

3-3-2 クロスチェック

3-3-2-1 クロスチェック実施概要

- ◆ 標準品溶液（サンプル）と、飛灰試料を配布する。
- ◆ 分析項目はダイオキシン類及びコプラナー PCB（14 異性体）とする。
- ◆ 飛灰については別々に 2 回の抽出を行う。各粗抽出液で別々に 2 回の前処理を行い各 2 つの検液、つまり計 4 つの検液を作成する。各々の最終検液で 2 回以上の測定を行う。
- ◆ 標準品については一部を正確にバイアルに取り、内標準を添加して直接分析する（別々に 2 回作成し、各々の検液で 2 回以上の測定を行う）。
- ◆ 飛灰については種類、濃度レベルの異なる数種（3 種）を分けて協力機関に配布予定。
- ◆ 分析機関としては「有害廃棄物の分析手法の総合化・簡素化に関する研究委員会」の協力分析機関すべて 20 社（可能な場合）を対象とする。
- ◆ 同時にアンケート調査も実施する。

これらの調査結果から、調査した分析機関の実態が把握可能と思われる。

1. 標準品溶液の結果から各分析機関が日常使用している標準品の濃度の検定確認ができ、標準試薬の品質管理に必要な情報が得られる。つまり、標準品のメーカー、ロット、作成、希釈等の調整誤差の把握。標準品の管理方法についても調査可能と思われる。また、機器分析部分の再現性についても確認可能である。
2. 実試料の結果からは、抽出を含む再現性、粗抽出液以降の再現性、機器分析部分の再現性について確認できる。また、測定方法全体の評価を行う。

なお、実施方法の詳細は精度管理部会報告書に記載した。

3-3-2-2 クロスチェックの結果及び考察

参画機関 20 機関の内、19 機関からデータを提出された。1 機関は装置トラブル等により提出不可能であった。

初期段階のデータ集約結果の精査過程において、明らかに計算ファクター等のミスの可能性がみられた分析機関があったため、データの見直しを要求し、その修正結果を用いた。

さらに全機関のデータを一覧表で各分析機関に配布し、再度結果の見直しを要求した結果、新たに一部結果の修正があった。

このことから、単純な計算ファクター等の計算ミス及び入力・転記ミスが、実際に日常的に生じている可能性があることが予想された。該当する分析機関はこのようなことが決して起こらないように、内部精度管理等に十分に重点を置く必要がある。

従ってこの報告ではすでに修正された結果を採用した。

1) 標準溶液の分析結果

① PCDD, PCDF 混合標準溶液の結果

分析機関間のばらつきは概ね 10%前後で良好であった。このサンプルは Wellington 社にて

EPA-8290MSS を希釈して、4 塩化物 pg/ μ L、5~7 塩化物 5pg/ μ L、8 塩化物 10pg/ μ L に調整したものであり、平均値は調整濃度にほぼ一致していた。

標準溶液の分析機関内での 2 回分取による 4 回分析結果の再現性は良好で平均で 3%程度 (PCDD, PCDF で 0.4~11%) であり、主に分析機関内の機器分析部分の再現性について確認できた。なお、一部分分析機関では分析の再現性が 10%を超えている異性体もあった。

平均値との差が最も大きかった分析機関は、No. 9 が低値、No. 1 が高値であった。

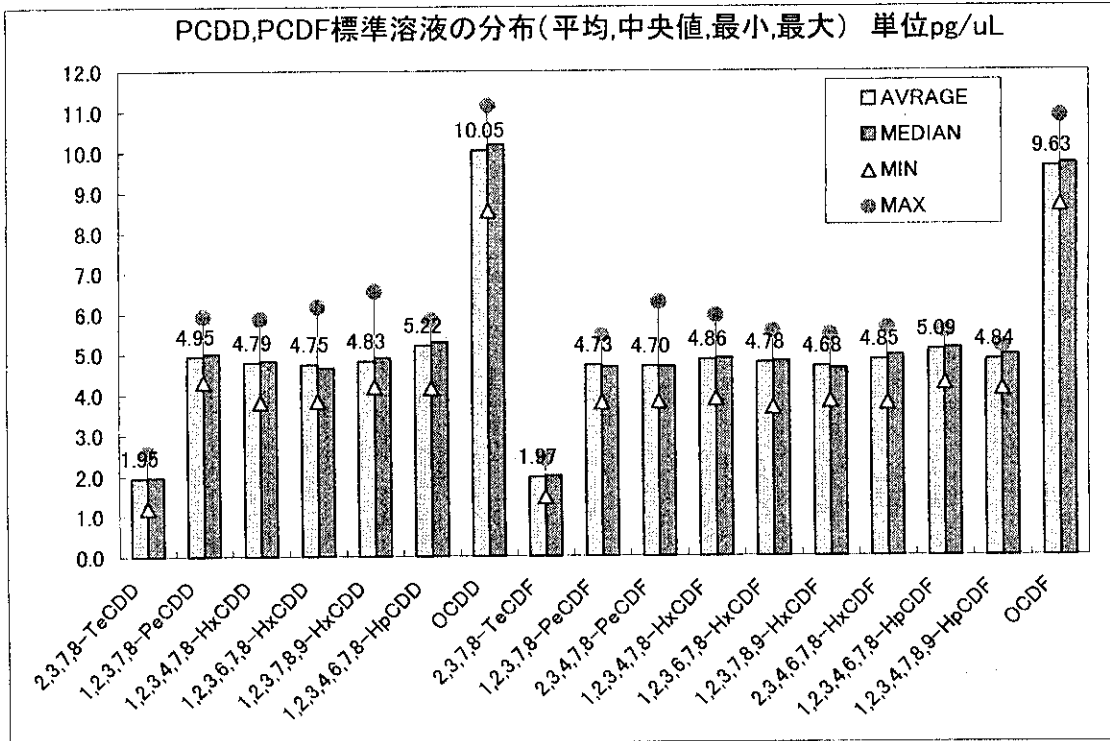
② コプラナー PCB 混合標準溶液の結果

PCDD, PCDF 標準溶液よりも分析機関間のばらつきが大きくなったが 11~17%程度の範囲であった。このバイアルは Wellington 社製の BP-MXJ 2 μ /ml を 10pg/ μ L になるよう希釈調整したものである。平均値はほぼ調整濃度に一致していた。

