

ダイオキシン類調査結果に関する精査作業

Scrutiny Process on Dioxins Results of Survey

中村 朋之 清野 陽子*¹ 鈴木 滋
加藤 謙一 高橋 正弘*²

Tomoyuki NAKAMURA, Yoko KIYONO, Shigeru SUZUKI
Ken-ichi KATO, Masahiro TAKAHASHI

キーワード：精査作業，ダイオキシン類，調査結果

Key Words : Scrutiny process , Dioxins , Results of survey

1 はじめに

ダイオキシン類対策特別措置法が平成12年1月から施行されたことを受け、都道府県知事に各種環境媒体における常時監視の義務が課せられ、宮城県においても年間約120検体の分析を民間分析機関に委託している。ダイオキシン類の分析は、超微量の物質を多数の異性体に分離、同定しなければならず、加えて前処理等の複雑な操作と高分解能質量分析計（HR-GC/MS）等を利用する高度な技術が必要とされることから、確実な精度管理の遂行が極めて重要¹⁾²⁾³⁾⁴⁾である。このため、環境省ではダイオキシン類の環境測定に係る精度管理指針⁵⁾並びにダイオキシン類の環境測定を外部に委託する場合の信頼性の確保に関する指針⁶⁾を定め、精度管理の更なる向上を図ってきた。こうした指針に沿い、当県では民間分析機関からの報告について精査作業を平成12年より実施しており、より信頼性の高い分析結果を得られるよう努めている。

今回過去3年にわたり実施してきた結果を基に実際に経験した事例を交えながら、精査作業に関する一連の手順について紹介する。

2 方法

精査に関する手順について図1に示す。始めにある種媒体の一連の分析について試料における検出下限、定量下限値を満足しているか否かをS/Nにより確認し、同時にブランク値の評価を行う。いずれの項目に関して問題が無いと判断した後は、先山ら⁷⁾の報告に基づきエクセルファイルを用いて作成したダイオキシン類異性体組成判別シート中に報告されたデータ群を入力し、異常値または特異的なデータを有すると判断された測定結果を抽出する。個々に抽出されたデータについては、分析委託機関に提出を求めた資料、すなわちGCインジェクションリスト、ロックマスの変動を併記したマスクロマトグラム、回収率一覧表等を基に更なるデータの精査を実施する。各項目を満足出来ない結果が生じた場合は、再測定、再分析等を課した。

3 結果及び考察

一連の作業において観察された主な事例について紹介する。

3.1 質量分析計の感度不足

試料における検出下限、定量下限値を満足していない事例について紹介する。媒体は地下水試料である。図2中の矢印で示した異性体の報告された検出下限、定量下限値はそれぞれ0.03pg/L、0.11pg/Lである。この異性体の報告値は、定量下限値を上回る0.22pg/Lであったが図中より明かにS/Nは3未満であり、報告書に明記されている下限値を全く満足していなかった。こうした事例は本地下水における一連の分析において相当数見受けられたため、HR-GC/MSの再調整を実施させた後、最低濃度

