

#### 9.7.1 PBDDs および PBDFs の同定

PBDDs および PBDFs 各異性体は、モニターした2つ以上のイオンにおけるクロマトグラム上のピーク面積の比が標準物質のものとはほぼ同じであり、臭素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比に対して $\pm 30\%$ 以内であり、更にピークの保持時間が標準物質および対応する内標準物質と一致することで同定する。

#### 9.7.2 実測濃度の表記

- ・2,3,7,8-位臭素置換異性体の各実測濃度は有効数字2桁にまるめて表記する。
- ・2,3,7,8-位臭素置換異性体の各実測濃度が目標定量下限値未満であった場合、2,3,7,8-位臭素置換異性体の各実測濃度はN.D.と表記する。
- ・2,3,7,8-位臭素置換異性体の濃度の総和を Total (PBDDs+PBDFs) として有効数字2桁で表記する<sup>6)</sup>。
- ・PBDDs に含まれる全ての化合物が目標定量下限値未満であった場合、PBDDs の実測濃度はN.D.と表記する。
- ・PBDFs に含まれる全ての化合物が目標定量下限値未満であった場合、PBDFs の実測濃度はN.D.と表記する。
- ・PBDDs と PBDFs が共にN.D.であった場合、Total (PBDDs+PBDFs) の実測濃度はN.D.と表記する。

#### 9.7.3 TEQ 相当値の算出

臭素化ダイオキシン類のTEFは公に認められたものはない。暫定的に塩素化ダイオキシン類の相当する異性体のTEF (WHO-1998) を使用する。

- ・有効数字2桁でまるめた2,3,7,8-位臭素置換異性体の各実測濃度にTEFを乗じ、TEQ相当値を算出する。各2,3,7,8-位臭素置換異性体のTEQ相当値は2桁表記とする。
- ・2,3,7,8-位臭素置換異性体が目標定量下限値未満であった場合、毒性等量は0 (ゼロ) として表記し、その右横にカッコ書きで最大見積TEQ相当値を記載する。最大見積TEQ相当値は各化合物の目標定量下限値の1/2にTEFを乗じたものとする。
- ・実測濃度にN.D.が表記された場合 (最大見積TEQ相当値が表記された場合)、Total PBDDs, Total PBDFs, Total (PBDDs+PBDFs) にもカッコ書きで最大見積TEQ相当値を記載する。この最大見積TEQ相当値は各化合物のTEQ相当値と最大見積TEQ相当値との積算で表す
- ・Total PBDDs (TEQ相当値) および Total PBDFs (TEQ相当値) は2桁表記とする。
- ・Total PBDDs (TEQ相当値) + Total PBDFs (TEQ相当値) は2桁表記とする。
- ・各実測濃度からPBDDs およびPBDFs の Total TEQ 相当値を算出するまでの過程で数値のまるめの操作は行わない。

#### 9.7.4 測定結果の表記方法

測定結果の表記方法の例を『表-7. PBDDs およびPBDFs 測定分析結果の表記例 (p.21)』に示す。

## 10 安全管理

ここでは、測定分析に関係する者の安全や、区域外への化学物質の漏洩防御の観点から留意すべき事柄をまとめた。PBDDs およびPBDFs は非常に有害性が高いので、吸入、誤飲、直接皮膚への接触などをできるだけ避け、前処理室および分析室の換気並びに廃液や廃棄物の管理は十分に行うことが望ましい。また、その他の薬品、溶媒などでも吸入や誤飲によって測定者の健康を損なうものがあるので、取扱いはできるだけ慎重に行い、実験室の十分な換気に注意する。

### 10.1 試料前処理室およびGC-MS室の構造

試料前処理室およびGC-MS室内の空気は活性炭フィルターとHEPAフィルター等を通じた後、屋

- 外へ排気する構造とすることが望ましい。
- 10.2 試料前処理室への出入り  
PBDDsおよびPBDFsの測定分析に関わる区域には許可なしに関係者以外の者が立ち入ることを禁止すること、また、区域入り口にはその旨表記すること。一時的に許可を与えられ、区域内に入ることが許された者がいる場合はその記録を取る。区域内への入り口は施錠可能な構造でなければならない。
- 10.3 試薬の管理  
測定分析に使用する有機溶媒の管理を行うこと。各有機溶媒毎に購入量と廃棄量の記録を取る。有機溶媒が揮散することを可能な限り防御するように工夫し、さらに試料前処理室内の換気を十分とれるようにすること。
- 10.4 標準物質の管理  
標準物質は施錠可能な冷蔵庫に保管し、購入および使用の記録を取る。
- 10.5 分析者  
区域内では専用の実験衣および靴を着用すること。試料前処理室内では常に耐溶剤製の不浸透手袋等および安全眼鏡を装着すること。
- 10.6 測定分析機関の義務  
試料前処理室に立ち入る許可を持っている者に関しては労働安全衛生法に定められた特定化学物質に関わる定期的健康診断を年2回実施すること。
- 10.7 GC-MS  
GC-MS ロータリーポンプの排気、GCのパージガスは、活性炭フィルターを通じた後、排気されるようにすること。
- 10.8 母乳の付着したガラス器具の洗浄  
滅菌した後洗浄する。
- 10.9 母乳の付着した廃棄物の管理  
母乳採取および搬入時に用いられた採乳バッグや作業中に母乳の付着した布等は、オートクレーブバッグに入れた後高圧蒸気滅菌し、医療廃棄物として廃棄する。
- 10.10 その他の廃棄物の管理  
上記以外に試料前処理室実験およびGC-MS測定室内で生じた各種廃棄物は種別に分類し、廃棄物処理業者までトレース可能なように管理すること。
- 11 品質保証／品質管理・内部精度管理  
臭素化ダイオキシン類の測定データに関しては、最終測定値のみでは結果の確からしさを確認することは困難である場合も多い。そこで、品質保証 (QA) /品質管理 (QC)・精度管理<sup>2</sup>について記述した。本記述はPBDDs およびPBDFsに係る調査を行う機関が、一定水準以上の測定分析結果を報告することが可能となるように、調査に直接的に関わる事項に対して、記録として要求される項目について記述したものである。PBDDs およびPBDFsに係る調査を行う全機関は、少なくともここで述べる項目に関する情報を記録・保管しなければならない。なお、本マニュアルではPBDDs およびPBDFsの測定分析結果の報告までを対象としており、得られたデータを用いた考察や解析等の部分に関しては含まない。  
なお、ここで示した各項目が満足されていない場合、その原因を明らかにし、取り除いた後、再分析、再測定等適切な処置をおこなう。
- 11.1 調査
- 11.1.1 試料採取の記録  
試料の採取方法 (例えばどの様な採乳方法であったか) を記録する。
- 11.1.2 試料確認の記録