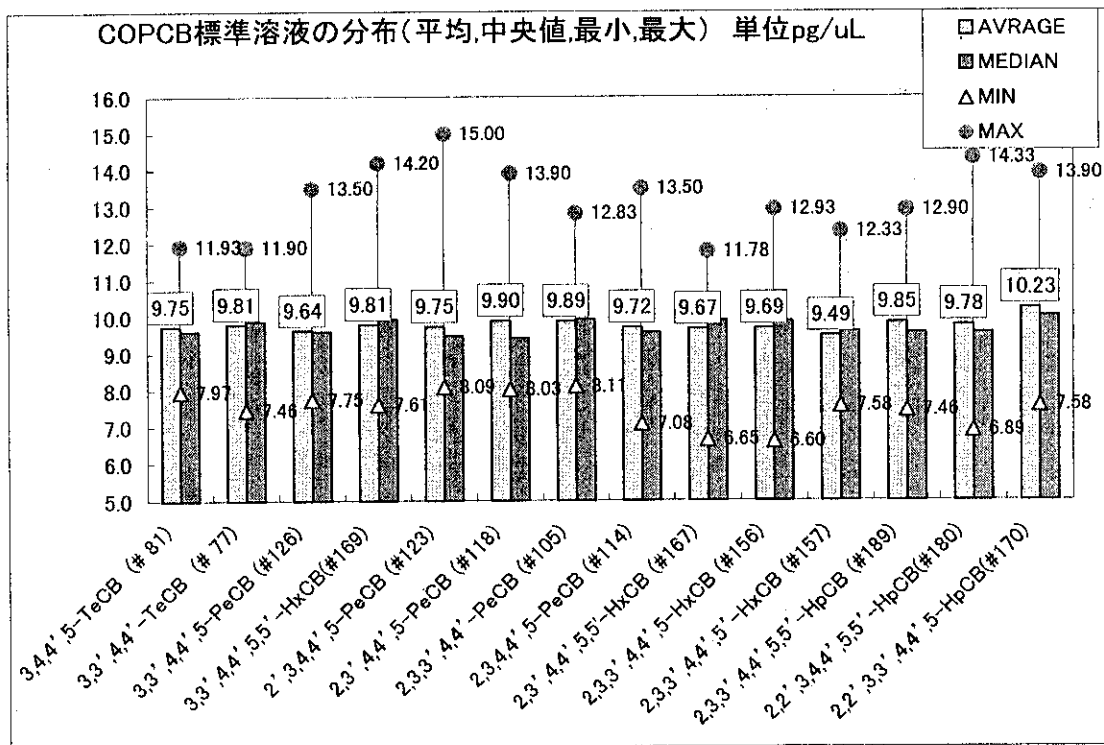
使用した内標準の種類としては、PCDD, PCDF では 10~18 種類であるのに対し、コプラナー PCB の内標準物質の種類については、すべて用いている機関からノンオルトコプラナー PCB の 3 種のみ使用した分析機関まで様々であった。

誤差要因としては、分析用のバイアルに採取する時点の誤差と、標準溶液の濃度範囲が、飛灰に比べ低濃度測定であることも影響している可能性がある。いずれも①PCDD, PCDF 混合標準溶液, ②コプラナー PCB 混合標準溶液の分析結果のばらつきからは、各分析機関が日常使用している標準品のメーカー、ロット、作成、希釈等の調整誤差の影響を考慮しても良好な結果であった。

PCDD,PCDF標準溶液の分布(平均,中央値,最小,最大) 単位pg/uL



COPCB標準溶液の分布(平均,中央値,最小,最大) 単位pg/uL



2) 飛灰試料の分析結果

由来及び濃度レベルの異なる 3 種類の飛灰を協力機関に 3 グループに分けて配布し、抽出を含む再現性、粗抽出液以降の再現性、について調査した。それぞれ 7 機関程度の結果を集約した。

毒性等量 (TEQ) で比較すると 3 種類の飛灰ともに 8~12.4% 程度の分析機関間のばらつきであった。この程度のばらつきは過去の国際クロスチェックも含めた報告事例と比較すると良好であると判断される。詳細な異性体についてみると、PCDD, PCDF よりもコプラナー PCB の方がばらつきは大きかった。標準溶液では大きな差ではなかったことから、前処理操作による妨害成分除去の差や GC カラムによる異性体分離能による差が現われていると思われる。なお、今回の調査ではクロマトグラムの提出を要求していないため、実際のクロマトグラムの分離状況は確認できていない。

各分析機関内でのばらつきは標準溶液よりも大きくなったが、概ね平均で 10% 以内であった。コプラナー PCB については一部異性体で大きくばらつくものがあった。特に大きくばらつく成分は異性体分離や妨害成分の影響の差、さらに、使用した内標準の種類の違いと考えられる。また、ばらつきの大きい結果は一部の分析機関のみであった。抽出を含む再現性として評価すると良好な結果であった。

飛灰試料については用いた内標準物質の種類の違いで定量値が異なる可能性があり、少なくとも TEQ への寄与率の高い異性体についてはできるだけ内標準物質を使用すること、特に初期段階に使用することが望ましいと言える。

内標準物質については、その種類のみならず、添加量や方法も分析結果に影響する可能性が有る。添加量はアンケートから PCDD, PCDF で 0.2~10ng、コプラナー PCB で 1~2ng 程度の添加量であった。また、クリーンアップスパイクの回収率についてはほぼ良好であった。

飛灰①は、他の飛灰と異なり活性炭噴霧を実施した飛灰であり、活性炭の影響による抽出効率の差が結果に現われている可能性について詳細に調べた。その結果、分析機関 No. 2 では低塩素化成分の異性体は平均値に近いが、高塩素化成分では定量値が低い傾向がある。なお、標準溶液の定量値には問題ないことから、活性炭の影響による高塩素化成分の抽出効率の低下の可能性がうかがえる。今後、このような活性炭噴霧した飛灰試料が多くなることが予想されることから、真の抽出効率についても検討する必要がある。このような場合には、原則として抽出前に内標準を添加することが望ましいと考えられる。

さらに、同一分析機関 No. 7 により 3 種の飛灰を分析した結果と比較評価した。その結果飛灰①と②は、ほぼ平均値と一致していたが、飛灰③では平均値の方の高塩素化成分が比較的lowめになっていた。これは 5 機関のみの分析機関の平均であることも影響していると思われるが、低塩素化成分が比較的一致している点から判断し、高塩素化成分の抽出効率が悪かったことが予想された。

