

平成17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 — 土壌試料 —

日下 哲也 鳥居南 豊 都築 英明 中西 理恵
谷尾 桂子 古山 和徳 田村 義男

Quality Control of the Analyses of Dioxins consigned by Kyoto Prefecture in 2005 —Sample of Soil—

Tetsuya KUSAKA, Yutaka TORIIMINAMI, Hideaki TUDUKI, Rie NAKANISHI,
Keiko TANIO, Kazunori FURUYAMA and Yoshio TAMURA

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及び査察を実施している。

平成14年度～16年度に行った外部精度管理調査については、既に報告¹⁻³⁾しており、今回は、平成17年度に実施した調査の中で土壌試料について報告する。

調査方法

調査方法としては、平成16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16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を用いた。

なお、この試料は、平成16年度に行った外部精度管理調査と同様に各機関へ約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

（平成19年8月31日受理）

測定マニュアル（平成12年1月）に基づいて行うこととした。また、毒性等量（TEQ）の算出にあつては、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（略号表を参照、以下同様）異性体：9項目

PCDFs異性体：11項目

PCDDs、PCDFs同族体：10項目

Co-PCBs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についても原因由来等の組成を解析する上で有用な異性体であり、一般的に測定が行われてい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

各社に25gずつ配布した試料のうちA社、C社は約5gとほぼ同じ量を分析に使用していたが、B社は約20g使用しており、違いがみられた。平成16年度に同様に行った外部精度管理調査においてA社、B社は約10g、C社は約5gであり、今回は平成16年度に比べA社は半量、B社は2倍と量が変化していた。今回配布した試料は、平成16年度の時とほぼ同じ濃度レベルであったが、A社、B社において分析供試量が変更されており、各社でどのようにして供試量を決めているのか今後確認していく必

表1 基本報告書(分析量、定容量、処理日)

	A社	B社	C社
分析供試量(g)	4.608	19.57	5.28
濃縮後(mL)	50	100	20
分取量(mL)	25	50	4
GCMS試料量(μL)	20	100	30
濃縮率(g/μL)	0.12	0.10	0.04
試料配布日	12月14日	12月14日	12月14日
抽出開始日	3月22日	2月10日	1月12日
GC/MS測定開始日	3月27日	3月10日	1月15日、22日
作業終了日	4月7日	3月30日	3月29日

要性が感じられた。

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1/3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

試料配布後、A社は3ヶ月後、B社は2ヶ月後、C社は1ヶ月後と3社とも抽出開始が遅かった。このことはC社を除き、平成16年度と比べ遅くなっていた。また、抽出後においてA社、C社は速やかに処理を行いGC/MS分析を行っており問題はなかったが、B社は平成15年度及び16年度同様今回も約1ヶ月後に測定を行っていた。試料や抽出液の長期保存について、コンタミネーションを防止する意味で各社とも改善が必要であった。

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300mLで同じであった。しかし、溶出時間に

ついて違いがみられ、A、C社が16時間なのに対してB社は18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PCDDs、DFs用とCo-PCBs用に分けて処理を行っていた。PCDDs、DFs用は、多層シリカゲルカラム+アルミナカラム+活性炭であり、Co-PCBs用は多層シリカゲルカラム+アルミナカラムの処理を行っていた。

3. GC/MS測定条件

GC/MS測定条件について表3に示した。GCについては3社ともAgilent製の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 NTS、B社がJMS-700と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4~7塩素化物で0.4ng、8塩素化物で0.8ng、Co-PCBsで0.4ngを添加し、B社ではPCDD/DFsの8塩素化物以外は1ng、8塩素化物は2ngを添加、C社では、PCDD/DFsの8塩素化物以外は0.1ng、8塩素化物は0.2ngを添加していた。

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⁹⁾の基準内であり、問題は見受けられなかった。

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—活性炭	ソックスレー—硫酸処理—シリカ—活性炭—活性化銅処理	ソックスレー—多層シリカ—アルミナ—活性炭 [PCDD/DFs] ソックスレー—多層シリカ [Co-PCBs]
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(時間)	300mL(16h)	300mL(18h)	300mL(16h)
クリーンアップスパイク	粗抽出液一部分取後	抽出後	抽出後
添加量	0.4-0.8ng	1-2ng	0.1-0.2ng
回収率	78-109%	74-106%	66-118%
検出下限値	0.3-2pg/g	0.3-3pg/g	1-10pg/g
定量下限値	0.9-4pg/g	1-9pg/g	5-25pg/g
空試験値	#77:3.8pg/g #105:2.5pg/g #118:4.2pg/g	すべて検出下限値未満	すべて検出下限値未満

