

厚生科学研究費補助金

生活安全総合研究事業

「ダイオキシン類等の試験・分析の  
信頼性確保に関する調査研究」

平成 12 年度 総括・分担研究報告書

主任研究者

財団法人食品薬品安全センター 柳澤健一郎

分担研究者

星薬科大学 薬品分析化学教室 中澤 裕之

国立環境研究所地域環境研究グループ 森田 昌敏

国立医薬品食品衛生研究所食品部 豊田 正武

財団法人食品薬品安全センター 小野 宏

平成 13 (2001) 年 4 月

# 目 次

## 総括研究報告

- ダイオキシン類等の試験・分析の信頼性確保に関する調査研究 ..... 1  
柳澤 健一郎

## 分担研究報告

### I. ダイオキシン類の試験・分析の信頼性確保に関する調査研究

1. 食品中のダイオキシン類の分析の信頼性確保に関する調査研究 ..... 5  
豊田 正武
2. 血液試料のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定および精度管理 ..... 15  
中澤裕之  
(資料)「血液中のダイオキシン類測定暫定マニュアル」
3. ダイオキシン類のレポータージーンアッセイ系による簡易測定法の開発 ..... 19  
中澤裕之
4. 遺伝子組換え食品検査の信頼性確保に関する調査研究 ..... 39  
豊田 正武  
(資料)「組換えDNA技術応用食品の検査方法」

### II. 食品の試験・分析の信頼性確保に関する調査研究 ..... 49

- 小野 宏
1. 精度管理に必要な統計学的処理の手法に関する検討 ..... 51  
大隅 昇
2. 試薬・標準品等のリファレンス・センターに関する検討 ..... 59  
小野 宏
3. 外部精度管理調査のための適切な試料の作製法に関する研究 ..... 67  
内山 貞夫  
(1) 理化学検査用調査試料の作製に関する研究 ..... 69  
福原 克治  
(2) 細菌学的検査用調査試料の作製に関する研究 ..... 91  
大島 赴夫
4. 精度管理調査の効率化に関する検討 ..... 107  
内山 貞夫

平成12年度 厚生科学研究費補助金研究（生活安全総合研究事業）

「ダイオキシン類等の試験・分析の信頼性確保に関する調査研究」

総括研究報告書

主任研究者 柳澤健一郎

（財団法人食品薬品安全センター 理事長）

## ダイオキシン類等の試験・分析の信頼性確保に関する調査研究

主任研究者 柳澤 健一郎（財団法人食品薬品安全センター理事長）

### 研究要旨

公衆衛生上、とくに食品衛生上の重要課題であるダイオキシンの分析は、ごく微量の物質の測定にかかる高度の技術が要求されるものであり、また、測定の各段階における正確な操作と機器および試薬等の整備管理に欠陥があれば、測定結果が容易に変動するものである。この分析結果の信頼性を確保するための手法と手順を確立するための研究を行った。前年度作成した「食品中のダイオキシン類・コプラナーPCBs検査のための暫定ガイドライン案」に基づいて、食品共通試料の分析を10試験機関で行い、測定データの信頼性の評価を行った。「血液中のダイオキシン類測定暫定マニュアル」を作成し、これからの信頼性確保正確に備えた。ダイオキシンレセプター(AhR)のレポータージーンアッセイ系を確立し、ダイオキシン類の簡易測定法の確立を進めた。さらに、遺伝子組換え食品の検査方法の指針をまとめた。

また、ダイオキシン以外の食品衛生検査においても、検査の信頼性を確保するための外部精度管理調査のあり方を検討し、適正で実質的な調査を効率的に行うために考慮すべき諸問題を検討した。まず、調査結果の評価のために用いられる各種の統計学的手法の検討、つぎに検査のための適正な試薬や標準品の確保をいかにすべきかの検討、精度管理調査試料の作製方法の検討を行い、さらに精度管理調査作業の効率化についての検討を行った。

### 分担研究者

中澤 裕之 星薬科大学 薬品分析化学教室 教授

森田 昌敏 国立環境研究所 地域環境研究グループ 統括研究官

豊田 正武 国立医薬品食品衛生研究所 食品部 部長

小野 宏 財団法人食品薬品安全センター秦野研究所 所長

## A. 研究目的

ダイオキシンによる健康障害は、大いに懸念されるところであり、社会的関心も高く、その曝露の実態を確実に把握することは行政の急務である。食品や人体試料中のダイオキシン等の微量化学物質は、採取装置のわずかな汚れや試薬に含まれる不純物、分析機器の整備調整の不備あるいは不適切な試料処理等により、測定値の変動を来す。こうした微量化学物質の測定値の信頼性を確保するための手段を確立することが目的である。

また、ダイオキシン以外の食品衛生検査についても信頼性確保のために行われている精度管理事業を進める上で、解決すべき問題がまだ残されており、本研究では、それらの課題に応えることを目的として各種の問題点を取り上げて研究した。

## B. 研究方法

1. 食品中のダイオキシン類の分析については、魚肉、野菜、牛乳にダイオキシンを添加して乾燥した試料を作製し、協力検査機関に配付して測定値を回収した。前年度作成した「食品中のダイオキシン類・コプラナーPCBs検査のための暫定ガイドライン」に基づいて各機関における測定データの品質管理状況を検討した。

2. 公的検査機関および大学からダイオキシン分析に経験の豊富な専門家を委嘱して、血液の試料についてのダイオキシン分析法のマニュアルを作成した。また、そのマニュアルの妥当性を確認するため、ウシ血清にダイオキシンを添加した共通試料を作製し、数機関において分析比較した。

3. ダイオキシン類の簡易測定法を開発する

ため、マウス肝由来 Hepalclc7細胞にレポーターシフェラーゼ遺伝子をを導入し、開発したダイオキシン類のルシフェラーゼアッセイ細胞系を用いた。この系において牛乳に添加したダイオキシンおよび母乳中のダイオキシン類の測定を試みた。

4. 遺伝子組換え食品の検査法についても、組換え食品検査に経験のある専門家を集めて公的検査の指針を作成した。

5. ダイオキシン以外の食品衛生検査の信頼性確保について、外部精度管理調査における統計学的解析方法の検討、精度管理において必要となる食品関連化学物質の適正な試薬・標準品を確保し、供給できるような支援体制のためのリファレンスセンターの実現性の調査・検討、外部精度管理調査のための適切な調査試料の作製法、調査機関と参加機関との間のデータ送受の正確性と評価の効率化の検討を行い、電子通信手段の利用を試みた。