試料採取後、試験機関に試料が入る段階（試料の受付）における試料の確認を記録する。試料確認の日時、確認した人の所属・氏名、試料の試料前処理室まで搬送された手段・状態、試料の媒体、試料の入っていた容器の種類・サイズ、保管する場合その保管場所、保管方法、試料の管理番号を記録する。運送業者を利用した場合、その配送伝票の複製を保管する。

## 11.2 測定分析

### 11.2.1 使用器具・機材・装置

使用した器具に関して、メーカー、準備方法（必要であれば洗浄方法）を記録する。

### 11.2.2 使用試薬

分析に用いた試薬のメーカー名、製品名、等級、精製方法等を記録する。

### 11.2.3 標準物質・標準溶液

分析に用いた試薬のメーカー名、製品名等を記録する。

### 11.2.4 標準溶液調製記録

標準溶液を調製した状況を記録する。

### 11.2.5 試料前処理室等の清浄度の記録

測定分析が行われた雰囲気客観的に判断可能なような記録（例えば試料前処理室およびGC-MS室の温度・清浄度の記録等）を取る。

### 11.2.6 分析前処理記録

分析者の所属、氏名、試料の状態、分析の各段階における操作日時、試料量（分析に供した量）、各試薬使用量、試料前処理室雰囲気等一連の前処理において、必要な情報を記録する。

### 11.2.7 GC-MSの記録

#### 11.2.7.1 GC-MS 日常点検記録

GC-MSの日常点検結果（冷却水、真空ポンプ、真空度Heガス圧等の基本的な事項）を記録する。

#### 11.2.7.2 GC-MS メンテナンス記録

GC-MSに関して日常点検の範疇を超える点検・調整事項（修理、磁場調整等日常的には発生しない事柄）があれば記録する。

#### 11.2.7.3 GC-MS 使用状況記録

GC-MSの使用状態（各種消耗品の交換、イオン源の交換、GCカラムの交換、GCカラムエージング、フライトチューブベーキング、イオン源ベーキング、測定検体数等、どのような状況で使用されたか）を記録する。

#### 11.2.7.4 MS 調整の記録

GC-MS測定分析条件を記録する。

#### 11.2.7.5 透過率の記録

設定分解能時のイオン透過率の記録。

#### 11.2.7.6 GC 分離能の記録

測定時に必要なGCカラム分離能が得られていることを確認できるクロマトグラムの記録。

#### 11.2.7.7 感度の記録

測定時に必要な感度が得られていることを確認できる記録（クロマトグラム等）。

#### 11.2.7.8 標準物質の同位体比の確認

測定した標準物質中の各化合物に関して、2つのモニターイオンのレスポンス比が理論値とずれていないことを確認できる記録。理論臭素同位体存在比と実測同位体比の採用範囲は30%以内とする。（参照『表-5. PBDDs および PBDFs の臭素同位体の理論天然

