

【研究報告】

ダイオキシン類測定における二重測定の結果について

On Results of Duplicate Analysis for Measurement of Dioxins

柏平伸幸*、柏原和広*、堀内 泰*、亀田 洋*、根津豊彦*

Nobuyuki KASHIHIRA*, Kazuhiro KASHIWABARA*, Yutaka HORIUCHI*,
Hiroshi KAMEDA* and Toyohiko NEZU*

【要 約】 環境分析において新しくQA（精度保証）、QC（精度管理）の概念が導入された。ダイオキシン類は多数の異性体から成り、一般に低濃度であることおよび分析測定が煩雑で高価であるという問題点があり、二重測定の測定例は未だ多くはないが、測定分析における精度管理の向上に貢献している。しかし現行のダイオキシン類の分析測定マニュアルでは対象試料媒体毎に毒性等量の算出方法が異なったり、二重測定の判定基準等についても違ったものが用いられている。特に二重測定の判定基準については、個別の異性体の一部が判定基準を超過した場合の具体的な取り扱い方法が明示されていなかったり、個別の異性体における判定は基準をクリアした場合でも、全毒性等量で示した場合に大きな相違が出るなど、判定方法についても問題点があると考えられる。本報では、過去に実施した測定例からダイオキシン類に対する二重測定の結果や判定基準等における問題点等について報告する。

キーワード：ダイオキシン類、精度管理、二重測定、判定基準、毒性等量

1. まえがき

1996年に大気汚染防止法が改正され、環境分析において新しくQA（精度保証）、QC（精度管理）の概念が導入されたが、二重測定はその精度管理の重要な項目である。

その後4年間の経過し、有害大気汚染物質について、いくつかの問題はあるが、概ね定量下限値以上の測定値に対しては二重測定の判定基準が達成されている。

有害大気汚染物質に対する二重測定の判定基準の妥当性については、これとよく似た室内再現許容差の検定と比較して別に報告した¹⁾。

しかし、ダイオキシン類については、一般に低濃度であり、測定操作が煩雑のため費用が高いため、二重測定の実施数は限られている。しかも、ダイオキシン類の分析測定マニュアルは、対象試料媒体毎に異なるのは当然であるが、更に毒性等量の算出方法、二重測定の判定基準等についても違ったものが用いられて、混乱を招いている。

(表-1参照)

本報では、ダイオキシン類に対する二重測定の結果や判定基準等における問題点等について報告する。

2. ダイオキシン類分析測定マニュアルにおける二重測定の判定基準

ダイオキシン類については、1999年の排ガス(JIS K0311)²⁾や工場排水(JIS K 0312)³⁾でのJIS規格および2000年のダイオキシン類対策特別措置法⁴⁾で一応、毒性等量の算出方法や二重測定の判定基準等が示された。

それによると二重測定の判定基準は検出下限の3倍以上の各異性体の測定値が平均値の±30%以内となっている。即ち、二重測定の2つの異性体(i)の測定値をそれぞれ x_{1i} 、 x_{2i} (但し $x_{1i} > x_{2i}$ と仮定)、平均値を \bar{X} とすると、二重測定の判定は次式の変動率で行われる。

$$\begin{aligned} \text{変動率} &= \frac{(x_{1i} - \bar{X})}{\bar{X}} \times 100 \leq 30\% \quad \text{および} \\ &\frac{(x_{2i} - \bar{X})}{\bar{X}} \times 100 \leq -30\% \end{aligned} \quad (1)$$

一方、環境省の大気環境調査マニュアル(以降、大環マ法と略称)⁵⁾では、二重測定における各測定値から算出した2つの全毒性等量(a_1 、 a_2)の差の平均値に対する百分率(変動率)が30%以