## C. 研究結果

1. ダイオキシンを添加した食品試料について各試験機関で行った測定データの信頼性を前年度作成した「食品中のダイオキシン類・コプラナーPCBs検査のための暫定ガイドライン」を基に検討した。内部標準の使用法、検量線の求め方、対象物質と内部標準物質とのピーク強度比、等に問題のある測定データが認められた。

2. 血液中ダイオキシン測定の問題点を検討し、測定値の変動要因をあげて、操作を統一する方向を考慮した。ダイオキシン値が通常脂肪単位重量あたりの値で表現されることから、脂肪の測定法についても統一を図った。こうして、「血液中のダイオキシン類測定暫定マニュアル」が完成した。

3. ダイオキシン類の簡易測定法として開発したルシフェラーゼリポータージーンアッセイ細胞系を用いて、各種ダイオキシン異性体の検出を試みた。この方法による TEF は WHO の TEF とほぼ一致した。この系において牛乳に添加したダイオキシンおよび母乳中のダイオキシン類の測定を行い、測定値を比較したところ、GC/MS で求めた数値と近い数値が得られた。

4. 遺伝子組換え食品の検査法の問題点を検討し、検査の指針として「組換えDNA 技術応用食品の検査方法」を作成した。

5. 食品衛生外部精度管理調査の数年間の蓄積データについて統計学的検討を行い、継続的に得られた測定データについて観測することの有用性が指摘された。使用する試薬や標準品の国内における標準物質の供給の実態を調査し、供給体制の整備にあたって考慮すべき事項を検討した。食品衛生外部精度管理調査のための共通試料の作製に関する検討を行い、実際の食材に近い試料の作製を試み、均質性と安定性の高い調査試料の作製に成果を得た。外部精度管理調査の効率的な進め方について具体的資料を蓄積した。

#### D. 考察

1. ダイオキシンの濃度の測定については、分析の各段階で結果に影響する変動要因があるので、測定法の基準を普及させ、精度管理を十分に行う必要がある。前年度この研究で策定した「食品中のダイオキシン類・コプラナーPCBs検査のための暫定ガイドライン案」に基づいて、共通試料測定データを吟味し、検査の信頼性を検討して、多少の問題点を明らかにすることができた。

2. さらに、「血液中のダイオキシン類測定暫定マニュアル」をまとめたが、これによって測定の精度管理が急速に進行すると考えられる。

3. ダイオキシン類の分析には、高性能のガスクロマトグラフ-マスマスペクトロメーターによることが必要であるが、より簡便な方法が確立されれば、この領域の業務は大いに促進される。その意味で、ダイオキシン類の簡易測定法は各方面で検討されているが、この遺伝子操作を加えて作製した培養細胞を用いたリポータージーンアッセイは有用であることが期待できる成績を示した。

4. 組換えDNA 食品は、実用の段階に入っているが、その検査法の信頼性確保は緊急に要望されているところである。ここでまとめられた「組換えDNA 技術応用食品の検査方法」ガイドラインは、これからの基本的な指針となる。

5. ダイオキシン以外の物質に関する食品衛生検査の信頼性の確保も重要な課題である。この研究ではまず、現行の外部精度管理調査における統計解析・評価方法の再検討を行い、理論的にまた具体的なデータの検証によって、種々の問題点を明らかにした。また、経時的なデータの比較によって新たな問題点が浮上してきた。精度管理調査の実施と合わせて検討を進めていくべきであろう。

精度管理業務を円滑に進めるためには、適正な試薬・標準品の確保と安定供給が必須であると考えられるが、国内における標準物質の供給の実態を調査し、供給体制を整備するにあたっての問題点を確認した。

食品衛生外部精度管理調査において熟練度を調査するための共通試料は、実際の食材に近い試料であることが要望されており、当然

ながら調査試料には高い均質性と安定性が求められている。理化学的検査および微生物検査の試料について、それぞれ検討を重ねて、これらの要件に叶う調査試料の作製法を開発した。

外部精度管理調査の調査機関と検査機関の連絡およびデータ転送に電子媒体を用いる方法は有用である可能性を認めた。これによって、今後より正確性の高い効率的な調査が可能となると見込まれる。

## E. 結論

ダイオキシン類および非ダイオキシンの食品中の試験・分析の信頼性確保に関する調査研究」を2つの分担課題に分けて行い、測定データの信頼性確保のために採るべき措置について有益な知見を得た。

1. 前年度の研究で作成した「食品中のダイオキシン類・コプラナーPCBs検査のための暫定ガイドライン」を基にして測定データの信頼性確認を行い、ガイドラインが有用であることが判った。

2. 「血液中のダイオキシン類測定の暫定マニュアル」が完成したので、その方面の測定の精度管理に役立つと期待される。

3. ダイオキシン類のレポータージーンアクセス系の開発は、簡便法としてある濃度範囲のダイオキシン類の測定に有用であろう。

4. 遺伝子組換え食品の検査の信頼性確保に関する基礎試料である検査方法の指針が完成した。

5. 食品衛生外部精度管理制度の充実のために、精度管理の統計学的解析方法の検討、適

正な試薬・標準品の確保と供給のためのリファレンスセンターの実行可能性を検討、適当な調査試料の作製方法の試作、調査試料の送付・検査結果の回収・評価の調査機関と参加機関との間の連絡の効率化の検討を行った。

## F. 研究発表

なし

## G. 知的所有権の取得状況

なし

平成12年度 厚生科学研究費補助金研究（生活安全総合研究事業）

「ダイオキシン類等の試験・分析の信頼性確保に関する調査研究」

分担研究報告書

I. ダイオキシン類の試験・分析の信頼性確保に関する調査研究

1. 食品中ダイオキシン類の分析の信頼性確保に関する調査研究
2. 血液試料のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定および精度管理