- 存在比.(p.20)』
- 11.2.7.9 相対感度係数 (RRF)  
RRF の変動は前回の測定時と比較して±20%以内であることとする。
- 11.2.7.10 測定順の記録  
GC-MS による測定の順番の記録。標準溶液、最終溶媒、全操作ブランク、試料、2重測定 (同一測定バイアルからの GC-MS 測定)、2重測定 (試料採取からの2重測定) 等試料の測定順番の記録。
- 11.2.7.11 クロマトグラムの記録  
標準溶液、最終溶媒、全操作ブランク、試料に関する各測定質量数のクロマトグラムの記録。
- 11.3 計算
- 11.3.1 計算工程の記録  
標準溶液の濃度、内部標準の添加量、GC-MS 測定面積値、試料採取量から最終濃度までの計算過程がトレース可能である記録。
- 11.3.2 同位体比の確認記録  
測定に用いた同位体の理論比との差が判明する記録。上記計算の工程に含まれていなければならない。
- 11.3.3 回収率の確認記録  
シリンジスパイクを用いて計算した回収率の記録。上記計算の工程に含まれていなければならない。  
回収率は、PBDDs および PBDFs 各 2,3,7,8-位臭素置換異性体において、各々原則として 50~120% の範囲であること。
- 11.4 ブランク試験
- 11.4.1 保存容器ブランク  
保存容器のブランク試験を行い、その結果を記録する。保存容器の製造ロットが変わる毎に行う。
- 11.4.2 全操作ブランク  
試料に対して行う分析方法と同一の方法で操作を行う全操作ブランクの試験の記録。全操作ブランクは分析検体数 10 に対して 1 以上の頻度で行う。
- 11.4.3 内標準物質の検査  
内標準物質に存在する  $^{12}\text{C}$  化合物が、用いる添加量で定量に影響を与えないことを確認した記録。
- 11.5 2重測定 (試料の前処理から) <sup>③</sup>  
可能であれば試料採取の段階で 2 つの試料を採取し個々に測定分析を行うことが望ましい。この操作は分析検体数 10 に対して 1 以上の頻度で行う。この 2重測定の結果は各 2,3,7,8-位臭素置換異性体の実測濃度と実測濃度の平均値との差で 30% 以内であることが要求される (実測濃度が目標定量下限値の 3 倍以上の化合物について規定)。試料採取日時が異なっても同一のプロジェクト内で発生する分析検体数 10 に対して 1 以上の頻度で行えば良い。
- 11.6 2重測定 (GC-MS 測定)  
GC-MS による 2重測定を測定試料に対し、分析検体数 10 に対して 1 以上の頻度で行う。この 2重測定の結果は各 2,3,7,8-位臭素置換異性体の実測濃度の差で 30% 以内であることが要求される (実測濃度が目標定量下限値の 3 以上の化合物について規定)。同一のプロジェクト内における総検体数が 10 未満の場合、あるいは GC-MS 測定のバッチが同一プロジェクトで 10 試料未満であるような場合、2重測定 (GC-MS 測定) の結果は他のプロジェクトの結果と共用でもよい。
- 11.7 品質管理チェック試料 (QCCS) の測定

定期的にQCCSを測定し、その結果を記録する。

**11.8 外部機関とのインターキャリブレーション**

定期的に外部機関とのインターキャリブレーションを実施し、その結果を記録する。

表-1. 測定対象PBDDsおよびPBDFs化合物および目標定量下限値

測定対象化合物の名称等	IUPAC Number	目標定量下限値	
		(pg/g-fat)	(pg/g または ml)
PBDDs	2,3,7,8-TeBDD	-	0.03
	1,2,3,7,8-PeBDD	-	0.03
	1,2,3,4,7,8-HxBDD	-	0.15
	1,2,3,6,7,8-HxBDD	-	0.15
	1,2,3,7,8,9-HxBDD	-	0.15
	(1,2,3,4,6,7,8-HpBDD)	-	0.6
	OBDD	-	1.5
PBDFs	2,3,7,8-TeBDF	-	0.03
	1,2,3,7,8-PeBDF	-	0.03
	2,3,4,7,8-PeBDF	-	0.03
	1,2,3,4,7,8-HxBDF	-	0.15
	(1,2,3,6,7,8-HxBDF)	-	0.15
	(1,2,3,7,8,9-HxBDF)	-	0.15
	(2,3,4,6,7,8-HxBDF)	-	0.15
	1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	-	0.6
	(1,2,3,4,7,8,9-HpBDF)	-	0.6
	OBDF	-	1.5

括弧内は現在標準物質が入手不可能なため測定対象より暫定的に除外

pg/g-fat : 脂肪重量あたりの濃度

pg/gまたはml : 試料全量あたりの濃度 (母乳中の脂質濃度を3%として計算している。母乳中の脂質濃度はかなり変動することに留意する必要がある。)

表-2. 測定に用いる内標準物質

	化合物の名称等	IUPAC Number
PBDDs	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeBDD	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDD	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxBDD	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxBDD	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxBDD	-
	( $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpBDD)	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -OBDD	-
PBDFs	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeBDF	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDF	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeBDF	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxBDF	-
	( $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxBDF)	-
	( $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxBDF)	-
	( $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxBDF)	-
	( $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpBDF)	-
	( $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpBDF)	-
	( $^{13}\text{C}_{12}$ -OBDF)	-

括弧内は現在入手不可能な内標準物質

表-3. 標準物質と内部標準物質の対応例\*

	測定化合物	対応するクリーンアップスパイク内標準物質	対応するシリンジスパイク内標準物質
PBDDs	2,3,7,8-TeBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4,6,8-TeBDF
	1,2,3,7,8-PeBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,4,7,8-PeBDF
	1,2,3,4,7,8-HxBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxBDD
	1,2,3,6,7,8-HxBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxBDD
	1,2,3,7,8,9-HxBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxBDD
	(1,2,3,4,6,7,8-HpBDD)	( $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpBDD)	
	OBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -OBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxBDD
PBDFs	2,3,7,8-TeBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4,6,8-TeBDF
	1,2,3,7,8-PeBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,4,7,8-PeBDF
	2,3,4,7,8-PeBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,4,7,8-PeBDF
	1,2,3,4,7,8-HxBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxBDD
	(1,2,3,6,7,8-HxBDF)	( $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxBDF)	
	(1,2,3,7,8,9-HxBDF)	( $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxBDF)	
	(2,3,4,6,7,8-HxBDF)	( $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxBDF)	
	1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	( $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpBDF)	
	(1,2,3,4,7,8,9-HpBDF)	( $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpBDF)	
		OBDF	( $^{13}\text{C}_{12}$ -OBDF)

