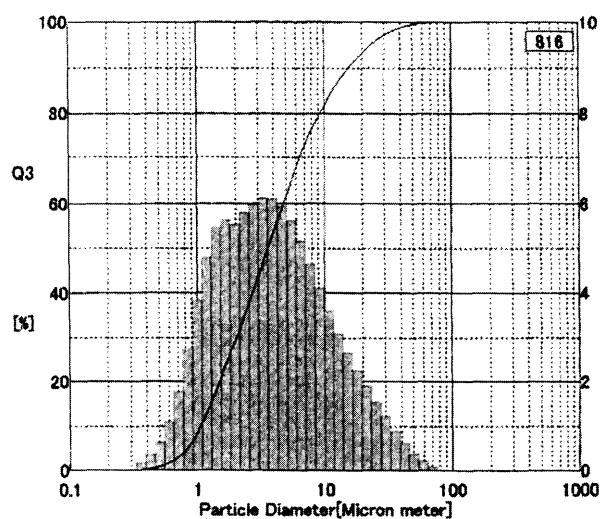
3・2 ダイオキシン類分析用試料溶液の調製

3・2・1 抽出 試料約 10 g を抽出装置用円筒汚紙に量り取り、クリーンアップ回収率測定用内標準物質を添加 (クリーンアップスパイク, ^{13}C 標識体の添加), 汚紙をソックスレー抽出装置にセットし, トルエンを用いて 16 時間以上抽出した。このとき抽出液受器には銅粉又は銅チップを入れた。抽出液は数 ml まで濃縮し, 10 ml メスフラスコを用い, トルエンにより定容した。

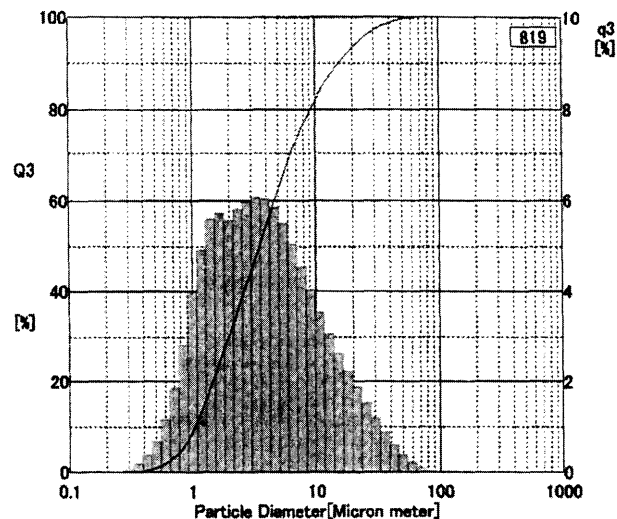
3・2・2 クリーンアップ 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーか, 硫酸処理とシリカゲルカラムクロマト

グラフィーの組み合わせか, のいずれかの方法で抽出液中のダイオキシン類分析時の妨害物質を除去した。流出液を 5 ml まで濃縮した。

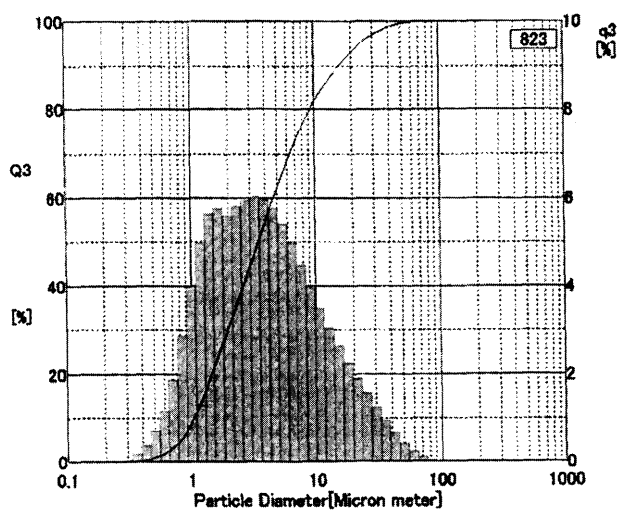
3・2・3 分画 クリーンアップの終わった濃縮液はアルミナカラムを用い, ジクロロメタン-ヘキサン混合溶媒でクロマトグラフ分画を行った。得られたポリ塩素化ジベンゾ-*p*-ジオキシン (PCDD)/ポリ塩素化ジベンゾフラン (PCDF) 画分及びコプラナー PCB (CoPCB) 画分はそれぞれ 5 ml まで濃縮し, 次いで窒素気流吹き付けで約 0.5 ml まで濃縮した。次に注入量補正のための内標準物質添



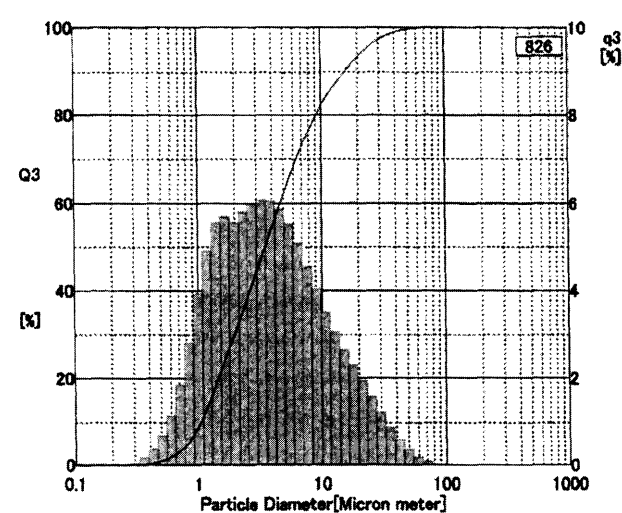
No. 1



No. 2



No. 3



No. 4

Fig. 3 Particle size distribution of dried sediment Stn.6

Solid line : accumulation curve, left side scale ; Bar : ratio of the diameter range, right side scale ; Laser light scattering method