資料 「血液中のダイオキシン類測定暫定マニュアル」

3. ダイオキシン類のレポータージーンアッセイ系による簡易測定法の開発
4. 遺伝子組換え食品検査の信頼性確保に関する調査研究

資料 「組換えDNA技術応用食品の検査方法」



平成 12 年度厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）  
分担研究報告書

I-1. 食品中ダイオキシン類の分析の信頼性確保に関する調査研究

分担研究者 豊田 正武 国立医薬品食品衛生研究所 食品部長

研究要旨

昨年度に引き続き、ダイオキシン類分析の外部精度管理方法を検討する目的で、10 機関に標準試料およびダイオキシン類の溶液を配布した。また、昨年度実施した外部精度管理で報告されたデータを解析し、参加機関におけるデータの品質管理状況を検討した。この結果、未だデータの品質管理が完全に実施されていない機関がいくつかあることが明らかになった。

また、より実際に分析する検体に近い試料を用いて外部精度管理を行うために、管理用の試料作製についても検討を加え、ダイオキシン分析において重要な食品である魚類及び葉菜の試料作成を行っている。

研究協力者

松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所 食品部第二室長

A 研究目的

近年、ダイオキシン及びコプラナー P CB による健康への危害が、社会的に注目されている。ヒトへのダイオキシン曝露の主要経路の 1 つは、食品等の喫食であると考えられるため、各種の食品中のダイオキシン類の濃度を正確に知ることが、ヒトへのダイオキシン曝露の影響評価のためには不可欠である。

ダイオキシン類の分析においては、非常に低濃度の化合物 29 種類を同時に分析しなくてはならないため、その分析には非常に高度の技能が必要である。特に、食品中のダイオキシン類分析では、排ガス等の環境試料中のダイオキシンよりも

遙かに低濃度であり、また試料食品には多数の複雑な成分が存在することから、定量値が影響を受けやすいため、複雑な前処理操作によってクリーンアップと濃縮を行わなければならない。このため、食品中のダイオキシン分析の前処理工程は長時間にわたる他種類の操作を伴っており、この間に環境からのコンタミネーションの影響を大きく受ける事がある。従って、試験室環境の整備もまた重要である。このため、食品中のダイオキシン類の分析にあっては、単に分析法を確立するのみではなく、それぞれの試験室の環境、分析者の技術を高いレベルで保持しなくてはならない。

以上にのべた、分析手法、分析者の技術

レベル、試験室環境が整っており、信頼性のある分析値が得られている事を客観的に保証する手段の1つが外部精度管理である。外部精度管理は技能試験ともいわれ、多数の試験機関が共通試料を分析した結果を相互比較し、個々の分析機関の能力を客観的に評価する手法である。

平成11年度の本研究では、多数の専門家の協力の下に「食品中のダイオキシン類・コブラナーPCBs検査のための暫定ガイドライン案」を作製し、またダイオキシン類分析の外部精度管理方法を検討する目的で、15機関に認証標準試料およびダイオキシン類の溶液を配布し、分析結果の相互比較を行い、分析値の信頼性の確立を試みた。

本年度は、外部精度管理を継続して行うとともに、昨年度実施した結果をさらに詳細に解析して、参加機関における測定データの品質管理状況を検討した。また、従来の外部精度管理では、試料として認証標準試料(CRM)を用いてきたが、CRMの種類は少なく、より実際に分析する検体に近い試料を用いて外部精度管理を行うために、均一な試料の作製についても検討している。

## B. 研究方法

### 外部精度管理の実施

10カ所のダイオキシン分析機関に、以下に示す2種類の試料を配布し、外部精度管理を実施した。

#### 試料1 BCR RM534

European Commission 製

通常の牛乳にダイオキシン類を添加し、乾燥し、粉末状としたもの。

#### 試料2 ダイオキシン類およびコブラナーPCBのノナン溶液

Wellington Laboratories 社製

#### 平成11年度外部精度管理結果の解析

平成11年度の外部精度管理結果については、認証値の不確かさ範囲、及びZスコアによる評価を行い報告した。本年度はこれらの結果と共に提出された、測定データの品質管理に係わる項目を整理し、いくつかの問題点を明らかにした。

#### 外部精度管理用試料の作製

財団法人日本食品分析センター及び堂大阪支所に委託し、ダイオキシン類外部精度管理試料を作製した。

食品からのダイオキシンの摂取源として重要な魚類(スズキ)と野菜類の中で比較的ダイオキシン濃度が高く、社会的にも問題となったホウレンソウの試料を作製することとした。

スズキ(東京湾近辺)、ホウレンソウをそれぞれ5Kg購入し、粗く粉碎し、200g毎にステンレストレーに入れて凍結する。これを凍結乾燥機を用いて乾燥し、ミルにより均一化した。

作製した試料について、ダイオキシン類の濃度を測定し、均一性を確認する。

## C. 研究結果

平成11年度の外部精度管理結果の概要をTable 1に示す。均一化した魚体試料(試料1)、及び乾燥粉末化した牛乳試料(試料2)におけるTEQの室間精度はそれぞれ8%及び13%で、良好な結果が得られた。しかしながら、各参加機関から提出されたの報告書の内容において、精度管理方法の一部が平成11年

度の「食品中のダイオキシン類測定方法ガイドライン」に定めた内容に適合していないあるいは不十分な事例が見られた。以下、その内容を記述する。

#### 内部標準

内部標準（クリーンアップスパイク）は前処理が適切に行われたかを確認し、さらに回収率を補正して定量を行うために加えられる。そのため、定量の対象である各異性体と同じ挙動をとると期待される、骨格の炭素を<sup>13</sup>Cで置換した内部標準を使用する。ガイドラインでは、内部標準使用の基準として、各塩素数毎に最低1種類の内部標準を入れることを求めているが、前処理中の挙動、GC/MSにおける挙動の変動による誤差を正しく補正するためには、各異性体毎に対応する内部標準を使用することが望ましい。

Table 2に参加機関が使用した内部標準を示す。全ての異性体に対応する内部標準を使用した機関は4カ所のみであり、HxCDD, HxCDFについてはそれぞれ1種類の異性体のみ内部標準を使用している機関が多数あった。

#### 検量線

ガイドラインでは、0.1ng/ml～100ng/mlの濃度範囲で5段階程度の標準溶液を調製し、各濃度で3回以上の分析を行って、合計15点以上のデータから検量線を作製し、RRFを求めることとされている。