\*現在入手しうる内標準物質を用いた例であり、今後の内標準試薬の開発により対応することが望ましい。  
括弧内は現在入手不可能な標準物質



表-4. PBDDsおよびPBDFs測定質量数の例

化合物の名称等		測定質量数					
		M	M+2	M+4	M+6	M+8	
PBDDs	<sup>12</sup> C <sub>12</sub>	<sup>12</sup> C <sub>12</sub> -TeBDDs	495.6945	497.6923**	499.6903*	501.6884	503.6864
		<sup>12</sup> C <sub>12</sub> -PeBDDs	573.6050	575.6029	577.6008*	579.5988**	581.5969
		<sup>12</sup> C <sub>12</sub> -HxBDDs	651.5155	653.5135	655.5113**	657.5093*	659.5073
		<sup>12</sup> C <sub>12</sub> -HpBDDs		731.4240	733.4219	735.4198*	737.4178**
		<sup>12</sup> C <sub>12</sub> -OBDD		809.3345	811.3324	813.3302**	815.3282*
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeBDDs	507.7347	509.7326**	511.7306*	513.7286	515.7266
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeBDDs	585.6452	587.6432	589.6411*	591.6391**	593.6371
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxBDDs	663.5558	665.5537	667.5515**	669.5495*	671.5476
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpBDDs				747.4600*	749.4580**
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OBDD				825.3705**	827.3685*
PBDFs	<sup>12</sup> C <sub>12</sub>	<sup>12</sup> C <sub>12</sub> -TeBDFs	479.6996	481.6974**	483.6954*	485.6934	487.6914
		<sup>12</sup> C <sub>12</sub> -PeBDFs	557.6101	559.6080	561.6059*	563.6039**	565.6019
		<sup>12</sup> C <sub>12</sub> -HxBDFs	635.5206	637.5185	639.5164**	641.5144*	643.5124
		<sup>12</sup> C <sub>12</sub> -HpBDFs		715.4290	717.4270	719.4248*	721.4228**
		<sup>12</sup> C <sub>12</sub> -OBDF		793.3396	795.3375	797.3353**	799.3333*
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub>	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeBDFs	491.7398	493.7377**	495.7357*	497.7337	499.7317
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeBDFs	569.6503	571.6483	573.6462*	575.6442**	577.6422
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxBDFs	647.5608	649.5588	651.5566**	653.5546*	655.5527
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpBDFs				731.4651*	733.4631**
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OBDF				809.3756**	811.3736*

\*: 存在比が最も高い臭素同位体の質量数

\*\* : 存在比が2番目に高い臭素同位体の質量数

表-5. PBDDs および PBDFs の臭素同位体の理論天然存在比

化合物の名称等		理論天然存在比						
		M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12
PBDDs	TeBDDs	17.3	67.8	100	65.9	16.6		
	PeBDDs	10.4	50.9	100	98.5	48.8	9.9	
	HxBDDs	5.3	31.1	76.3	100	73.9	29.4	
	HpBDDs	3.0	20.8	61.1	100	98.4	58.2	
	OBDD	1.5	12.1	41.5	81.4	100	78.7	38.9
PBDFs	TeBDFs	17.3	67.8	100	65.8	16.5		
	PeBDFs	10.4	50.9	100	98.4	48.7	9.8	
	HxBDFs	5.3	31.1	76.4	100	73.9	29.3	
	HpBDFs	3.0	20.8	61.1	100	98.3	58.1	
	OBDF	1.5	12.1	41.5	81.5	100	78.7	38.8

各臭素数毎に存在比が最も高い質量数の存在比を 100 として示してある。

表-6. TEQ相当値算出のためのTEF

化合物の名称等	IUPAC Number	対応する塩素化ダイオキシンのTEF (WHO,1998-TEF)
PBDDs	2,3,7,8-TeBDD	1
	1,2,3,7,8-PeBDD	1
	1,2,3,4,7,8-HxBDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxBDD	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	0.01
	OBDD	0.0001
PBDFs	2,3,7,8-TeBDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeBDF	0.05
	2,3,4,7,8-PeBDF	0.5
	1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxBDF	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxBDF	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxBDF	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpBDF	0.01
	OBDF	0.0001

表-7. PBDDsおよびPBDFs測定分析結果の表記例

化合物の名称等	IUPAC Number	実測濃度 (pg/g-fat)	WHO,1998-TEF	
			毒性等価係数 TEF	毒性等量相当値 (pg-TEQ/g-fat)
P B D D s	2,3,7,8-TeBDD	-	1	
	1,2,3,7,8-PeBDD	-	1	
	1,2,3,4,7,8-HxBDD	-	0.1	
	1,2,3,6,7,8-HxBDD	-	0.1	
	1,2,3,7,8,9-HxBDD	-	0.1	
	1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	-	0.01	
	OBDD	-	0.0001	
	Total PBDDs	-	-	
P B D F s	2,3,7,8-TeBDF	-	0.1	
	1,2,3,7,8-PeBDF	-	0.05	
	2,3,4,7,8-PeBDF	-	0.5	
	1,2,3,4,7,8-HxBDF	-	0.1	
	1,2,3,6,7,8-HxBDF	-	0.1	
	1,2,3,7,8,9-HxBDF	-	0.1	
	2,3,4,6,7,8-HxBDF	-	0.1	
	1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	-	0.01	
	1,2,3,4,7,8,9-HpBDF	-	0.01	
	OBDF	-	0.0001	
Total PBDFs	-	-		
Total (PBDDs+PBDFs)	-	-	-	

