

平成16年度ダイオキシン類分析委託機関に対する 外部精度管理調査について

日下 哲也 鳥居南 豊 中嶋 智子 中西 貞博
茶谷 祐行 古山 和徳 山川 和彦

Quality Control of the Analyses of Dioxins Consigned by Kyoto Prefecture Government in 2004

Tetsuya KUSAKA, Yutaka TORIIMINAMI, Satoko NAKAJIMA, Sadahiro NAKANISHI,
Yoshiyuki CHATANI, Kazunori FURUYAMA and Kazuhiko YAMAKAWA

キーワード：ダイオキシン類、外部精度管理、土壌

key words : Dioxins, Quality Control, Soil

はじめに

京都府では、平成12年度からダイオキシン類の分析を民間の分析機関に委託しており、これらのデータの信頼性を確保するため、平成14年度に学識経験者等からなる「ダイオキシン類測定精度管理検討会」を設置し、常時監視の結果の評価や委託機関に対する外部精度管理、査察を実施している。

平成14年度、15年度に行った外部精度管理調査については、既に報告^{1,2)}しており、今回は、平成16年度に実施した調査について報告する。

調査方法

調査方法としては、平成15年度と同様に共通試料を配布し、分析結果を評価する方法を採用した。

1. 対象分析機関

京都府の「ダイオキシン類に係る常時監視事業」の入札に参加した3社（以下「A社」「B社」「C社」という。）を対象とした。

2. 対象分析試料

共通試料として、平成15年度環境測定分析統一精度管理調査（環境省）で使用された土壌試料Dを用いた。

なお、この試料は、各機関に約25gずつアルミ容器に小分けして配布した。

3. 分析方法

分析方法については、ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル（平成12年1月）に基づいて行うように指示し、毒性等量（TEQ）の算出については、定量下限

（平成18年7月31日受理）

以上の値と定量下限未満で検出下限以上の値はそのままの値を用い、検出下限値未満の場合は検出下限値の1/2の値を用い、毒性等価係数（WHO-TEF（1997））を乗じて、各異性体の毒性等量を算出するものとした。

4. 分析項目

ダイオキシン類を測定対象とし、次に示す異性体及び同族体を分析項目とした。

PCDDsの異性体：9項目

PCDFsの異性体：11項目

PCDDs、PCDFsの同族体：10項目

Co-PCBsの異性体：12項目

なお、毒性等価係数が定められていない1,3,6,8-/1,3,7,9-TeCDD及び1,2,7,8-TeCDFについてもデータ解析上、有効なデータとなるため上記項目に含んでいる。

結果と考察

1. 基本報告書

分析供試量や定容量、処理実施日等の分析過程における基本事項についてまとめたものを表1で示した。

1. 1 分析供試量

A社は約9g、B社は約10gとほぼ同じ量を供していたが、C社においては4.6gとA、B社のさらに半量であった。

1. 2 濃縮率

最終GC/MS測定溶液単位量（1μL）当たりの試料量（g）はC社が最も低く、A社の約1/7であった。これは、分析供試量が少なかった上に、濃縮後の分取量の割合が他の2社が1/2であった中、1/5であったことによるものであった。

1. 3 処理日

B社は試料配布後、約1週間後に抽出を開始していたが、他の2社については約1箇月後に開始しており、その間の保管管理が心配された。また、抽出操作の早かったB社

表1 基本報告書 (分析量、定量量、処理日)

	A社	B社	C社
分析供試量(g)	8.9	10	4.6
濃縮後(mL)	50	50	20
分取量(mL)	25	25	4
GCMS試料量(μ L)	20	100	30
濃縮率(g/ μ L)	0.22	0.05	0.03
試料配布日	2月22日	2月22日	2月22日
抽出開始日	3月13日	2月28日	3月22日
GC/MS測定開始日	3月25日	3月22日	3月23日
作業終了日	3月31日	3月24日	4月13日