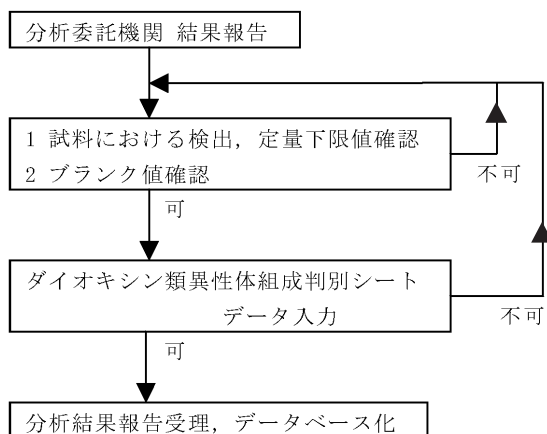


図1 ダイオキシン類調査結果精査手順

* 1 現 宮城県立循環器・呼吸器病センター

* 2 現 宮城県原子力センター

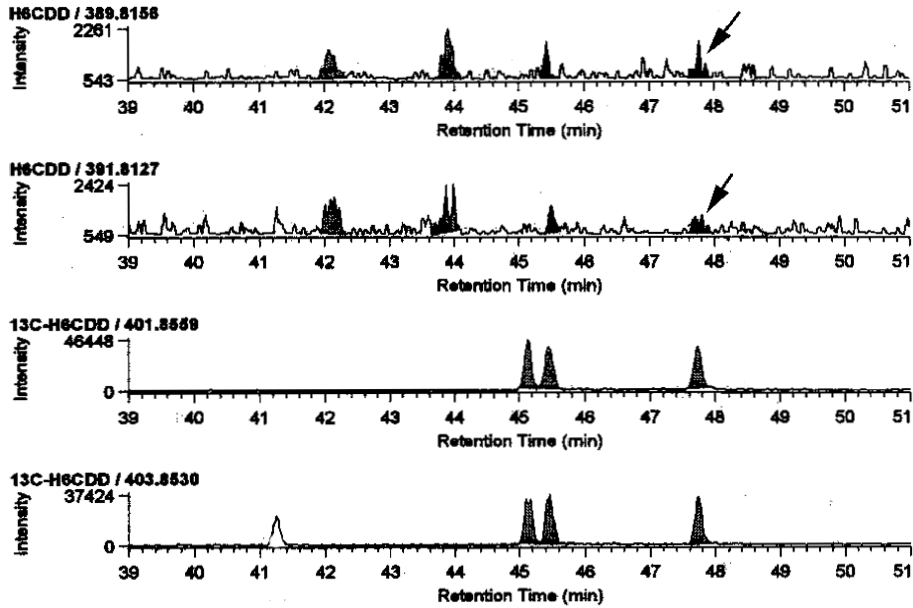


図2 HR-GC/MS感度不足例

表1 Co-PCBにおける高ブランク値検出例

化合物名	IUPAC	実測濃度 (pg/L)	試料における	
			定量下限 (pg/L)	検出下限 (pg/L)
3,4,4,5-TeCB	# 81	N.D.	0.11	0.03
3,3',4,4'-TeCB	# 77	0.42	0.06	0.02
3,3',4,4',5-PeCB	# 126	N.D.	0.05	0.02
3,3',4,4',5,5'-HxCB	# 169	N.D.	0.04	0.01
2',3,4,4',5-PeCB	# 123	0.23	0.03	0.01
2',3,4,4',5-PeCB	# 118	13	0.03	0.009
2,3,3',4,4'-PeCB	# 105	4.2	0.11	0.03
2,3,4,4',5-PeCB	# 114	0.52	0.05	0.02
2,3',4,4',5,5'-HxCB	# 167	0.52	0.04	0.01
2,3,3',4,4',5-HxCB	# 156	1.2	0.03	0.008
2,3,3',4,4',5'-HxCB	# 157	0.31	0.04	0.01
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	# 189	0.06	0.04	0.01
2,2',3,4,4',5,5'-H7CB	# 180	3.2	0.03	0.01
2,2',3,3',4,4',5-H7CB	# 170	1.7	0.03	0.008

表2 Co-PCBにおける特異な検出事例

化合物名	IUPAC	実測濃度 (pg/L)	試料における	
			定量下限 (pg/L)	検出下限 (pg/L)
3,4,4,5-TeCB	# 81	0.15	0.11	0.03
3,3',4,4'-TeCB	# 77	0.37	0.06	0.02
3,3',4,4',5-PeCB	# 126	0.05	0.05	0.02
3,3',4,4',5,5'-HxCB	# 169	0.02	0.04	0.01
2',3,4,4',5-PeCB	# 123	N.D.	0.03	0.01
2',3,4,4',5-PeCB	# 118	N.D.	0.03	0.009
2,3,3',4,4'-PeCB	# 105	N.D.	0.11	0.03
2,3,4,4',5-PeCB	# 114	N.D.	0.05	0.02
2,3',4,4',5,5'-HxCB	# 167	N.D.	0.04	0.01
2,3,3',4,4',5-HxCB	# 156	N.D.	0.03	0.008
2,3,3',4,4',5'-HxCB	# 157	N.D.	0.04	0.01
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	# 189	0.01	0.04	0.01
2,2',3,4,4',5,5'-H7CB	# 180	N.D.	0.03	0.01
2,2',3,3',4,4',5-H7CB	# 170	N.D.	0.03	0.008