Table 3 Composition of matrix sediment (Unit: %)

	C	H	N	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Stn.2	3.09	2.18	0.10	0.50	48.5	13.2	5.31	1.97
Stn.6	7.07	3.73	0.27	1.14	42.8	13.8	1.77	1.98

加（シリンジスパイク， ^{13}C 標識体の添加）を行った。この添加は検量線作成用標準溶液と同程度の濃度となるようにした。再度窒素気流吹き付けで 20～100 μl になるまで溶媒を揮散させた。

3・3 PCB 同族体分析用試料溶液の調製

3・3・1 抽出・アルカリ分解 試料約 10 g を円筒汙紙に量り取り，所定濃度のサロゲート物質標準液を添加し，ソックスレー抽出器に装着し，トルエンを用いて 16 時間以上抽出を行った。本来公定法では含水率の高い底質試料の抽出はヘキサン抽出で行われるが，本品は乾燥体であるのでソックスレー抽出によった。

抽出液を約 3 ml まで濃縮し，ノナン約 0.2 ml 及びエタノール 20 ml を添加した。これを乾固寸前まで減圧濃縮して，シリカゲルクロマト分画に影響するトルエンを除去した。エタノール 25 ml，次に 1 N KOH-メタノール溶液 25 ml を加え，暗所に室温で 1 時間放置した（室温アルカリ分解）。分解液にエタノール-ヘキサン 1:1 混液 20 ml 及びヘキサン 50 ml を加え，水洗-ヘキサン抽出の操作を繰り返した後，ヘキサン溶液を約 3 ml まで減圧濃縮した。

3・3・2 クリーンアップ・分画 シリカゲルカラムを用いて濃縮液をヘキサンで溶離展開し，PCB 画分をとった。減圧濃縮-窒素吹き付けで約 0.5 ml まで濃縮し，シリンジスパイクを行い，50～100 μl まで濃縮した。

3・4 ダイオキシン類及び PCB 塩素数同族体の定量

PCDDs, PCDFs, CoPCB 及び PCBs（塩素数別）の定量はキャピラリーカラムガスクロマトグラフィー高分解能質量分析計（HRGC/HRMS）を用いて行い，独立した試料調製による 2 回の測定データを報告値とした。

ガスクロマトグラフィーで使用するカラムの液相は分析機関の選定によったが，PCDDs/PCDFs には SP-2331, DB-17, HP-5, CP-Sil88 などが，CoPCB には HT-8, DB-5 などが，PCBs には 5% フェニル-メチルシリコーン又は 100% メチルシリコーンが用いられていた。カラム温度は最高 260℃ までの多段昇温が適用されていた。

質量分析計は二重収束形 HRMS で，分解能は 10000 以上，イオン化は電子衝撃（EI），検出は選択イオン検出法（SIM）によった。PCB 同族体の分析には必ずしも二重収束 HRMS を用いる必要はないとされているが，今回は同時にダイオキシン類の分析を実施しているので，同じ装置を使用した。

3・5 分析共同実験参加機関

底質試料中のダイオキシン類及び PCB 塩素数同族体の含有率は複数の分析機関の参加による分析共同実験により決定した。この共同実験には，以下の 24 機関が参加した。

（五十音順，名称は 2002 年 12 月現在）

- (1) (株)SBC テクノ九州
- (2) (株)荏原総合研究所環境分析事業センター
- (3) (財)化学物質評価研究機構東京事業所
- (4) (株)カネカテクノリサーチ環境分析センター
- (5) 川重テクノサービス(株)分析技術部
- (6) (株)環境管理センター分析センター
- (7) (株)環境ソルテック
- (8) 環境テクノス(株)環境事業開発部
- (9) (財)九州環境管理協会分析科学部
- (10) (株)九州テクノリサーチ環境分析部
- (11) 鋼管計測(株)分析センター
- (12) 国土環境(株)環境創造研究所
- (13) (株)島津テクノリサーチ分析本部事業推進室
- (14) (株)住化分析センター愛媛事業所
- (15) (独)製品評価技術基盤機構適合性評価センター
- (16) 中外テクノス(株)環境技術センター
- (17) (株)東海テクノリサーチ
- (18) 東和科学(株)環境計測部
- (19) (株)ニッテクリサーチ環境技術部
- (20) (株)日鐵テクノリサーチ関西事業所
- (21) (財)日本食品分析センター多摩研究所
- (22) (財)日本品質保証機構千葉分析試験所
- (23) ノーステクノリサーチ(株)
- (24) (株)ユニチカ環境技術センター

なお，上記中，PCB 同族体の分析値を報告したのは 16 機関である。これは極めて多数に上る PCB 同族体（理論的には 209）の標準物質（実用的には最大 90 種類程度）をすべての分析機関が保有するとは限らないからである。

4 分析結果及びその統計的評価

4・1 採用データ

各試験機関から報告された，一つの底質試料について，独立した前処理・測定による 2 回の分析値の平均値を報告値とした。各 1 回の測定についてはその繰り返し回数には規定を設けなかった。