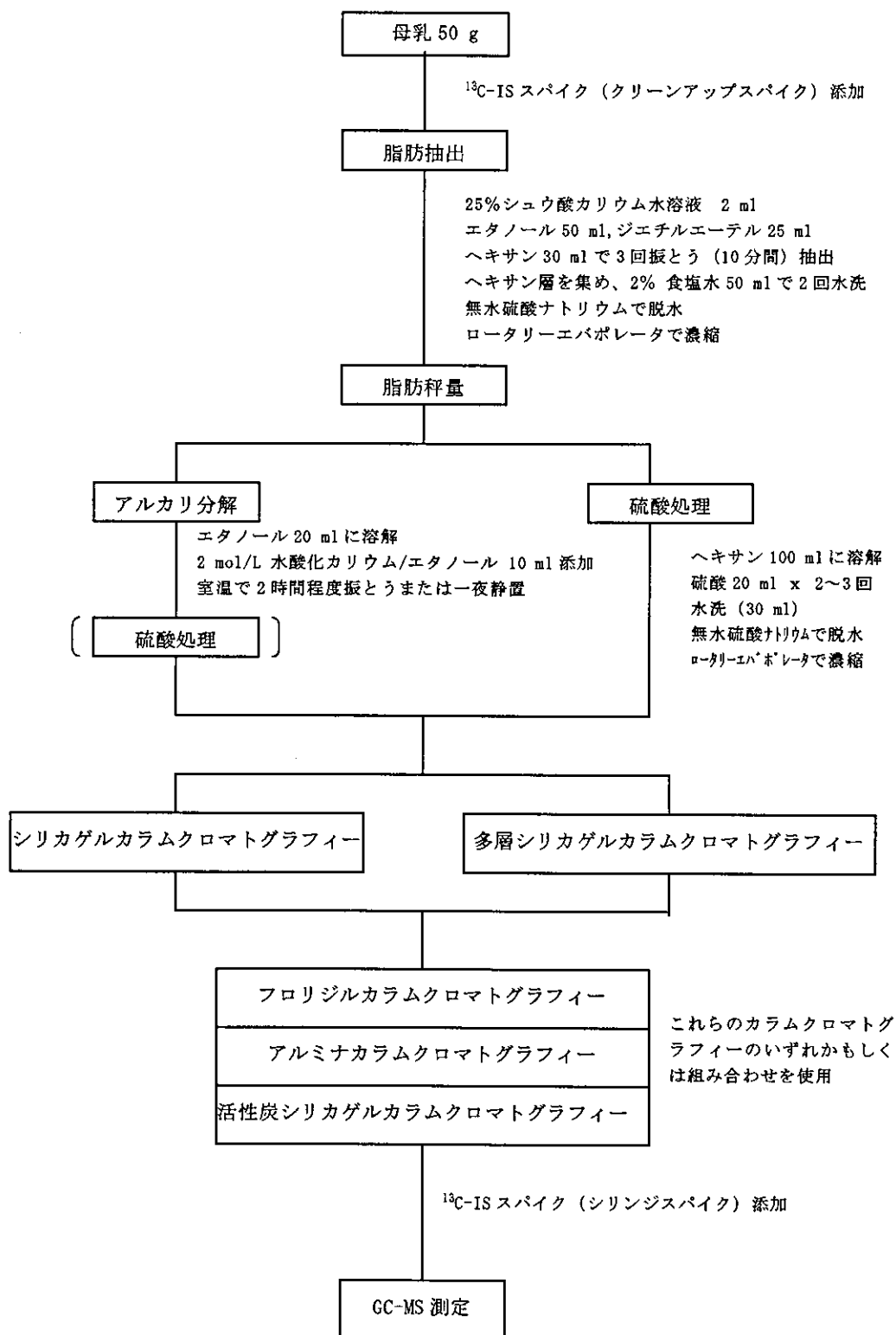
[注]

1. 実測濃度：臭素化ダイオキシン類 (pg/g-fat)，標準物質がなく測定不可能な場合は“-”を記入し脚注にその旨を記しておくこと
2. 毒性等価係数：対応する塩素化ダイオキシン類の毒性等価係数
3. 毒性等量相当値：2,3,7,8-TeCDD 毒性等量相当値 (pg-TEQ/g-fat)。実測濃度が目標定量下限値未満であった場合、目標定量下限値の1/2を用いて算出した最大見積もり毒性等量相当値をカッコ内に示す。
4. 表中『N.D.』は目標定量下限値未満を表す。
5. Total PBDDs および Total PBDFs はPBDDs およびPBDFs それぞれにおける各2,3,7,8-位臭素置換異性体の合計を表す (その他の化合物は含んでいない)。
6. Total (PBDDs+PBDFs) は各2,3,7,8-位臭素置換異性体の合計を表す (その他の化合物は含んでいない)。

表-8. PBDDs および PBDFs のガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件例

ガ ス ク ロ マ ト グ ラ フ	<p>① 条件例1            使用カラム : DB-17HT                      内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.15 μm            カラム温度 : 90°C (2 min) → (10°C/min) → 190°C → (5°C/min)                          →280°C (33 min) → (10°C/min) → 310°C (14 min)            注入口温度 : 240°C            注入方法 : スプリットレス            試料注入量 : 1μl</p> <p>② 条件例2            使用カラム : DB-5MS                      内径 0.25 mm, 長さ 15 m, 膜厚 0.10 μm            カラム温度 : 150°C (2 min) → (10°C/min) → 200°C → (4°C/min)                          →240°C → (6°C/min) → 300°C (10 min)            注入口温度 : 240°C            注入方法 : スプリットレス            試料注入量 : 2μl</p> <p>③ 条件例3            使用カラム : ENV-5MS                      内径 0.25 mm, 長さ 15 m, 膜厚 0.10 μm            カラム温度 : 120°C (1 min) → (20°C/min) → 240°C → (10°C/min)                          → 300°C (12 min)            注入口温度 : 120°C (0.1 min) → (100°C/min) → 300°C            注入方法 : オンカラム            試料注入量 : 1μl</p>
質 量 分 析 計	<p>条件例            分解能 : 10,000 以上            電子加速電圧 : 38 eV            イオン化電流 : 600 μA            加速電圧 : 8 kV            イオン源温度 : 280°C            検出方法 : ロックマス方式による SIM 法</p>