分析機関No. 飛灰種類	飛灰①試料 各分析機関間の比較 (単位:ng/g(dry))					
	1,2,3,4,5,6,7 (n=7)					
	① AVRAGE	① MEDIAN	① MIN	① MAX	① STDEV	① CV %
2,3,7,8-TeCDD	0.0408	0.0398	0.0337	0.0471	0.004742	11.62
1,2,3,7,8-PeCDD	0.212	0.217	0.17	0.272	0.035836	16.90
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.27	0.288	0.219	0.306	0.034693	12.85
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.53	2.61	2.24	2.74	0.206213	8.15
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.69	1.7	1.36	1.98	0.217179	12.85
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	33.1	34.3	22.1	39.4	5.759878	17.40
OCDD	63.2	59.2	36.7	79.1	14.75056	23.34
2,3,7,8-TeCDF	0.216	0.192	0.15	0.332	0.068561	31.74
1,2,3,7,8-PeCDF	0.814	0.884	0.52	1.01	0.180213	22.14
2,3,4,7,8-PeCDF	1.07	1.09	0.924	1.2	0.096888	9.05
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.03	2.04	1.65	2.28	0.236714	11.66
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.26	2.29	1.85	2.76	0.31874	14.10
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.391	0.36	0.338	0.524	0.065122	16.66
2,3,4,6,7,8-HxCDF	5.7	5.52	4.66	7.42	0.925071	16.23
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	15.4	15.9	10.9	19.4	2.933712	19.05
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4.83	4.8	3.77	5.83	0.660894	13.68
OCDF	29.7	30.5	18.4	36.2	5.850885	19.70
TeCDDs	51.9	47.2	44.3	69.4	9.613161	18.52
PeCDDs	61.3	57.9	55.1	69.8	5.99027	9.77
HxCDDs	270	273	229	319	33.52043	12.41
HpCDDs	68	68.3	45.7	85.2	12.53684	18.44
OCDD	63.2	59.2	36.7	79.1	14.75056	23.34
PCDDs	514	539	425	587	60.57502	11.79
TeCDFs	15.8	16.3	13.9	17.5	1.275222	8.07
PeCDFs	20.9	20.9	17.1	24.1	2.301449	11.01
HxCDFs	30.5	29.6	28.2	34.3	2.172447	7.12
HpCDFs	37.8	38.3	29.8	42.6	4.9655	13.14
OCDF	30.1	30.9	18.4	36.2	5.930711	19.70
PCDFs	135	134	112	148	13.33809	9.88
PCDDs+PCDFs	649	687	538	734	69.66553	10.73
3,4,4',5'-TeCB (# 81)	0.173	0.175	0.13	0.197	0.021267	12.29
3,3',4,4'-TeCB (# 77)	0.269	0.262	0.2	0.367	0.051384	19.10
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	0.467	0.479	0.407	0.532	0.043829	9.39
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.312	0.316	0.278	0.333	0.020646	6.62
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	0.0584	0.0609	0.0359	0.0796	0.013326	22.82
2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	0.51	0.498	0.426	0.591	0.056028	10.99
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.468	0.468	0.378	0.526	0.047475	10.14
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	0.0929	0.0937	0.0352	0.135	0.031869	34.30
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.344	0.174	0.122	1.03	0.341486	99.27
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	0.56	0.547	0.293	0.75	0.147082	26.26
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.371	0.398	0.12	0.461	0.118208	31.86
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.638	0.639	0.548	0.729	0.071526	11.21
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB(#180)	0.319	0.303	0.221	0.485	0.082835	25.97
2,2',3,3',4,4',5'-HpCB(#170)	1.84	1.83	1.48	2.2	0.267261	14.53
PCDD+PCDF I-TEQ	2.86	2.83	2.49	3.1	0.217398	7.60
PCDD+PCDF WHO-TEQ	2.88	2.87	2.55	3.12	0.197038	6.84
COPCB WHO-TEQ	0.0505	0.0515	0.0439	0.0571	0.004524	8.96
PCDD+PCDF+COPCB WHO-TEQ	2.9	2.9	2.6	3.2	0.20354	7.02

分析機関No. 飛灰種類	飛灰②試料 各分析機関間の比較 (単位:ng/g(dry))					
	8,9,10,11,12,13,14 (n=7)					
	② AVRAGE	② MEDIAN	② MIN	② MAX	② STDEV	② CV %
2,3,7,8-TeCDD	0.051	0.0525	0.0342	0.0609	0.009113	17.87
1,2,3,7,8-PeCDD	0.294	0.295	0.245	0.339	0.033979	11.56
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.403	0.412	0.293	0.476	0.057339	14.23
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.56	1.51	1.15	1.93	0.261716	16.78
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.843	0.846	0.647	0.979	0.101946	12.09
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	10.1	9.72	7.56	11.9	1.441983	14.28
OCDD	19.3	20.4	14.7	21.9	2.536308	13.14
2,3,7,8-TeCDF	0.371	0.368	0.318	0.442	0.037836	10.20
1,2,3,7,8-PeCDF	1.14	1.18	0.678	1.34	0.212965	18.68
2,3,4,7,8-PeCDF	1.16	1.09	1.08	1.29	0.093884	8.09
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.63	1.51	1.18	2.36	0.385116	23.63
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.82	1.61	1.53	2.59	0.395589	21.74
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.142	0.132	0.0697	0.229	0.053857	37.93
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.35	2.18	1.97	2.93	0.374776	15.95
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	6.97	7.49	5.71	8.01	0.957126	13.73
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.95	0.934	0.715	1.26	0.197086	20.75
OCDF	3.8	3.95	3.07	4.63	0.562634	14.81
TeCDDs	8.24	8.31	5.84	9.95	1.304527	15.83
PeCDDs	14.2	13.8	12.4	17.9	1.791514	12.62
HxCDDs	27.1	25	21.6	36.9	4.938961	18.22
HpCDDs	19.9	20.2	15.7	23.1	2.381476	11.97
OCDD	19.3	20.4	14.7	21.9	2.536308	13.14
PCDDs	88.4	87.5	74.8	102	8.938067	10.11
TeCDFs	13.4	13.5	11.6	15.2	1.409154	10.52
PeCDFs	14	13.8	13.1	15.4	0.869318	6.21
HxCDFs	15.5	13.9	13.6	20.7	2.583833	16.67
HpCDFs	10.6	9.92	8.51	12.4	1.555385	14.67
OCDF	3.8	3.95	3.07	4.63	0.562634	14.81
PCDFs	57.3	54.6	51.9	64.4	5.000333	8.73
PCDDs+PCDFs	146	148	129	167	12.32496	8.44
3,4,4',5-TeCB (# 81)	0.312	0.303	0.263	0.386	0.042692	13.68
3,3',4,4'-TeCB (# 77)	0.457	0.49	0.382	0.512	0.0542	11.86
3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.801	0.78	0.612	1.09	0.165609	20.68
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.573	0.542	0.488	0.888	0.14248	24.87
2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.146	0.142	0.111	0.181	0.025218	17.27
2,3',4,4',5-PeCB (#118)	0.322	0.281	0.259	0.454	0.075611	23.48
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.455	0.493	0.303	0.607	0.12074	26.54
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.128	0.118	0.109	0.193	0.029111	22.74
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.25	0.242	0.172	0.361	0.07503	30.01
2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.498	0.45	0.418	0.756	0.117477	23.59
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.467	0.422	0.379	0.672	0.104894	22.46
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.598	0.574	0.449	0.838	0.128651	21.51
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB(#180)	0.155	0.162	0.015	0.286	0.090804	58.58
2,2',3,3',4,4',5-HpCB(#170)	0.473	0.4795	0.104	0.818	0.233198	49.30
PCDD+PCDF I-TEQ	1.95	1.93	1.76	2.21	0.169804	8.71
PCDD+PCDF WHO-TEQ	2.08	2.05	1.86	2.36	0.185819	8.93
COPCB WHO-TEQ	0.0866	0.0843	0.0673	0.115	0.017278	19.95
PCDD+PCDF+COPCB WHO-TEQ	2.2	2.1	2	2.4	0.160357	7.29