* 財団法人環境衛生センター東日本支局環境科学部
Dept. of Environmental Science, East Branch, JESC

表-1 ダイオキシン類分析測定マニュアルでの全毒性等量の算出や二重測定の判定基準等の比較

ダイオキシン類に係る測定マニュアル	全毒性等量の算出	二重測定の判定基準	判定基準を越す結果の取り扱い
日本工業規格 ・排ガス (JIS K 0311) (1999) ・工業用水・工場排水 (JIS K 0312) (1999)	1) 定量下限以上は測定値と、定量下限未満は0としてTEFを乗じてTEQを求めその合計 2) 定量下限以上と検出下限以上・定量下限未満は測定値に、検出下限未満は検出下限にTEFを乗じてTEQを求めその合計 3) 定量下限以上と検出下限以上・定量下限未満は測定値に、検出下限未満は検出下限x0.5にTEFを乗じてTEQを求めその合計	検出下限の3倍以上の測定値について、個々の測定値が平均値の±30%以内	原因を取り除き再測定
大気環境調査マニュアル (平成13年)	定量下限以上と検出下限以上・定量下限未満は測定値に、検出下限未満は検出下限x0.5にTEFを乗じてTEQを求めその合計	算出した2つの全毒性等量の差が平均値の30%以下	前処理を含めて再測定。その結果も判定基準を越すときは、欠測扱い
水質調査マニュアル (平成10年)	実測値にTEFを乗じてTEQを求め、その合計 全ての実測値が定量下限以下の時は定量下限にTEFを乗じて最大見積りTEQを求めその合計	算出した2つの全毒性等量の差が平均値の30%以下	原則として欠測扱い
底質調査測定マニュアル (平成12年)	1) 定量下限以上と検出下限以上・定量下限未満は測定値に、検出下限未満は検出下限x0.5にTEFを乗じてTEQを求めその合計 2) 定量下限以上は測定値と、定量下限未満は0としてTEFを乗じてTEQを求めその合計	検出下限の3倍以上の測定値について、個々の測定値が平均値の±30%以内	原因を取り除き再測定
土壌調査測定マニュアル (平成12年)	測定値にTEFを乗じてTEQを求めその合計 参考として定量下限以上と検出下限以上・定量下限未満は測定値に、検出下限未満は検出下限x0.5にTEFを乗じてTEQを求めその合計を併記	算出した2つの全毒性等量の差が平均値の30%以下	原則として欠測扱い

下となっている。

即ち、

$$\text{変動率} = \frac{|a_1 - a_2|}{A} \times 100 \leq 30\% \quad (2)$$

但し、

$$A \text{ は平均値 } \{(a_1 + a_2) / 2\}$$

JIS規格には全毒性等量の算出法として、3種類の計算方式が提示されている。

原則として、①定量下限未満は0とし、定量下限以上の測定値に対して毒性等価係数 (TEF) を乗じて毒性等量を計算し、その総和を求める。

即ち、

$$a_1 = \sum x_{1i} \times \text{TEF}_i ; a_2 = \sum x_{2i} \times \text{TEF}_i$$

TEF_i; 異性体 (i) の毒性等価係数

必要に応じて、②検出下限以上の異性体から算出した毒性等量の和 (TEQ) と検出下限未満は検出下限値に毒性等価係数を乗じた見積り毒性等量の和 (TEQ_e) の合計を求める。

即ち、

$$a_1 = \text{TEQ1} + \text{TEQ1e} ; a_2 = \text{TEQ2} + \text{TEQ2e}$$

$$\text{TEQ1} = \sum x_{1i} \times \text{TEF}_i ; \text{TEQ2} = \sum x_{2i} \times \text{TEF}_i$$

$$\text{TEQ1e} = \sum \text{DL}_i \times \text{TEF}_i ; \text{TEQ2e} = \sum \text{DL}_i \times \text{TEF}_i$$

DL; 検出下限値

および、③検出下限以上の異性体から算出した毒性等量の和と検出下限未満は検出下限値の1/2に毒性等価係数を乗じた見積り毒性等量の和の合計を求める。

即ち、

$$a_1 = \text{TEQ1} + \text{TEQ1e} ; a_2 = \text{TEQ2} + \text{TEQ2e}$$

$$\text{TEQ1} = \sum x_{1i} \times \text{TEF}_i ; \text{TEQ2} = \sum x_{2i} \times \text{TEF}_i$$

$$\text{TEQ1e} = \sum \text{DL}_i \times 0.5 \times \text{TEF}_i ;$$

$$\text{TEQ2e} = \sum \text{DL}_i \times 0.5 \times \text{TEF}_i$$

したがって、毒性等量の算出方法により全毒性等量が異なり、二重測定の判定に影響することも考えられる⁶⁾。

また二重測定において測定結果が判定基準を越す場合、大環マ法ではその測定を欠測とし、再度試料採取から行うこととなっている。一方、JIS規格では二重測定の結果に大きな違いがあれば再