の感度を保証できることを確認し再測定を課した。本事例については、HR-GC/MS測定の際に最低濃度の検出による確認を怠ったことによるものであった。

3.2 高ブランク値

コプラナー PCB (Co-PCB) において異常に高いブランク値が観測された事例を紹介する。媒体は地下水試料である。Co-PCBについて報告された試料における検出下限, 定量下限値はそれぞれ0.008~0.03, 0.03~0.11pg/Lであったのに対し, 報告された操作ブランク値は表1のようにかなりの高値であり, 最大で定量下限値の400倍近いブランク値を示した異性体も存在した。このため表2に示したようにモノオルソ体が殆ど検出されずノンオル

ソ体が主に検出される異常な事態が生じた。図3に示したマスクロマトグラムからは、一連の全ての試料についてカネクロール由来と推測される類似したバックグラウンドが観察され、本事例は実験室内におけるコンタミネーションによるものと推察された。

3.3 同定作業の誤認

同属体分布を各試料についてグラフ化した資料の提出により異常が発覚した事例である。試料媒体は土壌である。その際に観察された同族体分布グラフとマスクロマトグラムの一列を並記して図4に示す。同族体分布図からは5塩素化ダイオキシンがN.D.となっている。しかしながら当県の一般的土壌及び底質における同族体分布の特