分析機関No. 飛灰種類	飛灰3試料 各分析機関間の比較 (単位:ng/g(dry))					
	16,17,18,19,20 (n=5)		③	③	③	③
	AVRAGE	MEDIAN	MIN	MAX	STDEV	CV %
2,3,7,8-TeCDD	0.192	0.186	0.168	0.221	0.021007	10.94
1,2,3,7,8-PeCDD	0.605	0.62	0.504	0.729	0.086095	14.23
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.814	0.894	0.66	0.937	0.130967	16.09
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.51	1.5	1.26	1.72	0.199173	13.19
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.03	1.08	0.719	1.23	0.209963	20.38
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	15.8	17.6	9.55	19.7	4.104022	25.97
OCDD	39.4	39.9	20.4	51.8	11.86832	30.12
2,3,7,8-TeCDF	0.845	0.851	0.752	0.901	0.056396	6.67
1,2,3,7,8-PeCDF	1.63	1.47	1.39	2.06	0.290568	17.83
2,3,4,7,8-PeCDF	1.38	1.31	1.25	1.62	0.161028	11.67
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.79	1.66	1.32	2.23	0.363772	20.32
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.95	1.92	1.47	2.33	0.340176	17.44
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.154	0.155	0.0926	0.234	0.053516	34.75
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.85	2.85	2.28	3.52	0.527968	18.53
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	9.29	10.2	6.23	10.7	1.840435	19.81
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.14	1.05	0.772	1.56	0.312349	27.40
OCDF	5.27	5.43	3.12	7.17	1.441725	27.36
TeCDDs	3.49	3.45	2.99	3.96	0.436772	12.51
PeCDDs	7.74	8.15	6.36	9.19	1.184681	15.31
HxCDDs	17.1	18.4	14.8	18.9	2.125324	12.43
HpCDDs	29.8	33.1	19.1	37.2	7.397162	24.82
OCDD	39.4	39.9	20.4	51.8	11.86832	30.12
PCDDs	97.4	103	63.3	120	22.08352	22.67
TeCDFs	21.9	22.7	19	24.2	2.051341	9.37
PeCDFs	19.8	19	17.1	24.2	2.938537	14.84
HxCDFs	18.9	17.5	16.3	23.4	3.151508	16.67
HpCDFs	14.4	15.1	9.94	17.3	2.729014	18.95
OCDF	5.27	5.43	3.12	7.17	1.441725	27.36
PCDFs	80.2	76.7	69.1	96.2	10.68209	13.32
PCDDs+PCDFs	178	188	133	216	31.28418	17.58
3,4,4',5'-TeCB (# 81)	0.135	0.134	0.121	0.148	0.009659	7.15
3,3',4,4'-TeCB (# 77)	0.379	0.365	0.316	0.476	0.062015	16.36
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	0.474	0.481	0.413	0.54	0.046966	9.91
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.259	0.257	0.207	0.319	0.039994	15.44
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	0.0317	0.0365	0.005	0.0471	0.017812	56.19
2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	0.193	0.193	0.13	0.251	0.044444	23.03
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.235	0.267	0.174	0.282	0.055306	23.53
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	0.0361	0.0382	0.03	0.0416	0.005485	15.19
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.0902	0.0905	0.0816	0.099	0.007876	8.73
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	0.262	0.243	0.166	0.443	0.108198	41.30
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.131	0.133	0.107	0.157	0.018229	13.92
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.194	0.227	0.0767	0.241	0.067485	34.79
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB(#180)	0.132	0.0909	0.0819	0.29	0.088925	67.37
2,2',3,3',4,4',5'-HpCB(#170)	0.334	0.335	0.246	0.399	0.06273	18.78
PCDD+PCDF I-TEQ	2.67	2.64	2.22	3.07	0.345065	12.92
PCDD+PCDF WHO-TEQ	2.93	2.95	2.48	3.33	0.356889	12.18
COPCB WHO-TEQ	0.0503	0.0505	0.0449	0.057	0.004514	8.97
PCDD+PCDF+COPCB WHO-TEQ	3	3	2.5	3.4	0.383406	12.78

3種飛灰試料(①,②,③)の分析機関間の比較 (単位:ng/g(dry))

分析機関No. 飛灰種類	飛灰①試料 各分析 機関間の比較 (単位: ng/g(dry))		飛灰②試料 各分析 機関間の比較 (単位: ng/g(dry))		飛灰③試料 各分析機 関間の比較 (単位: ng/g(dry))		参考 分析機関No.7による3種 飛灰分析結果		
	1,2,3,4,5,6,7 (n=7)		8,9,10,11,12,13,14 (n=7)		16,17,18,19,20 (n=5)		7	7	7
	①	①	②	②	③	③	①	②	③
	AVRAGE	CV %	AVRAGE	CV %	AVRAGE	CV %	AVRAGE	ng/g	ng/g
2,3,7,8-TeCDD	0.0408	11.62	0.051	17.87	0.192	10.94	0.0414	0.044	0.207
1,2,3,7,8-PeCDD	0.212	16.90	0.294	11.56	0.605	14.23	0.233	0.27	0.71
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.27	12.85	0.403	14.23	0.814	16.09	0.306	0.33	0.94
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.53	8.15	1.56	16.78	1.51	13.19	2.7	1.28	1.74
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.69	12.85	0.843	12.09	1.03	20.38	1.73	0.75	1.27
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	33.1	17.40	10.1	14.28	15.8	25.97	34.3	9.8	18.9
OCDD	63.2	23.34	19.3	13.14	39.4	30.12	75.6	19.1	54.6
2,3,7,8-TeCDF	0.216	31.74	0.371	10.20	0.845	6.67	0.332	0.46	1.11
1,2,3,7,8-PeCDF	0.814	22.14	1.14	18.68	1.63	17.83	1.01	1.32	1.96
2,3,4,7,8-PeCDF	1.07	9.05	1.16	8.09	1.38	11.67	1.2	1.19	1.68
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.03	11.66	1.63	23.63	1.79	20.32	1.8	1.46	1.95
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.26	14.10	1.82	21.74	1.95	17.44	2.76	1.86	2.39
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.391	16.66	0.142	37.93	0.154	34.75	0.358	0.14	0.23
2,3,4,6,7,8-HxCDF	5.7	16.23	2.35	15.95	2.85	18.53	6.12	2.40	3.48
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	15.4	19.05	6.97	13.73	9.29	19.81	17.8	7.1	11.7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4.83	13.68	0.95	20.75	1.14	27.40	5.41	0.97	1.46
OCDF	29.7	19.70	3.8	14.81	5.27	27.36	35	4.1	7.5
TeCDDs	51.9	18.52	8.24	15.83	3.49	12.51	47.2	7.61	3.85
PeCDDs	61.3	9.77	14.2	12.62	7.74	15.31	57.7	12.2	8.78
HxCDDs	270	12.41	27.1	18.22	17.1	12.43	290	23.9	21.4
HpCDDs	68	18.44	19.9	11.97	29.8	24.82	68.3	18.9	35.3
OCDD	63.2	23.34	19.3	13.14	39.4	30.12	75.6	19.1	54.6
PCDDs	514	11.79	88.4	10.11	97.4	22.67	539	81.7	124
TeCDFs	15.8	8.07	13.4	10.52	21.9	9.37	17.5	13.5	27.1
PeCDFs	20.9	11.01	14	6.21	19.8	14.84	24.1	14.3	24.7
HxCDFs	30.5	7.12	15.5	16.67	18.9	16.67	29.3	13.1	19.1
HpCDFs	37.8	13.14	10.6	14.67	14.4	18.95	41.9	11.3	19.5
OCDF	30.1	19.70	3.8	14.81	5.27	27.36	35	4.14	7.5
PCDFs	135	9.88	57.3	8.73	80.2	13.32	148	56.3	97.9
PCDDs+PCDFs	649	10.73	146	8.44	178	17.58	687	138	222
3,4,4',5'-TeCB (#81)	0.173	12.29	0.312	13.68	0.135	7.15	0.197	0.276	0.131
3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.269	19.10	0.457	11.86	0.379	16.36	0.241	0.376	0.401
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	0.467	9.39	0.801	20.68	0.474	9.91	0.481	0.716	0.506
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.312	6.62	0.573	24.87	0.259	15.44	0.312	0.482	0.285
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	0.0584	22.82	0.146	17.27	0.0317	56.19	0.0796	0.1342	0.057
2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	0.51	10.99	0.322	23.48	0.193	23.03	0.591	0.246	0.194
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.468	10.14	0.455	26.54	0.235	23.53	0.45	0.322	0.166
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	0.0929	34.30	0.128	22.74	0.0361	15.19	0.135	0.1894	0.0438
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.344	99.27 #128	0.25	30.01	0.0902	8.73	0.165	0.204	0.108
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	0.56	26.26	0.498	23.59	0.262	41.30	0.547	0.428	0.219
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.371	31.86	0.467	22.46	0.131	13.92	0.444	0.448	0.151
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.638	11.21	0.598	21.51	0.194	34.79	0.729	0.582	0.262
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB(#180)	0.319	25.97	0.155	58.58	0.132	67.37	0.485	0.284	0.139
2,2',3,3',4,4',5'-HpCB(#170)	1.84	14.53	0.473	49.30	0.334	18.78	1.63	0.484	0.351
PCDD+PCDF I-TEQ	2.86	7.60	1.95	8.71	2.67	12.92	3.1	1.91	3.19
PCDD+PCDF WHO-TEQ	2.88	6.84	2.08	8.93	2.93	12.18	3.12	2.02	3.49
GOPCB WHO-TEQ	0.0505	8.96	0.0866	19.95	0.0503	8.97	0.052	0.0771	0.0538
PCDD+PCDF+COPCB WHO-TEQ	2.9	7.02	2.2	7.29	3	12.78	3.2	2.1	3.5

