# 河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル (案)

検討報告書

平成 16 年 7 月

国土交通省河川局河川環境課

1.	概要	1
2.	公募の経緯	2
	2.1 公募の目的	
	2.2 公募の方法	
	<b>2.3</b> 公募の期間	
	<b>2.4</b> 簡易測定技術一覧	
	<b>4.7</b> 间勿拟足议附 克	5
3.	配付試料	4
	3.1 配付試料	. 4
	3.2 種類	
	3.3 検体数	
	3.4 試料の調製方法	
	3.5 溶媒	
	3.6 配付したアンプル数	
	3.7 配付形態	
4.	簡易測定技術	9
	4.1 GC/MS 法	9
	4.1.1 実質作業時間	9
	4.1.2 各機種の最小検出量	10
	4.1.3 装置及びソフトウェアの自動化	11
	4.2 生物法	13
	4.2.1 実質作業時間	13
	4.2.2 検出下限・定量下限	13
	4.2.3 TEQ への補正・換算方法	15
	4.3 簡易測定法の費用	16
_	拉上級用 1~1~2000 一分十四	47
5.	協力機関による測定結果	
	5.1 公定法との相関	
	5.1.1 Total TEQ	
	5.1.2 同族体・異性体別の比較	
	5.2 公定法との比率	25
6	その他	28

	6.1 マニュアルの補足説明	28
	6.1.1 目標定量下限	28
	6.1.2 前処理における抽出方法について	28
	6.2 結果表記方法	30
7.	検討委員会	32
8	協力機関	32
Ο.	MI/ 3 DXI/A	02
ľ	【資料 1】	33
	【資料 2】	
	【吴竹 ←】	01

## 1. 概要

国土交通省河川局河川環境課では、河川、湖沼における基準値を超えるダイオキシン類の汚染対策の一環として汚染範囲の確定作業を実施するに当たり、「河川、湖沼等における底質ダイオキシン類対策マニュアル(案)」(平成 15 年 6 月)を策定した。この「河川、湖沼等における底質ダイオキシン類対策マニュアル(案)」において、簡易測定法に関する言及がなされているが、ダイオキシン類簡易測定法のマニュアルは現存しない。したがって、この度、国土交通省河川局河川環境課では「河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル(案)」をまとめることとなった。

国土交通省のホームページ上において公募によって協力機関を募り、各機関において実試料の分析を行い、その結果を踏まえて、簡易測定法の河川における汚染範囲の確定作業への適用性に関して検討調査を行い、これらの検討結果を踏まえ、「河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル(案)」を作成した。また、マニュアル本文とは別に「河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル(案)検討報告書」として検討結果をまとめることとなった。本報告書では、公募の経緯と内容、応募された技術の内容、協力機関の簡易測定法による底質の実試料の分析結果及び「河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル(案)」で挙げた前処理方法の例等についてまとめている。

なお、本検討報告書に示す結果は、今回の調査結果手法の優劣を判断できるものではなく、また、本報告書で特定の手法を推奨するものでもない。

# 2. 公募の経緯

# 2.1 公募の目的

河川における底質のダイオキシン類対策を実施するに当たり、河川局では、河川底質中のダイオキシン類の簡易測定法について、その適用条件等をマニュアルにまとめ、全国に周知することとした。そのマニュアル作成に当たり、民間等を対象に底質ダイオキシン類測定に関する技術を広く募集し、その技術を用いて実際の試料を分析することにより、簡易測定法の適用条件等について検討を加えることを目的とした。

# 2.2 公募の方法

国土交通省のホームページ上において、下記の期間中、簡易測定法技術の募集を行った。 その公募内容については資料 1 に示す。

## 2.3 公募の期間

平成 15年 12月 4日 (木) ~平成 15年 12月 24日 (水)

# 2.4 簡易測定技術一覧

GC/MS 法の技術を表-1 に、生物法の技術を表-2 に示す。

表-1. GC/MS 法技術一覧

MS の種類	機関
	機関A
四重極型	機関B
	機関C
	機関D
   イオントラップ型	機関E
イオンドノソノ生	機関F
	機関G
二重収束型	機関H
一至仍不主	機関Ⅰ

表-2. 生物法技術一覧

技術分類	機関
	機関J
	機関K
イムノアッセイ	機関L
	機関M
	機関N
Ah レセプターバインディング	
イムノアッセイ	饿崽 U
	機関P
レポータージーンアッセイ	機関 N -バインディング イ 機関 O 機関 P - 機関 Q
	機関R
	機関S
Ah レセプターPCR アッセイ	機関T

# 3. 配付試料

## 3.1 配付試料

検討用試料は、ダイオキシン類の化合物組成が異なる複数の河川底質について、後述 する方法で前処理を行い、アンプルに封入し、以下の要領で各協力機関に配付した。汚染 パターンは次のとおりである:

- ① Co-PCB の割合が高く、PCDDs、PCDFs がいずれも低い。
- ② Co-PCB の割合、特に 3,3',4,4'-TeCB(#77)が極めて高く、PCDDs、PCDFs がいずれ も低い。
- ③ Co-PCB の割合が高く、PCDDs よりも PCDFs が高い。
- ④ Co-PCB の割合が低く、PCDFs よりも PCDDs が高い。
- ⑤ Co-PCB の割合が低く、PCDDs よりも PCDFs が高い。

#### 3.2 種類

- ① 河川底質を図-1により調製した試料
- ② 二重測定用試料(①の内の3検体)
- ③ ダイオキシン類の標準溶液
  - ・GC/MS 法: 2,3,7,8-位塩素置換異性体の各化合物 200pg/ $\mu$ L の混合溶液
  - ・生物法: 2,3,7,8-TeCDD のみの 2ng/mL 溶液

## 3.3 検体数

表-3. 配付した検体数

種 類	検体数
① 試料溶液	16 検体
② 二重測定用試料溶液	3 検体
③ 標準溶液	1 検体
合 計	20 検体

## 3.4 試料の調製方法

底質試料は図-1の試料調製フローに従って前処理を行った。

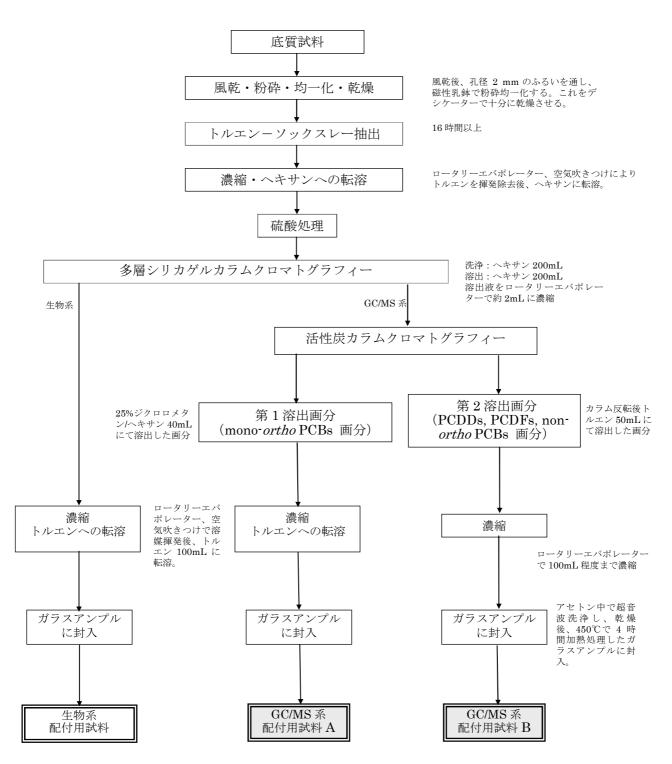


図-1. 試料調製フロー

表-4. 試料調製

測定系	調製方法の概要
GC/MS 法	抽出:トルエンーソックスレー抽出
	精製:硫酸処理、銅処理、
	多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー、
	活性炭分散カラムクロマトグラフィー、
	DMSO 分配、アルカリ分解
生物法	抽出:トルエンーソックスレー抽出
	精製:硫酸処理、銅処理、
	多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー、
	DMSO 分配、アルカリ分解

# 3.5 溶媒

GC/MS 法の標準溶液の溶媒のみデカンで配付。その他全ての試料(生物法の標準溶液を含む)はトルエンで配付を行った。

# 3.6 配付したアンプル数

表-5. 配付したアンプル

	種類	アンプル数
GC/MS 法	試料溶液	38 本 <sup>*1</sup>
	標準溶液	1本
	合 計	39 本
生物法	試料溶液	19 本*2
	標準溶液	1本
	合 計	20 本

 $<sup>\</sup>frac{1}{2}$ 図-1 の試料調製フローにおける活性炭分散カラムクロマトグラフィーのジクロロメタン/ヘキサン溶出画分である「試料 A」及びトルエン溶出画分である「試料 B」各 1 本の計 2 本×19 検体

 $<sup>^{*2}</sup>$  図-1 の調製フローにおける多層シリカゲルクロマトグラフィーの溶出画分 1 本×19 検体

## 3.7 配付形態

試料は 2mL 容褐色ガラス製アンプルに 1mL 封入して配付した。ただし、GC/MS 法用の標準溶液のみ 0.1mL を封入して配付した。なお、配付するに当たり、標準溶液(No.20)以外の試料番号を機関ごとに無作為に並び替え、二重測定用試料が含まれることも伏せた。各配付試料中のダイオキシン類濃度は「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(平成 12 年 3 月、環境庁)によって測定を行った。配付試料中のダイオキシン類濃度を表-6 に示す。

以降、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(平成 **12** 年 **3** 月、環境庁)を「公定法」と記述する。

表-6. 配付試料の濃度(公定法)

	化合物の名称	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20 (GC/MS法)	No.20 (生物法)
		(pg/g-dry)	(pg/g-dry)	(pg/g-dry)	(pg/g-dry)	(pg/g-dry)	(pg/g-dry)	(pg/ μ L)	(ng/mL)													
	2,3,7,8-TeCDD	10	22	16	18	41	12	49	46	20	5	1	6	ND	ND	1	ND	16	49	1	170	2
	1,2,3,7,8-PeCDD	10	9	10	8	16	19	13	18	7	6	ND	8	3	ND	ND	6	10	13	ND	170	_
P	1,2,3,4,7,8-HxCDD	12	18	15	15	28	25	21	30	9	7	2	10	ND	ND	2	10	15	21	2	170	_
C	1,2,3,6,7,8-HxCDD	28	34	28	25	80	46	51	93	27	44	12	75	11	8	3	19	28	51	3	160	-
D	1,2,3,7,8,9-HxCDD	24	27	27	20	55	45	36	62	20	25	7	35	5	4	2	18	27	36	2	170	-
D	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	320	400	300	270	1100	520	690	1100	380	720	200	1300	110	140	27	500	300	690	27	170	-
s	OCDD	2100	2100	1800	1200	5900	2100	3300	5300	1400	4300	1100	8100	790	760	160	7600	1800	3300	160	340	_
	Total PCDDs	2504	2610	2195	1556	7220	2767	4160	6649	1863	5107	1322	9534	919	912	195	8153	2195	4160	195	1350	_
	2,3,7,8-TeCDF	21	27	18	15	65	30	83	58	26	53	10	100	110	380	91	7	18	83	91	170	_
	1,2,3,7,8-PeCDF	15	18	15	13	23	24	20	29	9	24	6	45	22	240	16	6	15	20	16	170	_
	2,3,4,7,8-PeCDF	25	36	33	34	56	46	50	62	23	28	7	48	22	220	16	10	33	50	16	170	_
P	1,2,3,4,7,8-HxCDF	26	39	32	31	50	43	38	55	18	42	10	72	23	220	14	14	32	38	14	170	_
C	1,2,3,6,7,8-HxCDF	25	39	40	37	47	44	35	60	16	22	5	30	13	61	9	11	40	35	9	160	_
D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	4	5	5	6	7	5	6	9	3	2	ND	3	ND	5	1	2	5	6	1	160	_
F	2,3,4,6,7,8-HxCDF	43	100	100	89	99	79	62	120	32	27	7	25	20	24	18	21	100	62	18	160	_
s	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	190	160	160	190	150	160	230	66	330	91	620	310	97	210	88	160	160	210	170	_
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	22	43	42	36	48	33	36	54	14	34	9	53	16	20	12	15	42	36	12	170	_
	OCDF	93	180	160	130	220	94	160	210	53	870	270	1900	1500	180	1300	230	160	160	1300	340	_
	Total PCDFs	374	677	605	551	805	548	650	887	259	1432	414	2896	2036	1447	1687	403	605	650	1687	1840	_
	Total (PCDDs+PCDFs)	2877	3286	2800	2107	8025	3315	4810	7536	2122	6539	1736	12430	2955	2359	1882	8556	2800	4810	1882	3190	_
	3,3',4,4'-TeCB (#77)	8400	30000	7800	9600	120000	25000	130000	120000	60000	13000	3100	24000	1500	1900	340	460	7800	130000	340	_	_
	3,4,4',5-TeCB (#81)	110	550	130	170	960	200	1200	690	750	240	55	500	37	43	6	10	130	1200	6	-	_
	3,3',4,4',5-PeCB (#126)	140	290	110	120	790	290	890	920	470	200	49	310	30	30	10	110	110	890	10	-	_
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	11	13	10	12	25	14	19	25	13	13	3	15	6	ND	7	53	10	19	7	_	-
C	Total non-ortho PCBs	8661	30853	8050	9902	121775	25504	132109	121635	61233	13453	3207	24825	1573	1973	363	633	8050	132109	363	_	_
0	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	4300	2400	1900	3900	1900	3200	310	600	2100	5700	2600	1800	1800	1200	200	1000	1900	310	200	_	_
П	2,3,4,4',5-PeCB (#114)	67	40	38	78	55	77	14	22	34	80	64	30	79	ND	12	37	38	14	12	_	_
P	2,3',4,4',5-PeCB (#118)	5100	1900	2100	4300	1800	4000	490	740	1700	5000	4200	1700	4200	1700	740	1900	2100	490	740	_	-
C	2',3,4,4',5-PeCB (#123)	120	53	54	110	50	100	13	20	50	140	93	42	79	40	13	38	54	13	13	_	_
В	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	1700	1200	910	1600	870	1100	110	280	1100	2000	770	820	400	310	41	280	910	110	41	_	_
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	490	610	340	480	530	400	47	180	630	670	190	480	89	93	13	73	340	47	13	_	_
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	530	320	270	500	220	350	29	65	270	570	240	220	140	110	18	100	270	29	18	_	_
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	140	210	110	180	200	130	46	95	190	170	53	150	25	ND	8	22	110	46	8	_	_
	Total mono-ortho PCBs	12447	6733	5700	7248	5625	9357	1059	2002	6074	14330	8210	5242	6812	3453	1045	3450	5700	1059	1045	_	_
	Total Co-PCB	21108	37586	13750	21050	127400	34861	133168	123637	67307	27783	11417	30067	8385	5426	1408	4083	13750	133168	1408	_	_
	Total PCDDs(TEQ)	29	43	36	35	85	48	80	94	36	26	5	40	6	3	2	16	36	80	2	392	2
	Total PCDFs(TEQ)	26	42	39	37	58	46	50	66	22	34	8	56	32	193	24	12	39	50	24	179	_
	Total PCDDs/PCDFs(TEQ)	56	85	75	72	140	94	130	160	58	59	13	96	38	195	26	28	75	130	26	570	-
	Total Co-PCB(TEQ)	17	34	13	15	92	33	100	104	54	24	6	35	4	4	1	12	13	100	1	_	-
	Total TEQ	73	118	88	87	240	127	233	264	113	83	20	131	42	199	28	40	88	233	28	_	-
r〉	ND: 検出下限未満		·												· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·							