測定又は欠測にすることとなっているが、判定基準を超した異性体を棄却するのか、その試料の測定結果を欠測にするのかの具体的な記載はない。

3. ダイオキシン類調査における二重測定結果の例

ダイオキシン類についての二重測定の結果は未だ多くないが、それらの多くの場合は二重測定の判定基準を満たしている。以下に(財)日本環境衛生センターで行ったり、関与した各種媒体中のダイオキシン類調査での二重測定の内から典型的な例について示した。

しかし、二重測定において定量下限未満のある場合に、毒性等量の算出に当って定量下限未満の測定値に対する見積り毒性等量を求める方式ではその影響が考えられる。

また、各試料媒体に対してはそれぞれの分析測定マニュアルがあり、毒性等量の算出や二重測定の判定基準等が規定されているが、JIS規格の制定により、今後その方向に進むと思われるので、本報では試料媒体に拘らず JIS 規格による JIS 法を中心として二重測定の結果を評価し、比較として大環マ法も用いた。したがって、その結果は各マニュアルでの結果と異なる場合もあると思われる。

本報では、ダイオキシン類としてポリ塩素化ジベンゾ-p-ジオキシン (PCDDs) とポリ塩素化ジベンゾフラン (PCDFs) の結果を示したが、ダイオキシン類としてはこの他にコプラナ-ポリ塩素化ビフェニル (Co-PCBs) があり、Co-PCBs は毒性等価係数は小さいが試料によっては濃度が高く全毒性等量に影響する場合もある。

3.1 全てのデータが判定基準を満たす結果の例

表-2 は環境大気の測定結果であるが、濃度は環境基準値の 4 倍程度と高く全ての異性体が定量下限以上であり、しかも、各異性体について 2 つの測定値は JIS 法の判定基準以内である。また全毒性等量は JIS-1 法のみであり、大環マ法の判定基準を満たしている。

表-3 は同じく環境大気の測定結果であり、3 個の異性体が定量下限未満であるが、殆どの異性体は定量下限以上であり、しかも、それらの異性体の測定値は JIS 法の判定基準以内である。

検出下限以上・定量下限未満の測定値がなく、見積り毒性等量が小さいため、JIS-1 法、JIS-2

法、JIS-3 法とも全毒性等量はほぼ同じで全て大環マ法の判定基準を満たしている。

表-4 は排水の測定結果である。表-2、表-3 の結果とは逆に定量下限以上の異性体は 3 個と少ないが、これらの異性体は二重測定における JIS 法の判定基準以内である。

しかし、定量下限未満の異性体が多いため、見積り毒性等量が大きくなり、JIS-2 法、JIS-3 法の全毒性等量は JIS-1 法の 10 倍以上であり、全ての方法で求めた全毒性等量の変動率は非常に小さく大環マ法の判定基準を達成している。

3.2 判定基準を超える場合の結果の例

3.1 とは異なって定量下限以上の 2 つの二重測定の測定値が JIS 法の判定基準を超えたり、又は 2 つの全毒性等量が大環マ法の判定基準を満たさない場合の例を以下に示す。

表-5 の環境大気の場合では、2,3,7,8-TeCDD を除いて他の異性体の二重測定の測定結果は JIS 法の判定基準以内であるが ± 10 数%以上であるため、全毒性等量は 3 つの算出方法の結果とも大環マ法の判定基準をオーバーしており、再測定又は欠測の対象となる。

表-6 も環境大気の結果であるが、定量下限以上の異性体は 5 個あり、その内 3 個は JIS 法の判定基準 ($\pm 30\%$) を超えており、その他の異性体でも変動率は ± 20 数%以上と高い。しかも、検出下限以上・定量下限未満の測定値がなく見積り毒性等量は検出下限値を用いて行うため、見積り毒性等量が小さく、定量下限以下の異性体の数が多い割には全毒性等量への寄与は低く、大環マ法では JIS-1 法と JIS-3 法の結果が判定基準を超えている。したがって、判定基準を超えた異性体を除いて計算した結果でも、全毒性等量は棄却前と大体同じで JIS-1 法、JIS-3 法では大環マ法の判定基準を超えている。