3) クロスチェックの結果のまとめ

クロスチェック結果から明らかになった誤差要因を列挙すると以下の通りである。

1. 単純な計算ファクター等の入力・転記ミス
2. 計算ミス及び確認等の内部精度管理等不十分
3. 分析用のバイアルに少量採取する時点の誤差（標準溶液試料及び内標準）
4. 標準溶液の混合物の個々の異性体の濃度のばらつき、供給メーカー側によるロット間のばらつきや調整誤差によるもの及び分析機関で独自に希釈調整した場合の希釈誤差
5. 用いた内標準溶液の種類の違い、特に TEQ への寄与率の高い異性体についてはできるだけ内標準物質を使用することが望ましい
6. GC カラムの種類及び設置状態による異性体分離能の違い
7. クリーンアップ不十分による妨害成分の影響の有無による差
8. 抽出効率の違い。特に活性炭噴霧飛灰ではその影響が大きい可能性がある
9. GC-MS の装置調整不良又は不安定性
10. 検量線のばらつき及び直線性
 11. 分析全体の再現性
 12. ブランクの影響（前処理操作及び GC-MS 分析時等）
 13. 目的異性体の分離不十分
 14. 異性体の同定ミス

3-3-3 大気試料採取方法の比較検討

大気試料については従来ハイボリュームエアースンプラーによるダイオキシン類のモニタリングが実施されてきたが、気象条件などの影響を受けやすく日変動が大きいことが報告されており、中長期的大気中濃度の評価に関しては十分ではなかった。特にハイボリュームエアースンプラーは 24 時間 1 日の採取であるため、その地点の代表値を得るには多くの検体データを取る必要も有る。そこでハイボリュームエアースンプラーとローボリュームエアースンプラーの比較検討を実施し、日変動を考慮した適切な採取時間の設定についても検討した。ローボリュームサンプラーを用いることでその地域の長期的な大気環境濃度を把握することが可能であると考えられる。

3-3-3-1 方法

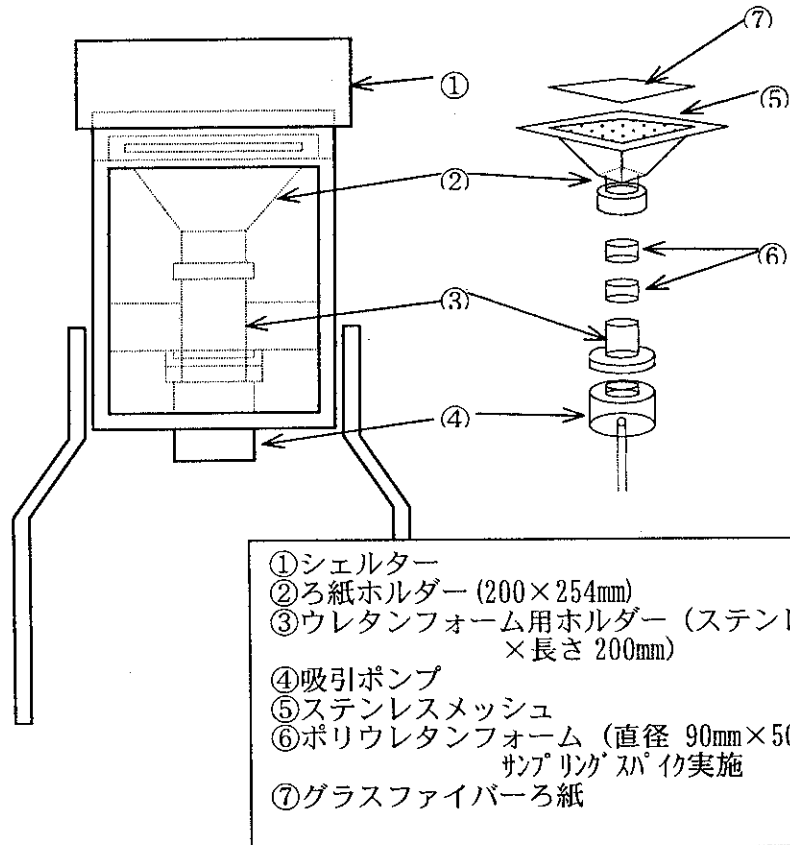
1) ハイボリュームエアースンプラー

1 週間連続して採取を行い、毎分約 700L の流量で行った。毎日吸着材とフィルターを交換し、各 24 時間ごとに試料を採取した。抽出液は 1 日ごとに別々に作成した。分析は 1 週間分の試料相当を各日から分取した。必要に応じ、各日ごとの分析も可能である。なお、1 日だけ 2 重測定を実施した。分析はフィルター部（粒子状）とポリウレタンフォーム（ガス状）に分けて測定した。