[注] ND: 検出下限未満

<sup>[</sup>注] No.3と17、No.7と18、No.15と19は二重測定用試料であるため、公定法の実測濃度は同じである。なお、No.20 (GC/MS法) 及びNo.20 (生物法) は標準溶液である。

## 4. 簡易測定技術

簡易測定法は従来の公定法と比べて簡便であると共に迅速性が求められる。「河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル(案)」を用いる際の参考とするため、各協力機関に、作業時間、各機種の最小検出量、装置及びソフトウェアの自動化の状況等についてヒアリングを行った。以下、その結果を示す。

#### 4.1 GC/MS 法

## 4.1.1 実質作業時間

簡易測定法の利点の一つとして、「迅速」な測定法であるという点が挙げられる。 各機関の 20 試料の分析(試料調製、機器測定時間、計算)に要した実質作業時間について表-7 に示す。ただし、機関によっては配付試料を改めて再精製しているところもあり、また、二重測定や再測定を行っていない機関も見受けられたため、一概に比較することはできない。

各機関における機器測定に要した合計時間は、28~182.5 時間(平均約 87 時間)であった。すなわち、機器測定に要する平均作業時間は公定法より多少短縮される。これは、本検討においては、簡易測定法であることから、TEF を持つ 29 化合物のみの測定で良いこととしたことによると考えられる。また、測定終了後、TEF を持つ化合物の実測濃度及び TEQ を計算するまでに要する時間も公定法と比較し、全体的に時間が短縮された。ただし、本検討では、前処理済みの試料を配付しているため、前処理に関する作業時間の検討を行わなかったが、簡便な前処理が導入されれば、全体的に時間が短縮されると期待できる。

## ヒアリング内容

「今回の作業に必要であった実質作業時間を下記(表-7)に記した各プロセスにつきましてお教えください。説明文を良く読み、単位にご注意ください。」

表-7. GC/MS 法の実質作業時間に関するヒアリング結果

プロセス	説明文	単化		良 IF オ	四重極型MS			゚オントラ:			一番市	東型MS	
7 - 67	100-91-5	242 17	_			-				-			公定法
				機関A	機関B	機関C	機関D	機関E	機関F (注1)	機関G	機関H	機関	(注2)
①前処理	<ul><li>そのまま:配付試料に新たな</li></ul>			そのまま	そのまま	そのまま	そのまま	そのまま	そのまま	そのまま	再精製	そのまま	再精製
	前処理を加えなかった場合。		人日								0.7		3
②試料調製	・アンブルを開封してから(再 精製を行った場合、精製処理が 終了してから)、GCに注入で きる状態としたまでに要した時 間。		人日	1.25	3	0.4	1.5	1	0.3	2	0.4	0.5	1
③機器測定時間	・複数台の機器を用いた場合は その合計時間。												
・GC/MS調整時間		標準試料	時間	2.5	0.1	0.5	3	1	2	0	2	-	3
	(検量線用)、20試料、2重測 定、そして再測定のために装置	20試料	時間	10	0	0	0	0	2	9	1	-	3
	のチューニングに要した時間の	2重測定	時間	0	0	0	0	0	0	0	1	-	0
	合計。	再測定	時間	10	0	0	0.5	1	0	3	1	-	3
		計	時間	22.5	0.1	0.5	3.5	2	4	12	5	1	9
・測定時間	<ul><li>・測定時間:装置のチューニング後から測定終了までの時間。</li></ul>	標準試料	時間	20	12	10	42	1	2	12	2	1	3
	ク仮から側上於「まじの時间。	20試料	時間	80	80	20	37	40	40	56	14	20	60
		2重測定	時間	0	0	20	37	0	0	0	2	0	6
		再測定	時間	60	40	0	11	40	0	10	5	19	23
		計	時間	160	132	50	127	81	42	78	23	40	92
(合計)	<ul><li>・合計:GCの装置チューニン グから測定終了までの時間の合 計。</li></ul>	合計	時間	182.5	132.1	50.5	130.5	83	46	90	28	41	101
④計算	・測定終了後、TEFを持つ化合物の実測濃度とTEQを計算するまでに要した時間。		人日	3.75	7.5	1	2	4	1.2	5	2	1	10

(注1)測定前に行った装置洗浄の時間等は含まれない。

(注2)測定時間は、2重測定は10試料に1回、再測定を20試料と標準試料につき行うと仮定した場合の概算であり、参考値である。

## 4.1.2 各機種の最小検出量

各機関が用いた GC/MS 機種の最小検出量 (pg) に関して、下記内容でヒアリングを行い、その結果を表-8 に示す。化合物にもよるが、最小検出量は絶対量 (pg)にして高くて約 4pg (OCDD)であり、二重収束型 MS (機関 H 及び I) がいずれも低い値を報告してきた。また、同機種でも最小検出量が異なることがあったが、これは各機関による「最小検出量」の計算方法の違いによるものと考えられる。ヒアリングの結果、下記質問内容の(ウ)に関しては回答が得られなかった。

#### ヒアリング内容

今回使用した装置に関して、17 種類の 2,3,7,8-位塩素置換異性体及び 12 種類の Co-PCB の「標準品測定時の最小検出量(絶対量)」を提示頂けますでしょうか?各欄(表-8)に絶対量(pg)で御記入下さい。(ア)の数値は「幅」を持たせても結構ですし、例えば「約」という表現などを入れて下さっても結構ですが、(イ)及び(ウ)は検収条件ですので、具体的な数値を御記入下さい。

- (ア) 今回の測定に使用した装置(あるいは同型の別の装置でも結構です) に関して、今回の測定に用いた条件(GC/MS 条件、溶媒、注入量など) で測定した場合、通常の使用時においてコンスタントに維持できる最小検 出量(絶対量)を御記入下さい。
- (イ) 装置メーカーとしてご参加頂いている場合、今回の測定に用いた条件 (GC/MS 条件、溶媒、注入量など)で、その機種における「装置導入時 の検収条件」として提示可能な最小検出量(絶対量)があればお知らせ下 さい。なお、「今回の測定に用いた条件」は既に資料を頂いておりますの で記述せずとも結構です。
- (ウ) 装置メーカーとしてご参加頂いている場合、(イ)とは異なった GC/MS 条件において、その機種における「装置導入時の検収条件」として提示可能な最小検出量(絶対量)があればご記入下さい(GC/MS 設定条件をご記入下さい)。

#### 表-8. GC/MS 法の最小検出量(pq)に関するヒアリング結果

(ア) 今回の検討用試料の測定に使用した装置(あるいは同型の別の装置)に関して、用いた条件(GC/MS条件、溶媒、注入量など)で測定した場合の通常の使用時において コンスタントに維持できる最小検出量(絶対量)。

<b>(1)</b>	今回の検討用試料の測定に用し	いた条件(GC/MS条件、	溶媒、注入量など)で、	その機種における『装置導』	入時の検収条件』として提示可能な最小検出量(絶対量)。
------------	----------------	---------------	-------------	---------------	-----------------------------

			四重	極MS			イオ:		二重収束型MS			
		機関A	機関B	機関	IC <sup>注1</sup>	機関D	機関E	模	と 関 F	機関G	機関H <sup>注2</sup>	機関I <sup>注3</sup>
		(イ)	(ア)	(ア)	(イ)	(ア)	(ア)	(ア)	(1)	(ア)	(ア)	(ア)
2,3,7,8-TeCDD		約 1.04	1	0.3	0.1	約 0.3	約 0.3	約 0.05	0.5	0.5~1	0.03	0.2
P 1,2,3,7,8-PeCDD		約 1.84	1	0.4	0.2	約 0.3	約 1.2	約 0.05	0.5	0.5~1	0.048	0.2
C 1,2,3,4,7,8-HxCDD	)	約 2.16	1	0.3	0.1	約 1	約 1.0	約 0.1	0.5	1 ~1.5	0.051	0.2
D 1,2,3,6,7,8-HxCDD	)	約 2.4	1	0.3	0.1	約 0.3	約 1.0	約 0.1	0.5	1 ~1.5	0.043	0.2
D 1,2,3,7,8,9-HxCDD	)	約 2.56	1	0.3	0.1	約 0.3	約 1.0	約 0.1	0.5	1 ~1.5	0.052	0.2
s 1,2,3,4,6,7,8-HpCI	OD	約 1.28	1	0.4	0.2	約 1	約 2.5	約 0.2	0.5	1 ~1.5	0.033	0.2
OCDD		約 1.36	1	0.8	0.3	約 1~1.5	約 4.0	約 0.3	1	1.5~2	0.028	0.4
2,3,7,8-TeCDF		約 0.8	1	0.1	0.03	約 0.3	約 0.3	約 0.05	0.5	1 ~1.5	0.018	0.2
1,2,3,7,8-PeCDF		約 0.64	1	0.2	0.07	約 1	約 0.5	約 0.05	0.5	0.5~1	0.04	0.2
P 2,3,4,7,8-PeCDF		約 0.72	1	0.2	0.07	約 0.3	約 0.5	約 0.05	0.5	1 ~1.5	0.046	0.2
C 1,2,3,4,7,8-HxCDF		約 0.96	1	0.2	0.08	約 0.3	約 1.0	約 0.1	0.5	1 ~1.5	0.027	0.2
D 1,2,3,6,7,8-HxCDF		約 1.04	1	0.2	0.08	約 0.3	約 1.0	約 0.1	0.5	1 ~1.5	0.024	0.2
F 1,2,3,7,8,9-HxCDF		約 1.28	1	0.3	0.1	約 1	約 1.0	約 0.1	0.5	1 ~1.5	0.023	0.2
s 2,3,4,6,7,8-HxCDF		約 2.4	1	0.2	0.09	約 0.4	約 1.0	約 0.1	0.5	1 ~1.5	0.019	0.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCI	DF	約 2.08	1	0.3	0.1	約 0.3	約 1.2	約 0.2	0.5	1.5~2	0.037	0.2
1,2,3,4,7,8,9-HpCI	OF .	約 1.92	1	0.3	0.1	約 0.6	約 1.2	約 0.2	0.5	1.5~2	0.036	0.2
OCDF		約 1.52	1	0.7	0.3	約 1~1.5	約 4.0	約 0.3	1	1.5~2	0.056	0.4
3,3',4,4'-TeCB	(#77)	約 0.4	1	0.1	0.03	約 0.3	約 0.6	約 0.1	0.5	1.5~2	0.039	0.2
3,4,4',5-TeCB	(#81)	約 0.32	1	0.1	0.03	約 0.3	約 0.6	約 0.1	0.5	1 ~1.5	0.028	0.2
3,3',4,4',5-PeCB	(#126)	約 0.48	1	0.1	0.04	約 0.3	約 0.8	約 0.1	0.5	1 ~1.5	0.026	0.2
Co 3,3',4,4',5,5'-HxCB	(#169)	約 0.64	1	0.2	0.07	約 0.5	約 0.9	約 0.1	0.5	1 ~1.5	0.029	0.2
2,3,3',4,4'-PeCB	(#105)	約 0.48	1	0.3	0.1	約 0.6	約 0.8	約 0.1	0.5	0.5~1	0.023	0.2
P 2,3,4,4',5-PeCB	(#114)	約 1.44	1	0.4	0.2	約 0.3	約 0.8	約 0.1	0.5	0.5~1	0.026	0.2
C 2,3',4,4',5-PeCB	(#118)	約 0.24	1	0.4	0.2	約 0.3	約 0.8	約 0.1	0.5	0.5~1	0.025	0.2
B 2',3,4,4',5-PeCB	(#123)	約 0.56	1	0.4	0.2	約 0.3	約 0.8	約 0.1	0.5	1 ~1.5	0.022	0.2
2,3,3',4,4',5-HxCB	(#156)	約 0.4	1	0.2	0.06	約 0.8	約 0.9	約 0.1	0.5	1 ~1.5	0.026	0.2
2,3,3',4,4',5'-HxCB	(#157)	約 0.32	1	0.2	0.06	約 0.6	約 0.9	約 0.1	0.5	1 ~1.5	0.036	0.2
2,3',4,4',5,5'-HxCB		約 0.24	1	0.2	0.05	約 0.3	約 0.9	約 0.1	0.5	1 ~1.5	0.027	0.2
2,3,3',4,4',5,5'-HpC	CB (#189)	約 0.24	1	0.2	0.08	約 0.3	約 2.5	約 0.1	0.5	1.5~2	0.033	0.2

<sup>(</sup>注1) (ア) S/N比=15程度としたときの絶対量を算出。(イ) 検量線作成用に実施した標準試料における最下濃度 (0.5pg/µLレベル) の測定結果より各異性体ピークのS/N比を用いてS/N比=5程度としたときの絶対量を算出。

#### 4.1.3 装置及びソフトウェアの自動化

簡易測定という観点から、より迅速に分析が行われることが必要とされる。特に、GC/MS 法に関しては、装置の自動化(オートサンプラー等)やソフトウェアの規格(計算等)によって、作業時間にかかる時間が大きく異なってくると考えられる。したがって、各協力機関が用いた装置がどこまで自動化されているかについて下記内容でヒアリングを行い、その結果を表-9にまとめた。

いずれの機関もオートサンプラーの装着が可能であり、48~150 バイアルのセットが可能であることが分かった。また、各機関が使用した装置には定量ソフトウェアが標準装備されており、大概、測定終了の信号を受けて自動定量が開始される機能を持つ。ただし、どの装置のソフトウェアも、詳細な計算(例えば、実測濃度の合計値やそれに TEF を乗じる TEQ への変換、そして TEQ の合算値)までは行えない。なお、装置によっては、複数台のオートサンプラーを設置可能であり、それぞれ異なるインジェクションポートに注入可能であったり、複数カラムと複数シークエンスを組み合わせて連続測定可能であったりすることが分かった。このような装置やソフトウェアの自動化は、作業時間や人件費の削減に繋がるとも考えられ、今後の技術の発展と供により改善されて行くことが期待される。