Table 3に、各機関の検量線作製状況を示す。今回報告された結果では、12点（4濃度、3回）、10点（5濃度、2回）、5点（5濃度、1回）、8点（4濃度2回）6点（3濃度、2点）から検量線を作製

していた機関があった。また、検量線の最低濃度を0.2ng/mlとしている機関が数カ所あった。ダイオキシン分析にあつては、多数のデータから求めたRRFに基づいて定量を行うため、RRFの信頼性は分析値の信頼性に大きく影響する。例えば8点のデータから求めた8個のRRFの平均は、15点のデータから求めたRRFよりも信頼区間が大きくなる。そのためガイドラインでは15点以上のデータを要求している。この点から、RRFを5データから計算している機関Iの信頼性には問題がある。

#### RRFの値

RRFは、同濃度の分析対象物質と内部標準物質のピーク強度の比である。内部標準物質として安定同位体置換体を用いているので、RRFは1に近い値となることが通常である。Table 4に示した各機関のRRFは、ほとんどが1付近の値となっているが、数カ所の機関で異常な値が見られる。機関Bでは2-10の範囲の値を報告しており、また機関Mは1-2の値となっている。

このようにRRF値が1から外れる原因としては、分析対象物とは異なる異性体を内部標準としている場合が考えられる。例えば6塩素体について1種類の内部標準だけを使用している場合、他の異性体はイオン化率が異なるために、やや1とは異なる値となることが予想される。しかし、上記2機関では、対応する内部標準を用いている異性体のRRFであっても、大きな値が報告されている。

他の理由として、添加している内部標準の濃度が実際とは異なっていることが

考えられる。例えば 0.1ng 加えるべき内部標準を 0.05ng を加えると、RRF の計算値は 2 程度となる。この場合、試料にも同量の内部標準を加えていけば分析上は問題はないが、検量線と試料の内部標準量が異なっていれば当然結果は誤ったものとなる。

また、このように 1 から離れた RRF 値が得られた場合には、原因を究明すべきであり、そのまま使用していることは、品質保証上の問題点と考えられる。

#### 回収率

ガイドラインでは内部標準の回収率は 40 ~ 120 % の範囲でなければならない。Table 5 は試料 1 の分析時の回収率であり、40 % 以下は見られないが、120 % を越えたものはいくつかある。

機関 A 及び N は加えた内部標準の一部について回収率を報告していない。ガイドラインでは少なくとも各塩素数につき 1 つの内部標準を使用し、その回収率を用いて正当性を確認することとされている。例えば、機関 A では TCDD, HxCDD, コプラナー PCBs のノンオルソ体以外には回収率を保証するデータが存在しないことになる。

#### D 考察

前年度の外部精度管理結果は、魚試料では外れ値を除いた後の各異性体濃度の室間 RSD がほぼ 30 % 以下、TEQ の変動は 8 % であった。また、より濃度の低い粉乳試料でも、TEQ の変動は 13 % であり良好な結果であった。

今回、分析値と共に提出された分析に関連するデータを詳細に検討したとこ

ろ、分析値の以下に示す品質保証上の問題がいくつか見いだされた。

1. 分析対象物質に完全に対応した内部標準を使用していない。
2. 検量線作製 (RRF 計算) の際のデータ数が少ない
3. RRF の値が 1 を大きく越えている。
4. 回収率が報告されていない異性体がある。

これらの事項は、分析値の品質を裏付けるために欠くことのできないものであり、外部精度管理結果が良好な値となったとしても、全体の信頼性をそこなうものである。今後、分析技法のみならず、このようなデータを適切に記録管理することによる品質管理についての研修・教育を行っていくことが重要と考えられる。

#### E 結論

平成 11 年度のダイオキシン類分析外部精度管理報告書中において、いくつかの精度管理上の問題点が見いだされた。ガイドラインに適合していないことが、直ちに分析値の誤りを意味するわけではなく、例えば内部標準数が少ない機関が必ず認証値から離れた値を報告しているわけではない。しかしながら、外部精度管理のみで分析値の正当性を保証する事は困難であり、日常的な測定データの品質管理データの積み重ねがあつて初めて測定値の正しさが保証される。各種の品質管理データが欠けていることは報告された分析値の信頼性を大きく損なうものであり、今後この様な品質管理に関する意識を高めていく必要がある。