表3 GC/MS測定条件

対象物質	A社			B社			C社		
	条件I	条件II	条件III	条件I	条件II	条件III	条件I	条件II	条件III
GC	4-6塩素化D/F HP6890 Agilent	7,8塩素化D/F HP6890 Agilent	CoPCB HP6890 Agilent	4~6塩素化 (PCDD/DF) HP6890 Agilent	6~8塩素化 (PCDD/DF) HP6890 Agilent	4~7塩素化 (PCB) HP6890 Agilent	PCDD/DF HP6890 Agilent	PCDD/DF HP6890 Agilent	co-PCB HP6890 Agilent
MS	AutoSpec NTS micromass スプリットレス	AutoSpec NTS micromass スプリットレス	AutoSpec NTS micromass スプリットレス	JMS-700 JEOL スプリットレス	Auto Spec NTS Micromass スプリットレス	Auto Spec NTS Micromass スプリットレス	Micromass オンカラム	Micromass オンカラム	Micromass オンカラム
注入	2μL	2μL	2μL	2	1	1	2	2	2
注入量 (μL)	250°C	300°C	290°C	260	280	280	160	130	120
注入口温度 (°C)	SP-2331	DB-17ht	HT8-PCB	SP-2331	DB-17	HT-8	SP-2331	DB17-HT	HT8-PCB
カラム名	0.32mm	0.32mm	0.25mm	0.32	0.32	0.22	0.32	0.32	0.25
内径(mm)	60m	30m	60m	60	30	50	60	30	60
長さ(m)	0.20μm	0.15μm	非公開	0.2	0.25	0.25	0.2	0.15	-
膜厚(μm)	1.9mL/min	2.0mL/min	1.0mL/min	1.9	1.5	1	1.5	1	1
キャリアガス流量(ml/min)	140°C(1min) - 20°C/min - 210°C(30min)	150°C(1min) - 20°C/min - 240°C(0min) - 4°C/min - 260°C(0min) - 20°C/min - 300°C(2.5min)	140°C(1min) - 20°C/min - 190°C(0min) - 4°C/min - 290°C(10min)	100°C(1min) - 20°C/min - 200°C(0min) - 1.5°C/min - 250°C(0min) - 3°C/min - 260°C(20min)	150°C(3min) - 20°C/min - 200°C(0min) - 3°C/min - 280°C(10min)	130°C(1min) - 20°C/min - 220°C(0min) - 5°C/min - 320°C(10min)	160°C(1min) - 6°C/min - 220°C(0min) - 3°C/min - 260°C(30min)	130°C(1min) - 20°C/min - 200°C(0min) - 3°C/min - 250°C(0min) - 5°C/min - 300°C(3min)	120°C(1min) - 20°C/min - 180°C(0min) - 2°C/min - 260°C(0min) - 5°C/min - 300°C(4min)
昇温条件	イオン化室温度(°C) 250°C	290°C	290°C	260	270	310	290	320	280
インターフェース温度(°C)	250°C	300°C	290°C	260	280	320	290	320	280
イオン化方式	EI	EI	EI	EI+	EI+	EI+	EI	EI	EI
イオン化電圧(V)	35eV	35eV	35eV	38eV	30~40eV	30~40eV	35	35	36
イオン化電流(μA)	500μA	500μA	500μA	500	500	500	500	500	600
スウィッチング方式	-	-	-	加速スウィッチング	加速スウィッチング	加速スウィッチング	-	-	-
スウィッチング周期	1.0s/cycle	0.8s/cycle	0.8s/cycle	1.000sec	1.000sec	0.915sec	<1	<1	<1
測定時の分解能	10000<	10000<	10000<	10000	10000	10000	10000<	10000<	10000<
MS測定条件									

5. 検出・定量下限値について

C社における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1/3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た値を用いており、3社の中で一番低い設定であった。しかし、B社やC社においても自社の設定値が、装置、測定方法、試料測定時の検出下限を満足することを確認して設定されており、いずれも問題となる設定ではなかった。

6. 空試験値

B社及び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。A社では、3,3',4,4'-TeCB(#77)、2,3,3',4,4'-PeCB(#105)、2,3',4,4',5-PeCB(#118)が定量下限値以上で検出されたが、他社に比べ設定下限値が低いことによるものであり、試料の定量結果に影響を与える程度ではなかった。