# ヒアリング内容

「GC/MSの自動化に関して、お答えください(表-9)。」

<sup>(</sup>注2) 20~100fg絶対量をGC-MSに注入したときの各装置のS/NからS/N=3のときの絶対量を算出。

<sup>(</sup>注3) マイクロシリンジによる注入ではなくSPMEによる濃縮注入なので、非常に微量まで確認できるが、Co-PCBは感度が落ちる。

表-9. GC/MS 法の自動化に関するヒアリング結果

	内容		四重極MS	S	1	オントラッ	プ型MS/N	MS	二重収	東型MS
4.01.0		機関A	機関B	機関C	機関D	機関E	機関F	機関G	機関H	機関I
I. 自動化に関して										
(a)オートサンプラー	①GCにオートサンプラーを装着可能	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	②1台のオートサンプラーにセット可能な検体数(バイアル数)	150	100	100	48	100	90	105	64~	98
	③装置にカラムは2本同時に装着可能	×	×	×	×	0	0	×	100 ×	×
(b)定量ソフトウェア	<ul><li>①定量ソフトウェアは装置に標準で付属</li></ul>									
(0)/2=//////	②付属のソフトウェアで可能な操作:	0	0	0	0	0	0	0	0	0
										0
	i. 注入した試料中の化合物の絶対量あるいは濃度(pg/ µ Lなど)	0	0	0	0	0	0	0		0
	ii. 希釈倍率を考慮した濃度(pg/μL)(希釈倍率を入力可能)	0	0	0	×	×	0	×		0
	iii. 試料中の目的成分の濃度(試料量、例えば乾燥底質の重量を入れることができ、各化合物の実測濃度はpg/g-dryで表す事ができる)	×	×	×	×	×	×	×		0
	iv. 実測濃度の合計値が計算可能(例えば Total ×non-ortho PCBs )	×	×	0	×	×	×	×		0
	v. TEQまでの変換(各化合物についてTEFを入力可能で実測濃度と供に各化合物の TEOが計算できる)	×	×	×	×	×	×	×		0
	vi. Total TEQの自動計算(上記の各化合物のTEQの積算ができ、Total TEQが算出で	×	×	×	×	×	×	×		0
	きる) vii. いわゆるダイオキシン類の測定分析結果表が作成できる	×	×	×	×	×	×	×		0
	③自動定量は測定終了の信号を受けて自動スタート可能	0	0	0	0	0	0	×		ŏ
	i. 1検体ごとの測定終了後計算可能	0	0	0	0	0	0	0		0
	ii. 一連のシーケンス終了後(例えば20検体の測定が終了したとき)自動スタート可能	×	0	0	0	0	0	×		0
	iii. 自動印刷まで可能	0	0	0	0	×	0	×		×
II. 測定に関して	①はじめにシークエンスなどを組めば複数検体の定量を完全自動で測定が可能									
	i. 絶対検量線法で複数の化合物の定量 ii. 内標準法(目的化合物と異なった物質1種類を内標準として使用して複数の化合物	0	0	0	0	0	0	0	×	0
	を定量する方法)	0	0	0	0	0	0	0	×	0
	iii. 内標準法(目的化合物と異なった複数種類の化合物を内標準として使用して複数 の化合物を定量する方法)	0	0	0	0	0	0	×	×	0
	iv. 同位体内標準法	×	0	0	0	0	0	×	×	0
	② ①がぶ○の場合: (例えば、HxCDFには2,3,7,8-位塩素置換異性体が4種類存在するが、13C−ISを4種類入 れた場合)									
	i. それぞれ同じ異性体同士(Nativeと13C)お組合せで定量可能		0	0	0	0	0			0
	ii. 1つのISで4種類の化合物の定量可能(3種類の化合物に関しては溶出時間が異な		0	0	0	0	0			0
	る) iii. 複数種類のISを用いて4種類の化合物の定量可能(色々な組合せが存在)		0	0	0	×	×			0
	iv. 複数種類のISのレスポンスの平均を用いて4つの化合物の定量可能		×	×	×	×	×			×
	③シークエンスに関して:									
	i.1連のシークエンスで個々のインジェクション毎に注入量を変えるなど、測定の方法を変更可能	0	×	0	0	0	0	0	0	0
	ii. 複数のシークエンスを連続して自動測定可能	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	iii.1台のオートサンプラーで2つのカラム(注入ポート)に注入可能 iv. オートサンプラー2台で2つのインジェクションポートに注入可能	×	×	×	×	0	0	×	×	0
	v. 1台のオートサンプラーを簡単に移動させることができ(調整はほとんど不要)、2つの	0	×	×	×	×	0	0	×	0
	注入口に対応可能	0	×	×	×	0	0	0	×	0
	vi. 複数カラムと複数のシーケンスを組み合わせて連続測定可能 vii. 2台同時には設置可能	×	×	×	×	0	0	0	×	×
	<ul><li>(4) 2つのモニターイオンを選択した場合、2つのレスポンス比から何らかのアクションが可能</li></ul>	0	×	×	×	×	0	0	×	×
	である	0	0	×	×	0	×	×	0	0
	③検量線等の範囲を超えるなどの場合、注入量を減らしたり希釈して自動再測定を行う 機能がある	×	×	×	×	×	×		×	×
	⑥一連のインジュクションに二重測定溶液やプランク試験溶液を入れた場合それらの測定結果 から何らかのアクションが可能	×	×	×	×	×	×		0	×
III. クロマトグラムに関して	①クロマトグラムにピークの高さや面積などのレスポンス値を表示あるいは印刷可能									
	i. PC画面上で可能(クロマトグラムにレスポンスを表示可能) ii. PC画面上で可能(クロマトピークには番号が振られ、その番号のレスポンス	0	0	0	0	0	0	0	0	×
	が別に表示される)	0	0	0	0	0	0	0	0	×
	iii.クロマトグラムにレスポンスを印刷可能 iv.印刷されたクロマトピークには番号が振られ、その番号ごとのレスポンスが	0	0	0	0	0	0	0	0	×
	別に印刷される	0	0	0	0	0	0	×	0	×
	②クロマトグラムビークの積分位置: i. 自動定量の場合、どの領域の面積を算出したかを									
	1. 自動定量の場合、との関係の面積を昇出したかを a. 判明しない	0	×	×	0	×	×	×	×	×
	b. 画面上で表示される	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	c. 印刷物に表示される	0 0	0	0 0	0 0	0	0	0	0 0	0 0
	d. 自動定量の場合、どの領域の面積を算出したか判明する ii. 手動定量を行った場合、手動定量を行ったことが判明可能?記録として残	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	る? a. 判明しない(自動定量と区別できない)	.,							.,	_
	a. 刊明しない(自動産量と区別できない) b. 画面上で表示される	×	×	O ×	0	× 0	×	×	×	O ×
	c. 印刷物に表示される	0	0	×	0	Ō	Ö	Ö	×	×
	d. クロマトグラムにプロットされるデータは設定条件そのまま	0	×	×	0	0	0	×	×	×
	e. ソフトウェアであるいはハードウェアで加重平均などの処理がされる f. いわゆるノイズフィルターがかかっている(スムージングは設定で決める)	0	×	×	×	0	×	0	×	×
	g. 例えば十分高濃度のSTDを測定し、その測定から求めたSN3付近の濃度の							(未実施		
	STDを測定した場合、検出可能. (但し、装置のダイナミックレンジ内)	0	0	0	×	0	0	の為、不 明)	0	0

(注)空欄:未回答

#### 4.2 生物法

## 4.2.1 実質作業時間

20 試料を一回測定(一回アッセイ)するのに要する作業時間について各協力機関に下記内容でヒアリングを行った。その結果を表-10 に示す。手法によってインキュベーション時間や一回のアッセイに要するプレート枚数が異なるため、測定時間には多少幅が見られた。イムノアッセイでは、配付試料のアンプル開封時からデータ処理終了までに要した時間は、7.5~71 時間(平均約 39 時間)であり、レポータージーンアッセイでは、32~140.5 時間(平均約 72 時間)であった。また、Ah レセプターバインディングアッセイは 49.6 時間、Ah レセプターPCR アッセイは 12 時間を要した。公定法(表-7 より、機器測定開始から計算終了時までに約 100 時間要すると考える)と比較すると、いずれの手法においても、作業時間が短縮されることになる。ただし、二重測定や希釈段階が機関によって異なるため、一概には比較ができない。

## ヒアリング内容

「今回の分析作業に要した実質的な作業時間を以下(表-10)に記した各プロセスに つきましてお教えください。」

表-10. 生物法の作業時間に関するヒアリング結果

(単位:時間)

	プロセス		イ』	ムノアッ	セイ		<b>Ah</b> /セプ   ターバイン   レポータージーンアッセイ   ディング・4   ムノアッセイ					Ahレセフ <sup>°</sup> ターPCR アッセイ
		機関J	機関K	機関L	機関M	機関N	機関O	機関P	機関Q	機関R	機関S	機関T
再精製	配付試料に追加の精製処理を施した場合に要した時間	14	_	8	7.5	4.5	27	_	_	_	8	4.5
試料調製	アンプルを開封してから (再精製を行った場合、精 製処理が終了してから)、 測定できる状態となるまで に要した時間。	1	18	6	0.5	1	6.5	9	14.5	8.5	1.5	1
測定 (プレート枚数)	20試料を1回測定するに要する合計時間(試料のまき込みから器機測定が終了するまで)。	23 (1)	28 (7)	9 (4)	61 (3)	1.5 (1)	14.6 (2)	26 (5)	56.5 (7)	129 (6)	20.5 (4)	5.5 (1)
測定終了後、20試料の報告 データ処理 値を計算するまでに要した 時間。		2	7	1	2	0.5	1.5	1	7.5	3	2	1
合計	合計			24	71	7.5	49.6	36	78.5	140.5	32	12

(注) 20試料を1回測定するのに要する時間としてヒアリングを行った結果である。

# 4.2.2 検出下限·定量下限

生物法各機関の測定系の検出下限及び定量下限について、表-11 に示す。表-11 に記した検出下限、定量下限、及びその計算方法は、各協力機関より提出された結果報告によるものである。機関によって、検量下限や定量下限の定義が異なり、また単位も異なるため、それぞれの下限値の設定条件及び底質 10g から抽出した場合の下限値という形でもまとめた。

# 表-11. 生物法の検出下限・定量下限

			イムノアッセイ			Ahレセフ゜ターハ゛インテ゛ィンク゛ イムノアッセイ		レポーターシ	ジーンアッセイ		Ahve7° 9-PCR79e1
	機関J	機関K	機関L	機関M	機関N	機関O	機関P	機関Q	機関R	機関S	機関T
検出下限	80 pg-DEQ/well	20 pg/mL (0.5 pg/well)	2000 ng-TCP/mL	45 pg/mL		1 pg-DEQ/well	約0.02 pg-TEQ/well (約0.3 pM/well)	0.23 pg/ μ L DMSO溶液/well	0.098 pg/well (0.49 pg/mL)	0.15pg- TEQHRGS/well	
定量下限	206 pg-DEQ/well		4000 ng-TCP/mL	106 pg/mL	10 pg/well (1000 pg/ml)			0.4 pg/ μ L DMSO溶液/well	0.19 pg/well (0.98 pg/mL)	TEQHRGS/well	0.32pg/well (63pg/well)
設定基準	(検出下限) 定量下限値付近の濃度 の標準液を繰り返し測 定した結果の3SD (定量下限値のさらに約 3倍の値	(検量線の定量範囲) 吸光度の阻害率10〜 90%を示す標準物質相 当濃度 (定量範囲の基準) 測定値の変動係数が 30%以内 (検出下限) 測定値の変動係数が 50%以内	(検量線の定量範囲) 検量線の定量範囲 検量線吸光度の阻害率 20~80%を示す標準物 質相当濃度 (検出下限) 検量線吸光度の阻害率 10%を示す標準物質 当濃度 (交量下限) 検量線吸光度の阻害率 20%を示す標準物質 当濃度 ※検量線作成用の標ロ フェノール誘導体(TCP) を用いたため、TCP換 算値で表す。		値付近の標準希釈溶液 を5重測定し、Ctの平 均値と標準偏差を算 出。 Opg/mLのCt平均値- 2SD>標準希彩溶液の Ct平均値+2SDとなる 最小ポイントを定量下	濃度に対して $\pm \sigma$ で最大値及び最小値(信頼区間 $68.3\%$ とし)と仮度し、その低りとものを何を $\sqrt{60}$ とのきする。その計算結果が $\sqrt{20}$ %以下となった最	DMSOプランク 3well の発光量の標準偏差の 3倍(3σ) (定量下限) DMSOプランク 3well の発光量の標準偏差の 10倍(10σ) 上限は、一応2,3,7,8-	(SD)の3倍 (定量下限) 溶媒(DMSO)コント ロールの標準偏差 (SD)の5倍以上で、検 量線作成に用いた TCDD標準液の最も低 い濃度 (容量・LIB)	(検出下限) プランク値の標準偏差 の3倍の濃度を設定 (定量下限) プランク値の標準偏差 の6倍の濃度を設定 ※検量線の直直線性が良好な点まで。 大子が約0.99以上、検量線の有効範囲は、シグモイドカ直線領域ではある。 が表述がある。 は、シグモイがある。 は、シグモイがある。 は、カースをは	を示す最小濃度 (定量下限) +10SD値と重なら濃度 発光量を示っ濃度とす最小濃度 ※標準物質線性が保と発 大量に直の温度と発 た成大濃度を重上値以 に最大濃度を重上値以 上定量上度度値以上で電 生物で解せ、 に関係で知りた場	値付近の標準希釈溶液 を5重測定し、Ctの平 均値と標準偏差を算出 した。 Opg/mLのCt平均値- 2SD>標準希釈溶液の Ct平均値+2SDとなる
底質10gから抽出、精製した試料液を各社の可定した場合では、 常の可定した場合の下限値	料120 $\mu$ Lを調製する。ここから50 $\mu$ Lサンプリングする。したがって、目標下限値をxpg-DEQ/gとしたときに、xpg-	ル溶解液0.2mLに転溶 し(調理製料量)、 0.025mLをアッセイに 供し(供試料量)、検量 線よりIC10が20pg/mL の値を得た場合は、検 出下限値は、0.4pg/g となる。 計算式: 20(pg/mL) × 0.025(mL) × 0.2(mL)/0.025(mL) / 10(g) = 0.4(pg/g)	TCP/mL。これを累乗近 似式によりTEQ換算値 に変換すると、 15.2×(2000/1000) 0.9106=28.6pg- TEQ/mLとなる。 したがって、10gの底質 試料を抽出し、最終的 に1mLのDMSO溶液に 転溶してELISA測定を 行った場合の目標検出 下限値は、28.6pg- TEQ/mL×1mL/10g = 2.9pg-TEQ/gとなる。	pgTCDA/g 定量下限: 2.3 pgTCDA/g ・典型的な検量線にお けるELISA定量下限 値: 106.1pg/mL ・典型的な検量線にお けるELISA検出下限 値: 45pg/mL ・ELISA測定試料の		倍率(原液=1)×注入抽 出量(=2μ L)(/元試料 =10g/DMSOの抽出量 =40μ L)=2pg-DEQ/g ・ただし、元試料の濃 度が高い場合、原なら 直接希釈した場合は、 希釈倍率にその希釈濃 度を入れ計算をする。 例:100倍に希釈する と200pg-DEQ/gとな	地に添加して良く混合 後、100 $\mu$ Lを細胞と の反応に使用する。 従って、検出下限値 0.02pg-TEQ/wellに最 終検液 0.8 $\mu$ L(4 $\mu$ L×100/500 =0.8)に含まれる量に 相当する。最終検縮で 方ので、最終 検液中のTEQとして	TcEQ/g   数料10gから最終 DMSO溶液70μLを調 製し原液を測定した時の定量下限が0.4 pg-TcEQ/μLDMSO溶液 液(wellとなる。0.4× 70=28 pg-TcEQが定量可能な総TcEQ量と なる。元の試料10gな ので、1g中では、 28/10=2.8 (pg- TcEQ/g)が定量下限と	定量下限: 0.16pg/g 検出下限: 0.078pg/g	0.15(pg- TEQHRGS/well)/試料 液分注量 0.05(mL/well)×測定試 料液調製倍率100倍× 精製済試料濃縮液量 0.2(mL)×粗抽出液量	定量下限: 1.3pg/g (TEQ換算値0.4pg- TEQ/g) ・10gの底質を前処理 し、測定用に0.2mLの DMSOに溶解する。 ・定量下限値は 63pg/mLである。 ・定量下限値=63 x 0.2/10=1.3(pg/g)

# 4.2.3 TEQ への補正・換算方法

機関によって単位の表記が異なるため、公定法 TEQ への変換が望ましい。 表-12 に各機関による TEQ への変換の有無についてまとめた。この表は、各協力機関からの結果報告によるものである。