表2 前処理方法、クリーンアップスパイク、下限値、空試験値

	A社	B社	C社
前処理方法	ソックスレー—多層シリカー 活性炭—DMSO処理	ソックスレー—硫酸処理— シリカー活性炭—活性化銅	ソックスレー—多層シリカー アルミナ
ソックスレー抽出溶媒	トルエン	トルエン	トルエン
抽出溶媒量	400mL	300mL	300mL
使用機種(GC)	HP6890	PCDD/PCDF用:HP6890 co-PCB用:HP6891	HP6890
使用機種(MS)	4-6塩素用:AutoSpec Ultima 7,8塩素用:AutoSpec NTS co-PCB用:AutoSpec NTS	PCDD/PCDF用:JMS-700 co-PCB用:AutoSpec NTS	AutoSpec Ultima
カラム	4-6塩素用:SP2331 7,8塩素用:DB17ht co-PCB用:HT8-PCB	4-6塩素用:SP2331 6-8塩素用:DB17 co-PCB用:HT8	4-6塩素用:SP2331 4-8塩素用:DB17ht co-PCB用:HT8-PCB
クリーンアップスパイク	粗抽出液一部分取後	粗抽出液一部分取後	粗抽出液一部分取後
添加量	0.2-0.8ng	1-2ng	100ng
回収率	75-111%	69.7-103.2%	63-104%
平均回収率	91%	85%	87%
検出下限値	0.2-2pg/g	0.3-2pg/g	0.5-3pg/g
定量下限値	0.6-5pg/g	1-5pg/g	1.5-9pg/g
空試験値	#105:0.90pg/g #118:2.7pg/g	#118:0.6pg/g	すべて検出下限値未満

において、抽出後GC/MS分析にかかるまで約3週間を要していたため、GC/MS分析日は3社ともほぼ同じであった。そのため、B社においては抽出液の保存についてコンタミネーションを防止する意味で改善が必要であると考えられ、このことは平成15年度の外部精度管理調査²⁾でも問題であった事項であり、今後強く指導していく必要性が感じられた。

2. 前処理方法

抽出・クリーンアップの方法等について各社まとめたものを表2に示した。

2.1 抽出方法

3社ともトルエンによるソックスレー抽出を行っており、溶媒量も300~400mlであった。しかし、溶出時間についてA、C社が16時間なのに対してB社は20時間行っ

ていた。

2.2 クリーンアップ

A社については多層シリカゲルカラム+活性炭シリカゲルカラムで処理し、DMSO分配を行っていた。B社は硫酸処理の後、シリカゲルカラム+活性炭埋蔵シリカゲルカラムを行い、さらに硫黄分の除去の操作として活性化銅による処理も行っていた。C社は単純なクリーンアップであり、多層シリカゲルカラム+アルミナカラムのみの操作であった。なお、C社はPCDD/DFs用、Co-PCB用に分け処理を行っていた。

3. GC/MS測定条件

表2のようにGCについては3社ともHP6890を用いており、B社ではHP6891も加えて使用していた。MSについては、A社がAutoSpec UltimaとNTS、B社がJMS-700と