4・2 異常値の除去

試験所からの報告値の平均値，Stn.2 及び Stn.6 についての PCDDs/PCDFs の異性体 17 項目，同族体 10 項目，CoPCBs12 項目及び PCBs10 項目それぞれの値の全試験所の値の中でのロバスト法 z スコアを計算し，その絶対値が 3 以上のものを異常値と判定し，棄却の対象とした。また，データを PCDDs・PCDFs 異性体，PCDDs・PCDFs 同族体，CoPCB 及び PCBs の 4 グループに分け，一つの試験所の報告で，グループ中の異常値が半数以上となるグループはそのグループ全体を棄却した。更に，グループ合計値の z

Table 4 Statistical analysis of the analytical results of sediment Stn.2

(1) PCDD/PCDF Isomers (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg g^{-1} dry)

Compounds	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD%	CV%rob
PCDD										
2,3,7,8-Te	1	22	0.523545	0.48825	0.07507	0.16907	0.111658	14	32	23
1,2,3,7,8-Pe	1	23	2.234783	2.175	0.1449	0.335388	0.342851	6	15	16
1,2,3,4,7,8-Hx	0.1	22	2.775455	2.7075	0.2517	0.566793	0.475359	9	20	18
1,2,3,6,7,8-Hx	0.1	24	5.045625	5.0625	0.333	0.792144	0.692189	7	16	14
1,2,3,7,8,9-Hx	0.1	22	5.281364	5.3925	0.318226	0.716726	0.51891	6	14	10
1,2,3,4,6,7,8-Hp	0.01	24	71.61667	69.575	5.440506	12.95358	11.25849	8	18	16
1,2,3,4,5,6,7,8-Oc	0.0001	24	1023.063	1027.5	85.7623	204.1101	173.3715	8	20	17
PCDF										
2,3,7,8-Te	0.1	20	8.76575	8.83	0.300561	0.638541	0.683849	3	7	8
1,2,3,7,8-Pe	0.05	22	10.24523	10.2025	0.701323	1.579557	1.26855	7	15	12
2,3,4,7,8-Pe	0.5	22	7.655227	7.5725	0.374788	0.844118	0.759833	5	11	10
1,2,3,4,7,8-Hx	0.1	23	14.66957	14.6	0.6368	1.474074	1.11195	4	10	8
1,2,3,6,7,8-Hx	0.1	23	9.782826	9.88	0.543081	1.257132	0.995195	6	13	10
1,2,3,7,8,9-Hx	0.1	22	0.905795	0.8805	0.081469	0.183489	0.158082	9	20	18
2,3,4,6,7,8-Hx	0.1	23	9.348696	9.32	0.557282	1.290004	1.056353	6	14	11
1,2,3,4,6,7,8-Hp	0.01	24	48.28958	48.275	3.59405	8.557262	7.570526	7	18	16
1,2,3,4,7,8,9-Hp	0.01	24	9.774167	9.38	0.7888	1.878096	1.949619	8	19	21
1,2,3,4,5,6,7,8-Oc	0.0001	24	104.8938	107.75	7.524968	17.91659	17.00357	7	17	16
TEQ total	pg TEQ g^{-1}		14.16531	14.01275	0.501711	1.161368	0.975671	4	8	7

(2) Homologues (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg g^{-1} dry)

Compounds	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD%	CV%rob
PCDD										
Te-Cl		24	230.1042	227.25	11.33543	26.98912	22.79498	5	12	10
Pe-Cl		23	85.49783	86.45	4.367249	10.10937	8.877068	5	12	10
Hx-Cl		24	142.625	141	10.23587	24.37112	20.66374	7	17	15
Hp-Cl		24	237.0417	230.25	18.27886	43.52109	48.36983	8	18	21
Oc-Cl		24	1023.063	1027.5	85.72623	204.1101	173.3715	8	20	17
Total PCDDs			1718.331	1722.1	122.0125	290.506	237.0955	7	17	14
PCDF										
Te-Cl		20	171.025	174	11.26384	23.92998	11.49015	7	14	7
Pe-Cl		23	116.7696	112.5	7.773048	17.99317	16.3086	7	15	14
Hx-Cl		22	105.5682	106	6.431952	14.48638	12.89862	6	14	12
Hp-Cl		24	97.58958	96.25	6.948706	16.54454	14.62214	7	17	15
Oc-Cl		24	104.8938	107.15	7.524968	17.91659	17.00357	7	17	16
Total PCDFs			595.8461	587.7	36.06276	81.22242	65.38266	6	14	11
Total homologues			2314.177	2310.3	162.9486	387.9729	357.39	7	17	15

continued on p. 314

スコアが6以上となる場合はグループ内で z スコアが3未満であるデータも異常値に加えた（実際にはグループ棄却は4グループ×24機関×2試料=192グループ中8グループ）。

ロバスト法 z スコアは当該データの、全機関のデータの平均値からの隔たりを標準偏差に相当するNIQR（正規化四分位範囲, normalized interquartile range）で除した値であり、次のようにして計算した。

$$z = (\text{各試験機関の平均値} - \text{Median}) \div \text{NIQR}$$

ここで、Median：全体の中央値。全体のデータ数が偶数の場合は二つの中央値の平均値。NIQR： $\text{IQR} \times 0.7413$ 。IQRは上四分位数と下四分位数の差（四分位範囲）。正規