表-7 は排水試料の結果である。定量下限以上の異性体は 8 個あり、その内 3 個は JIS 法の判定基準 ($\pm 30\%$) を超えており、全毒性等量でも全ての方法で大環マ法の判定基準をオーバーして再測定又は欠測の対象となっている。しかし、JIS 法の判定基準を超す異性体を棄却した場合には、JIS-1 法以外は大環マ法の判定基準以内であるが、全毒性等量は小さくなっている。

表-2 環境大気試料の測定例

2, 3, 7, 8-位 置換異性体	TEF	定量下限 #	測定 結果 (pg/m ³)		J I S 法	
		(pg/m ³)	x ₁	x ₂	変動率 (%)	判定
PCDDs Te	×1	0.02	0.049	0.055	± 5.8	○
Pe	×1	0.02	0.34	0.33	± 1.5	○
1, 2, 3, 4, 7, 8-Hx	×0.1	0.05	0.49	0.44	± 5.4	○
1, 2, 3, 6, 7, 8-Hx	×0.1	0.05	1.2	1.2	± 0.0	○
1, 2, 3, 7, 8, 9-Hx	×0.1	0.05	0.67	0.68	± 0.74	○
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-Hp	×0.01	0.05	9.8	9.3	± 2.6	○
Oc	×10 ⁻⁴	0.1	14	12	± 7.7	○
PCDDs			26.546	24.005		
PCDFs Te	×0.1	0.02	0.57	0.48	± 8.6	○
1, 2, 3, 7, 8-Pe	×0.05	0.02	1.8	1.7	± 2.9	○
2, 3, 4, 7, 8-Pe	×0.5	0.02	1.6	1.5	± 3.2	○
1, 2, 3, 4, 7, 8-Hx	×0.1	0.05	2.3	2.4	± 2.1	○
1, 2, 3, 6, 7, 8-Hx	×0.1	0.05	2.6	2.4	± 4.0	○
1, 2, 3, 7, 8, 9-Hx	×0.1	0.05	0.28	0.24	± 7.7	○
2, 3, 4, 6, 7, 8-Hx	×0.1	0.05	4.7	4.4	± 3.3	○
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-Hp	×0.01	0.05	14	13	± 3.7	○
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-Hp	×0.01	0.05	2.7	2.7	± 0.0	○
Oc	×10 ⁻⁴	0.1	11	11	± 0.0	○
PCDFs			41.55	39.82		
PCDDs + PCDFs			68.096	63.825		
全毒性等量算出方法			全毒性等量 (pg-TEQ/m ³)		大環マ法	
JIS-1法	定量下限以上のTEQ (定量下限未満は0)		a ₁ 2.825	a ₂ 2.694	変動率 (%) 4.7	判定 ○
JIS-2法	定量下限以上のTEQと 定量下限以下の見積り*		定量下限未満の毒性等量はなし			
JIS-3法	定量下限以上のTEQと 定量下限以下の見積り**		定量下限未満の毒性等量はなし			

検出下限値 = 定量下限値 × 1/3とする
 * 見積り毒性等量は定量下限未満を検出下限値として計算
 ** 見積り毒性等量は定量下限未満を検出下限値の1/2として計算
 判定基準: J I S法: ○ ±30% ≧ 変動率; × 変動率 > ±30%
 大環マ法: ○ 30% ≧ 変動率; × 変動率 > 30%