Table 1 化合物毎の認証値と統計量

試料1 分析項目	Grubbs test 後										頑健な統計		
	認証値	不確かさ	最大値	最小値	平均値	SD	RSD%	平均値	SD	RSD%	平均値	SD	RSD%
2,3,7,8-TCDD	6.6	0.6	8.15	6.07	6.97	0.59	8.4	6.97	0.59	8.4	6.95	0.62	9.0
1,2,3,7,8-PeCDD	4.4	1.1	5.11	3.85	4.53	0.36	7.9	4.53	0.36	7.9	4.54	0.39	8.6
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.9	0.7	2.10	1.23	1.62	0.26	15.8	1.62	0.26	15.8	1.61	0.27	16.9
1,2,3,6,7,8-HxCDD	5.6	1.3	6.59	4.30	5.27	0.64	12.2	5.27	0.64	12.2	5.24	0.65	12.4
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.7	0.4	0.76	0.58	0.68	0.07	10.4	0.68	0.07	10.4	0.68	0.08	11.8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	6.5	1.8	9.71	4.87	6.88	1.45	21.0	6.88	1.45	21.0	6.85	1.57	22.9
OCDD	6.3	1.9	18.23	3.08	6.77	4.05	59.8	5.33	1.20	22.5	5.72	1.69	29.6
2,3,7,8-TCDF	11.9	2.7	12.07	8.88	10.50	0.93	8.9	10.50	0.93	8.9	10.50	1.04	9.9
1,2,3,7,8-PeCDF	5.0	2.0	5.80	3.83	4.81	0.62	12.9	4.81	0.62	12.9	4.81	0.70	14.6
2,3,4,7,8-PeCDF			19.53	7.80	13.04	2.65	20.3	13.04	2.65	20.3	12.94	2.11	16.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF			13.00	2.36	4.24	2.56	60.3	3.43	0.52	15.1	3.62	0.72	19.9
1,2,3,6,7,8-HxCDF			7.00	1.99	2.84	1.32	46.3	2.52	0.57	22.6	2.54	0.56	22.1
1,2,3,4,6,7,8-HxCDF			11.60	0.91	2.35	2.72	115.8	1.47	0.49	33.6	1.63	0.71	43.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF			22.00	3.31	5.80	4.56	78.6	4.65	0.87	18.8	4.75	1.05	22.1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF			0.14	0.06	0.10	0.06	57.6	0.10	0.06	57.6			
OCDF			1.83	0.25	0.92	0.65	71.0	0.92	0.65	71.0	0.92	0.74	80.5
3,3',4,4'-TCB(77)			1600.0	718.7	1243.2	203.3	16.4	1243.2	203.3	16.4	1256.1	166.1	13.2
3,4,4',5'-TCB(81)			224.0	110.0	138.6	27.2	19.6	132.0	12.2	9.2	133.9	14.9	11.1
3,3',4,4',5'-PeCB(126)			417.0	240.0	330.4	48.7	14.7	330.4	48.7	14.7	330.6	52.7	16.0
3,3',4,4',5,5'-HxCB(169)			35.1	19.9	25.3	3.4	13.5	24.6	2.2	8.9	25.0	2.4	9.7
2,3,3',4,4'-PeCB(105)	54000	24000	61316	39500	49440	5710	11.5	49440	5710	11.5	49277	5698	11.6
2,3,4,4',5'-PeCB(114)			6683	3623	5128	814	15.9	5128	814	15.9	5124	830	16.2
2,3',4,4',5'-PeCB(118)	132000	60000	146000	75844	116851	24741	21.2	116851	24741	21.2	116851	28056	24.0
2',3,4,4',5'-PeCB(123)			22367	1424	5641	5959	105.6	3368	877	26.0	3700	1151	31.1
2,3,3',4,4',5'-HxCB(156)			11700	6890	8450	1278	15.1	8450	1278	15.1	8328	1129	13.6
2,3,3',4,4',5'-HxCB(157)			3073	1227	1765	555	31.4	1765	555	31.4	1664	386	23.2
2,3',4,4',5,5'-HxCB(167)			17875	3490	7693	5485	71.3	7693	5485	71.3	7410	5616	75.8
2,3,3',4,4',5,5'-HxCB(189)			1150	780	933	106	11.3	933	106	11.3	930	111	12.0
TEQ					79	6.3	8.0	79	6.3	8.0	79	6.3	8.0

単位 pg/g

Table 1 (続き)

試料2 分析項目	Grubbs test 後										頑健な統計		
	認証値	不確かさ	最大値	最小値	平均値	SD	RSD%	平均値	SD	RSD%	平均値	SD	RSD%
2,3,7,8-TCDD	0.25	0.03	0.33	0.13	0.25	0.05	18.9	0.25	0.047	18.9	0.26	0.034	13.3
1,2,3,7,8-PeCDD	0.79	0.04	1.42	0.63	0.87	0.18	20.5	0.83	0.094	11.4	0.84	0.102	12.2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.42	0.07	0.52	0.24	0.39	0.07	18.6	0.39	0.073	18.6	0.39	0.074	19.0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.98	0.11	1.11	0.53	0.86	0.15	17.4	0.86	0.151	17.4	0.87	0.150	17.2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.34	0.05	0.43	0.21	0.33	0.06	17.5	0.33	0.058	17.5	0.33	0.058	17.6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD			14.40	1.00	4.12	3.71	90.0	2.80	1.197	42.7	3.12	1.560	50.0
OCDD			66.0	4.32	18.9	18.2	96.0	18.94	18.177	96.0	14.81	9.915	67.0
2,3,7,8-TCDF	0.05	0.03	0.11	0.03	0.06	0.02	43.2	0.06	0.024	43.2	0.05	0.023	43.2
1,2,3,7,8-PeCDF	0.054	0.013	0.09	0.05	0.07	0.01	15.0	0.07	0.011	15.0	0.07	0.011	15.1
2,3,4,7,8-PeCDF	1.81	0.13	1.95	1.02	1.55	0.25	15.9	1.55	0.246	15.9	1.56	0.251	16.1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.94	0.04	1.02	0.70	0.88	0.11	12.1	0.88	0.107	12.1	0.88	0.121	13.7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.01	0.09	1.09	0.69	0.92	0.10	11.3	0.92	0.103	11.3	0.92	0.103	11.2
1,2,3,7,8,9-HxCDF			0.19	0.00	0.07	0.07	114.1	0.08	0.075	91.9			
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.07	0.05	1.67	0.60	0.96	0.26	26.8	0.96	0.258	26.8	0.94	0.212	22.6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF			0.91	0.39	0.53	0.13	25.6	0.50	0.082	16.6	0.50	0.112	22.6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF			0.21	0.02	0.07	0.07	111.8	0.07	0.074	111.8			
OCDF			0.64	0.03	0.18	0.20	108.3	0.18	0.196	108.3			
3,3',4,4'-TCB(77)			3.8	0.9	1.75	0.7	41.0	1.61	0.47	29.0	1.67	0.58	34.5
3,4,4',5'-TCB(81)			0.6	0.4	0.52	0.1	15.4	0.52	0.08	15.4	0.52	0.08	16.2
3,3',4,4',5'-PeCB(126)			11.4	6.0	9.41	1.7	18.5	9.41	1.74	18.5	9.45	1.88	19.9
3,3',4,4',5,5'-HxCB(169)			3.5	1.6	2.88	0.5	17.5	2.88	0.50	17.5	2.92	0.46	15.9
2,3,3',4,4',5'-PeCB(105)			195	81	151	28	18.4	151	27.8	18.4	153	23.73	15.5
2,3,4,4',5'-PeCB(114)			20	11	16	3	17.4	16	2.8	17.4	16	3.12	19.7
2,3',4,4',5'-PeCB(118)			1103	480	802	174	21.7	802	174.0	21.7	804	185.16	23.0
2',3,4,4',5'-PeCB(123)			18	5	10	4	37.3	10	3.8	37.3	10	3.94	38.9
2,3,3',4,4',5'-HxCB(156)			150	64	115	22	19.0	115	21.9	19.0	116	20.76	17.8
2,3,3',4,4',5'-HxCB(157)			39	12	25	7	27.9	25	6.9	27.9	25	6.83	27.6
2,3',4,4',5,5'-HxCB(167)			209	38	96	64	66.4	96	63.7	66.4	95	69.50	73.5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(189)			15	8	13	2	17.5	13	2.2	17.5	13	2.23	17.5
TEQ					3.5	0.46	13.1	3.5	0.46	13.1	3.6	0.40	11.2