表3 土壤分析結果

区分	塩素数	分析項目	A社		B社		C社		3社于一夕比較				平成15年度精製管理調製(認証値)		平成15年度精製管理調製(認証値)		平成15年度精製管理調製(認証値)		
			実測濃度 (pg/g)	実測濃度 (pg/g)	実測濃度 (pg/g)	実測濃度 (pg/g)	平均値 (pg/g)	標準偏差 (pg/g)	中央値 (pg/g)	標準偏差 (pg/g)	平均値 (pg/g)	標準偏差 (pg/g)	平均値 (pg/g)	標準偏差 (pg/g)	平均値 (pg/g)	標準偏差 (pg/g)	平均値 (pg/g)	標準偏差 (pg/g)	
PCDD 異性体	4塩素化物	1,3,6,8-TeCDD	40	36	41	39	2.16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		1,3,7,9-TeCDD	22	19	22	21	1.41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	5塩素化物	2,3,7,8-TeCDD	1.7	1.8	1.9	1.8	0.08	1.85	1.9	0.513	2.7	2.0	2.0	2.0	1.4	1.4	2.0	1.8	
		1,2,3,7,8-PeCDD	18	18	19	18	0.47	18.3	18	4.56	20	20	18	20	15	15	20	18	
	6塩素化物	1,2,3,4,7,8-HxCDD	19	18	22	20	1.70	19.9	20	4.24	24	20	24	20	22	22	29	22	
		1,2,3,6,7,8-HxCDD	32	28	34	31	2.49	29.9	30	6.1	35	30	35	30	29	29	35	29	
	7塩素化物	1,2,3,7,8,9-HxCDD	40	36	42	39	2.49	37.6	37	8.98	43	38	43	38	27	27	38	27	
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	360	330	340	343	12.47	328	330	55.3	340	320	340	320	400	400	320	400	
8塩素化物	OCDD	6700	6600	6900	6733	124.7	5670	5700	81.4	6100	6200	6100	6200	6200	6200	6200	6200		
PCDF 異性体	4塩素化物	1,2,7,8-TeCDF	6.7	6.3	6.3	6.4	0.19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		2,3,7,8-TeCDF	5.6	4.9	4.9	5.1	0.33	4.85	4.8	1.2	4.6	5.8	4.6	5.8	4.3	4.3	5.8	4.3	
	5塩素化物	1,2,3,7,8-PeCDF	12	12	12	12	0.00	12.2	12	3.11	13	15	13	15	8.8	8.8	13	15	
		2,3,4,7,8-PeCDF	15	14	14	14	0.47	14.1	14	3.52	14	16	14	16	11	11	16	14	
	6塩素化物	1,2,3,4,7,8-HxCDF	24	24	26	25	0.94	23	23	4.72	23	22	23	22	21	21	22	21	
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	22	22	22	22	0.00	21.6	22	4.71	22	22	22	22	19	19	22	22	
	7塩素化物	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.8	1.3	1.4	1.5	0.22	1.77	1.6	0.571	1.5	1.8	1.5	1.8	1.3	1.3	1.5	1.8	
		2,3,4,6,7,8-HpCDF	28	24	27	26	1.70	26.6	27	5.2	27	26	27	26	22	22	26	22	
8塩素化物	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	150	130	140	140	8.16	138	140	20.2	140	130	140	130	120	120	140	130		
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	19	19	19	19	0.00	17.1	17	3.37	18	16	18	16	16	16	18	16		
PCDDs 同族体	4塩素化物	OCDF	380	350	380	370	14.14	325	330	44.7	360	360	360	360	310	310	360	310	
		TeCDDs	110	98	110	106	5.66	109	110	28.9	120	110	120	110	91	91	120	110	
	5塩素化物	PeCDDs	180	160	150	163	12.47	167	160	47.5	160	140	160	140	140	140	160	140	
		HxCDDs	310	280	350	313	28.57	303	295	68.5	350	290	350	290	240	240	350	290	
	6塩素化物	HpCDDs	600	600	620	637	38.59	617	620	101	620	570	620	570	470	470	620	570	
		OCDD	6700	6600	6900	6733	124.72	5670	5700	81.4	6100	6200	6100	6200	6200	6200	6200	6200	
	PCDFs 同族体	4塩素化物	PCDDs	8000	7700	8100	7933	169.97	6860	6900	99.0	7300	7200	7300	7200	7500	7500	7300	7200
			TeCDFs	170	160	160	163	4.71	152	160	38.9	190	170	190	170	130	130	190	170
5塩素化物		PeCDFs	190	180	200	190	8.16	191	180	48	210	210	210	210	150	150	210	150	
		HxCDFs	250	220	250	240	14.14	248	250	59	260	200	260	200	210	210	260	200	
6塩素化物		HpCDFs	330	300	360	330	24.49	316	320	50.1	330	300	330	300	300	300	330	300	
		OCDF	380	350	380	370	14.14	325	330	44.7	360	360	360	360	310	310	360	310	
7塩素化物		PCDFs	1300	1200	1400	1300	81.65	1230	1300	234	1300	1200	1300	1200	1100	1100	1300	1200	
		PCDDs+PCDFs	9300	9000	9500	9267	205.48	8110	8200	121.0	8600	8400	8600	8400	8600	8600	8400	8600	
ノンオルト PCBs	4塩素化物	3,3',4,4'-TeCB(#7)	54	51	52	52	1.25	51.7	51.5	7.72	49	47	53	47	47	53	47		
		3,4,4',5'-TeCB(#8)	3.6	4.2	4.2	4.0	0.28	4.26	4.1	0.934	3.8	3.0	3.8	3.0	3.4	3.4	3.8	3.0	
	5塩素化物	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	9.6	12	11	11	0.98	11.4	11.5	2.3	11	8.5	11	8.5	9.9	9.9	11	8.5	
		3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	3.1	3.5	2.9	3.2	0.25	3.57	3.6	0.606	3.2	2.8	3.2	2.8	3	3	3.2	2.8	
	6塩素化物	ノンオルト-PCBs	70	70	70	70	0.00	71.0	70.3	10.6	67	61	67	61	69	69	67	61	
		2,3,3',4,4',5-PeCB(#105)	90	98	96	95	3.40	92.5	90	13.9	90	93	90	93	88	88	90	93	
	5塩素化物	2,3,4,4',5-PeCB(#114)	5.7	5.5	6.4	5.9	0.39	5.75	6.0	1.12	6.4	5.1	6.4	5.1	5.1	5.1	6.4	5.1	
		2,3,4,4',5-PeCB(#123)	250	210	220	227	17.00	204	200	26.9	210	220	210	220	200	200	220	200	
6塩素化物	2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	24	26	25	25	0.82	25	25	3.4	24	21	24	21	24	24	24	21		
	2,3,3',4,4',5-HxCB(#157)	8.4	9	9	8.8	0.28	9.27	9.25	1.31	8.8	8.5	8.8	8.5	8.5	8.5	8.8	8.5		
7塩素化物	2,3,4,4',5,5'-HxCB(#167)	12	13	13	13	0.47	12.6	13	1.55	12	10	12	10	11	11	12	10		
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	5.3	5.5	5.1	5.3	0.16	5.49	5.4	0.935	5.2	4.3	5.2	4.3	4.3	4.3	5.2	4.3		
計	モンオルト-PCBs	400	370	380	383	12.47	361	360	45.8	363	364	363	364	347	347	363	364		
ダイオキシン類	合計	9800	9400	10000	9733	249.44	8500	—	—	430	425	430	425	416	416	430	425		