表-3 環境大気試料の測定例

2, 3, 7, 8-位 置換異性体	TEF	定量下限 #	測定 結果 (pg/m ³)		J I S 法	
		(pg/m ³)	x ₁	x ₂	変動率 (%)	判定
PCDDs Te	×1	0.01	<0.01	<0.01		
Pe	×1	0.01	0.035	0.030	± 7.7	○
1, 2, 3, 4, 7, 8-Hx	×0.1	0.02	0.038	0.030	±11.8	○
1, 2, 3, 6, 7, 8-Hx	×0.1	0.02	0.076	0.087	± 6.7	○
1, 2, 3, 7, 8, 9-Hx	×0.1	0.02	0.061	0.060	± 0.8	○
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-Hp	×0.01	0.02	0.52	0.83	±23.0	○
Oc	×10 ⁻⁴	0.05	0.87	1.6	±29.6	○
PCDDs			1.60	2.64		
PCDFs Te	×0.1	0.01	0.058	0.042	±16.0	○
1, 2, 3, 7, 8-Pe	×0.05	0.01	0.13	0.10	±13.0	○
2, 3, 4, 7, 8-Pe	×0.5	0.01	0.12	0.094	±12.1	○
1, 2, 3, 4, 7, 8-Hx	×0.1	0.02	0.16	0.13	±10.3	○
1, 2, 3, 6, 7, 8-Hx	×0.1	0.02	0.15	0.13	± 7.3	○
1, 2, 3, 7, 8, 9-Hx	×0.1	0.02	0.023	<0.02		
2, 3, 4, 6, 7, 8-Hx	×0.1	0.02	0.23	0.19	± 9.5	○
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-Hp	×0.01	0.02	0.71	0.60	± 8.4	○
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-Hp	×0.01	0.02	0.13	0.11	± 8.3	○
Oc	×10 ⁻⁴	0.05	0.61	0.54	± 6.1	○
PCDFs			2.32	1.94		
PCDDs + PCDFs			3.92	4.58		
全毒性等量算出方法			全毒性等量 (pg-TEQ/m ³)		大環マ法	
JIS-1法	定量下限以上のTEQ (定量下限未満は0)		a ₁ 0.195	a ₂ 0.164	変動率 (%) 17.3	判定 ○
JIS-2法	定量下限以上のTEQと 定量下限以下の見積り*		0.198 0.168 16.4 ○			
JIS-3法	定量下限以上のTEQと 定量下限以下の見積り**		0.197 0.166 17.1 ○			

検出下限値 = 定量下限値 × 1/3とする
 * 見積り毒性等量は定量下限未満を検出下限値として計算
 ** 見積り毒性等量は定量下限未満を検出下限値の1/2として計算
 判定基準: J I S法: ○ ±30% ≧ 変動率; × 変動率 > ±30%
 大環マ法: ○ 30% ≧ 変動率; × 変動率 > 30%

表-4 排水試料の測定例

2,3,7,8-位 置換異性体	TEF	定量下限 # (pg/L)	測定 結果 (pg/L)		J I S 法	
			x ₁	x ₂	変動率 (%)	判定
PCDDs Te	×1	0.4	<0.1	<0.1		
Pe	×1	0.4	<0.1	<0.1		
1,2,3,4,7,8-Hx	×0.1	0.7	<0.2	<0.2		
1,2,3,6,7,8-Hx	×0.1	0.5	<0.1	<0.1		
1,2,3,7,8,9-Hx	×0.1	0.6	<0.2	<0.2		
1,2,3,4,6,7,8-Hp	×0.01	0.6	1.29	1.28	± 0.39	○
Oc	×10 ⁻⁴	1.2	7.27	6.25	± 7.5	○
PCDD			8.56 {0.35}	7.53 {0.35}		
PCDFs Te	×0.1	0.4	{0.25}	{0.32}		
1,2,3,7,8-Pe	×0.05	0.5	{0.24}	{0.23}		
2,3,4,7,8-Pe	×0.5	0.4	{0.21}	{0.22}		
1,2,3,4,7,8-Hx	×0.1	0.5	{0.23}	{0.30}		
1,2,3,6,7,8-Hx	×0.1	0.5	{0.22}	{0.25}		
1,2,3,7,8,9-Hx	×0.1	0.5	<0.2	<0.2		
2,3,4,6,7,8-Hx	×0.1	0.9	{0.45}	{0.42}		
1,2,3,4,6,7,8-Hp	×0.01	0.8	1.74	1.52	± 6.7	○
1,2,3,4,7,8,9-Hp	×0.01	0.9	<0.3	<0.3		
Oc	×10 ⁻⁴	1.3	1.31	{1.17}		
PCDF			3.05 {1.85}	1.52 {3.16}		
PCDDs + PCDFs			11.6 {2.20}	9.05 {3.51}		
全毒性等量算出方法			全毒性等量 (pg-TEQ/L)		大環マ法	
			a ₁	a ₂	変動率 (%)	判定
JIS-1法	定量下限以上のTEQ (定量下限未満は0)		0.031	0.029	6.7	○
JIS-2法	検出下限以上のTEQと検出下限以下の見積り*		0.541	0.554	2.4	○
JIS-3法	検出下限以上のTEQと検出下限以下の見積り**		0.405	0.408	0.74	○