図 1. 母乳中臭素化ダイオキシン類の分析フロー例  
 (分析手順にはいくつかのオプションがあるがここでは主な例を示す)。



- 1 isomer
- 2 congener または homologue
- 3 検出器の信号をスムージング等の処理によって取り込んでいる装置の場合、S/N の取り扱いに注意する。
- 4 S/N=5 前後のピーク高さを与える濃度の標準液
- 5 polybrominated dibenzo-*p*-dioxins
- 6 polybrominated dibenzofurans
- 7 tetrabromodibenzo-*p*-dioxins
- 8 pentabromodibenzo-*p*-dioxins
- 9 hexabromodibenzo-*p*-dioxins
- 10 heptabromodibenzo-*p*-dioxins
- 11 octabromodibenzo-*p*-dioxin
- 12 tetrabromodibenzofurans
- 13 pentabromodibenzofurans
- 14 hexabromodibenzofurans
- 15 heptabromodibenzofurans
- 16 octabromodibenzofuran
- 17 polybrominated diphenyl ethers
- 18 2,3,7,8-TeCDD toxicity equivalency factor
- 19 2,3,7,8-TeCDD toxicity equivalency quantity
- 20 isotope dilution mass spectrometry. 定量する目的物質と同一の化学構造を持ち、特定の元素が天然の元素同位体組成と異なっている内標準物質を試料に添加し、最終的に試料中の同位体組成のずれから目的物質の濃度を定量する方法。PBDDs および PBDFs の場合、構成する炭素の全部を  $^{13}\text{C}$  に置き換えた安定同位体の内標準物質を用いる。 $^{13}\text{C}$  の天然存在比は無視できるほど小さいので定量計算は簡単である。この方法は分析途中に同位体分離が起こらないことが条件となる。定量結果が回収率によらないという利点がある。
- 21 gas chromatograph/mass spectrometry
- 22 gas chromatograph/mass spectrometer
- 23 high resolution gas chromatography
- 24 high resolution gas chromatograph
- 25 high resolution mass spectrometry
- 26 high resolution mass spectrometer
- 27 high resolution gas chromatograph/high resolution mass spectrometry
- 28 high resolution gas chromatograph/high resolution mass spectrometer
- 29 selected ion monitoring. 磁場を固定し、加速電圧を変化させることによって指定した質量数のイオンをモニターする方法。機器によっては SIR (selected ion recording), あるいは SID (selected ion detection) という呼称が用いられることがある。
- 30 relative response factor
- 31 not detected
- 32 electron ionization
- 33 International Union of Pure and Applied Chemistry
- 34 World Health Organization
- 35 Quality Assurance / Quality Control
- 36 Quality Control Check Sample
- 37 標準品が入手不可能な物質は入手可能になり次第調査対象物とする。
- 38 試料前処理室は前室を含む 2 重扉構造としたり、試料前処理室内への給気・排気はプレフィルター、活性炭フィルター、HEPA フィルターを通じた後行う構造とする等して試料前処理室雰囲気由来の汚染を防ぐよう留意することが望ましい。試料前処理室の給気側に活性炭フィルターおよび HEPA フィルターを設置し、目安としては米国連邦規格 (Federal Standard) FS 209E クラス 1,000~10,000、あるいは JIS B 9920 クラス 6~7 程度するとブランク値低減に有効であると考えられる。試料前処理室は加圧型、陰圧型どちらでも良いが、クリーン度の観点から考えれば加圧型の試料前処理室の方が有利である。加圧型、陰圧型共に試料前処理室外に空気が漏洩しないような構造が必要であり、また、試料前処理室内作業員の安全の観点から十分な空気供給量を確保することも必要である。この試料前処理室内では極力排ガス、灰、排水、土壌、堆積物等の試料を扱わないようにする。GC-MS は可能であれば母乳専用のものを用意するなどし試料の二次汚染に十分留意する。GC-MS を設置する部屋は試料前処理室とは別川にする。GC-MS 室内空気の屋外への排気はプレフィルター、活性炭フィルター、HEPA フィルターを通じた後行う構造とする。試料前処

理室の清浄度や温度をモニターする等して、試料前処理室およびGC-MS室の室内空気が正常に管理されていることを確認することが望ましい。

<sup>39</sup> 試薬類の管理を行うこと。例えば有機溶媒に関しては購入した量と廃棄した量の記録を取り収支を把握すること。試料前処理室内では有機溶媒を回収するような装置、例えばロータリーエバポレーターの減圧用ポンプの排気先にはガス冷却管等の回収装置を設けること。

<sup>40</sup> ダイオキシン類分析用として市販されているものまたは同等品でもよい。

<sup>41</sup> ロータリーエバポレーター等で減圧乾燥させてはならない。

<sup>42</sup> 活性炭シリカゲルは十分洗浄しないと測定に影響を与えるような妨害が出る場合が多い。

<sup>43</sup> イソオクタン等でも良い。溶媒の種類によってGC注入可能量が異なるので注意すること。

<sup>44</sup> トラップ球を使用することによりロータリーエバポレーター内での還流による接続部からの汚染を防ぐことができる。

<sup>45</sup> カラムクロマトグラフ管に使用する充填剤や溶媒の種類および量はあらかじめ標準物質や実試料を用いた分画試験を行って決めること。

<sup>46</sup> 乾式充填でも良い。

<sup>47</sup> 十分不活性化されたものを用いる。PBDDsおよびPBDFs測定用のカラムとしては、DB-1、BP-1、DB-5MS、BPX-5、Env-5MS、BPX-70、DB-17HTなどがある。なお、ここで示した製品は参考のために表記したもので、これら以外でも同等以上の性能を有するものを使用しても良い。