本検討では、報告値を TEQ に変換した機関と特に変換を行わない機関の両者があった。また、変換を行う場合は、公定法で得る TEQ と相関を取り、変換係数を定める手法が取られている。ただし、本検討においては、その変換係数の求め方も大きく分けて、あらかじめ既往データから底質データ用の公定法 TEQ への変換係数を持っている場合と、調査対象域ごとに公定法 TEQ への変換係数を求める場合の二通りがあった。

表-12. 生物法測定値の TEQ への変換

		1	T	T	
		TEQへ の変換 の有無	当該法及び公定 法による底質の 検討結果から特 定のTEQ変換係 数を設定	当該法及び公定法 TEQによる予備検 討から <u>調査対象域</u> ごとにTEQ変換係 数を設定	変換方法(詳細)
	機関J	有	有	-	すべての試料はCo-PCB(第二分画)とTCDDs及びTCDFs(第三分画)に分画した。第二分画にはCo-PCBが分画されるが、使用している抗体とCo-PCBとの交差反応性はTEFと比較して高く、特にCo-PCB分画に多く含まれる2,3',4,4',5-PeCB(#118)との交差反応性は100倍高い値を示す。第二分画の測定値を100で除してTEQとする。第三分画にはTCDDs及びTCDFsが分画されるが、既往の結果により、この分画はTEQの約5倍の測定値を示す結果が得られているため、第三分画の測定値を5で除してTEQとする。
	機関K	有	_	有	底質および土壌試料については、汚染源の違いにより対象域ごとの変換係数を設定する方法をとっているため、不特定域の試料についてはTEQへの変換は行わない。 対象域ごとのTEQ変換値算出手順は以下の通り。 ①対象域の数地点について公定法とイムノアッセイの分析を実施し、変換係数を求める。 ②対象域内の未知試料についてイムノアッセイの分析を実施し、TEQ変換値を求める。
イムノアッセイ	機関L	有	有	_	累乗近似式により測定値B(ng-TCP/mL)からTEQ換算値(pg-TEQ/mL)に換算する。TEQ変換値(pg-TEQ/mL)=15.2×{測定値B(ng-TCP/mL)/1000}0.9106 なお、本式によって算出されるTEQ値(pg-TEQ/mL)はELISA測定時の試料1mLあたり(DMSO転溶液)の値となっている。したがって、底質試料中のTEQ値(pg-TEQ/g)に交換する際には、さらに前処理換算係数(希釈倍数×最終定容量(mL)×分取量(mL)×1/試料採取量(g))を乗じる。 底質試料中のTEQ値(pg-TEQ/g)=15.2×{測定値B(ng-TCP/mL)/1000}0.9106×前処理換算係数
	機関M	有	_	有	底質ではその性状によって公定法との関係式が異なるため、あらかじめ調査対象区域について、公定法との関係式が用意できる場合のみELISA測定値をTEQへ変換することが可能である。すなわち、あらかじめ調査対象区域内に設定した任意の代表地点(5~10地点)について、ELISA法と公定法よる測定を行い、両者の測定値の関係式を求めておき、調査試料のELISA測定値をこの関係式で補正することによりTEQに変換する。
	機関N	有	有	_	本測定法と公定法の測定値の相関性(土壌)の 1 次回帰式を用いて算出。 TEQ変換値(pg-TEQ/mL)=9.3 x (測定値(pg/mL)+5
Ahレセフ。ターハ・イン ディンク・イムノアッセイ	機関O	有	_	有	底質の場合、場所により由来の違いによる異性体分布が異なるため、TEQに変換するためには、その地点での公定法との相関倍率を求める必要があると考える。その求めた相関倍率により単純に割り戻した形で、TEQを推定することが可能。
	機関P	無	_	-	変換は行っていないが通常公定法の約2倍の値になる。
	機関Q	有	有	_	底質試料の多検体をアッセイと公定法の両方法で測定し、相関解析を行って相関式(換算式)を求め、この換算式によってアッセイ測定値をTEQに変換する。
レポータージーンアッセイ	機関R	有	有	_	公定法により測定された試料もしくは、既知標準試料をケイラックス分析を行い、両方法における相関関係を求め、その回帰式の傾きを補正係数として、実測値から換算値を求める。 底質の換算式は、換算値=実測値×0.235(補正係数)
	機関S	無		_	_
Ahレセフ <sup>®</sup> ターPCRアッ セイ	機関T	有	有	-	公定法の測定値との相関性の累乗相関式を用いて算出。 TEQ変換値(pg-TEQ/mL)=0.1943 x (測定値(pg/mL)/1000/10) 0.9498 x 1000 x 10 注:相関(ばいじん,燃え殻)はng/gの単位で検討したので、単位を一旦ng/gに変換した後、pg/mLに再変換。

# 4.3 簡易測定法の費用

持ち込まれた湿泥試料 50 検体について、前処理(乾燥・抽出・精製)から、測定(測定・計算)、結果報告(報告書 1 部)を提出するまでの費用に関して、協力機関の一部にアンケートを実施し、その結果を表-13 にまとめた。価格に関しては、GC/MS 法も生物法も大差が見られなかった。しかし、試料が持ち込まれてから報告までに要する日数(納期)は、GC/MS 法と比べて生物法で若干短縮されるようである。しかし、納期に関しては、公定法は他業務の検体の待ち時間も含めた日数、簡易測定法では実質作業時間のみの場合と他検体の待ち時間を含めた場合の両者が混在していると思われるので、この結果はあくまでも目安である。

表-13. 分析費用に関するアンケート結果

技術	合計(千円) <sup>注 1</sup>	単価(千円)	納期(日) <sup>注2</sup>
公定法	-	160 <sup>注 3</sup>	60
GC/MS 法	1,500~3,510	30~70	4~21
生物法	1,200~2,500	24~50	5 <b>~</b> 14

<sup>(</sup>注 1) 本結果は、持ち込まれた 50 試料について前処理から報告するまでの見積価格である。

<sup>(</sup>注 2) 納期とは、試料搬入から報告書(結果表)提出までに要する日数のことである。

<sup>(</sup>注3) 公定法の単価は、建設物価((財)建設物価調査会)による。

# 5. 協力機関による測定結果

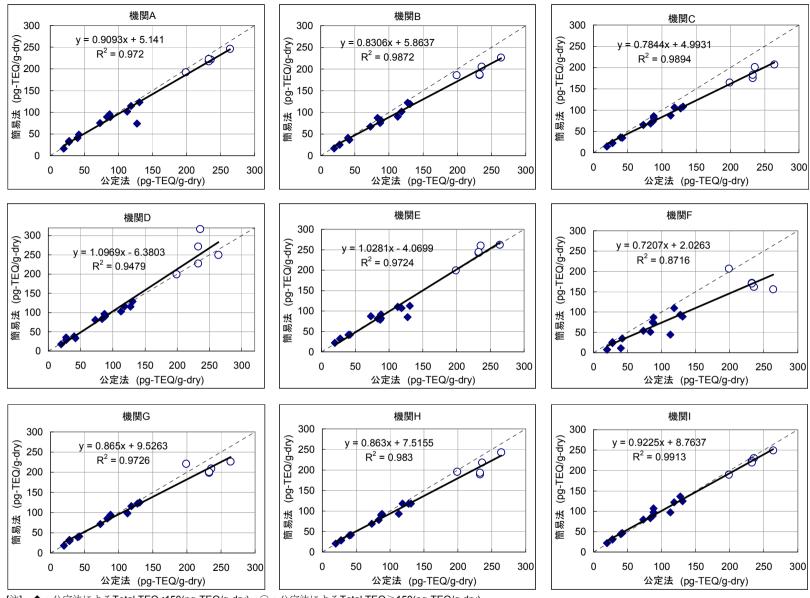
## 5.1 公定法との相関

#### 5.1.1 Total TEQ

#### 5.1.1.1 機関別

機関別に、公定法 Total TEQ と簡易測定法 Total TEQ の GC/MS 法の相関図を図-2、生物法の相関図を図-3 及び図-4 に示す。図-3 は、各機関の報告値と公定法の相関図である。補正する前の結果であるため、機関によって測定値の単位が異なる。したがって、一つのグラフで表すためには、公定法に対して 1:1 (y=x)に補正しなければならない。そのように公定法に対して補正を行った結果が図-4 である。図-4 は、図-3 の傾きに対してのみ補正を行ったもので、公定法からのバラつき度合いに対しては補正されないため、これら 2 つの図の  $R^2$  は同じ値となる。異性体・同族体及び Total TEQ の公定法との回帰式及び相関係数を表-14 及び表-15 に示す。

これらの結果より、GC/MS 法では一次回帰式の傾きが  $0.72\sim1.1$ (平均約 0.89)となり、 $R^2$ も  $0.87\sim0.99$ (平均約 0.96)と良い相関が得られた。また、生物法に関しては、イムノアッセイ(機関  $J\sim N$ )の場合、 $R^2$ は  $0.39\sim0.72$ (平均約 0.52)で、レポータージーンアッセイ(機関  $P\sim T$ )の場合は  $0.45\sim0.95$ (平均約 0.74)であった。また、Ah レセプターバインディングアッセイの場合は、 $R^2$ は 0.82、Ah レセプターPCR アッセイは 0.42 であった。これらの公定法に対する相関性・バラつき度合いに関しては次の 5.1.1.2 で述べる。



[注] ◆: 公定法によるTotal TEQ<150(pg-TEQ/g-dry)、○: 公定法によるTotal TEQ≧150(pg-TEQ/g-dry) 図中点線は1:1の関係を表す。

図-2. GC/MS 法(機関別) と公定法の相関図(Total TEQ)

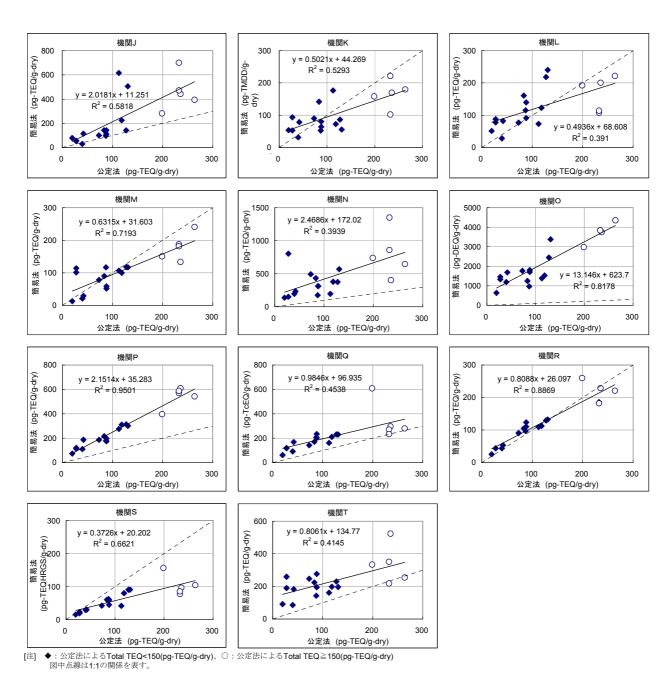


図-3. y=x に補正前の生物法(機関別)と公定法との相関図(Total TEQ)

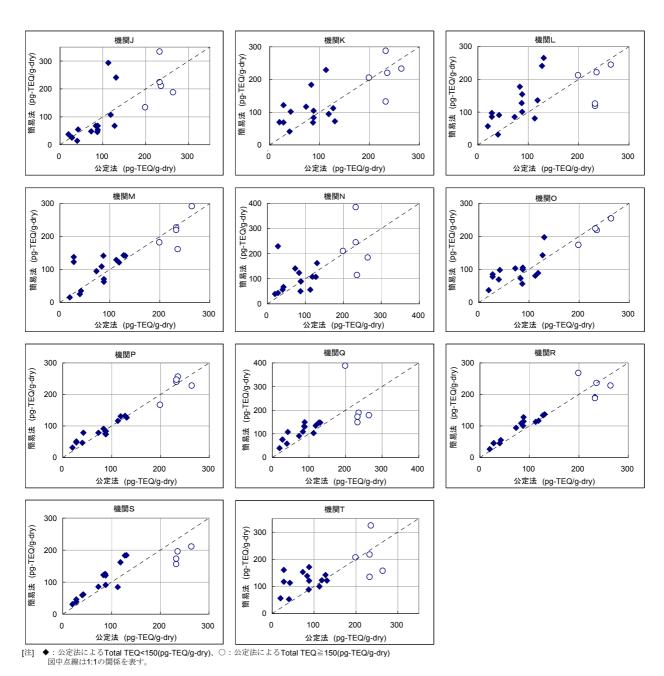


図-4. y=x に補正後の生物法(機関別)と公定法との相関図 (Total TEQ)

表-14. 回帰式と R<sup>2</sup> (GC/MS 法)