()内は検出下限以上・定量下限未満の濃度； { }内はその合計
 # 検出下限値= 定量下限値 × 1/3とする
 * 見積り毒性等量は定量下限未満を検出下限値として計算
 ** 見積り毒性等量は定量下限未満を検出下限値の1/2として計算
 判定基準； J I S法： ○ ±30%≧変動率； × 変動率>±30%
 大環マ法： ○ 30%≧変動率； × 変動率>30%

表-5 環境大気試料の測定例

2,3,7,8-位 置換異性体	TEF	定量下限 # (pg/m ³)	測定 結果 (pg/m ³)		J I S 法	
			x ₁	x ₂	変動率 (%)	判定
PCDDs Te	×1	0.01	<0.01	<0.01		
Pe	×1	0.01	0.039	0.029	±15.7	○
1,2,3,4,7,8-Hx	×0.1	0.02	0.060	0.047	±12.1	○
1,2,3,6,7,8-Hx	×0.1	0.02	0.11	0.080	±15.3	○
1,2,3,7,8,9-Hx	×0.1	0.02	0.068	0.052	±13.3	○
1,2,3,4,6,7,8-Hp	×0.01	0.02	0.92	0.71	±12.9	○
Oc	×10 ⁻⁴	0.05	1.7	1.3	±13.3	○
PCDDs			2.90	2.22		
PCDFs Te	×0.1	0.01	0.051	0.041	±10.9	○
1,2,3,7,8-Pe	×0.05	0.01	0.17	0.13	±13.3	○
2,3,4,7,8-Pe	×0.5	0.01	0.17	0.12	±17.2	○
1,2,3,4,7,8-Hx	×0.1	0.02	0.26	0.20	±13.0	○
1,2,3,6,7,8-Hx	×0.1	0.02	0.24	0.16	±20.0	○
1,2,3,7,8,9-Hx	×0.1	0.02	0.032	0.024	±14.3	○
2,3,4,6,7,8-Hx	×0.1	0.02	0.47	0.33	±17.5	○
1,2,3,4,6,7,8-Hp	×0.01	0.02	1.2	0.93	±12.7	○
1,2,3,4,7,8,9-Hp	×0.01	0.02	0.30	0.25	± 9.1	○
Oc	×10 ⁻⁴	0.05	1.1	0.86	±12.2	○
PCDFs			3.99	3.05		
PCDDs + PCDFs			6.89	5.27		
全毒性等量算出方法			全毒性等量 (pg-TEQ/m ³)		大環マ法	
			a ₁	a ₂	変動率 (%)	判定
JIS-1法	定量下限以上のTEQ (定量下限未満は0)		0.286	0.208	32.7	×
JIS-2法	定量下限以上のTEQと定量下限以下の見積り*		0.289	0.211	31.6	×
JIS-3法	定量下限以上のTEQと定量下限以下の見積り**		0.288	0.210	31.7	×

検出下限値= 定量下限値 × 1/3とする
 * 見積り毒性等量は定量下限未満を検出下限値として計算
 ** 見積り毒性等量は定量下限未満を検出下限値の1/2として計算
 判定基準； J I S法： ○ ±30%≧変動率； × 変動率>±30%
 大環マ法： ○ 30%≧変動率； × 変動率>30%