備考：発熱濃度の記入は、検出下限値以下で有効数字2桁とし、検出下限値未満はNDとする。
 平成15年度精製管理調製(認証値)の結果による判定
 〇 ≤ 2σ < □ ≤ 1σ < ▨ ≤ 0.5σ < ▩ ≤ 0.1σ <

AutoSpec NTS、C社がAutoSpec Ultimaであった。

注入方法については、C社がオンカラムで、他の2社はスプリットレス方式により行われていた。なお、温度等の測定条件は3社ともほぼ同じであった。

4. クリーンアップスパイク回収率について

クリーンアップスパイクについて表2のとおり、3社とも抽出し分取した後に添加していたが、添加量は各社で違いがあった。A社ではPCDD/DFsの4、5塩素で0.2ng、6、7塩素で0.4ng、8塩素で0.8ng、Co-PCBsで0.4ngを添加し、B社ではPCDD/DFsの8塩素以外は1ng、8塩素は2ngを添加、C社では、すべて100ngと報告書に記載されていた。なお、C社の添加量については、添付資料では100pgとなっており、恐らく記載ミスであると考えられた。

回収率については、すべての異性体において3社とも50～120%の精度管理指針³⁾の基準内であり、問題は見受けられなかった。

5. 検出・定量下限値について

C社が下限値の設定が一番高く、自社の基準による下限値を設定していた。B社も同様に自社による設定を用いておりC社の約2/3程度の値を設定していた。A社については、装置、測定方法、試料測定時の検出下限を総合的に判断して算出されており、3社の中で一番低い設定であり、しっかり管理されているように伺えた。