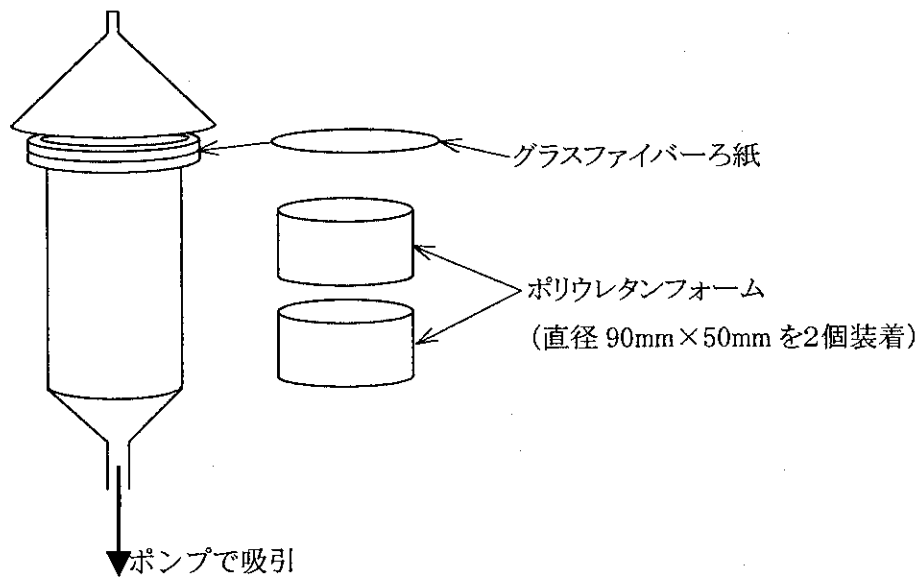
2) ローボリュームサンプラー

1 週間連続して採取を行なった。吸引速度約 80L/min で 1 週間で約 800m³ 以上採取した。吸着材であるポリウレタンフォームはハイボリュームエアースンプラーと同じ仕様のもを用いた。また、採取位置はハイボリュームエアースンプラーとほぼ同じ高さとした。分析はフィルター部（粒子状）とポリウレタンフォーム（ガス状）に分けて測定した。試料採取後、グラスファイバーろ紙及びウレタンフォームは分析まで低温保存した。

ハイボリュームエアサンプラー



ローボリュームサンプラー LOW VOLUME AIR SAMPLER



3-3-3-2 調査結果

結果は別紙に示す

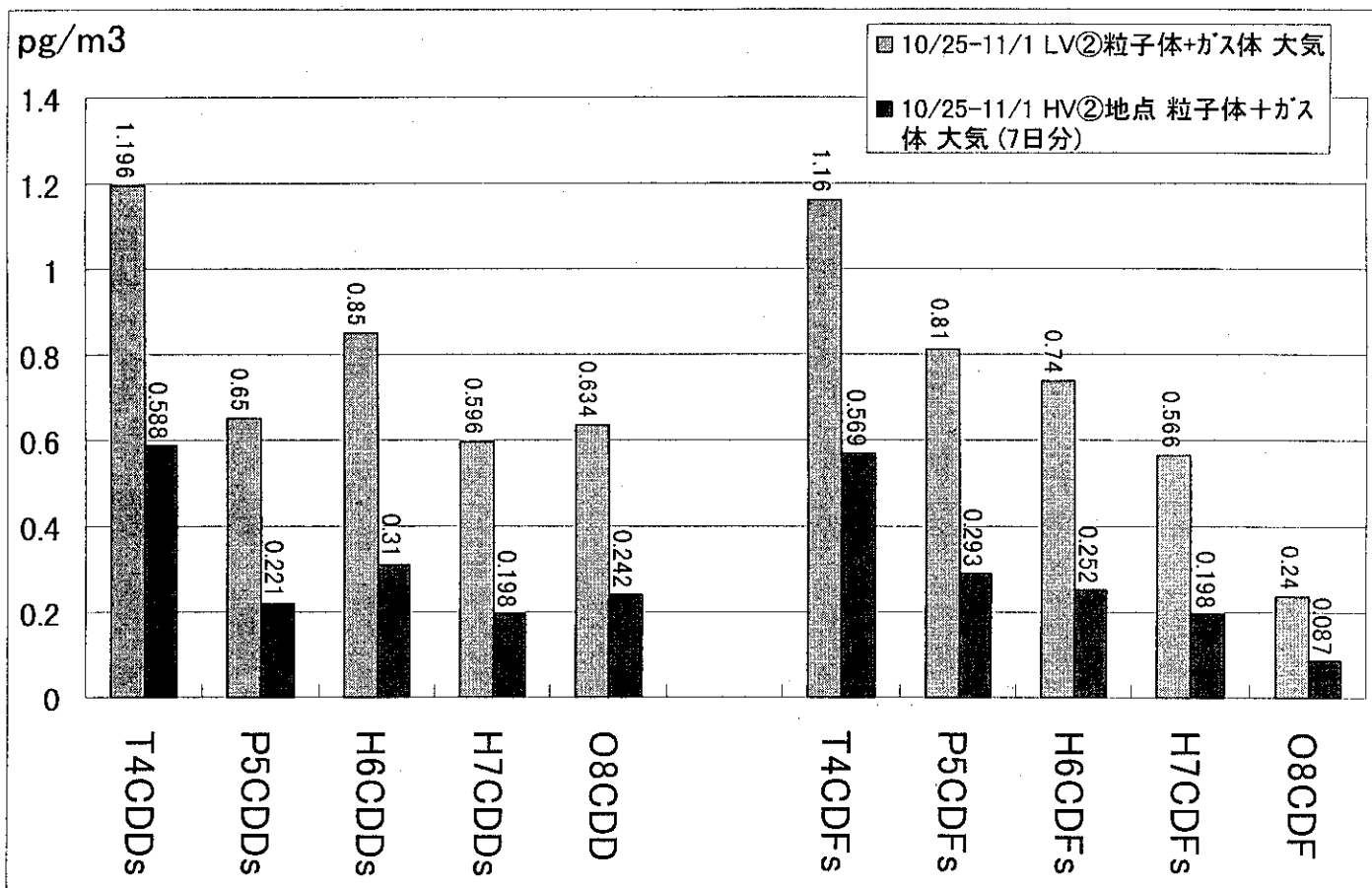
ハイボリュームエアサンプラー（HV）とローボリュームエアサンプラー（LV）のダイオキシン類分析結果の比較からは、PCDD、PCDF は粒子状及びガス状のパターンが非常に類似した結果が得られたが、HV 法の濃度は LV 法に対して約 30～50%程度であった。コプラ-PCB についても、PCDD、PCDF の傾向と同様に、LV 法の方が高めの傾向を示した。特にコプラ-PCB の部位別分布はポリウレタンフォーム部に多く存在していることから高速採取の HV 法において何らかの抜けやすい要因があったかもしれない。ポリウレタンフォームの材質や容器内面との密着度なども影響する可能性がある。フィルター部への粒子の捕捉能の違い等その他、HV 法においてはフィルター部とポリウレタンフォーム部までの間に空間が多く、その内壁に吸着される可能性も有りうる。特に今回調査した地点のダイオキシン類濃度は非常に低いため、都市部等において今後さらに多くのデータを蓄積する必要がある。なお、HV 法のサンプリングスパイクの回収率については良好であった。