表-6 環境大気試料の測定例

2, 3, 7, 8-位 置換異性体	TEF	定量下限 #	測定 結果 (pg/m ³)		J I S 法	
		(pg/m ³)	x ₁	x ₂	変動率 (%)	判定
PCDDs Te	×1	0.01	<0.01	<0.01		
Pe	×1	0.01	<0.01	<0.01		
1, 2, 3, 4, 7, 8-Hx	×0.1	0.02	<0.02	<0.02		
1, 2, 3, 6, 7, 8-Hx	×0.1	0.02	<0.02	<0.02		
1, 2, 3, 7, 8, 9-Hx	×0.1	0.02	<0.02	<0.02		
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-Hp	×0.01	0.02	0.071	0.025	±47.9	×
Oc	×10 ⁻⁴	0.05	0.17	0.038	±63.5	×
PCDDs			0.24	0.063		
PCDFs Te	×0.1	0.01	0.014	<0.01		
1, 2, 3, 7, 8-Pe	×0.05	0.01	0.026	0.017	±20.9	○
2, 3, 4, 7, 8-Pe	×0.5	0.01	0.020	0.012	±25.0	○
1, 2, 3, 4, 7, 8-Hx	×0.1	0.02	<0.02	<0.02		
1, 2, 3, 6, 7, 8-Hx	×0.1	0.02	<0.02	<0.02		
1, 2, 3, 7, 8, 9-Hx	×0.1	0.02	<0.02	<0.02		
2, 3, 4, 6, 7, 8-Hx	×0.1	0.02	<0.02	<0.02		
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-Hp	×0.01	0.02	0.063	0.026	±41.5	×
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-Hp	×0.01	0.02	<0.02	<0.02		
Oc	×10 ⁻⁴	0.05	0.067	<0.05		
PCDFs			0.19	0.055		
PCDDs + PCDFs			0.43	0.118		
全毒性等量算出方法			全毒性等量 (pg-TEQ/m ³)		大環マ法	
			a ₁	a ₂	変動率 (%)	判定
JIS-1法	定量下限以上のTEQ (定量下限未満は0)		0.015	0.0077	64.3	×
JIS-2法	定量下限以上のTEQと 定量下限以下の見積り*		0.025	0.019	28.8	○
JIS-3法	定量下限以上のTEQと 定量下限以下の見積り**		0.020	0.013	39.3	×

- * 検出下限値= 定量下限値 × 1/3とする
- * 見積り毒性等量は定量下限未満を検出下限値として計算
- ** 見積り毒性等量は定量下限未満を検出下限値の1/2として計算
- 判定基準; J I S 法: ○ ±30%≧変動率; × 変動率>±30%
- 大環マ法: ○ 30%≧変動率; × 変動率> 30%

判定基準をオーバーした異性体を棄却した時の結果 (定量下限値以下も計算)

	a ₁	a ₂	変動率 (%)	判定
JIS-1法	0.014	0.0074	61.7	×
JIS-2法	0.025	0.0187	28.8	○
JIS-2法	0.0195	0.0131	39.3	×

表-7 排水試料の測定例

2,3,7,8-位 置換異性体	TEF	定量下限 #	測定 結果 (pg/L)		J I S 法	
		(pg/L)	x ₁	x ₂	変動率 (%)	判定
PCDDs Te	×1	0.8	<0.3	<0.3		
Pe	×1	0.4	<0.2	<0.2		
1,2,3,4,7,8-Hx	×0.1	0.6	<0.2	<0.2		
1,2,3,6,7,8-Hx	×0.1	0.3	(0.26)	(0.23)		
1,2,3,7,8,9-Hx	×0.1	0.6	<0.2	(0.20)		
1,2,3,4,6,7,8-Hp	×0.01	0.9	1.8	2.47	±15.7	○
Oc	×10 ⁻⁴	2	8.01	16.0	±33.3	×
PCDD			9.81 {0.71}	18.5 {0.78}		
PCDFs Te	×0.1	8	<0.4	<0.4		
1,2,3,7,8-Pe	×0.05	0.5	(0.22)	(0.24)		
2,3,4,7,8-Pe	×0.5	0.3	0.31	(0.29)		
1,2,3,4,7,8-Hx	×0.1	0.6	2.85	0.94	±50.4	×
1,2,3,6,7,8-Hx	×0.1	0.6	1.11	0.61	±29.1	○
1,2,3,7,8,9-Hx	×0.1	0.8	<0.2	<0.2		
2,3,4,6,7,8-Hx	×0.1	0.4	0.72	0.51	±17.1	○
1,2,3,4,6,7,8-Hp	×0.01	2	22.5	9.59	±40.2	×
1,2,3,4,7,8,9-Hp	×0.01	0.6	1.77	1.07	±24.6	○
Oc	×10 ⁻⁴	3	56.3	30.6	±29.6	○
PCDF			85.6 {0.52}	43.3 {0.83}		
PCDDs + PCDFs			95.4 {1.23}	61.8 {1.61}		
全毒性等量算出方法			全毒性等量 (pg-TEQ/L)		大環マ法	
			a ₁	a ₂	変動率 (%)	判定
JIS-1法	定量下限以上のTEQ (定量下限未満は0)		0.895	0.349	87.8	×
JIS-2法	検出下限以上のTEQと検出下限以下の見積り*		1.532	1.192	30.3	×
JIS-3法	検出下限以上のTEQと検出下限以下の見積り**		1.232	0.839	38.0	×