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もあり、精度上問題ないか解析を行った。

7.1 A社

平成16年度の精度管理調査で問題となっていたロックマスの落ち込みなどはなかったが、いくつかのピークで不必要なピーク分離を行っているものがみられた。

7.2 B社

6塩素のPCDDにおいて2種類のGC/MSカラムで定量していたにも関わらず提示されたクロマトグラムは1種類であった。また、どちらのGC/MSカラムを採用し定量したのか明記されていないため、採用されたピークがわかりにくいものであった。

7.3 C社

PCDD/DFsで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るGC/MS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いた。定量する上で問題とは言えないが算出方法が複雑化しており、どちらのGC/MSカラムで定量して採用したのかわからなくなる可能性が心配された。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早急に原因を確定し、改善が必要であった。

8. 分析結果の評価

3社の分析結果と平成16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)について表4に示した。

平成16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、B社においてOCDDで2 σ を超えたものがみられた。また、C社においてCo-PCBsの#114で3 σ を超過し、#167

で2 σ を超過していた。A社においては比較的ばらつきが少なく、Co-PCBsで1 σ を超過したものが多くみられたものの2 σ を超えたものはなかった。特にPCDDsのPCDFsの高塩素化物(8塩素化物など)において環境省の精度管理調査時より高濃度で算出される傾向が今回もみられ、平成16年度に当所が行った精度管理時と同様であったが、原因についてはわからなかった。

9. 各社への指摘結果

外部精度管理において特に問題と思われる点に関して各社にヒアリングを行い、改善すべき内容について指摘を行い回答を求めた。

9.1 A社

クロマトグラムにおけるピーク分離は手作業で行っており、確認を行っているが作業者の問題を認識しており、改善に努めたいとの回答であった。

9.2 B社

定量結果に採用したGC/MSカラムについて混乱のないようにデータベースで厳正に管理しているとの回答であった。

9.3 C社

クロマトグラムにおけるロックマスの落ち込みについて確認したところ、ロックマスの第1段階の判断基準はロックマスの落ち込みが2割までという基準で判断し、第2段階の判断基準は妨害ピークによるものであれば内標準の回収率にも影響があると考え、回収率を確認することであった。

さらに、ロックマス用PFK量を多くするとロックマスの落ち込みを防ぐことができるが、それでは本来の意味が無いと考えているとの回答であった。

まとめ

1. 平成16年度に当所が実施した精度管理調査と同様に各社に試料配布を行ったが、A社、B社において分析供試量が異なっており、各社でどのように供試量を決めているのかについて、今後確認する必要性が感じられた。
2. 抽出開始が各社とも遅く、特にB社は抽出からGC/MS測定までの期間も長く保管管理の面で問題であった。
3. 過去に各社に行った指摘が改善されていないものがみられ、指導を重ねていく必要性が感じられた。
4. 各社への指摘結果に対する回答を踏まえて査察を行い、実地確認することが重要であると考えられた。