<sup>48</sup> ロックマス、質量校正に使用する化合物は規定しない。

<sup>49</sup> PBDFs内標準物質のイオン質量の一部が分析対象物質であるPBDDsの測定イオンと近接する。両イオンを分離するためには、理論的に分解能15,000以上が必要である。内標準物質イオンの妨害はスパイクする量や分解能および選択した質量数により左右される。したがって、内標準物質の妨害がPBDDs測定に妨害をおよぼさないことを確認しつつ、分解能10,000以上で測定を行う。なお、分解能を更に高くすることができれば妨害は低下するが、感度も低下する。

<sup>50</sup> 例えば内標準物質、ロックマスモニターの測定質量数のデータ取得時間を短くする等し、極力1ピークあたりのデータポイント数が多くなるようにする。キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は、5~10秒程度であるが、一つのピークに対して十分な測定点を確保するためには選択イオン検出のサンプリングの周期は1秒以下にしなければならない。1回の測定で設定可能なチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある。クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグルーピング方式によって測定してもよいが、この場合には各グループごとに、適切な内標準物質ピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。

<sup>51</sup> 高臭素化物の分解に注意する。

<sup>52</sup> 集中配管等でキャリアーガスのボンベがGCと離れている場合、GC入口にガス精製装置を装着すると良い。

<sup>53</sup> クリーンアップスパイクの内標準物質は、少なくとも各臭素数毎に2,3,7,8-位臭素置換体を最低1種類ずつ添加するのが望ましい。添加する内標準物質は、シリンジスパイクとは別の異性体を用いるが、内標準物質によってはGC-MSの測定条件により測定に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては、十分に検討・確認をしておく。また現在は入手可能な標準物質が少ないが、市販されれば追加する。

<sup>54</sup> 内部標準物質として使用する<sup>13</sup>C化合物中には不純物として<sup>12</sup>C化合物が存在する。内部標準物質の添加量が多いと<sup>12</sup>C化合物の定量に妨害を与えるので、使用する<sup>13</sup>C化合物中の<sup>12</sup>C化合物濃度を確認すること。最終的にGC-MSで定量する試料中の各化合物濃度レベルと同程度の濃度レベルとなるように内部標準物質を添加するが、極度に低濃度レベルであると正確な定量が行えないので注意する。

<sup>55</sup> カラムクロマトグラフ操作におけるPBDDsおよびPBDFsの溶出条件は、PBDDsおよびPBDFsの標準液を添加した液などを用いて分画試験を行って確認しなければならない。なお、ヘキサンで溶出しなない場合は、ジクロロメタン(2vol%)を含むヘキサン溶液などにより溶出する。

<sup>56</sup> 窒素吹き付け操作に関しては窒素流量が多い、あるいは温度が高すぎると回収率が低下する場合があるので注意する。また、試料を完全に蒸発乾固させてしまうと回収率が低下する場合があるので注意する。

<sup>57</sup> シリンジスパイクには、試料に添加した同位体スパイク以外のものを用いる。シリンジスパイクにはGC-MS測定における各測定毎に(1 injectionに付)1種類以上使用する。

<sup>58</sup> 検量線用標準溶液の測定は毎回行う必要はない。検量線に使用する濃度範囲で1種類の標準溶液を試料と共に測定する。

<sup>59</sup> GC注入量に関してはGCの注入口ライナーの内容積を考慮すること。使用する注入口ライナーと溶媒の種類によって注入可能な容積が異なる。

<sup>60</sup> PBDFsはPBDEsの(M-2Br)<sup>+</sup>イオンの妨害を受けやすいので、PBDEsのM<sup>+</sup>イオンを追加し、PBDEsの影響の有



---

無を確認しておくことが必要である。

<sup>61</sup> Total (PBDDs+PBDFs)実測濃度を有効数字2桁でまらめた Total PBDDs 実測濃度と Total PBDFs 実測濃度の和で表してはならない。

<sup>62</sup> 精度管理には内部精度管理と外部精度管理がある。ここではこの内、内部精度管理について示したものである。内部精度管理は調査から分析値の結果作成までの QA/QC に直接あるいは間接的に関係する事項に関して、調査機関が機関内で自主的に行う管理事項であり、基本的には、『いつ』・『誰が』・『どこで』・『何のために』・『何を』・『どのように』行ったかが半明し、保管した記録から関係する全ての情報をトレースできることが条件となる。

<sup>63</sup> 調査計画によって頻度などについては変更することができる。

<sup>64</sup> 母乳 QCCS を準備し、用いる。

厚生労働科学研究費補助金（食品の安全性高度化推進研究事業）

資料3

「ダイオキシン類等の化学物質の食品及び生体試料検査における  
信頼性確保と生体曝露モニタリング法の確立に関する研究」

食品中ダイオキシン類分析の信頼性確保に関わる調査研究

（平成14～16年度）

分担研究者 米谷民雄

### 資料3

#### 厚生労働科学研究費補助金（食品の安全性高度化推進事業）

#### ダイオキシン類等の化学物質の食品及び生体試料検査における信頼性確保と 生体曝露モニタリング法の確立に関する研究（その3）

#### 分担研究総合報告書（平成14～16年度）

#### －食品中ダイオキシン類分析の信頼性確保に関わる調査研究－

主任研究者 柳澤 健一郎（財）食品薬品安全センター 特別参事  
分担研究者 米谷 民雄 国立医薬品食品衛生研究所 部長  
協力研究者 松田 りえ子 国立医薬品食品衛生研究所 室長