分布の場合はNIQRは従来法の標準偏差と完全に一致する。

4・3 認証値と不確かさの決定

異常値を棄却した後、通常の統計計算手法によって平均値、中央値、平均値の不確かさ、標準偏差等を計算した。その結果をTable 4及び5に示す。ここで示される数値は、コンピュータで現れたままを参考までに示したもので、有効数字としてまとめたものではない。つまり中間的データであり、ここでまとめるとそれを使って計算した場合、コンピュータで一貫して計算したものと結果に差を生ずるおそれがあるからである。また、PCBsのデータ数がダイオキシン類より低いのは、前述のように分析を行わなかった機関がかなりあったことによるもので、データ棄

Table 4 Statistical analysis of the analytical results of sediment Stn.2 (continued)

(3) Coplanar PCBs (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg g^{-1} dry)

Compounds	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD%	CV% _{rob}
3,4,4',5-Te(81)	0.0001	22	23.12405	22.9	0.96429	2.171825	2.270231	4	9	10
3,3',4,4'-Te(77)	0.0001	21	465.7143	460.5	15.14226	33.26506	25.9455	3	7	6
3,3',4,4',5-Pe(126)	0.1	22	21.50909	21.45	1.275213	2.8721	2.168303	6	13	10
3,3',4,4',5,5'-Hx(169)	0.01	21	4.348095	4.195	0.295336	0.648806	0.489258	7	15	12
2',3,4,4',5-Pe(123)	0.0001	23	68.63913	68.1	6.093567	14.10548	12.6557	9	21	19
2,3',4,4',5-Pe(118)	0.0001	22	2778.409	2735	123.9066	279.069	239.0693	4	10	9
2,3,3',4,4'-Pe(105)	0.0001	23	1302.304	1330	56.73384	131.3283	124.1678	4	10	9
2,3,4,4',5-Pe(114)	0.0005	21	84.48571	84.95	4.299882	9.446139	7.26474	5	11	9
2,3',4,4',5,5'-Hx(167)	0.00001	23	109.1913	100.4	8.623007	19.96066	24.20345	8	18	24
2,3',4,4',5-Hx(156)	0.0005	23	247.8043	248.5	10.86163	25.14266	23.53628	4	10	9
2,3,3',4,4',5-Hx(157)	0.0005	23	78.27609	56.05	16.86403	39.03711	49.94509	22	50	89
2,3,3',4,4',5,5'-Hp(189)	0.0001	23	37.85435	38.3	1.946746	4.506357	4.929645	5	12	13
TEQ PCB			2.868369	2.848184	0.144587	0.325646	0.243103	5	11	9

(4) Total TEQ (dioxin & CoPCB) (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg TEQ g^{-1} dry)

Compounds	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD%	CV% _{rob}
Total TEQ			17.03368	16.860934	0.688313	1.593317	1.306878	4	9	8

(5) PCB homologues in number of Cl-substitution (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: ng g^{-1} dry)

Cl-Bs	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD%	CV% _{rob}
mono-Cl	13	0.4335	0.455	0.050623	0.083771	0.063566	12	19	14
di-Cl	14	2.619286	2.57	0.224034	0.388071	0.330805	9	15	13
tri-Cl	16	13.22281	12.125	1.958389	3.675655	4.122555	15	28	34
tetra-Cl	15	29.45333	30.2	1.873457	3.382912	2.316563	6	11	8
penta-Cl	14	17.23929	17.25	0.790596	1.369472	1.03782	5	8	6
hexa-Cl	16	12.27438	11.8	1.063504	1.995221	2.053401	9	16	17
hepta-Cl	16	8.788438	8.3775	1.018068	1.910788	1.854177	12	22	22
octa-Cl	15	2.542	2.345	0.333001	0.601302	0.550415	13	24	23
nona-Cl	14	0.222357	0.2175	0.017555	0.030408	0.030486	8	14	14
deca-Cl	13	0.175077	0.168	0.018782	0.031081	0.025575	11	18	15
Total		87.37613	86.788	4.3598	8.182809	7.334237	5	6	8

Table 5 Statistical analysis of the analytical results of sediment Stn.6

(1) PCDD/PCDF Isomers (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg g^{-1} dry)

Compounds	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD%	CV% _{rob}
PCDD										
2,3,7,8-Te	1	21	2.0730952	2.05	0.15924	0.3498302	0.274281	8	17	13
1,2,3,7,8-Pe	1	22	9.1204545	9.28	0.4234	0.955983	0.9433043	5	10	10
1,2,3,4,7,8-Hx	0.1	22	10.486818	10.65	0.7057	1.5894889	1.5873086	7	15	15
1,2,3,6,7,8-Hx	0.1	20	18.2	17.775	0.615	1.3062602	1.149015	3	7	6
1,2,3,7,8,9-Hx	0.1	23	16.297826	15.85	1.0656383	2.4667552	2.52042	7	15	16
1,2,3,4,6,7,8-Hp	0.01	20	210.3	212.5	6.7659059	14.374136	15.659963	3	7	7
1,2,3,4,5,6,7,8-Oc	0.0001	23	3813.0435	3905	158.70387	367.37007	352.1175	4	10	9
PCDF										
2,3,7,8-Te	0.1	21	58.733333	59.15	1.8348899	4.0309532	2.928135	3	7	5
1,2,3,7,8-Pe	0.05	23	50.115217	51.6	3.9736285	9.1982142	7.005285	8	18	14
2,3,4,7,8-Pe	0.5	21	35.383333	34.75	1.6855057	3.7027805	3.03933	5	10	9
1,2,3,4,7,8-Hx	0.1	23	51.158696	51.6	2.9770458	6.8913096	6.0230625	6	13	12
1,2,3,6,7,8-Hx	0.1	23	32.35438	32.8	1.5554579	3.600597	3.3543825	5	11	10
1,2,3,7,8,9-Hx	0.1	20	2.754	2.775	0.2018711	0.4288743	0.3975221	7	16	14
2,3,4,6,7,8-Hx	0.1	21	38.640476	38.75	1.2029821	2.6427551	1.92738	3	7	5
1,2,3,4,6,7,8-Hp	0.01	21	164.80952	165	5.8238371	12.794018	11.8608	4	8	7
1,2,3,4,7,8,9-Hp	0.01	20	40.1875	40.85	1.4693214	3.1215665	2.89107	4	8	7
1,2,3,4,5,6,7,8-Oc	0.0001	23	438	433	13.592875	31.464988	28.9107	3	7	7
TEQ total	pg TEQ g^{-1}		58.831602	58.8373	1.8521351	4.1714755	3.0696862	3	7	5