()内は検出下限以上・定量下限未満の濃度； { }内はその合計
 # 検出下限値= 定量下限値 × 1/3とする
 * 見積り毒性等量は定量下限未満を検出下限値として計算
 ** 見積り毒性等量は定量下限未満を検出下限値の1/2として計算
 判定基準； J I S 法： ○ ±30%≧変動率； × 変動率>±30%
 大環マ法： ○ 30%≧変動率； × 変動率>30%

判定基準をオーバーした異性体を棄却した時の結果 (定量下限値以下も計算)

	a ₁	a ₂	変動率 (%)	判定
JIS-1法	0.379	0.144	89.8	×
JIS-2法	1.016	0.924	9.5	○
JIS-2法	0.716	0.634	12.1	○

4. ま と め

ダイオキシン類については、1)多数の異性体から成る、2)一般に低濃度および3)分析測定が煩雑で高価、であるという問題点があり、二重測定の測定例は未だ多くはないが、ダイオキシン類の測定分析の精度管理に貢献している。

二重測定において2つの測定結果が判定基準を越す場合は勿論、判定基準以内であっても一般的に2つの試料の何れかの測定値が大体全ての異性体において大きいという傾向がある。これは試料採取によるものか、その後の前処理や機器分析によるのかは不明であるが場合によっては問題があることを示している。判定基準を越すと再測定が欠測の対象となるので注意する必要がある。

しかし、これまで見てきたように今後のダイオキシン類の分析測定においてその基本となると思われる日本工業規格 (JIS) にはいくつかの問題点がある。

即ち、1)全毒性等量の算出方法、2)二重測定の判定方法及び3)二重測定の判定基準を越した場合のデータの取り扱い等である。

JIS規格では、二重測定の判定は定量下限以上の各異性体について判定基準 ($\pm 30\%$) 以内であることとなっているが、判定基準を越した異性体の取り扱いについて具体的な記載がない。またこの判定基準をクリアしたものでも表5に例示したように二重測定の2つの全毒性等量に大きな違いがあり、判定方法そのものが正しいかどうか疑問が残る。

JIS法での二重測定では直接関係ないが、毒性等量の算出方法として3種類あり、同じ試料でも用いる算出方法によって全毒性等量に大きな違いができる可能性もある。

また、JIS規格が適用される試料媒体以外の試料での当面のマニュアルの違いによって結果に相違ができる恐れがあり、整合性ある測定結果を得るために早急にマニュアルを統合する必要がある。

参考文献

- 1) 柏平伸幸、泉川泰三、吉村有史、平本幸子、根津豊彦、田邊潔、森田昌敏 (2001) : 有害大気汚染物質の二重測定の評価, 環境化学, 11(1), pp1-9
- 2) 日本規格協会 (1999) : JIS K 0311, 排ガス中のダイオキシン類及びコプラナ PCB の測定方法
- 3) 日本規格協会 (1999) : 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 PCB の測定方法
- 4) ダイオキシン類対策特別措置法 (平成11年法律第105号)
- 5) 環境庁大気規制課 (平成12年) : ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル, pp25
- 6) 柏平伸幸、亀田洋、根津豊彦、田邊潔、森田昌敏 (2000) : ダイオキシン類の毒性等量の算出方法による誤差とその評価, 環境化学, 10(2), pp 319-329