#### 研究要旨

平成14年度は、魚（ボラ）の筋肉部分を凍結乾燥して作製した試料を用いて、ダイオキシン類分析の外部精度管理方法を検討した。7置換PCDF及び3,3',4,4',5,5'-HxCBを除いて、全ての異性体の機関間のRSDは40%以下であった。TEQのRSDは7.5%であった。ボラ試料は脂肪含量が高く、前処理が複雑であるにも関わらず、良好な結果が得られた。平成15年度は、4週間隔で10回（9ヶ月間）の内部精度管理を行い、ダイオキシン類分析の内部精度管理方法を検討した。内部精度管理結果を詳細に解析することにより、試験者間の手技の差を検出することができた。平成16年度は、8カ所のダイオキシン類分析機関に試料を配布し、報告された分析結果を比較した。試料として、市販の茶を均一に混合し粉末としたものを用いた。今回の試料に選んだ茶のTEQは1pg/g以下であり、魚試料と比べて1/5以下の濃度である。このような試料を用いても、TEQで22%程度の機関間RSDにおさまった。従って、食品中のダイオキシン類分析の品質はかなり高いと考えられた。

#### A. 研究目的

近年、ダイオキシン類による健康への危害が、社会的に大きな問題となっている。ヒトへのダイオキシン類曝露の主要な経路は食品であると考えられており、ダイオキシン類曝露の影響を精密に評価するためには、多数の食品の分析値や、トータルダイエット試料を分析した結果から、食品に含まれるダイオキシン類の量の分布を知り、食品からのダイオキシン類摂取による健康リスクを評価しなければならない。

正しいリスク評価のためには、食品中のダ

イオキシン類の分析を注意深く行って、正確な分析値を得ることが重要である。しかし、前述のように食品からのダイオキシン類摂取量の総摂取量に対する割合は高いとはいえ、個々の食品におけるダイオキシン類の濃度は、たとえば飛灰などに比較すると非常に低い。また、多くの成分を含んだ複雑なマトリクスからの抽出のためには、長時間にわたる煩雑な前処理が必要となる。このため、ダイオキシン類の分析値は、食品のマトリクスによる妨害に加えて、試験室の空気や試薬の汚染といった、分析環境からのコンタミネー

シヨンの影響を受ける可能性が高い。このように、食品中のダイオキシン類の分析結果には大きな誤差が伴う可能性があり、このような分析値に基づいたリスク評価は、誤った結論に陥る危険もある。

食品からのダイオキシン類摂取量を求め、さらにその生体への影響を評価するためには、単に多数の食品中のダイオキシン類分析値を収集するだけでは、その結果の信頼性は低いものとなる。正しい評価のためには品質の保証された分析値に基づいた推定が不可欠である。

分析値の品質あるいは正当性を保証するために、分析の精度管理あるいは品質管理を取り入れなければならない。品質の保証された分析値を得るために、厚生省、環境庁等が作成したダイオキシン類分析に関連したガイドライン・マニュアル中には、分析法だけではなく、測定データの品質管理に関する項目が設定されている。品質管理項目としては、分析法のバリデーション、分析時の信頼性の確認、データの管理・評価、内部精度管理の実施、外部精度管理に参加することが規定されている。

内部精度管理は、分析者が一定の試料を定期的に分析することにより、分析値の変動を検出する方法である。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する事によって、個々の分析機関の能力を客観的に評価する手法である。

本研究では、ダイオキシン類分析の信頼性保証のために、内部精度管理及び外部精度管理方法について検討した。

## B. 研究方法

### 外部精度管理

平成14年度及び16年度は、外部精度管理について検討した。試料として、凍結乾燥した魚（ボラ）粉末及び茶粉末を用いた。参

加を希望したダイオキシン類分析機関に試料を配布し、報告された分析結果の比較及び統計解析を実施した。

それぞれの試料について、調製した日本食品分析センターと、試料を配布した国立医薬品食品衛生研究所食品部で3試料づつを抜き取って測定し、均一性を確認した。

参加機関からの報告値および日本食品分析センターと国立医薬品食品衛生研究所食品部の分析値について、全ての異性体ごとに、平均値、標準偏差(SD)、相対標準偏差(RSD)を求めた。はずれ値を含む可能性もあるため、頑健な平均、標準偏差、相対標準偏差も求めた。頑健な統計量の算出には、algorithm Aを用いた。検出下限以下の分析値は除き、分析値が報告されたもののみについて、統計量を計算した。zスコアの計算は、頑健な統計量に基づいて行った。

### 内部精度管理

平成15年度は内部精度管理方法について検討した。試料は14年度に外部精度管理に用いた、凍結乾燥した魚（ボラ）粉末を使用した。試験者2名にて、均一化した試料1検体ずつを4週間毎に10回分析した。

## C 研究結果

### 平成14年度

7置換PCDF及び3,3',4,4',5,5'-HxCBを除いて、全ての異性体の機関間のRSDは40%以下であった。この試料のTEQは7.32pg/gであり、試験室間RSDは7.5%であった。ボラ試料は脂肪含量が高く、前処理が複雑であるにも関わらず、良好な結果が得られた。

### 平成15年度

2名の試験者について比較したところ、Co-PCB分析において、一方の試験者の方が、全般的にRSDが大きい傾向がみられた。同じ試料を用いて実施した平成14年度の外部精度管理では、TEQの試験室間のRSDは7.1%