continued on p. 315

Table 5 Statistical analysis of the analytical results of sediment Stn.6 (continued)

(2) Homologues (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg g^{-1} dry)

Compounds	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD%	CV%rob
PCDD										
Te-Cl		23	653.69565	661.5	29.564234	68.435726	60.41595	5	10	9
Pe-Cl		23	337.41304	333	15.496627	35.871821	29.466675	5	11	8
Hx-Cl		22	471.45455	461.5	16.57122	37.322567	45.311963	4	8	10
Hp-Cl		21	713.40476	711	24.27657	53.331655	50.77905	3	7	7
Oc-Cl		23	3813.0435	3905	158.70387	367.37007	352.1175	4	10	9
Total PCDDs			5989.0115	6015.5	215.26869	498.30716	422.17035	4	8	7
PCDF										
Te-Cl		21	1292.8095	1305	87.452778	192.11946	96.369	7	15	7
Pe-Cl		23	563.97826	566.5	36.060386	83.473115	80.616375	6	15	14
Hx-Cl		22	372.79545	374.25	17.390876	39.16864	30.300638	5	11	8
Hp-Cl		20	336.35	335.25	9.1909016	19.526029	15.289313	3	6	5
Oc-Cl		23	438	433	13.592875	31.464988	28.9107	3	7	7
Total PCDFs			3003.9332	3001	150.03489	337.91642	266.96066	5	11	9
Total homologues			8992.9447	9012.75	307.40049	692.34344	665.22409	3	8	7

(3) Coplanar PCBs (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg g^{-1} dry)

Compounds	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD%	CV%rob
3,4,4',5-Te(81)	0.0001	22	152.59091	149	8.9152482	20.079388	17.605875	6	13	12
3,3',4,4'-Te(77)	0.0001	21	3740.7143	3750	145.19433	318.9682	248.3355	4	9	7
3,3',4,4',5-Pe(126)	0.1	21	125.19048	124.5	4.0218126	8.8352648	7.413	3	7	6
3,3',4,4',5,5'-Hx(169)	0.01	18	38.711111	38.65	1.5844031	3.1580688	2.3814263	4	8	6
2',3,4,4',5-Pe(123)	0.0001	22	350.38636	360.25	31.057182	69.948609	68.014275	9	20	19
2,3',4,4',5-Pe(118)	0.0001	22	15343.182	15475	758.46918	1708.2639	1528.9313	5	11	10
2,3,3',4,4'-Pe(105)	0.0001	22	7152.5	7325	440.46285	992.03345	884.92688	6	14	12
2,3,4,4',5-Pe(114)	0.0005	19	467.39474	447.5	23.249447	47.818691	40.586175	5	10	9
2,3',4,4',5,5'-Hx(167)	0.00001	22	492.77273	481.75	32.710157	73.671524	55.134188	7	15	11
2,3',4,4',5-Hx(156)	0.0005	16	1208.5	1220	25.336493	47.553479	38.91825	2	4	3
2,3,3',4,4',5-Hx(157)	0.0005	22	320.34091	284	34.860792	78.515298	82.376963	11	25	19
2,3,3',4,4',5,5'-Hp(189)	0.0001	22	100.29773	101.825	5.1264056	11.545959	10.767383	5	12	11
TEQ PCB			16.593171	16.533175	0.516574	1.1348286	0.8005299	3	7	5

(4) Total TEQ (dioxin & CoPCB) (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg TEQ g^{-1} dry)

Compounds	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD%	CV%rob
Total TEQ			75.424773	75.370475	2.5508714	5.7452059	4.525744	3	8	6

(5) PCB homologues in number of Cl-substitution (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: ng g^{-1} dry)

Cl-Bs	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD%	CV%rob
mono-Cl	13	7.999615	7.735	0.822331	1.360799	1.160135	10	17	15
di-Cl	13	42.12308	40.05	5.326954	8.815082	9.525705	13	21	24
tri-Cl	15	145.35	137.5	19.33224	34.90834	43.7089	13	24	32
tetra-Cl	15	210.1667	215.5	14.39639	25.99565	15.10399	7	12	7
penta-Cl	16	94.4	94.975	6.01704	11.29324	6.319582	6	12	7
hexa-Cl	16	43.04063	43.5	3.946908	7.407861	7.181344	9	17	17
hepta-Cl	16	16.43531	16.3	1.726408	3.240255	2.07564	11	20	13
octa-Cl	14	4	4.035	0.486315	0.842396	0.737594	12	21	18
nona-Cl	15	0.998467	0.987	0.116249	0.209912	0.227394	12	21	23
deca-Cl	15	69.38	67.45	4.931684	8.905171	8.117235	7	13	12
Total		633.8938	636.0175	30.15612	54.4531	49.99327	5	9	8

却が多かったためではない。

この表で示されている各項目の意味は次のとおりである。

① TEF (toxicity equivalency factor, 毒性等価係数): 1997 年の WHO 提案値, TEF (1997).