単位 pg/g

Table 2 内標準物質の添加量 (ng)

内標準物質	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
<sup>12</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	0.3	0.1	0.1	0.04	0.04	0.1	0.2	0.2	0.04	0.5	0.1	0.1	0.2	0.2	0.05
<sup>12</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD		0.1				0.1									
<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TCDD		0.1				0.1									
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	0.3	0.1	0.1	0.04	0.04		0.2	0.2	0.04	0.5	0.1	0.1	0.2	0.1	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD		0.1				0.1	0.2	0.2	0.04					0.1	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.3	0.1	0.1	0.04	0.04	0.1	0.2	0.2	0.04	0.5	0.1	0.1	0.2	0.1	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD		0.1				0.1	0.2	0.2			0.1				0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.3	0.1	0.1	0.04	0.04		0.2	0.2	0.04	0.5	0.1	0.1	0.2	0.1	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.3	0.2	0.1	0.04	0.2	0.1	0.4	0.2	0.08	0.5	0.1	0.1	0.4	0.5	0.10
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDF	0.3	0.1	0.1	0.04	0.04	0.2	0.2	0.2	0.04	0.5	1.1	0.1	0.2	0.1	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF	0.3	0.1	0.1	0.04		0.1	0.2	0.2	0.04	0.5	0.1	0.1	0.2	0.1	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF		0.1			0.04		0.2	0.2	0.04		0.1			0.1	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.3	0.1	0.1	0.04	0.04	0.1	0.2	0.2	0.04	0.5	0.1	0.1	0.2	0.1	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF		0.1				0.1	0.2	0.2	0.04					0.1	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.3	0.1	0.1			0.1	0.2	0.2	0.04		0.1			0.1	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF		0.1				0.1	0.2	0.2	0.04		0.1			0.1	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.3	0.1	0.1	0.04	0.04		0.2	0.2	0.04	0.5		0.1	0.2	0.1	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0.1				0.1	0.2	0.2	0.04		0.1			0.1	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.3	0.2	0.1	0.04	0.2	0.1	0.4	0.2	0.08	0.5	0.1	0.1	0.4		0.10
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4'-TCB	0.3	0.5	0.5	0.2	0.4	0.1	2	0.5	0.04	0.5	1.2	0.4	0.2	0.5	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,4,4',5'-TCB	0.3	0.5		0.2		0.1	2	0.5	0.04	0.5	1	0.4			
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5'-PeCB	0.3	0.5	0.5	0.2	0.4	0.1	2	0.5	0.04	0.5	1.2	0.4	0.2	0.5	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.3	0.5	0.5	0.2	0.4	0.1	2	0.5	0.04	0.5	1.2	0.4	0.2	0.5	0.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5,5'-PeCB	0.3	0.5		0.2	10	0.1	2	0.5	0.04			0.4		0.5	0.20
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,4',5-PeCB	0.3	0.5		0.2		0.1	2	0.5	0.04				0.2	0.5	0.20
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5-PeCB	0.3	0.5		0.2	10	0.1	2	0.5	0.04				0.2	0.5	0.20
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2',3,4,4',5-PeCB	0.3	0.5	0.5	0.2		0.1	2	0.5	0.04	0.5	1		0.2	0.5	0.20
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5-HxCB	0.3			0.2		0.1	2	0.5	0.04		1		0.2	0.5	0.20
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.3	0.5		0.2		0.1	2	0.5	0.04		1		0.2	0.5	0.20
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.3	0.5		0.2	10	0.1	2	0.5	0.04	0.5	1	0.4	0.2	0.5	0.20
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.3	0.5		0.2	10	0.1	2	0.5	0.04	0.5	1	0.4	0.2	0.5	0.20

Table 3 検査線作製データ数

分析項目	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
2,3,7,8-TCDD	6x3	4x3	5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
1,2,3,7,8-PeCDD	6x3	4x3	5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	5x2	5x3
1,2,3,4,7,8-HxCDD	6x3	4x3	5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	6x3		5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	6x3			5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	6x3	4x3	5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	5x2	5x3
OCDD	6x3	4x3	5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	5x2	5x3
2,3,7,8-TCDF	6x3	4x3	5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
1,2,3,7,8-PeCDF	6x3	4x3	5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	5x2	5x3
2,3,4,7,8-PeCDF	6x3		5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	6x3	4x3	5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	6x3		5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	6x3		5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	6x3		5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	6x3	4x3	5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	5x2	5x3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	6x3			5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	5x2	5x3
OCDF	6x3	4x3	5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	5x2	5x3
3,3',4,4'-TCB(77)	6x3	5x3	5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	5x3	5x3	6x3	3x2	5x3
3,4,4',5'-TCB(81)	6x3			5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	5x3	5x3	6x3	3x2	5x3
3,3',4,4',5'-PeCB(126)	6x3	5x3	5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	5x3	5x3	6x3	3x2	5x3
3,3',4,4',5,5'-HxCB(169)	6x3	5x3	5x3	5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	5x3	5x3	6x3	3x2	5x3
2,3,3',4,4'-PeCB(105)	6x3	5x3		5x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
2,3,4,4',5'-PeCB(114)	6x3			6x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
2,3',4,4',5'-PeCB(118)	6x3			6x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
2',3,4,4',5'-PeCB(123)	6x3			6x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
2,3,3',4,4',5'-HxCB(156)	6x3	5x3		6x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
2,3,3',4,4',5'-HxCB(157)	6x3			6x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
2,3',4,4',5,5'-HxCB(167)	6x3			6x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(189)	6x3	5x3		6x5	5x3	5x2	5x3	5x3	5x1	5x3	6x3	5x3	6x3	4x2	5x3