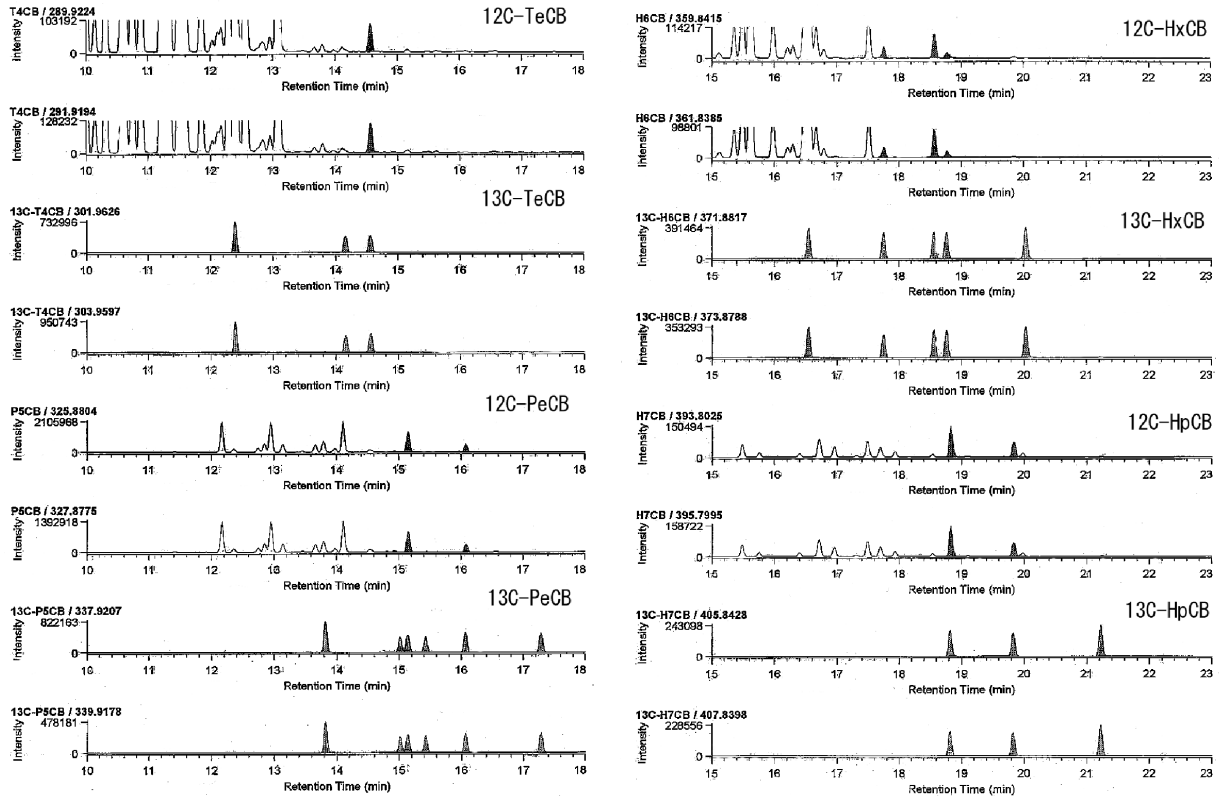


図3 高ブランク観測例

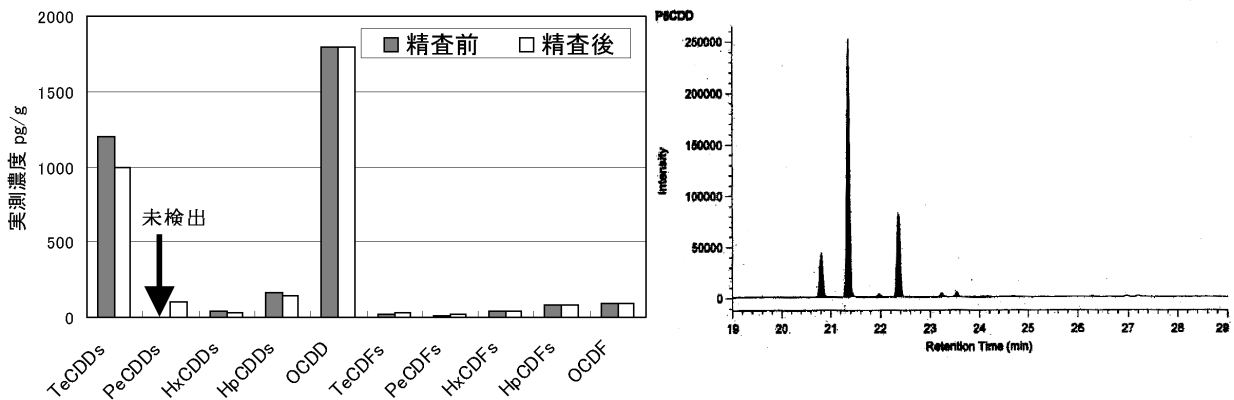


図4 同定ミス例

徴はCNP生成時の不純物とされる4及び5塩素化ダイオキシンが検出されることが一般的であるため、マスクロマトグラムを確認したところ、完全な同定ミスであることが判明した。これは自動化同定ソフトにおけるパラメーター設定のミスであり報告する際の確認作業不足によるものであった。

4 まとめ

今回示した事例については、ダイオキシン類分析について一連の内容を熟知した者が分析結果の精査を行った結果判明したものである。序論で記述したとおり、ダイオキシン類の分析は煩雑さ故に高度な技術並びに操作に関する理解が要求されるため、試料の採取から分析、測

定、報告まで一貫した細心の注意が必要である。また分析全般に精通した人間による一連の操作に関する管理も非常に重要である。今後もこれまでに得たノウハウを体系化しつつ、より効率化された精査作業の確立をはかり、精度の保証された分析結果の収集にあたりたい。

5 謝 辞

一連の精査作業を実施するにあたり、御指導並びに御助言を頂きました国立環境研究所橋本俊次主任研究員に深く謝意を表します。またエクセルファイルによる判定基準を作成するにあたり、ロジックの一部を提供して頂きました岐阜県保健環境科学研究所村瀬秀也専門研究員に深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 伊藤裕康：第29回日本環境化学会講演会予稿集，pp25 - 32 (2000)
- 2) 伊藤裕康ら：第30，31回日本環境化学会講演会予稿集，pp45 - 54 (2000)
- 3) 柏平伸幸：ぶんせき，10，506 - 512 (2001)
- 4) 堀江祐三：資源環境対策，38，85 - 92 (2002)
- 5) 環境省：ダイオキシン類の環境測定に係る精度管理指針 (2000)
- 6) 環境省：ダイオキシン類の環境測定を外部に委託する場合の信頼性の確保に関する指針 (2001)
- 7) 先山孝則ら：第9回環境化学討論会講演要旨集，p 234 - 235 (2000)