② TEQ (toxicity equivalency quantity, 毒性等量): 測定値と TEF から計算された毒性の大きさ。

③ N: 異常値除去後のデータ数で, 最終的な統計計算に使用するもの。

④ Average: 採用したデータの平均値, 平均値の不確か

Table 6 Certified values of PCDDs, PCDFs, CoPCBs and PCB homologues in the marine sediment Stn.2 (JSAC 0451)

(1) PCDDs, PCDFs

Compounds	Certified value ± uncertainty/ pg g ⁻¹ dry	SD	Number of data accepted, N	Information	
				TEF	TEQ/ pg TEQ g ⁻¹ dry
PCDD isomer					
2,3,7,8-TeCDD	0.524 ± 0.075	0.169	22	1	0.524 ± 0.075
1,2,3,7,8-PeCDD	2.23 ± 0.14	0.34	23	1	2.23 ± 0.14
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.78 ± 0.25	0.57	22	0.1	0.278 ± 0.025
1,2,3,6,7,8-HxCDD	5.05 ± 0.33	0.79	24	0.1	0.505 ± 0.033
1,2,3,7,8,9-HxCDD	5.28 ± 0.32	0.72	22	0.1	0.528 ± 0.032
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	71.6 ± 5.4	13.0	24	0.01	0.716 ± 0.054
1,2,3,4,5,6,7,8-OcCDD	1023 ± 86	204	24	0.0001	0.1023 ± 0.0086
PCDF isomer					
2,3,7,8-TeCDF	8.77 ± 0.30	0.64	20	0.1	0.877 ± 0.03
1,2,3,7,8-PeCDF	10.25 ± 0.70	1.58	22	0.05	0.513 ± 0.035
2,3,4,7,8-PeCDF	7.66 ± 0.37	0.84	22	0.5	3.83 ± 0.18
1,2,3,4,7,8-HxCDF	14.67 ± 0.64	1.47	23	0.1	1.467 ± 0.064
1,2,3,6,7,8-HxCDF	9.78 ± 0.54	1.26	23	0.1	0.978 ± 0.054
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.906 ± 0.081	0.183	22	0.1	0.0906 ± 0.0081
2,3,4,6,7,8-HxCDF	9.35 ± 0.56	1.29	23	0.1	0.935 ± 0.056
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	48.3 ± 3.6	8.6	24	0.01	0.483 ± 0.036
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	9.77 ± 0.79	1.88	24	0.01	0.0977 ± 0.0079
1,2,3,4,5,6,7,8-OcCDF	104.9 ± 7.5	17.9	24	0.0001	(1.049 ± 0.075) × 10 ⁻²
Reference: PCDDs + PCDFs TEQ total				14.17 ± 0.50 pg TEQ g ⁻¹ , SD = 1.16	
PCDD homologue					
TeCDDs	230 ± 11	27	24		
PeCDDs	85.5 ± 4.4	10.1	23		
HxCDDs	143 ± 10	24	24		
HpCDDs	237 ± 18	44	24		
OcCDD	1023 ± 86	204	24		
Total PCDDs	1720 ± 120	290			
PCDF homologue					
TeCDFs	171 ± 11	24	20		
PeCDFs	116.8 ± 7.8	18.0	23		
HxCDFs	105.6 ± 6.4	14.5	22		
HpCDFs	97.6 ± 6.9	16.5	24		
OcCDF	104.9 ± 7.5	17.9	24		
Total PCDFs	596 ± 36	81			
PCDDs + PCDFs	2310 ± 160	388			

(2) CoPCBs

Compounds	Certified value ± uncertainty/ pg g ⁻¹ dry	SD pg g ⁻¹	Number of data accepted, N	Information	
				TEF	TEQ/ pg TEQ g ⁻¹ dry
3,4,4',5'-TeCB (#81)	23.1 ± 1.0	2.2	22	0.0001	(2.31 ± 0.10) ×
3,3',4,4'-TeCB (#77)	466 ± 15	33	21	0.0001	(4.66 ± 0.15) ×
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	21.5 ± 1.3	2.9	22	0.1	2.15 ± 0.13
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	4.35 ± 0.30	0.65	21	0.01	0.0435 ± 0.0030
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	68.6 ± 6.1	14.1	23	0.0001	(6.86 ± 0.61) ×
2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	2780 ± 120	280	22	0.0001	0.278 ± 0.012
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	1302 ± 57	131	23	0.0001	0.1302 ± 0.0057
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	84.5 ± 4.3	9.4	21	0.0005	0.048 ± 0.0022
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	109.2 ± 8.6	20.0	23	0.00001	(1.092 ± 0.0086) ×
2,3,3',4,4',5'-CBHx (#156)	248 ± 11	25	23	0.0005	0.124 ± 0.006
2,3,3',4,4',5'-CBHx (#157)	78 ± 17	39	23	0.0005	(3.9 ± 0.09) ×
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	37.9 ± 1.9	4.5	23	0.0001	(3.79 ± 0.19) ×
TEQ total				2.87 ± 0.14, SD = 0.33	