Table 4 RRF值

分析項目	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
2,3,7,8-TCDD	1.03	5.49	0.98	0.95	1.18	0.88	1.04	0.99	1.03	1.14	0.97	0.97	1.77	1.03	1.33
1,2,3,7,8-PeCDD	1.02	10.42	0.99	1.13	1.13	0.99	0.96	0.95	0.98	1.11	1.10	0.79	2.01	0.89	1.28
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.99	8.31		0.98	1.04	1.18	0.84	0.99	1.08	0.93	0.97	0.80	2.03	1.08	1.10
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.02	8.44	1.04	1.15	1.21	0.92	0.84	1.12	0.99	1.02	0.96	0.86	2.15	0.92	0.90
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.07	3.90		0.94	1.04	1.15	0.87	1.06	0.95	0.99	0.90	0.86	2.16	0.92	0.91
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.09	9.53	1.03	0.96	1.07	1.17	1.06	1.26	1.19	1.09	0.94	1.15	2.42	1.21	0.99
OCDD	1.05	6.38	1.05	1.27	2.17	1.29	1.02	1.13	1.09	1.07	1.10	1.08	2.16	1.13	1.10
2,3,7,8-TCDF	0.97	4.20	0.88	1.13	1.33	0.91	1.02	0.93	1.17	1.09	1.10	0.95	1.71	1.11	0.94
1,2,3,7,8-PeCDF	1.09	5.94	0.95	1.08	1.45	1.20	0.94	1.04	1.15	1.04	1.10	0.87	1.38	1.17	1.02
2,3,4,7,8-PeCDF	1.07	5.64	0.89	0.97	1.36	0.99	0.98	1.15	0.98	1.04	1.10	0.83	1.40	0.96	1.11
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.03	5.45	0.93	1.12	1.47	1.00	0.96	1.06	0.95	1.20	1.03	0.94	1.75	1.05	0.98
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.11	4.94	0.98	1.25	1.64	0.93	0.93	1.09	0.95	1.29	1.10	1.00	1.84	1.05	0.93
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.83	5.81	0.86	0.58	0.93	0.55	1.07	0.73	1.06	0.95	1.06	0.69	1.44	1.13	0.92
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.01	2.56	0.66	0.98	1.22	0.80	1.00	1.04	1.02	1.10	1.06	0.87	1.68	1.12	0.97
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.05	2.64	1.00	0.99	1.11	1.15	0.97	1.26	1.04	1.03	1.14	1.01	2.13	1.08	1.18
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.85	2.40		0.67	0.82	0.94	1.06	0.97	1.10	1.00	1.03	0.71	1.72	1.14	1.06
OCDF	1.01	4.76	1.01	1.15	1.76	1.07	0.98	1.02	1.20	1.08	1.18	1.00	2.02	0.68	1.08
3,3',4,4'-TCB(77)	1.02	4.49	1.04	0.99	1.70	1.13	0.95	0.90	1.04	0.91	1.04	0.97	1.47	0.92	0.96
3,4,4',5-TCB(81)	1.02	4.60		1.12	1.45	0.99	0.95	1.11	1.04	0.97	1.07	0.98	1.19	1.22	0.96
3,3',4,4',5-PeCB(126)	1.00	4.41	0.98	1.07	1.79	1.15	1.02	1.24	1.06	0.93	0.92	1.00	1.20	1.34	1.34
3,3',4,4',5,5'-HxCB(169)	1.04	4.55	0.98	0.92	1.76	0.97	1.04	0.95	1.07	0.87	0.84	0.95	1.28	0.99	1.06
2,3,3',4,4'-PeCB(105)	1.00	3.81		0.84	1.61	1.00	0.99	0.95	1.12	1.06	1.07	0.96	1.41	1.03	1.02
2,3,4,4',5-PeCB(114)	0.99	7.69		0.85	1.55	1.01	0.99	1.01	1.06	1.09	1.11	1.01	1.59	1.05	1.08
2,3',4,4',5-PeCB(118)	1.01	4.37		0.94	1.40	1.26	0.98	1.02	1.10	1.02	1.06	0.95	1.70	1.13	1.11
2',3,4,4',5-PeCB(123)	1.01	5.63		0.88	1.43	0.94	0.97	0.95	1.08	1.00	1.04	0.95	1.60	1.05	1.05
2,3,3',4,4',5-HxCB(156)	0.98	4.26		0.87	2.12	1.02	0.95	0.93	1.04	1.10	1.10	0.98	1.50	1.13	1.09
2,3,3',4,4',5'-HxCB(157)	1.02	5.48		0.96	2.22	0.98	0.98	0.90	1.07	1.12	1.03	0.90	1.69	1.19	1.10
2,3',4,4',5,5'-HxCB(167)	1.05	6.03		0.91	2.12	1.04	1.02	0.96	1.11	1.11	1.17	0.89	1.38	1.28	1.12
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(189)	0.98	5.58		0.85	2.28	1.04	1.04	0.98	1.12	1.20	0.96	0.96	1.33	1.30	1.07

Table 5 内標準物質の回収率 (%)

内標準物質	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	96	86	56	76	62	90	72	86	70	83	103	85	96	109	73
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD		116			78										
<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TCDD		108	79	78	73		78	91	94	82	82	91	91	115	76
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD		110			84		79	73							
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	110	108	104	78	85	81	79	89	81	77	96	91	85	125	61
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD		115			76		76				95			107	61
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD		106	93	75	87		69	99	70	93	87	88	86	115	80
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		106	71	63	93	80	63	60	55	68	90	85	60	103	76
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD		77	59	83	84	52	72	89	77	83	81	91	88	100	76
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDF		115	75	84	83	89	76	114	94	78	80	93	84	122	62
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF		111					75		85		97			115	62
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-PeCDF		104	95	78	80	88	78	83	75	77	85	89	81	122	64
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF		94			74	74	80		81		105			114	59
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF		109			85	85	70		82		99			126	73
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF		106					73		84		96			125	75
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF		109	83	70	87		73	116	85	83		91	88	120	101
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		112			62		62		58		100			100	90
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		107	66	67	87	89	58	58	55	71	96	100	56		86
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF				C											
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4'-TCB	86	99	49	75	78	90	65	83	70	74	78	104	86		61
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,4,4',5'-TCB		95		73		84	69	52	63	70	72	99			59
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5'-PeCB	86	109	70	79	107	89	65	95	85	87	79	88	82		62
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5'-HxCB	104	121	88	75	103	74	64	84	102	82	85	101	81		67
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4'-PeCB		90		78	78	52	68	98	77						96
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-PeCB		66		75		54	68		81			96	92		96
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,4',5'-PeCB		119		85	105	61	72	94	79				89		100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2',3,4,4',5'-PeCB		69		74		45	70		80	96	99		93		91
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB		85		64		86	73	99	104		88		107		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB		79		74		78	71	102	85		125		105		97
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5,5'-HxCB		83		62	86	89	72	88	86	84	88	95	99		93
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	43			68	74	74	70	103	100	69	95	99	107		94