													Y=	aX+b(	回帰式)	• R	R <sup>2</sup>											
						四重極M	S								イオ	ントラッ	プ型MS	/MS							二重収	収束型MS		
	化合物の名称		機関A			機関B			機関C			機関D			機関E			機関F			機関G			機関H			機関Ⅰ	
		а	b	R <sup>2</sup>	а	b	R <sup>2</sup>	а	b	R <sup>2</sup>	а	b	R <sup>2</sup>	а	b	R <sup>2</sup>	а	b	R <sup>2</sup>	а	b	R <sup>2</sup>	а	b	R <sup>2</sup>	а	b	R <sup>2</sup>
	2,3,7,8-TeCDD	0.936	-1.24	0.982	0.240	-1.04	0.811	0.755	-0.621	0.968	0.930	-0.956	0.915	0.753	0.336	0.975	1.02	-1.77	0.938	0.834	-0.343	0.982	0.987	0.170	0.983	0.607	0.698	0.975
Р	1,2,3,7,8-PeCDD	0.731	2.06	0.490	1.59	-1.63	0.962	0.806	0.485	0.720	1.09	-0.769	0.866	0.995	0.287	0.917	0.975	-2.14	0.642	0.791	0.402	0.910	0.957	0.524	0.963	1.16	0.737	0.957
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.972	-0.851	0.984	1.07	-1.68	0.880	0.670	-0.082	0.948	1.10	-0.441	0.822	0.641	2.04	0.900	ı	_	_	0.879	-0.636		0.823	0.508	0.965	1.28	0.171	0.952
ا م ا	1,2,3,6,7,8,-HxCDD	0.985	-1.00	0.985	0.921	0.33		0.662	3.12	0.976	0.986		0.903	0.791	-0.325	0.980	0.962	-1.90	0.882	1.03	-0.542		0.876	1.37	0.992	0.923	0.962	0.995
l b	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.09	1.17	0.908	0.990	-2.77		0.745	-0.699	0.973	1.07		0.842	0.703	-0.011	0.948	_	_	_	0.864	0.482		0.854	0.250	0.992		0.155	0.991
s	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.806	35.6	0.982	0.904	11.1	0.982	0.82	16.4	0.988	1.06	-6.91	0.931	0.936	-6.416	0.987	1.18	-22.2	0.967	0.890	37.6	0.974	0.962	7.84	0.991	0.881	12.6	0.992
"	OCDD	0.818	78.2	0.981	0.998	22.2	0.980	0.750	73.3	0.996	0.715	839	0.885	0.861	-109.6	0.982	1.10	-104	0.982	0.605	397	0.974	0.875	134	0.995	0.780	2.36	0.963
<u> </u>	Total PCDDs	0.816	128	0.982	0.987	6.96	0.988	0.755	107	0.995	0.758	877	0.905	0.864	-96.4	0.989	1.11	-115	0.982	0.641	478	0.978	0.884	156	0.995	0.794	31.0	0.970
'	2,3,7,8-TeCDF	1.05	37.8	0.944	0.969	5.81			0.382	0.998	1.03	-4.57	0.988	0.949	-0.736	0.993	1.11	-2.75	0.994	1.10	-0.592		1.01	-3.62	0.999		2.11	0.999
'	1,2,3,7,8-PeCDF	0.974	-1.07	0.994	0.231	11.0	0.832	0.854	0.84	0.999	0.995		0.990	0.847	1.99	0.980	1.02	-0.534	0.983	1.01	3.27	0.996	0.949	9.70	0.988	0.990	2.12	0.999
Р	2,3,4,7,8-PeCDF	0.940	3.90	0.932	0.990	-0.0667		0.822	1.88	0.996	0.950		0.924	0.981	6.47	0.905	1.02	5.12	0.958	1.13	0.28	0.994	0.960	1.35	1.000	0.902	1.12	0.998
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.948	2.84	0.991	0.989	-2.39	0.967	0.795	-0.0840	0.998	1.00		0.971	0.923	-0.881	0.987	1.34	-9.65	0.977	0.918	3.26	0.990	1.02	0.74	0.977	0.932	-1.48	0.998
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.845	1.64	0.978	0.928	-0.481	0.979	0.757	1.33	0.958	0.924	1.32	0.815	0.756	3.01	0.884	1.27	-7.76	0.878	0.958	0.144	0.985	1.73	3.82	0.751	1.70	6.58	0.780
D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.965	0.801	0.839	0.630	1.23	0.151	2.24	1.99	0.764	4.67	2.96	0.427	4.85	3.77	0.153	- 4.00	-		4.12	1.20	0.451	0.844	0.241	0.930	1.78	0.470	0.890
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.00	5.79	0.920	1.18	2.71	0.989	1.03	3.60 14.1	0.974	1.35		0.904	- 0.004	-	0.953	1.63	-14.3	0.903	1.16	0.901	0.981	1.11	0.294	0.982	2.16	1.97	0.985
s	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.07	3.00	0.943	0.999 1.10	14.4 -4.43	0.977	0.764	-0.0527	0.986	1.13 0.915	4.99 -1.56	0.953	0.891	18.6 1.30	0.953	1.12	-9.39 -17.6	0.980	0.970 1.08	12.3	0.992	0.983	10.8 -0.711	0.996	0.890 0.872	9.6 1.28	0.994
'	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF OCDF	0.906	12.5	0.633	0.951	7.43	0.926	0.712	30.9	0.046	1.10	-16.0	0.721	0.839	0.15	0.752	0.996	11.3	0.639	0.826	-1.45 37.3	0.942	0.965	11.9	0.975	0.855	11.3	0.980
'	Total PCDFs	0.981	100	0.981	0.957	36.4	0.993	0.712	77.4	0.944	1.10	7.04	0.966	0.873	10.9	0.971	1.00	62.0	0.989	0.863	133	0.993	0.965	148	0.981	0.831	181	0.982
$\vdash$	Total (PCDDs+PCDFs)	0.815	323	0.981	1.00	-60.5	0.990	0.751	216	0.995	0.761	1199	0.913	0.866	-83.3	0.989	1.00	-87.6	0.984	0.648	799	0.985	0.879	332	0.996	0.822	127	0.973
$\vdash$	3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.795	-256	1.00	0.912	191	0.998	0.122	6170	0.336	1.11	-1370	0.948	2.93	-13222	0.989	0.736	-6510	0.916	0.153	8370	0.387	0.103	5280	0.316	0.837	-361	0.990
'	3,4,4',5-TeCB (#81)	1.01	6.46	0.996	0.783	18.3	0.994	0.15	70.7	0.299	1.13		0.944	1.72	-71.3	0.985	0.642	-78.4	0.825	0.190	89.0	0.291	0.156	71.5	0.283	0.911	6.29	0.992
'	3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.749	9.41	0.999	0.856	21.5	0.989	0.740	8.16	0.974	1.13		0.955	1.03	-14.6	0.989	0.117	-14.5	0.532	0.809	7.61	0.994	0.703	8.42	0.937	0.901	3.07	0.995
'	3.3'.4.4'.5.5'-HxCB (#169)	0.983	-1.36	0.986	1.00	-1.76	0.919	0.984	-0.670	0.965	1.17		0.951	2.40	-6.34	0.940	_	-	-	1.12	-2.27	0.887	0.910	-1.76	0.977	1.26	-4.83	0.945
С	Total non-ortho PCBs	0.809	-379	0.999	0.921	75.4	0.998	0.129	6251	0.355	1.12		0.946	2.99	-14391	0.988	0.746	-6820	0.912	0.161	8460	0.304	0.110	5360	0.336		-503	0.990
	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.877	45.0	0.994	0.921	-88.4	0.909	0.751	47.7	0.990	1.16	-130	0.944	0.972	-58.5	0.986	1.09	-26.5	0.958	0.966	86.0	0.980	0.861	34.7	0.993	0.902	102	0.955
0	2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.751	-0.173	0.975	0.779	-0.89	0.804	0.704	1.16	0.916	0.844	0.927	0.899	0.979	-3.28	0.707	1.40	4.27	0.870	0.683	3.05	0.959	0.457	5.78	0.679	0.709	-0.366	0.865
P	2,3',4,4',5-PeCB (#118)	0.842	57.9	0.990	0.856	40.4	0.909	0.727	23.8	0.980	1.13	-98.8	0.955	0.997	5.15	0.988	1.07	-25.2	0.948	1.07	-296	0.928	0.809	45.0	0.988	0.691	261	0.906
	2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.832	5.27	0.860	-	_	-	-	_	_	-	-	_	0.850	6.67	0.773	0.943	-8.54	0.659	0.807	1.86	0.789	0.536	44.6	0.378	0.983	-2.92	0.847
	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.857	0.732	0.993	0.886	24.9	0.917	0.770	15.5	0.996	1.16	-41.0	0.972	1.65	-121	0.954	0.878	-12.1	0.961	0.948	22.1	0.983	0.892	10.4	0.998	0.844	82.9	0.940
В	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.806	3.39	0.974	0.864	0.303	0.967	0.792	43.1	0.995	1.21	1.49	0.958	1.51	-7.95	0.978	0.853	4.74	0.898	0.984	1.99	0.952	0.955	5.73	0.995	0.799	13.0	0.895
'	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.931	-0.555	0.994	0.755	11.6	0.935	0.831	7.43	0.971	1.12	-12.0	0.975	1.89	-20.9	0.964	0.985	13.3	0.927	0.940	-3.11	0.988	0.972	-4.11	0.993	0.935	-5.91	0.982
'	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.880	-2.49	0.977	0.663	3.75	0.810	0.668	-1.13	0.936	0.892	-1.32	0.928	0.938	-5.48	0.900	0.849	-7.97	0.883	0.753	-6.53	0.737	0.756	-3.17	0.931	0.818	-10.9	0.869
'	Total mono-ortho PCBs	0.877	38.7	0.994	0.889	-50.4	0.913	0.770	197	0.977	1.17		0.948	1.17	-348	0.986	1.06	-160	0.956	1.02	-431	0.967	0.867	50.0	0.994	0.836	286	0.988
	Total Co-PCBs	0.804	186	0.998	0.922	-225	0.996	0.119	10552	0.252	1.12	-1360	0.937	3.03	-27273	0.983	0.722	-4190	0.896	0.144	13700	0.213	0.096	10400	0.204	0.853	-422	0.993
	Total PCDDs (TEQ)	0.939	-0.727	0.955	0.669	0.85	0.957	0.749	1.17	0.972	1.01	-2.44	0.908	0.815	1.17	0.995	0.986	-5.60	0.941	0.845	0.71	0.988	0.961	0.62	0.992	0.785	3.66	0.986
	Total PCDFs (TEQ)	0.967	6.54	0.963	0.933	3.02	0.995	0.835	3.09	0.988	1.02	3.67	0.934	0.977	0.35	0.941	1.09	1.45	0.970	1.12	0.62	0.998	0.979	4.26	0.992	0.935	10.3	0.962
<u> </u>	Total PCDDs/PCDFs (TEQ)	0.987	3.14	0.940	0.847	1.23	0.975	0.828	1.69	0.989	1.07	-3.02	0.889	0.880	3.51	0.943	1.10	-8.68	0.965	1.01	0.25	0.981	1.01	1.88	0.995	0.942	7.84	0.985
<u> </u>	Total Co-PCB (TEQ)	0.776	0.679	0.999	0.889	1.73	0.993	0.703	1.88	0.968	1.15	-2.23	0.952	1.31	-4.70	0.986	0.197	-1.71	0.720	0.744	2.04	0.988	0.643	1.84	0.927	0.919	-0.0838	0.997
L	Total TEQ  [注]ー:相関が見られなかった	0.909	5.14	0.972	0.831	5.86	0.987	0.784	4.99	0.989	1.10	-6.38	0.948	1.03	-4.07	0.972	0.721	2.03	0.872	0.865	9.53	0.973	0.863	7.52	0.983	0.923	8.76	0.991

[注]-:相関が見られなかった

表-15. 回帰式と R<sup>2</sup> (生物法: Total TEQ のみ)

		)	∕=aX+b、R²	
		а	b	$R^2$
	機関J	2.02	11.3	0.582
	機関K	0.502	44.3	0.529
イムノ アッセイ	機関L	0.494	68.6	0.391
, , , , , ,	機関M	0.632	31.6	0.719
	機関N	2.47	172	0.394
<b>Ah</b> レセフ゜ ター ハ゛ インテ゛ィンク゛ イムノアッセイ	機関O	13.1	624	0.818
	機関P	2.15	35.3	0.950
レポーター	機関Q	0.985	96.9	0.454
ジーンアッセイ	機関R	0.809	26.1	0.887
	機関S	0.373	20.2	0.662
Ah vtz² ター PCR アッセイ	機関T	0.806	135	0.415

(注)これら回帰式は、公定法に対して補正する前のものである(図-3参照)

# 5.1.1.2 全機関

協力機関の測定結果と公定法との相関図を図-5 及び図-6 に示す。図-6 の生物法の結果は、各機関の報告値と公定法との相関について、その一次回帰式の傾きが 1 になるように補正した上で Total TEQ として表したものである。また、 公定法±30%及び公定法±50%の外側は、それぞれ公定法の結果より 30%及び50%外れることを示す。

GC/MS 法の場合、協力機関の結果は概ね公定法±30%に収まり、生物法の場合は低い濃度でバラつきが大きいものの、公定法±50%以内の結果が多いことが分かった。

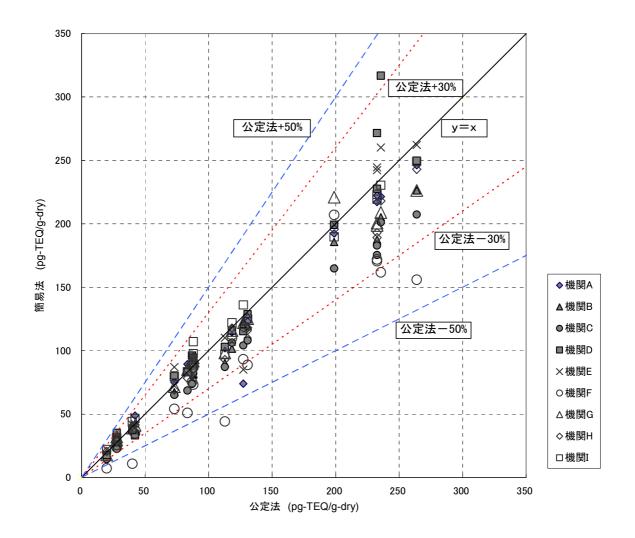


図-5. 公定法との相関図 (GC/MS 法): Total TEQ

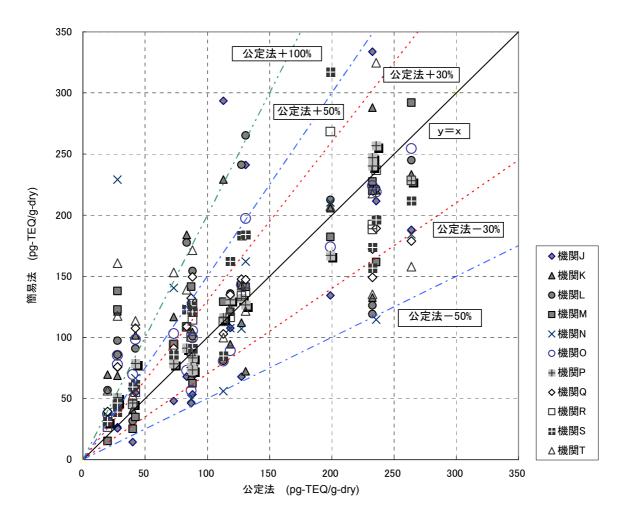


図-6. 公定法との相関図(生物法、補正後): Total TEQ

## 5.1.2 同族体・異性体別の比較

簡易測定法を河川、湖沼底質のダイオキシン類汚染範囲確定調査に用いる場合には、合算値としての TEQ (Total TEQ)が重要となるが、GC/MS 法について、異性体や同族体ごとの詳細な公定法との相関図(実測濃度・TEQ)を資料 2 に示す。一部の異性体において公定法との相関が良くないものが存在したが、それは、測定に用いているカラムの分離能力等によるものと考えられる。しかし、5.1.1 で述べたように、各機関により提出された測定値が概ね公定法±30%であったことから、今回の検討において相関が思わしくなかった異性体の多くは Total TEQ への寄与が低かったと考えられる。

#### 5.2 公定法との比率

各協力機関の結果の公定法に対するバラつきについて、表-16、17 にまとめた。表-17 は、公定法に対して 1:1 となるように補正した後の値を用いて規格化したものである。 すなわち、これらの値が 1 に近い程、公定法に値が近いことを示す。

表-16. 公定法に対する各機関の Total TEQ 値の比率 (GC/MS 法)