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。

表4 認証値 (平成16年度環境測定分析統一精度管理調査結果 [認証値]) との比較

実測濃度			A社	B社	C社	認証値	
区分	塩素数	分析項目	実測濃度 (pg/g)	実測濃度 (pg/g)	実測濃度 (pg/g)	平均 (pg/g)	標準偏差(σ) (pg/g)
PCDDs 異性体	4塩素化物	1,3,6,8-TeCDD	67	54	59	-	-
		1,3,7,9-TeCDD	31	27	26	-	-
		2,3,7,8-TeCDD	1.6	1.4	1.6	1.42	0.288
	5塩素化物	1,2,3,7,8-PeCDD	13	14	13	13.1	2.49
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	14	17	17	15.1	2.84
		1,2,3,6,7,8-HxCDD	26	30	28	25.8	4.34
	6塩素化物	1,2,3,7,8,9-HxCDD	26	32	30	27.6	5.06
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	280	320	270	287	37.2
8塩素化物	OCDD	4400	5800 **	5100 *	4360	487	
PCDFs 異性体	4塩素化物	1,2,7,8-TeCDF	10	11	10	-	-
		2,3,7,8-TeCDF	9.2	9.6	10 *	8.19	1.64
	5塩素化物	1,2,3,7,8-PeCDF	19 *	19 *	18	15.2	3.18
		2,3,4,7,8-PeCDF	17	18	17	16.6	2.57
	6塩素化物	1,2,3,4,7,8-HxCDF	27	24	26	24.7	3.76
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	25	24	24	24.1	3.56
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.6	1.8	1.9	1.85	0.576
	7塩素化物	2,3,4,6,7,8-HxCDF	30	32	31	31.1	4.14
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	130	160 *	150	134	17.7
	8塩素化物	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	16	16	18	16.0	2.24
OCDF	220	250 *	250 *	222	22.6		
PCDDs 同族体	4塩素化物	TeCDDs	140	120	130	124	20.8
	5塩素化物	PeCDDs	150	170	150	158	25.2
	6塩素化物	HxCDDs	270	300	290	273	43.9
	7塩素化物	HpCDDs	510	610 *	500	527	67.4
	8塩素化物	OCDD	4400	5800 **	5100 *	4360	486
	計	PCDDs	5500	7000 **	6200 *	5470	635
PCDFs 同族体	4塩素化物	TeCDFs	240 *	230	240 *	202	36.8
	5塩素化物	PeCDFs	270	250	260	244	40
	6塩素化物	HxCDFs	310	260	290	290	39.2
	7塩素化物	HpCDFs	280	330 *	320 *	284	35.1
	8塩素化物	OCDF	220	250 *	250 *	222	22.8
	計	PCDFs	1300	1300	1400 *	1240	153
同族体の合計		PCDDs+PCDFs	6800	8300 *	7500	6720	836
ノオルト PCBs	4塩素化物	3,3',4,4'-TeCB(#77)	74 *	56	59	57.9	8.06
		3,4,4',5'-TeCB(#81)	5.1 *	3.8	4.1	4.15	0.681
	5塩素化物	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	25 *	21	23	21.7	3.17
	6塩素化物	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	6.1	6.1	6.7	6.53	1.04
計	ノオルト-PCBs	110 *	87	93	90.8	12.1	
モノオルト PCBs	5塩素化物	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	190 *	160	180 *	156	21.5
		2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	8 *	5.2	10 ***	6.72	1.08
		2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	360 *	320	350 *	302	32.8
		2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	17 *	14	16	14.5	2.2
	6塩素化物	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	88	84	93 *	81.8	10.6
		2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	33	32	36 *	31.8	4.08
		2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	45	41	53 **	42.1	5.03
7塩素化物	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	13	12	14	13.3	1.72	
計	モノオルト-PCBs	750 *	670	750 *	652	74.8	
コプラナーPCB		ノオルトPCBs+モノオルトPCBs	860 *	760	840 *	741	86.3
ダイオキシン類 合計			7700	9100	8300	-	-
毒性等量 (pg-TEQ/g)	PCDDs+PCDFs		44	48	46	-	-
	コプラナーPCB		2.7	2.3	2.5	-	-
	Total		47	50	48	-	-

*: 平均±1σ超過 平均±2σ以下
 **: 平均±2σ超過 平均±3σ以下
 ***: 平均±3σ超過

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) 日下哲也ら：本誌, 51, 82(2006)
- 4) 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)

略号表

PCDDs：ポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
 TeCDD：テトラクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
 PeCDD：ペンタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
 HxCDD：ヘキサクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
 HpCDD：ヘプタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
 OCDD：オクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
 PCDFs：ポリクロロジベンゾフラン
 TeCDF：テトラクロロジベンゾフラン
 PeCDF：ペンタクロロジベンゾフラン
 HxCDF：ヘキサクロロジベンゾフラン

HpCDF：ヘプタクロロジベンゾフラン
 OCDF：オクタクロロジベンゾフラン
 PCB：ポリクロロビフェニル
 TeCB：テトラクロロビフェニル
 PeCB：ペンタクロロビフェニル
 HxCB：ヘキサクロロビフェニル
 HpCB：ヘプタクロロビフェニル
 #77：3,3',4,4'-テトラクロロビフェニル
 #81：3,4,4',5-テトラクロロビフェニル
 #105：2,3,3',4,4'-ペンタクロロビフェニル
 #114：2,3,4,4',5-ペンタクロロビフェニル
 #118：2,3',4,4',5-ペンタクロロビフェニル
 #123：2',3,4,4',5-ペンタクロロビフェニル
 #126：3,3',4,4',5-ペンタクロロビフェニル
 #156：2,3,3',4,4',5-ヘキサクロロビフェニル
 #157：2,3,3',4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル
 #167：2,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル
 #169：3,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル
 #189：2,3,3',4,4',5,5'-ヘプタクロロビフェニル