平成 12 年度厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）  
分担研究報告書

ダイオキシン類等の試験・分析の信頼性確保に関する調査研究

I-2. 血液試料のダイオキシン類及びコプラナーPCB の測定及び精度管理

主任研究者：柳澤健一郎（財団法人 食品薬品安全センター 理事長）

分担研究者：中澤 裕之（星薬科大学 教授）

研究協力者：森田 昌敏（国立環境研究所 統括研究官）

協力研究者：飯田隆夫（福岡県保健環境研究所 保健科学部長）

斉藤貢一（埼玉県衛生研究所 ダイオキシン研究グループ 専門研究員）

土屋悦輝（工学院大学 講師）

堀伸二郎（大阪府立公衆衛生研究所 食品衛生部食品化学科長）

宮崎孝之（東京都立衛生研究所 生活科学部乳肉衛生研究科長）

宮田秀明（摂南大学 薬学部教授）

板野一臣（大阪市立環境科学研究所 研究副主幹）

渡邊昌（東京農業大学 応用生物科学部教授）

研究要旨

ダイオキシンによって引き起こされるヒトへの健康影響に対する社会的関心は高く、曝露状況の実態を把握することは行政上の急務かつ重点課題である。今後、測定試料数はますます増大することが予想されることから、ダイオキシン測定の信頼性確保のために適切な測定方法の確立と精度管理態勢の整備が不可欠である。中でも血液中のダイオキシン類の濃度は極めて低濃度であり、測定の各段階における正確な操作と機器および試薬等の整備管理に欠陥があれば、測定結果が容易に変動することが予想される。従って、現在の科学技術レベルで考えられる範囲において、確かな値とその信頼性を確保するためには、分析実験設備や測定・分析操作等に関わる一定水準以上の技術が要求される。そこで、血液中ダイオキシン類及びコプラナーPCB 濃度を測定するための方法について、技術的内容を検討してその手順をマニュアルとして確立すべく研究を行った。

また、分析結果の信頼性を確保するための精度管理についても検討し、試験的に精度管理用の血液試料を作製し、国内の複数の検査機関に配布して測定を行い、分析結果のばらつきや、その原因など問題点の洗い出すことを試みた。更にこれらをフィードバックさせることによって、測定方法マニュアルをより充実させることを目指した。

A. 研究目的

生体試料中のダイオキシン類による健康

影響を評価するためには、曝露量を正確に

把握する必要がある。しかし、大気や土壌

などとは異なり、生体試料については一定の標準化された測定方法がない。本研究では、血液中ダイオキシン類の標準的測定方法の開発に向け、ダイオキシン類の抽出・測定方法に関する基礎的研究を行うことを目的とした

また、ダイオキシン類等の微量化学物質は、採取装置のわずかな汚れや試薬に含まれる不純物、分析機器の整備調整の不備等により測定値の変動を来すことが懸念される。こうした微量化学物質の測定値の信頼性を確保するための精度管理の手段を確立することも目的とした。

## B. 研究方法

公的検査機関および大学から、ダイオキシン類について分析経験の豊富な専門家や精度管理に関する専門家を委嘱して検討班を編制し、血液中ダイオキシン測定のためのマニュアル（案）を検討した。関係者は次の通りである。飯田隆夫（福岡県保健環境研究所保健科学部長）、斉藤貢一（埼玉県衛生研究所ダイオキシン研究グループ 専門研究員）、土屋悦輝（工学院大学講師）、中澤裕之（星薬科大学薬品分析化学教室教授）、堀伸二郎（大阪府立公衆衛生研究所食品衛生部食品化学科長）、宮崎孝之（東京都立衛生研究所生活科学部乳肉衛生研究科長）、宮田秀明（摂南大学薬学部教授）、森田昌敏（国立環境研究所地域環境グループ 統括研究官）、渡邊昌（東京農業大学応用生物科学部教授）

昨年度、本研究班で作成した食品中のダイオキシン類・コプラナーPCB 検査のための暫定ガイドライン案、JIS で示された排ガス・排水中ダイオキシン類測定方法、その他の分野で示されている分析法マニュアル

および精度管理に係る研究報告等を参考として、血液中のダイオキシン類測定暫定マニュアルを検討した。

また、その測定マニュアルの妥当性や、問題点の洗い出しを目的に、牛血清をベースにした精度管理用の共通試料を国立環境研究所で作製し、共通試料のダイオキシン濃度を国内数機関において測定した。測定データ取得のための参加機関は、福岡県保健環境研究所、埼玉県衛生研究所、大阪府立公衆衛生研究所、東京都立衛生研究所、摂南大学、大阪市立環境科学研究所、東京農業大学である。

## C. 研究結果

### 1. マニュアル作成

本研究では、従来報告されてきた様々な測定マニュアルや JIS、ガイドラインなどを参考にして、高分解能 GC/MS を用いた血液中ダイオキシン類測定マニュアルを作成した。現在、実際に測定を行っている各検査機関における血液中ダイオキシン分析法は、その基本的原理に基づく手法・操作はほぼ同じと思われるが、脂質抽出やクリーンアップ操作など細部については、検査機関がそれぞれ独自に分析手順を定めているのが実状である。しかし、血液中のダイオキシン類濃度は、環境試料や食品試料に比べてその汚染レベルは通常極めて低いことから、試料採取、輸送、保存および分析操作などの多くの段階で変動要因が予想される。従って、各段階での操作は可能な限り統一させることが望ましい。また、測定結果の評価においては、母乳などと同様に血液中のダイオキシンの毒性評価は whole basis よりも fat basis で表されることが多