다 교 144분		四重極MS			イオントラッ	ップ型MS/MS		二重収	東型MS	無準信益	無準/厚芒0/
試料番号	機関A	機関B	機関C	機関D	機関E	機関F	機関G	機関H	機関	標準偏差	標準偏差%
1	1.03	0.92	0.89	1.10	1.19	0.74	0.98	0.94	1.09	0.13	13
2	0.97	0.86	0.90	0.98	0.90	0.93	0.98	1.00	1.03	0.055	5.5
( 3	1.04	0.92	0.93	1.02	1.04	0.83	1.07	1.04	1.21	0.11	11
4	1.10	0.87	0.85	1.11	0.90	0.87	1.04	1.04	1.02	0.10	10
5	0.94	0.87	0.85	1.34	1.10	0.69	0.89	0.93	0.98	0.18	18
6	0.58	0.96	0.82	0.91	0.67	0.73	0.96	0.93	1.07	0.16	16
7 \	0.93	0.80	0.75	1.17	1.04	0.74	0.85	0.81	0.96	0.14	14
8	0.93	0.86	0.79	0.95	0.99	0.59	0.86	0.92	0.94	0.12	12
9	0.90	0.80	0.77	0.91	0.98	0.39	0.87	0.82	0.86	0.17	17
10	1.07	1.05	0.82	1.00	0.98	0.61	1.02	0.94	1.00	0.14	14
11	0.83	0.86	0.73	0.90	1.12	0.37	0.90	1.04	1.11	0.23	23
12	0.94	0.91	0.83	0.98	0.86	0.68	0.96	0.90	0.96	0.094	9.4
13	1.16	0.87	0.83	0.79	1.00	0.83	0.97	0.99	1.10	0.13	13
14	0.97	0.93	0.83	1.00	1.00	1.04	1.11	0.98	0.95	0.08	7.7
15	1.15	0.91	0.83	1.27	1.16	0.93	1.07	1.04	1.14	0.14	14
16	1.02	1.03	0.90	0.95	1.04	0.27	0.97	1.01	1.11	0.25	25
17	1.01	0.93	0.97	1.07	0.93	0.98	1.04	1.06	1.11	0.062	6.2
18 <sup>/</sup>	0.96	0.81	0.79	0.98	1.05	0.73	0.86	0.83	0.94	0.10	10
19	1.22	0.92	0.81	1.02	1.16	0.85	1.16	1.02	1.10	0.14	14
20	1.08	1.07	0.89	1.58	1.19	1.48	1.17	1.15	1.18	0.22	22
最小値	0.58	0.80	0.73	0.79	0.67	0.27	0.85	0.81	0.86		
最大値	1.22	1.07	0.97	1.58	1.19	1.48	1.17	1.15	1.21	-	
平均値	0.99	0.91	0.84	1.05	1.02	0.76	0.99	0.97	1.04		
中央値	0.99	0.91	0.83	1.00	1.02	0.74	0.98	0.99	1.05		
標準偏差	0.14	0.076	0.061	0.18	0.13	0.26	0.10	0.087	0.093		
標準偏差(%)	14	7.6	6.1	18	13	26	10	8.7	9.3		

<sup>・</sup>各機関のTotal TEQ値を公定法のTotal TEQ値で除して求めた。 ・なお、ここでの標準偏差とは、公定法との比率のバラつき度合いを意味する。

表-17. 公定法に対する各機関の Total TEQ 値の比率(生物法)

試料番号			イムノアッセイ			<b>Ah</b> レセフ゜ ター ハ゛ インテ゛ィンク゛ イムノアッセイ		レポータージ			Ahvtz° &- PCRTyte1	標準偏差	標準偏差%
	機関J	機関K	機関L	機関M	機関N	機関O	機関P	機関Q	機関R	機関S	機関T		
1	0.66	1.60	1.17	1.30	1.92	1.41	1.07	1.25	1.29	1.17	2.10	0.399	40
2	0.91	0.80	1.15	1.02	0.91	0.75	1.11	1.14	0.98	1.37	1.04	0.175	18
( 3	0.61	0.94	1.15	0.71	1.01	1.13	0.95	1.48	1.45	1.04	1.95	0.379	38
4	0.53	0.79	1.46	1.63	0.57	0.65	0.87	1.52	1.15	1.45	1.02	0.407	41
5	0.90	0.94	0.94	0.69	0.49	0.93	1.09	0.80	1.00	0.83	1.38	0.226	23
6	0.53	0.88	1.89	1.12	0.84	1.12	1.04	1.16	1.05	1.44	1.12	0.346	35
7 \	1.43	1.24	0.51	0.98	1.05	0.96	1.03	0.74	0.83	0.67	0.94	0.258	26
8	0.71	0.88	0.93	1.11	0.70	0.96	0.86	0.68	0.87	0.80	0.60	0.148	15
9	2.60	2.03	0.72	1.15	0.50	0.72	1.03	0.91	1.00	0.75	0.89	0.632	63
10	0.81	2.21	2.13	1.31	1.48	0.88	1.09	1.31	1.30	1.47	1.67	0.447	45
11	1.89	3.52	2.87	0.77	1.97	1.88	1.58	1.99	1.35	1.58	2.85	0.781	78
12	1.84	0.55	2.03	1.08	1.24	1.51	0.97	1.13	1.05	1.41	0.93	0.425	42
13	1.30	2.42	2.16	0.83	1.58	2.34	1.87	2.55	1.31	1.46	2.69	0.609	61
14	0.68	1.03	1.07	0.92	1.06	0.88	0.84	1.95	1.35	1.59	1.04	0.370	37
15	0.96	4.39	3.10	4.99	1.56	3.08	1.72	2.73	1.64	1.67	4.25	1.350	135
16	0.36	1.02	0.79	0.63	1.40	1.74	1.16	1.46	1.13	1.49	1.33	0.411	41
17	0.77	1.18	1.75	0.80	1.02	1.20	0.83	1.70	1.30	1.37	1.37	0.336	34
18	0.97	0.57	0.54	0.95	1.65	-	1.06	0.64	0.81	0.75	0.58	0.336	34
19-7	0.92	2.48	3.51	4.44	8.28	2.81	1.83	2.74	1.64	1.40	5.81	2.186	219
20	0.68	1.93	0.01	0.67	0.79	0.06	0.40	0.55	1.27	0.29	0.25	0.562	56
最小値	0.36	0.55	0.01	0.63	0.49	0.06	0.40	0.55	0.81	0.29	0.25		
最大値	2.60	4.39	3.51	4.99	8.28	3.08	1.87	2.74	1.64	1.67	5.81		
平均値	1.00	1.57	1.49	1.35	1.50	1.32	1.12	1.42	1.19	1.20	1.69		
中央値	0.86	1.11	1.16	1.00	1.06	1.12	1.05	1.28	1.21	1.39	1.22		
標準偏差	0.56	1.02	0.93	1.18	1.66	0.76	0.36	0.68	0.24	0.39	1.34		
標準偏差(%)	56	102	93	118	166	76	36	68	24	39	134		

<sup>・</sup>各機関のTotal TEQ値をy=xに補正した後、公定法のTotal TEQ値で除して求めた。 ・各機関のTotal TEQをy=xに補正した後、公定法のTotal TEQ値で除して求めた。

# 6. その他

#### 6.1 マニュアルの補足説明

ここではマニュアルの内容についての補足事項を記述する。

#### 6.1.1 目標定量下限(GC/MS 法、生物法共通)

「河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル(案)」(平成 16 年 7 月国土交通省河川局河川環境課)の「3.2 目標定量下限」において、GC/MS 法については「TEF を持つ各化合物について、5pg/g-dry まで測定できるように、採用する測定方法において十分な実試料を用いなければならない」とし、生物法に関してはその目標定量下限を「TEQ について、おおよそ 50pg-TEQ/g-dry まで測定できるように、採用する測定方法において十分な実試料量を用いなければならない」と、その目標定量下限を規定している。

GC/MS 法の目標定量下限は、全ての化合物が 5pg/g-dry であったと仮定した場合の TEQ の総和が約 17.5pg-TEQ/g-dry (1)であること、また、今回の検討結果により協力機関が、規定した目標定量下限をおおよそ満たしていたことから、河川、湖沼において基準値(150pg-TEQ/g-dry)を越えるダイオキシン類汚染が判明した場合の汚染範囲の確定作業の実施に際し、目標定量下限として妥当であると考えた。

生物法の目標定量下限に関しては、本検討結果により、10~20g 相当の実試料の分析によって確保できる定量下限であるとして、50pg-TEQ/g-dryと規定した。

## 6.1.2 前処理における抽出方法について (GC/MS 法、生物法共通)

現在までに様々な抽出手法が報告されており、マニュアルでは次に示す 4 つの 方法を記述している。

各手法において抽出条件を規格化することは簡易測定法であるという観点から 得策ではないので、マニュアル本文には抽出条件は記述していない。ここでは各 種抽出法の抽出条件の例を参考として示す。時間や溶媒等に関してはこの限りで はないが、十分な検討を行った後採用することが望ましい。

#### 6.1.2.1 ソックスレー抽出法

公定法で採用されている最も一般的な手法である。10~20g の風乾泥をガラス繊維円筒ろ紙に入れ、GC/MS 法で内標準法を採用する場合はこの段階で内標準物質(クリーンアップスパイク)を添加し、トルエン等を用いてソックスレー抽出器で 16 時間以上抽出を行う。この抽出液をロータリーエバポレーターで濃縮し精製操作へ供する(²)。

底質試料の場合、試料の風乾に 1 週間以上必要な場合もあり、またソックスレー抽出時間も 16 時間以上と長いので、迅速性という観点からは、問題がある。

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> 各化合物の実測濃度を 5pg/g-dry とし、各化合物の TEF を乗じることにより TEQ を算出。

<sup>2「</sup>ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」環境庁水質保全局水質管理課(平成 12 年 3 月)

#### 6.1.2.2 湿泥ーソックスレー抽出法

公定法で採用されている手法であるのでマニュアルにも記述したが、現在 はあまり採用されていないと考えられる。

試料を孔径 2mm のふるいに通し、十分混合した後 10~20g(乾燥重量換算)をフラスコに入れ、GC/MS 法で内標準法を採用する場合はこの段階で内標準物質(クリーンアップスパイク)を添加する。これにアセトン又はメタノールを適量加え、十分混合し、ガラス繊維ろ紙でろ過する。この時、ろ紙上に残った泥はろ紙と共に乾燥させ、ガラス繊維円筒ろ紙に移し、トルエン等で 24 時間以上ソックスレー抽出器を用いて抽出を行う。ろ液に、ろ液の 3~5 倍量の水を加え、トルエンで液/液抽出を行い、硫酸ナトリウムで脱水後、ソックスレー抽出液と混合する。混合した抽出液はロータリーエバポレーターを用いて濃縮し精製操作へ供する(²)。湿泥を一度アセトン又はメタノールで処理するため、風乾時間を減じることが可能となるが、その後の操作はやや煩雑である。

#### 6.1.2.3 高速溶媒抽出法

公定法では採用されていない手法である。湿泥を直接抽出可能である点、抽出時間が短時間で済む等の利点があり、マニュアルに記述した。公定法と比較した場合、迅速であるという面から、簡易測定法に適していると思われる。

抽出セルにガラス繊維フィルターを付け、10~20g(乾燥重量換算)の試料を入れ、空隙をガラスビーズ(0.1mm)等で満たす。GC/MS 法で内標準法を採用する場合はこの段階で内標準物質(クリーンアップスパイク)を添加する。まず、アセトンを用いて 1500psi、140℃の条件で 20 分間抽出を行う。アセトン抽出後、受け用ガラス容器を変え、続いてトルエンを用いて1500psi、160℃で 20 分間抽出を行う。アセトン抽出液及びトルエン抽出液をそれぞれロータリーエバポレーターで濃縮し、これら濃縮液を混合し、同じくロータリーエバポレーターを用いてヘキサン転溶を行う。乾泥を抽出試料としてもよい。湿泥試料に対して処理を行った場合風乾時間が不要となり、また抽出時間自体も短いので前処理の時間短縮に有利である。試料によっては公定法に比較して正のバイアスが生じる場合がある。また、抽出中にダイオキシン類の組成が変化することも考えられるので注意する。

#### 6.1.2.4 還流法

底質試料 10~20g を褐色ナス型フラスコに取り、GC/MS 法で内標準法を採用する場合はこの段階で内標準物質(クリーンアップスパイク)を添加する。溶媒 100mL を加え、冷却管を付して、1 時間加熱還流する。冷却後、遠沈管にて 4000rpm で遠心分離を行い、上澄み液をさらに溶媒で 5 分間振とう器で振とうし、無水硫酸ナトリウムで脱水を行う。脱水後、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、前処理液とする。

#### 6.1.2.5 湿泥ーヘキサン抽出法

試料を孔径 2mm のふるいに通し、十分混合した後 10~20g(乾燥重量換算)をフラスコに入れ、GC/MS 法の場合はこの段階で内標準物質(クリーンアップスパイク)を添加する。これに 1mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を泥湿重量当たりの 2 倍程度の量を入れ、一晩放置する。これをガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ液に 3~5 倍のヘキサン洗浄水を加え、ヘキサン100mLで 10 分間 3 回振とうし、抽出を行う。ヘキサン抽出液を硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮する(²)。試料をアルカリ処理するので、硫黄成分の影響を減じることができる利点があるが、アルカリ処理で比較的長い時間を要すること、試料によってはダイオキシン類の脱塩素が生じることがあるので注意する。

#### 6.2 結果表記方法 (GC/MS 法)

GC/MS 法は、TEF を持つ化合物 29 種の測定を行うことを前提としているが、調査目的によっては 150pg/g-dry の判定のみで良い場合も考えられる。例えば、測定の途中で測定値が毒性等量の換算値として 150pg-TEQ/g-dry よりも高いことが判明した場合、新たに調製した希釈試料について再測定を実施しなくてもよい。この場合、結果の表記は例えば>150pg-TEQ/g-dry のようにしてもよい。

GC/MS 法の結果表の例を表-18 に示す。この場合、PCDDs/PCDFs を測定した段階で、明らかに毒性等量が 150pg-TEQ/g-dry よりも大きいことが判明しているため、Co-PCB の結果を出さずとも Total TEQ を>680pg-TEQ/g-dry として表記している。

# 表-18. 一部のデータで Total TEQ が 150pg-TEQ/g-dry 以上となる場合の結果表記例

# ダイオキシン類測定分析結果(簡易法)【GC/MS法】

検体の識別(調査名、地点名、検体名等)	AAAA、BB 川、底質	
試料採取日時	平成 16 年 7 月 1 日	
		 -

測定分析方法	河川、湖沼	質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル(国土交通省河川局河川環境課、平成 16 年 7 月)										
	抽出方法	■マニュアル ■ソックスレー抽出(□乾泥、□湿泥) □高速溶媒抽出(□乾泥、□湿泥) □還流法										
	抽山万法	□変法(	)									
前処理方法	抽出溶媒	■トルエン □アセトン □その他(	)									
	精製方法	■マニュアル ■硫酸処理 ロシリカケ・ル ■多層シリカケ・ル ロアルミナ ■活性炭シリカケ・ル ロDMSO										
	相殺刀広	□変法(	)									

		化合物の名称等	実測濃度 (pg/g-dry)	目標 定量下限 (pg/g-dry)	毒性係数 TEF	毒性等量 TEQ (pg-TEQ/g-dry)	MS 種類	使用 IS
		2,3,7,8-TeCDD	160	5	1	160	QP	0
		1,2,3,7,8-PeCDD	70	5	1	70	QP	0
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	140	5	0.1	14	QP	0
	SQC	1,2,3,6,7,8-HxCDD	260	5	0.1	26	QP	0
	PCDDs	1,2,3,7,8,9-HxCDD	180	5	0.1	18	QP	0
	4	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2400	5	0.01	24	QP	0
		OCDD	12000	5	0.0001	1.2	QP	0
ုဟ		PCDDs Total TEQ	_	_	_	310	_	_
PCDDs/PCDFs		2,3,7,8-TeCDF	130	5	0.1	13	QP	0
Æ		1,2,3,7,8-PeCDF	120	5	0.05	6.0	QP	0
Ds		2,3,4,7,8-PeCDF	460	5	0.5	230	QP	0
S		1,2,3,4,7,8-HxCDF	300	5	0.1	30	QP	0
Δ.	ŗ	1,2,3,6,7,8-HxCDF	360	5	0.1	36	QP	0
	PCDFs	1,2,3,7,8,9-HxCDF	190	5	0.1	19	QP	0
	ЬС	2,3,4,6,7,8-HxCDF	110	5	0.1	11	QP	0
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1600	5	0.01	16	QP	0
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	270	5	0.01	2.7	QP	0
		OCDF	1400	5	0.0001	0.14	QP	0
		PCDFs Total TEQ	_	_	_	360	_	_
	Р	CDDs/PCDFs Total TEQ	_	_	_	680	_	_
	•	3,3',4,4'-TeCB (#77)		5	0.0001			
	thc	3,4,4',5-TeCB (#81)		5	0.0001			
	-01	3,3',4,4',5-PeCB (#126)		5	0.1			
	non- <i>ortho</i>	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)		5	0.001			
	u	non-ortho PCBs Total TEQ	_	_	-			_
		2,3,3',4,4' -PeCB (#105)		5	0.0001			
Co-PCB		2,3,4,4',5-PeCB (#114)		5	0.0005			
<u> ۲</u>	20	2,3',4,4',5-PeCB (#118)		5	0.0001			
ပ	ırt	2',3,4,4',5-PeCB (#123)		5	0.0001			
	-0	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)		5	0.0005			
	mono- <i>ortho</i>	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)		5	0.0005			
	Ε	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)		5	0.00001		·	
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)		5	0.0001			
		mono-ortho PCBs Total TEQ	_	_	_			_
	Co	o-PCB Total TEQ						
		Total TEQ		_	_	>680		