(3) Sum of TEQ PCDDs, PCDFs and CoPCBs 17.03 ± 0.69 pg TEQ g⁻¹, SD = 1.59

continued on p. 317

Table 6 Certified values of PCDDs, PCDFs, CoPCBs and PCB homologues in the marine sediment Stn.2 (JSAC 0451) (continued)

(4) PCB homologues in Cl number

Chlorobiphenyls	Certified value ± uncertainty/ ng g ⁻¹ dry	SD	Number of data accepted, N
mono-Cl-biphenyls	0.434 ± 0.051	0.083	13
di-Cl-biphenyls	2.62 ± 0.22	0.39	14
tri-Cl-biphenyls	13.2 ± 2.0	3.7	16
tetra-Cl-biphenyls	29.5 ± 1.9	3.4	15
penta-Cl-biphenyls	17.24 ± 0.79	1.37	14
hexa-Cl-biphenyls	12.3 ± 1.1	2.0	16
hepta-Cl-biphenyls	8.8 ± 1.0	1.9	16
octa-Cl-biphenyls	2.54 ± 0.33	0.60	15
nona-Cl-biphenyls	0.222 ± 0.018	0.030	14
deca-Cl-biphenyl	0.175 ± 0.019	0.031	13
total	87.4 ± 4.4	8.2	16

Table 7 Certified values of PCDDs, PCDFs, CoPCBs and PCB homologues in the marine sediment Stn.6 (JSAC 0452)

(1) PCDDs, PCDFs

Compounds	Certified value ± uncertainty/ pg g ⁻¹ dry	SD	Number of data accepted, N	Information	
				TEF	TEQ/ pg TEQ g ⁻¹ dry
PCDD isomer					
2,3,7,8-TeCDD	2.07 ± 0.16	0.35	21	1	2.07 ± 0.16
1,2,3,7,8-PeCDD	9.12 ± 0.42	0.95	22	1	9.12 ± 0.42
1,2,3,4,7,8-HxCDD	10.49 ± 0.71	1.59	22	0.1	1.049 ± 0.071
1,2,3,6,7,8-HxCDD	18.20 ± 0.61	1.31	20	0.1	1.820 ± 0.061
1,2,3,7,8,9-HxCDD	16.3 ± 1.1	2.5	23	0.1	1.63 ± 0.11
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	210.3 ± 6.8	14.4	20	0.01	2.103 ± 0.068
1,2,3,4,5,6,7,8-OcCDD	3810 ± 160	370	23	0.0001	0.3810 ± 0.0160
PCDF isomer					
2,3,7,8-TeCDF	58.7 ± 1.8	4.0	21	0.1	5.87 ± 0.18
1,2,3,7,8-PeCDF	50.1 ± 4.0	9.2	23	0.05	2.51 ± 0.2
2,3,4,7,8-PeCDF	35.4 ± 1.7	3.7	21	0.5	17.7 ± 0.85
1,2,3,4,7,8-HxCDF	51.2 ± 3.0	6.9	23	0.1	5.12 ± 0.30
1,2,3,6,7,8-HxCDF	32.4 ± 1.6	3.6	23	0.1	3.24 ± 0.16
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.75 ± 0.20	0.43	20	0.1	0.275 ± 0.020
2,3,4,6,7,8-HxCDF	38.6 ± 1.2	2.6	21	0.1	3.86 ± 0.12
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	164.8 ± 5.8	12.8	21	0.01	1.648 ± 0.058
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	40.2 ± 1.5	3.1	20	0.01	0.402 ± 0.015
1,2,3,4,5,6,7,8-OcCDF	438 ± 14	31	23	0.0001	(4.38 ± 0.14) × 10 ⁻²
Reference: PCDDs + PCDFs TEQ total 58.8 ± 1.9 pg TEQ g ⁻¹ , SD = 4.2					
PCDD homologue					
TeCDDs	654 ± 30	68	23		
PeCDDs	337 ± 15	36	23		
HxCDDs	471 ± 17	37	22		
HpCDDs	713 ± 24	53	21		
OcCDD	3810 ± 160	370	23		
Total PCDDs	5990 ± 220	500			
PCDF homologue					
TeCDFs	1293 ± 87	192	21		
PeCDFs	564 ± 36	83	23		
HxCDFs	373 ± 17	39	22		
HpCDFs	336.4 ± 9.2	19.5	20		
OcCDF	438 ± 14	31	23		
Total PCDFs	3000 ± 150	340			
PCDDs + PCDFs	8990 ± 310	690			

continued on p. 318

Table 7 Certified values of PCDDs, PCDFs, CoPCBs and PCB homologues in the marine sediment Stn.6 (JSAC 0452) (continued)