HV 法における二重測定と比較試験からは極めて良好な結果が得られた。

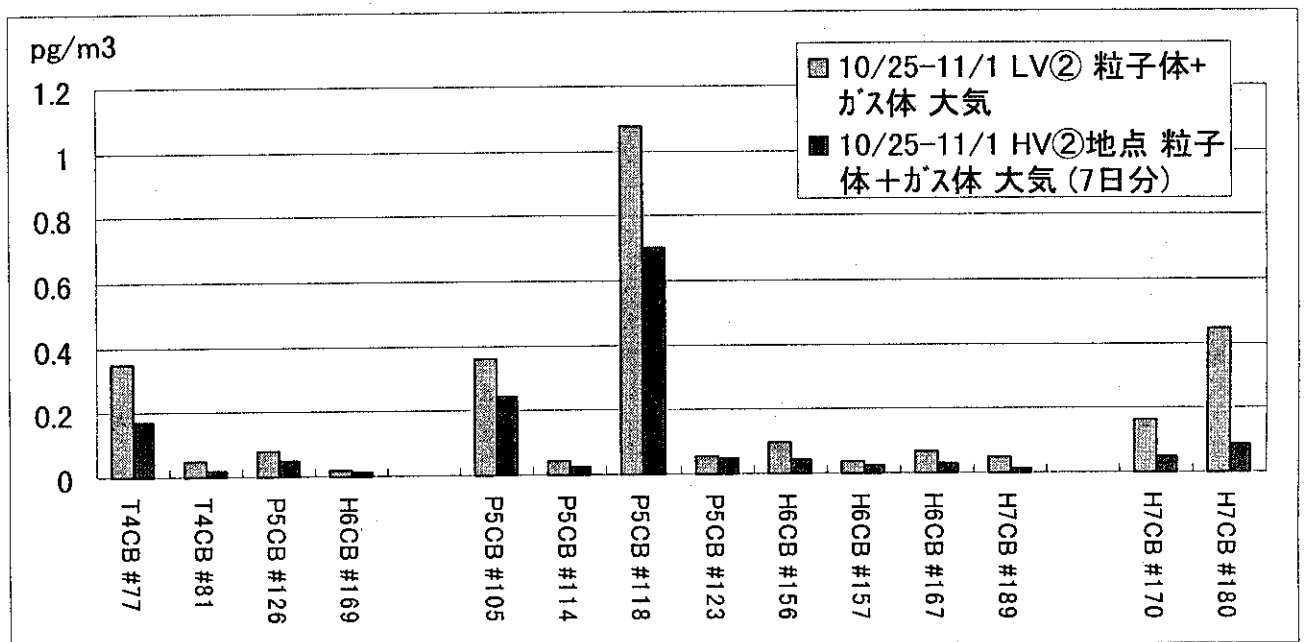
参考までに HV 法における詳細な部位別分布の調査を行った一例の結果を示す。

TEQ の評価ではダイオキシン類の主たる TEQ に影響する異性体の存在部位（主にフィルター部）に影響するが、全 PCB については PUF 部に多く存在している。PCB についての塩化物ごとの分布は PCDD、PCDF の対応する同じ塩素置換物ごとの分布よりもガス状に多く存在しており、概ね PeCDD、PeCDF の部位別分布と同じ PCB は 8 塩素化体であった。しかしながら詳細にコプラ-PCB などを分析してみると同じ PCB の塩化物の中でも、特にハロ付型のコプラ-PCB が PCDD、PCDF に近い部位別分布を示していた。これは、コプラ-PCB の性質としてフィルター部に捕捉された粒子に吸着されやすいこと、あるいは発生源の違い、さらに挙動の違いによるものと推測される。

サンプル名	ローボリュームエアサンプラー法(LVAS)			ハイボリュームエアサンプラー法(HCAS)			HV/LV比較
	10/25-11/1 LV② 粒子体 大気	10/25-11/1 LV② ガス体 大気	10/25-11/1 LV ②粒子体+ガス 体 大気	10/25-11/1 HV②地点 粒 子体 大気 (7 日分)	10/25-11/1 HV②地点 ガス 体 大気 (7日 分)	10/25-11/1 HV ②地点 粒子体 +ガス体 大気 (7日分)	HV/LV %
サンプル量	846m ³	846m ³	846m ³	1400m ³	1400m ³	1400m ³	
単位	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	
1368-T4CDD	0.038	0.63	0.668	0.012	0.33	0.342	51.20
1379-T4CDD	0.019	0.22	0.239	0.0049	0.11	0.1149	48.08
2378-T4CDD	<0.002	0.0032	0.0032	<0.002	<0.002	<0.002	#VALUE!
12378-P5CDD	0.0085	0.008	0.0165	0.0026	0.0032	0.0058	35.15
123478-H6CDD	0.017	0.005	0.022	0.0062	<0.004	0.0062	28.18
123678-H6CDD	0.031	0.01	0.041	0.012	<0.004	0.012	29.27
123789-H6CDD	0.028	0.0044	0.0324	0.009	<0.004	0.009	27.78
1234678-H7CDD	0.27	0.012	0.282	0.1	0.008	0.108	38.30
O8CDD	0.62	0.014	0.634	0.23	0.012	0.242	38.17
1368-T4CDF	0.0025	0.043	0.0455	<0.002	0.022	0.022	48.35
1278-T4CDF	0.0048	0.035	0.0398	<0.002	0.014	0.014	35.18
2378-T4CDF	0.0074	0.019	0.0264	<0.002	0.011	0.011	41.67
12378-P5CDF	0.022	0.033	0.055	0.0054	0.014	0.0194	35.27
23478-P5CDF	0.033	0.026	0.059	0.0093	0.01	0.0193	32.71
123478-H6CDF	0.055	0.021	0.076	0.02	0.0066	0.0266	35.00
123678-H6CDF	0.052	0.018	0.07	0.019	0.0065	0.0255	36.43
123789-H6CDF	0.0081	<0.004	0.0081	<0.004	<0.004	<0.004	#VALUE!
234678-H6CDF	0.088	0.019	0.107	0.033	0.0073	0.0403	37.66
1234678-H7CDF	0.29	0.019	0.309	0.09	0.009	0.099	32.04
1234789-H7CDF	0.051	<0.004	0.051	0.02	<0.004	0.02	39.22
O8CDF	0.24	<0.01	0.24	0.087	<0.01	0.087	36.25
T4CDDs	0.096	1.1	1.196	0.018	0.57	0.588	49.16
P5CDDs	0.27	0.38	0.65	0.061	0.16	0.221	34.00
H6CDDs	0.6	0.25	0.85	0.21	0.1	0.31	36.47
H7CDDs	0.57	0.026	0.596	0.18	0.018	0.198	33.22
O8CDD	0.62	0.014	0.634	0.23	0.012	0.242	38.17
Total PCDDs	2.2	1.8	4	0.7	0.86	1.56	39.00
T4CDFs	0.16	1	1.16	0.029	0.54	0.569	49.05
P5CDFs	0.38	0.43	0.81	0.083	0.21	0.293	36.17
H6CDFs	0.54	0.2	0.74	0.18	0.072	0.252	34.05
H7CDFs	0.53	0.036	0.566	0.18	0.018	0.198	34.98
O8CDF	0.24	<0.01	0.24	0.087	<0.01	0.087	36.25
Total PCDFs	1.9	1.7	3.6	0.56	0.84	1.4	38.89
Total PCDD/DFs	4.1	3.5	7.6	1.3	1.7	3	39.47
I-TEQ	0.057	0.032	0.089	0.019	0.011	0.03	33.71
WHO-TEQ	0.061	0.036	0.097	0.02	0.012	0.032	32.99