# 【備考】

- 1. 化合物の名称等:複数の異性体名が同じセル内に表記されている場合、TEF を持つ異性体を単独定量しておらず、同じセル内に表記された複数の異性体の合計濃度を定量していることを示す。
- 2. 実測濃度:不等号付きの数値は、目標定量下限未満であることを示す。
- 3. 毒性等価係数(TEF): WHO/IPCS(1998)の TEF を適用。
- 4. 毒性等量(TEQ): 目標定量下限未満の実測濃度が存在する場合、その値を用いて TEQ を算出。
- 5. MS 種類:各化合物の定量に用いた MS の種類を示す。記号略記は次の通り。 DF:二重収束型、IT:イオントラップ型 MS/MS、QP:四重極型 MS
- 6. 使用 IS: 対応する化合物の定量に同位体内標準を使用しているか否かの表記。記号略記は次の通り。 使用した場合:○、使用しなかった場合:×

# 7. 検討委員会

「河川、湖沼底質中のダイオキシン類の簡易測定マニュアル(案)」の検討委員会の構成表を表-19に示す。

表-19. 検討委員会構成表 (委員名簿順)

氏名 所属

(座長) 伊藤 裕康 国立環境研究所化学環境研究領域

中村 朋之 宮城県保健環境センター環境化学部

半野 勝正 千葉県環境研究センター廃棄物・化学物質部

飯村 文成 東京都環境科学研究所分析研究部

秋元 卓央 東京工科大学バイオニクス学部

松田 宗明 愛媛大学農学部

小森 行也 土木研究所水循環研究グループ

# 8. 協力機関

「河川、湖沼底質中ダイオキシン類簡易測定マニュアル(案)」及び本検討報告書は、「河川におけるダイオキシン類簡易測定法」の公募に応募のあったダイオキシン類簡易測定技術の検討結果及びヒアリング結果を基に作成した。表-20 に GC/MS 法及び生物法簡易測定技術の協力機関を示す(五十音順)。

# 表-20. 協力機関一覧(五十音順)

㈱荏原製作所

大塚製薬㈱

㈱カネカテクノリサーチ

㈱クボタ

コスモ石油㈱

㈱島津製作所

㈱島津テクノリサーチ

㈱住化分析センター

住友化学工業㈱

第一ファインケミカル(株)

㈱タクマ

㈱タツタ環境分析センター

帝人エコ・サイエンス㈱

日本環境(株)

日本電子(株)

(財)日本品質保証機構

バリアン テクノロジーズ ジャパン リミテッド

㈱日吉

和光純薬工業㈱

# 【資料 1】

公募資料 (国土交通省)

## 河川におけるダイオキシン類簡易測定技術の公募について

河川における底質のダイオキシン類汚染対策の際に必要となる、汚染範囲の確定作業における簡易測定法の適用条件等につきマニュアルを作成することを目的とし、民間が有する簡易測定技術を公募し、簡易測定法による結果と公定法による結果を比較検討する。

#### 1. 公募の目的

河川における底質のダイオキシン類対策を実施するに当たり、汚染範囲の確定作業を実施することが必要となるが、公定法によるダイオキシン類の測定には多額の費用と長時間を要することが問題となっている。このような状況を受け、河川局では、河川底質中のダイオキシン類の簡易測定法について、その適用条件等をマニュアルにまとめ、全国に周知することとした。

今回は、このマニュアルの作成に当たり、民間等を対象に底質ダイオキシン類 測定に関する技術を広く募集し、その技術を用いて実際の試料を分析することに より、簡易測定法の適用条件等について検討を加えることを目的とするものであ る。

## 2. 公募の方法

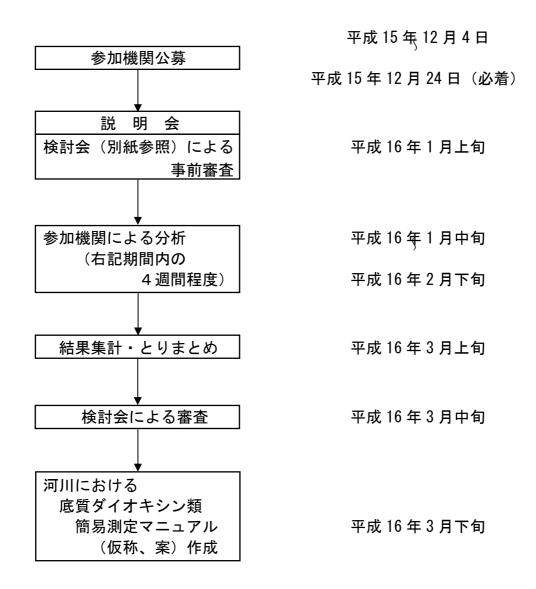
国土交通省のホームページ(http://www.mlit.go.jp)に掲載する(別添参考資料参照)。なお、具体的な手続は、本検討に関する事務局を務める、財団法人河川環境管理財団を窓口として行うこととしている。

#### 3. 公募の期間

平成15年12月4日(木)~平成15年12月24日(水)(必着)

## 4. 今後の進め方

マニュアル作成までのフローを、以下に示す。



本件担当 国土交通省 河川局河川環境課

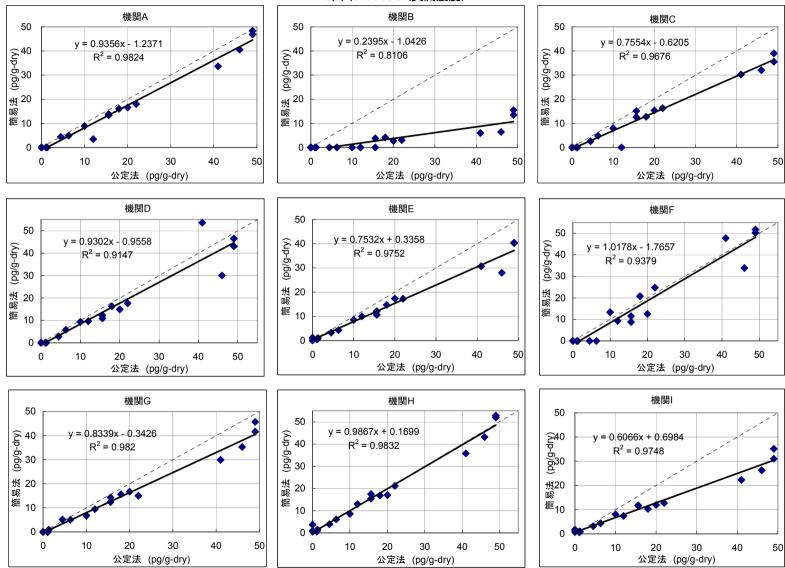
課長補佐 宮 藤 秀 之(内線: 35452) 係 長 小野寺 秀 明(内線: 35483)

> 代表電話 03-5253-8111 夜間直通 03-5253-8447

# 【資料 2】

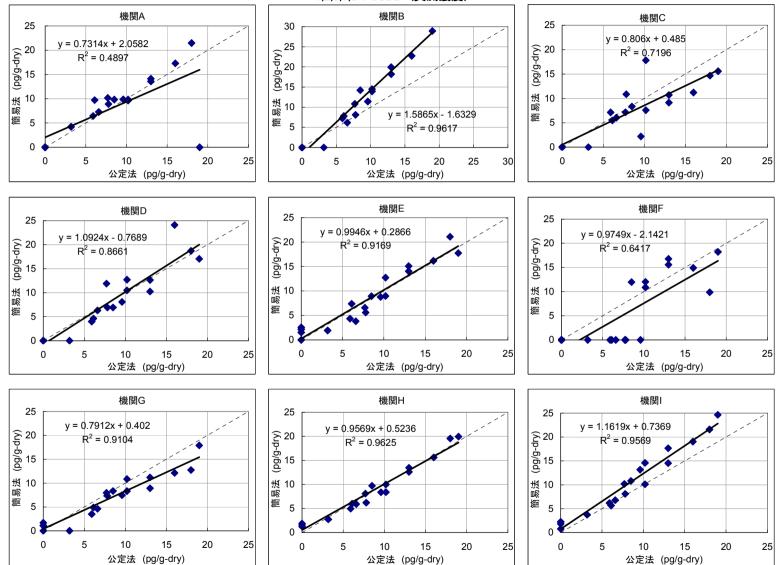
公定法との相関 (同族体・異性体別)

#### 2,3,7,8-TeCDD (実測濃度)



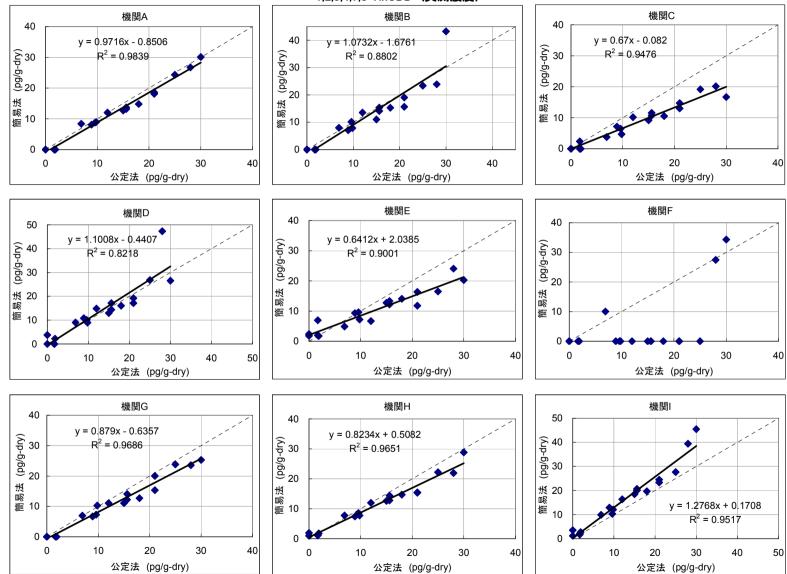
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

#### 1,2,3,7,8-PeCDD (実測濃度)



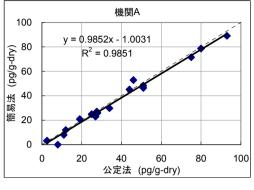
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

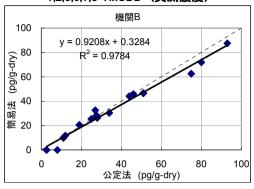
#### 1,2,3,4,7,8-HxCDD (実測濃度)

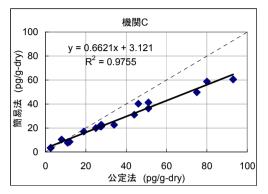


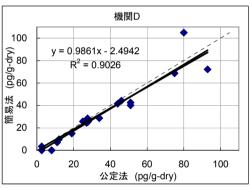
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

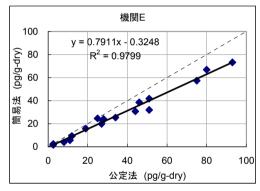
#### 1,2,3,6,7,8-HxCDD (実測濃度)

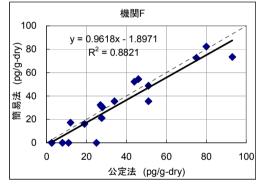


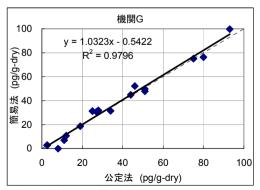


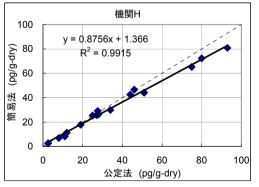


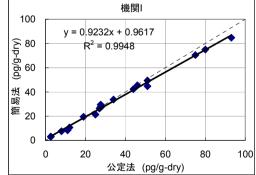






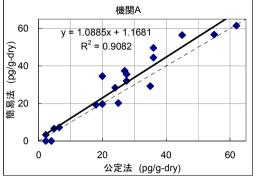


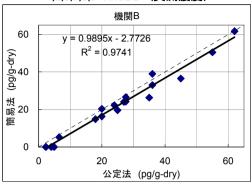


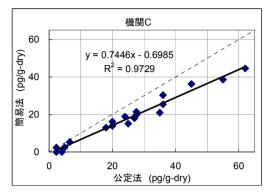


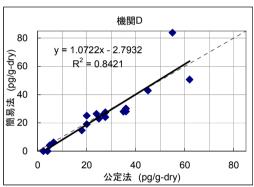
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

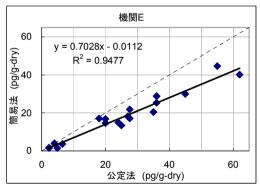
#### 1,2,3,7,8,9-HxCDD(実測濃度)

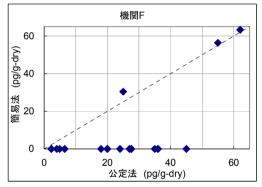


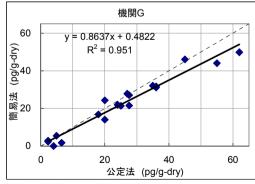


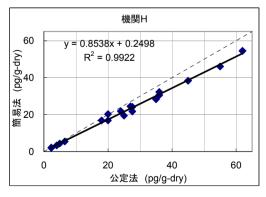


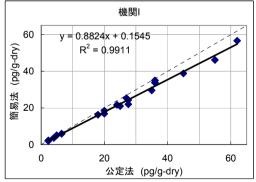






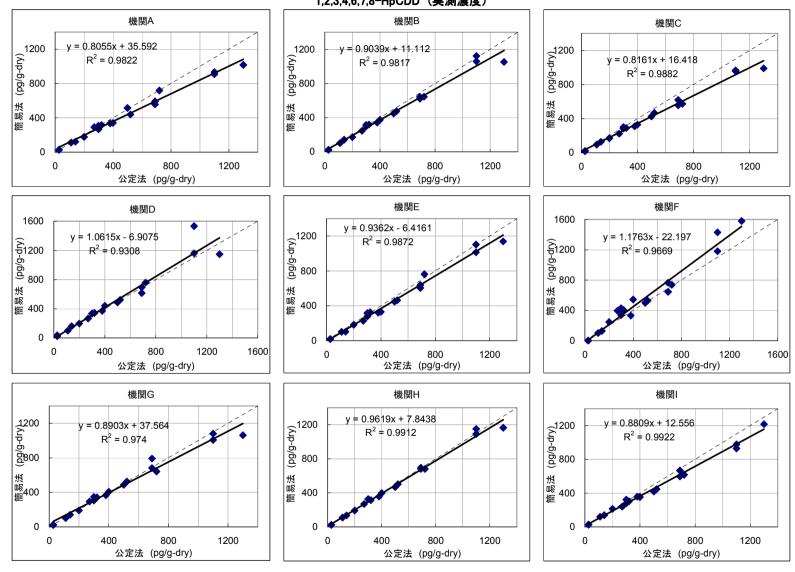






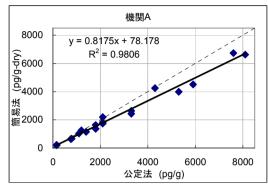
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