6. 空試験値

C社においてはすべて検出下限未満であり問題はなかった。B社では2,3,4,4',5-PeCBで検出されたが、検出下限値程度が検出されただけであり問題ないものであった。A社では、2,3,4,4',5-PeCBが検出下限値以上定量下限値未満の範囲で検出されたが、試料の定量に影響を与える程度ではなく問題ないものと考えられた。

7. クロマトグラム

分析結果に直接影響を与えるとともに、定量の方法による問題がよくみられる部分であり、解析を行った。

7. 1 A社

クロマトグラムの情報がなく、インジェクションリストも添付がなかったため、どの試料で、いつ測定したのか等が一切不明であった。また、クロマトグラムのピークの拡大率が悪く、分離の良否やリーディング、テーリングの状況が判別できなかった。このことは、平成14年度の外部精度管理調査¹⁾でも問題となった事項であり、改善するよう強く指導していく必要性があった。さらに、今回はロックマスの落ち込みも確認され、定量そのものに影響はないにしても、インジェクション部等の汚れが示唆された。

7. 2 B社

A社同様、クロマトグラムの情報がなく、インジェク

ションリストも添付がなかったため、どの試料で、いつ測定したのか等が一切不明であった。また、クロマトグラムが定量イオンと参照イオンの平均表示となっており、個々のピーク面積が不明であるだけでなく、定量に採用したのかもわからない状況であった。

7. 3 C社

PCDD/DFsにおいてSP2331、DB17HTカラムの併用により定量が行われており、同じ塩素数の異性体において定量に用いたカラムを変えていたが、同一塩素数の総濃度の算出には一方のカラムの検出値の総量を採用しており複雑化していた。また、ロックマスの落ち込みが所々みられ、定量にも影響を与えているものがあり問題であった。

8. 分析結果の評価

3社の分析結果、平成15年度環境測定分析統一精度管理調査（環境省）の結果（認証値）及び3社の統一精度管理調査で報告した結果について表3に示した。

平成15年度環境測定分析統一精度管理調査（環境省）における平均値及び標準偏差(σ)を元に評価したところ、OCDDやOCDFで1 σ を超えたものが多くみられたものの3社のいずれの異性体も2 σ 未満であり、良好な結果であった。合計値において認証値よりも高くなった要因はほぼOCDDやOCDFが1 σ 以上高かったことによると考えられたが、3社ともそろって高くなっていることから、検体が何らかの影響を受け、統一精度管理調査が実施された状況と変化した可能性も考えられた。

平成15年度環境測定分析統一精度管理調査（環境省）の結果において、B社はCo-PCBsで平均よりも低く出ており1 σ を超えたものが多く、中には2 σ を越えたものもあった。また、C社ではPCDDsで1 σ を超えるものがいくつもあった。こうした結果からみても今回の3社のデータは良好であったと考えられた。

まとめ

1. 報告様式や添付資料を指定したにもかかわらず、添付不十分なものが3社ともみられ、中には、クリーンアップスパイクの添加量において記載ミスがあった。
2. 定量に大きく影響を与えるクロマトグラムで3社とも詳細な情報の添付がなく、ピークの状況の判別はできない点が多かったが、ロックマスの落ち込み等の問題点がみつき、今回実施した精度管理調査事業の重要性が確認できた。
3. 抽出液の長期保管やピーク状況のわからないクロマトグラムなど、過去の外部精度管理調査で指摘したにもかかわらず改善されていないものもみられたため、今後はさらに強く指導していく必要性が感じられた。
4. 分析結果については3社とも、定量値において大きなばらつきもなく、良好な結果が得られていた。

謝 辞

ダイオキシン類の精度管理調査事業に対し、御助言いただきました愛媛大学農学部環境計測室の松田宗昭博士に深謝します。

引用文献

- 1) 古山和徳ら：本誌、49、44(2004)
- 2) 古山和徳ら：本誌、50、18(2005)
- 3) 環境庁：ダイオキシン類の環境測定に係る精度管理指針（平成12年11月14日）