(2) CoPCBs

Compounds	Certified value ± uncertainty/ pg g ⁻¹ dry	SD pg g ⁻¹	Number of data accepted, N	Information	
				TEF	TEQ/ pg TEQ g ⁻¹ dry
3,4,4',5'-TeCB (#81)	152.6 ± 8.9	20.1	22	0.0001	(1.526 ± 0.089) × 10 ⁻²
3,3',4,4'-TeCB (#77)	3740 ± 150	320	21	0.0001	0.3740 ± 0.0150
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	125.2 ± 4.0	8.8	21	0.1	12.52 ± 0.40
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	38.7 ± 1.6	3.2	18	0.01	0.387 ± 0.016
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	350 ± 31	70	22	0.0001	0.0350 ± 0.0031
2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	15340 ± 760	1710	22	0.0001	1.5340 ± 0.0760
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	7150 ± 440	990	22	0.0001	0.7150 ± 0.0440
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	467 ± 23	48	19	0.0005	0.234 ± 0.0115
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	493 ± 33	74	22	0.00001	(4.93 ± 0.017) × 10 ⁻³
2,3,3',4,4',5-CBHx (#156)	1209 ± 25	48	16	0.0005	0.605 ± 0.013
2,3,3',4,4',5'-CBHx (#157)	320 ± 35	79	22	0.0005	0.0016 ± 0.00018
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	100.3 ± 5.1	11.5	22	0.0001	0.01003 ± 0.00051
				TEQ total	16.59 ± 0.52, SD = 1.13
(3) Sum of TEQ PCDDs, PCDFs and CoPCBs		75.4 ± 2.6 pg TEQ g ⁻¹ , SD = 5.7			

(4) PCB homologues in Cl number

Chlorobiphenyls	Certified value ± uncertainty/ ng g ⁻¹ dry	SD	Number of data accepted, N
mono-Cl-biphenyls	8.00 ± 0.82	1.36	13
di-Cl-biphenyls	42.1 ± 5.3	8.8	13
tri-Cl-biphenyls	145 ± 19	35	15
tetra-Cl-biphenyls	210 ± 14	26	15
penta-Cl-biphenyls	94.4 ± 6.0	11.3	16
hexa-Cl-biphenyls	43.0 ± 3.9	7.4	16
hepta-Cl-biphenyls	16.4 ± 1.7	3.2	16
octa-Cl-biphenyls	4.00 ± 0.49	0.84	14
nona-Cl-biphenyls	1.00 ± 0.12	0.21	15
deca-Cl-biphenyl	69.4 ± 4.9	8.9	15
total	634 ± 30	54	

さが示された有効けたまでを認証値として採用する。

⑤ Median: ロバスト法による中央値 (従来法の平均値に相当)。

⑥ U95%: 採用したデータの平均値の不確かさ。
($t \times \text{SD}$) ÷ $\sqrt{N}$ で計算する。

⑦ SD: 採用したデータの平均値の標準偏差。

⑧ U95% CV%: U95% ÷ Average の% 表示。

⑨ RSD: 相対標準偏差, SD ÷ Average の% 表示。

⑩ CV%_{robust}: NIQR ÷ Median の% 表示。

これらの計算結果から, Average を認証値とし, これに不確かさ, ± U95% を付したものを Stn.2 について Table 6 に, Stn.6 について Table 7 に示す。日本分析化学会ではこれらについて, 前者をダイオキシン類分析用海域底質標準物質 JSAC 0451, 後者を同 JSAC 0452 と命名し, 2003 年 1 月より頒布している。

5 結 言

日本分析化学会はダイオキシン類分析用海域底質標準物質 JSAC 0451 及び同 JSAC 0452 を開発した。その濃度値認証の対象成分は, TEF (WHO による毒性評価係数) の定められた PCDD・PCDF 異性体 17 種及びコプラナー PCB12 種, 並びに PCDD・PCDF の四～八塩素置換同族体の塩素数別含量及び PCB の一～十塩素置換同族体の塩素数別含量である。

これにより, 日本分析化学会は燃焼炉フライアッシュに始まり, 土壌, 河川底質とこの海域底質に至る, 多様な環境マトリックスシリーズを形成するダイオキシン類分析用標準物質群を確保した。これは燃焼炉において発生したダイオキシン類がフライアッシュに共存し, 次いで土壌に沈着し, 降雨で河川に流れ, ついには沿海部の海底に堆積する過程と重なるものである。標準物質需要者は試料の形態により適した標準物質を選ぶことができるので, 分析の信

頼性の向上に資するところが大きいと期待される。

終わりに、この標準物質の開発にご協力をいただいた分析共同実験参加機関に厚く感謝の意を表したい。

文 献

- 1) 飯田芳男, 井垣浩侑, 田中弘一, 浅田正三, 石橋耀一, 柿田和俊, 鶴田 暁, 坂田 衛, 小野昭紘: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 571 (2001).
- 2) 岡本研作, 今川 隆, 伊藤裕康, 竹内正博, 山崎慎一, 越智章子, 伊藤尚美, 木田孝文, 鶴田 暁, 柿田和俊, 小野昭紘, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), 印刷中.
- 3) 岡本研作, 安原昭夫, 村山真理子, 中野 武, 剣持堅志, 太田壮一, 八木孝夫, 鶴田 暁, 松村徹, 竹内正博, 木田孝文, 松本保輔, 柿田和俊, 小野昭紘, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 1049 (2002).
- 4) 日本分析化学会土壌 (ダイオキシン類) 標準物質開発委員会: ダイオキシン類分析用土壌標準物質 JSAC 0421 森林土 (中層), JSAC 0422 森林土 (表層) 開発成果報告書 (2000 年 3 月), (日本分析化学会).
- 5) JIS K 0311, 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 (1999).
- 6) JIS K 0312, 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 (1999).
- 7) 環境庁水質保全局土壌農薬課: ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル (平成 10 年 1 月).
- 8) 環境庁水質保全局水質管理課: 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 3 月).
- 9) 岡本研作, 安原昭夫, 中野 武, 剣持堅志, 松村徹, 八木孝夫, 竹内正博, 柿田和俊, 小野昭紘, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 61 (2003).