サンプル名	ローボリュームエアサンプラー法(LVAS)			ハイボリュームエアサンプラー法(HCAS)			HV/LV比較 HV/LV %
	10/25-11/1 LV② 粒子体 大気	10/25-11/1 LV② ガス体 大気	10/25-11/1 LV② 粒子体+ ガス体 大気	10/25-11/1 HV②地点 粒 子体 大気 (7 日分)	10/25-11/1 HV②地点 ガス 体 大気 (7日 分)	10/25-11/1 HV②地点 粒 子体+ガス体 大気 (7日分)	
サンプル量	846m ³	846m ³	846m ³	1400m ³	1400m ³	1400m ³	
単位	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	
T4CB #77	0.026	0.32	0.346	0.0026	0.17	0.1726	49.88
T4CB #81	0.0024	0.045	0.0474	<0.002	0.021	0.021	44.30
P5CB #126	0.013	0.064	0.077	<0.002	0.048	0.048	62.34
H6CB #169	0.01	0.0093	0.0193	0.002	0.0073	0.0093	48.19
P5CB #105	0.033	0.33	0.363	0.0058	0.24	0.2458	67.71
P5CB #114	0.0043	0.037	0.0413	<0.002	0.023	0.023	55.69
P5CB #118	0.19	0.89	1.08	0.013	0.69	0.703	65.09
P5CB #123	0.0064	0.047	0.0534	<0.002	0.046	0.046	86.14
H6CB #156	0.035	0.065	0.1	0.0036	0.038	0.0416	41.60
H6CB #157	0.013	0.023	0.036	<0.002	0.026	0.026	72.22
H6CB #167	0.024	0.046	0.07	0.002	0.026	0.028	40.00
H7CB #189	0.028	0.019	0.047	0.0044	0.0089	0.0133	28.30
H7CB #170	0.073	0.092	0.165	0.0058	0.042	0.0478	28.97
H7CB #180	0.18	0.27	0.45	0.012	0.072	0.084	18.67
I-TEQ	0.0015	0.0069	0.0084	0.000026	0.0051	0.005126	61.02
WHO-TEQ	0.0015	0.0067	0.0082	0.000024	0.005	0.005024	61.27



サンプル名	HVAS 本測定と二重測定との比較			
	②本測定 1日 目 粒子+ガス 大気	②二重測定 1 日目 粒子+ガス 大気	②本測定 2日 目 粒子+ガス 大気	②二重測定 2 日目 粒子+ガス 大気
サンプル量	1180m ³	1191m ³	1124m ³	1139m ³
単位	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³
1368-T4CDD	0.19	0.19	0.26	0.22
1379-T4CDD	0.057	0.065	0.087	0.081
2378-T4CDD	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
12378-P5CDD	0.0038	0.0031	0.0066	0.0078
123478-H6CDD	0.0058	0.0059	0.01	0.011
123678-H6CDD	0.011	0.012	0.021	0.02
123789-H6CDD	0.0069	0.0069	0.014	0.014
1234678-H7CDD	0.066	0.069	0.17	0.18
O8CDD	0.11	0.12	0.28	0.31
1368-T4CDF	0.0091	0.011	0.017	0.015
1278-T4CDF	0.007	0.0075	0.013	0.011
2378-T4CDF	0.0043	0.005	0.008	0.0072
12378-P5CDF	0.012	0.013	0.022	0.021
23478-P5CDF	0.013	0.013	0.025	0.022
123478-H6CDF	0.022	0.021	0.038	0.039
123678-H6CDF	0.018	0.02	0.04	0.042
123789-H6CDF	<0.004	<0.004	0.0051	0.0047
234678-H6CDF	0.024	0.028	0.069	0.073
1234678-H7CDF	0.068	0.066	0.19	0.19
1234789-H7CDF	0.014	0.015	0.044	0.046
O8CDF	0.057	0.057	0.2	0.21
T4CDDs	0.29	0.3	0.43	0.37
P5CDDs	0.13	0.14	0.23	0.22
H6CDDs	0.21	0.22	0.37	0.39
H7CDDs	0.14	0.14	0.33	0.34
O8CDD	0.11	0.12	0.28	0.31
Total PCDDs	0.88	0.92	1.6	1.6
T4CDFs	0.18	0.21	0.35	0.34
P5CDFs	0.16	0.17	0.32	0.34
H6CDFs	0.18	0.18	0.39	0.39
H7CDFs	0.13	0.13	0.39	0.4
O8CDF	0.057	0.057	0.2	0.21
Total PCDFs	0.71	0.75	1.7	1.7
Total PCDD/DFs	1.6	1.7	3.3	3.3
I-TEQ	0.02	0.02	0.042	0.042
WHO-TEQ	0.022	0.022	0.045	0.045

HVAS 本測定と二重測定との比較				
サンプル名	②本測定 1日 目 粒子+ガス 大気	②二重測定 1 日目 粒子+ガ ス 大気	②本測定 2日 目 粒子+ガス 大気	②二重測定 2 日目 粒子+ガ ス 大気
サンプル量	1180m ³	1191m ³	1124m ³	1139m ³
単位	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³
T4CB #77	0.14	0.13	0.23	0.19
T4CB #81	0.013	0.0092	0.011	0.017
P5CB #126	0.018	0.014	0.031	0.033
H6CB #169	0.0021	0.0021	0.0047	0.0079
P5CB #105	0.25	0.21	0.31	0.24
P5CB #114	0.02	0.015	0.028	0.028
P5CB #118	0.74	0.68	0.93	0.76
P5CB #123	0.039	0.033	0.039	0.022
H6CB #156	0.035	0.029	0.04	0.056
H6CB #157	0.011	0.011	0.011	0.015
H6CB #167	0.022	0.023	0.038	0.041
H7CB #189	0.011	0.0056	0.01	0.014
H7CB #170	0.037	0.049	0.051	0.063
H7CB #180	0.089	0.11	0.16	0.19
I-TEQ	0.002	0.0016	0.0034	0.0036
WHO-TEQ	0.002	0.0016	0.0033	0.0036