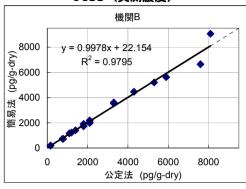
## 公定法との相関: GC/MS法 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (実測濃度)

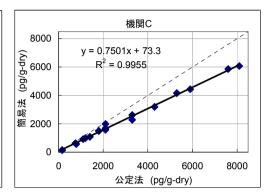


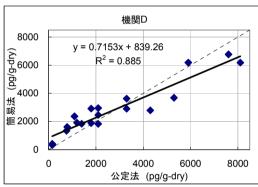
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

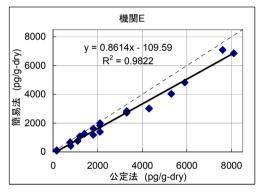
#### OCDD (実測濃度)

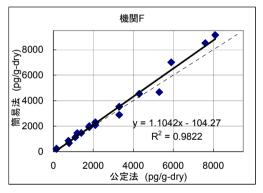


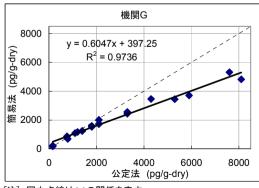


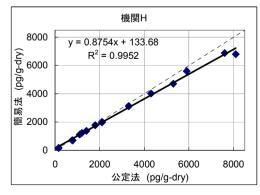


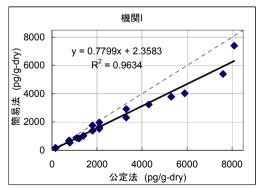






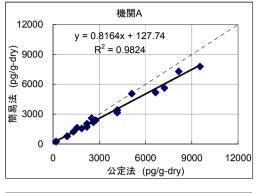


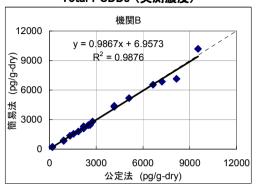


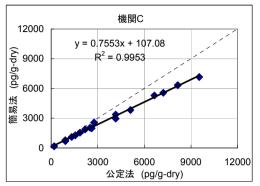


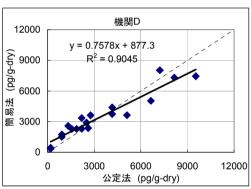
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

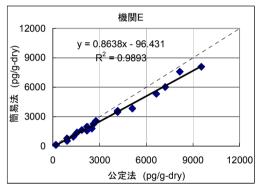
#### Total PCDDs (実測濃度)

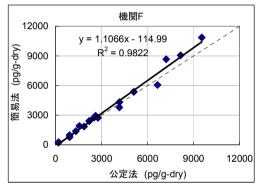


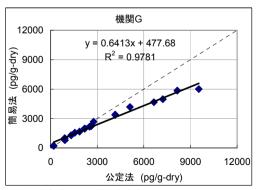


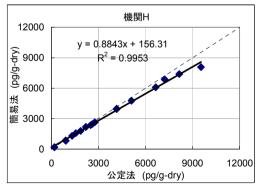


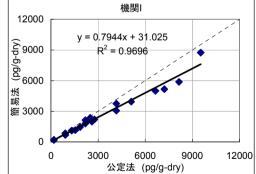






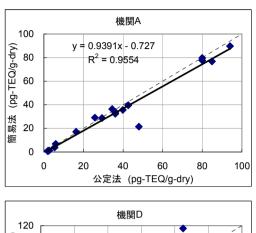


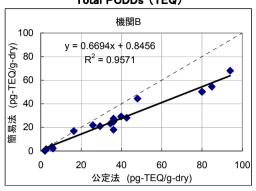


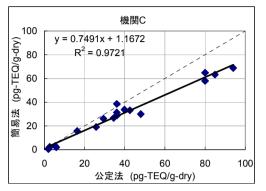


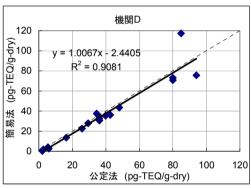
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

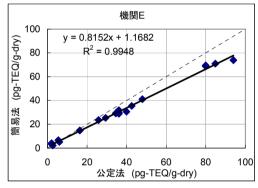
#### Total PCDDs (TEQ)

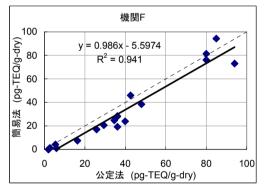


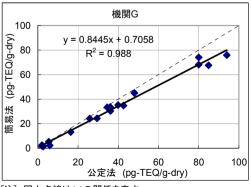


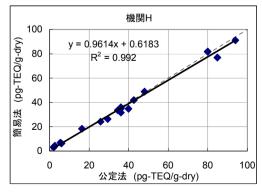


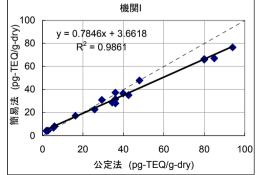






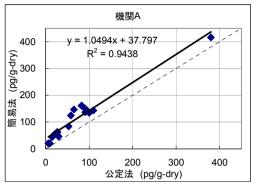


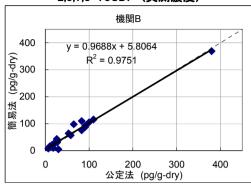


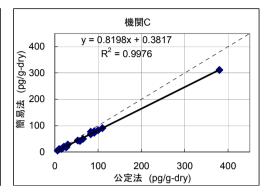


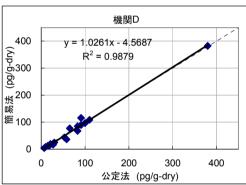
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

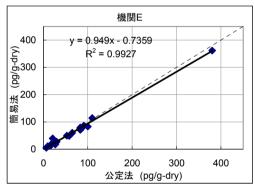
#### 2,3,7,8-TeCDF (実測濃度)

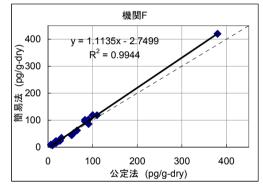


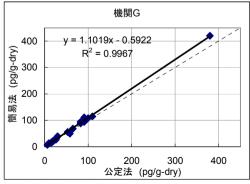


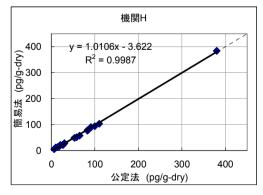


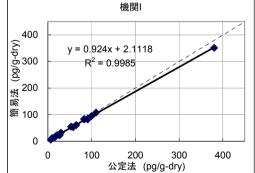






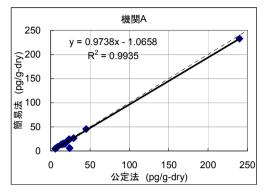


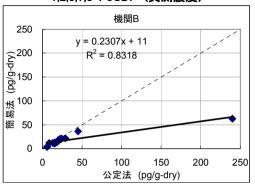


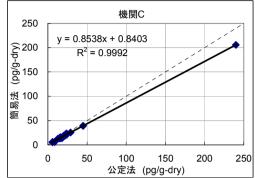


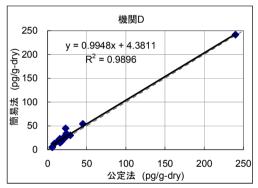
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

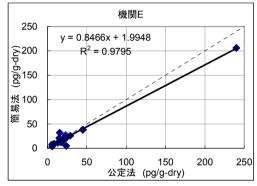
#### 1,2,3,7,8-PeCDF(実測濃度)

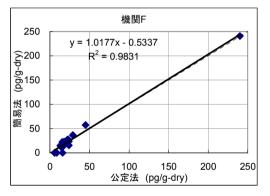


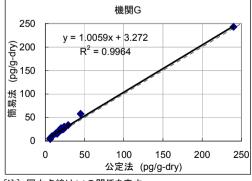


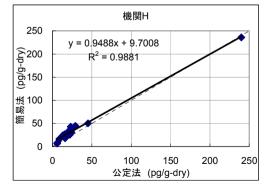


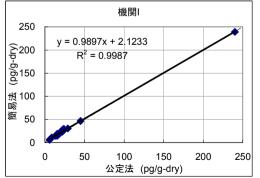






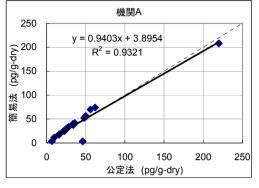


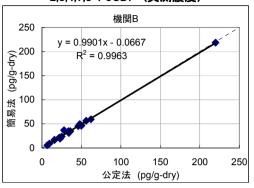


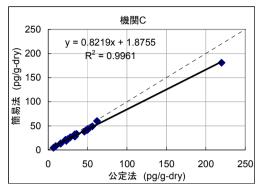


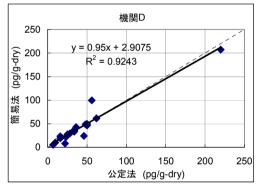
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

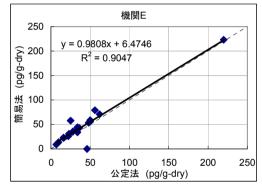
#### 2,3,4,7,8-PeCDF (実測濃度)

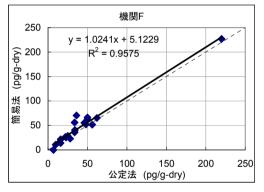


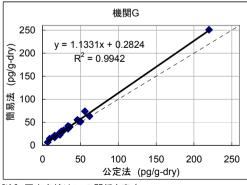


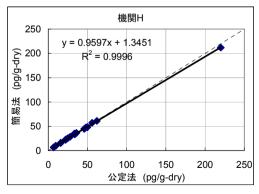


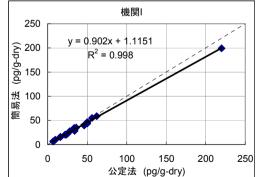






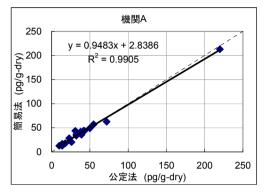


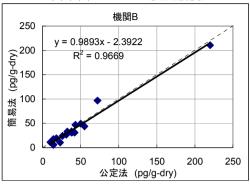


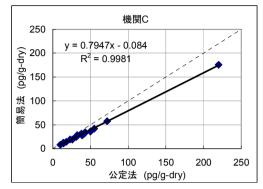


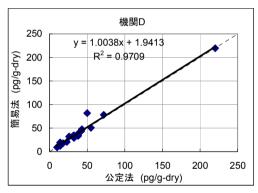
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

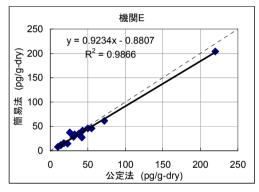
#### 1,2,3,4,7,8-HxCDF(実測濃度)

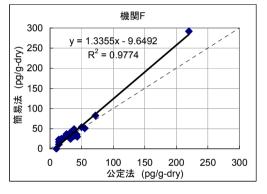


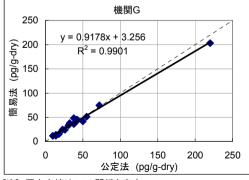


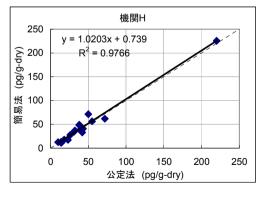


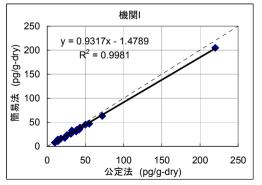






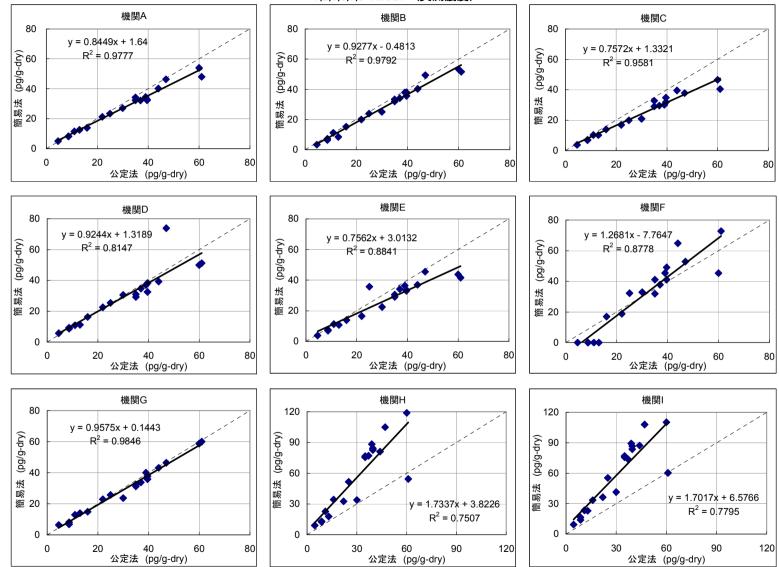






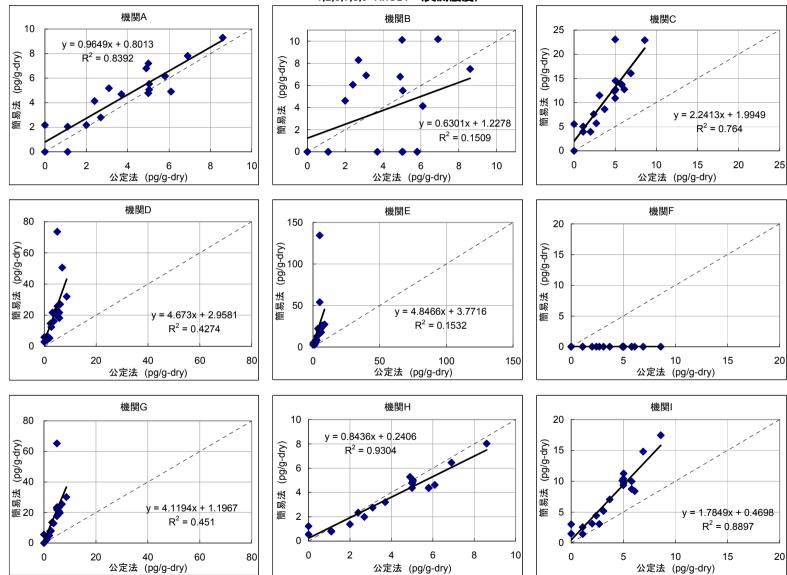
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

#### 1,2,3,6,7,8-HxCDF(実測濃度)



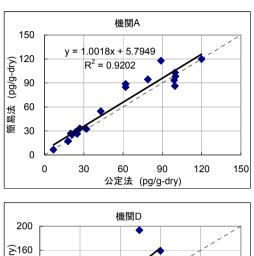
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

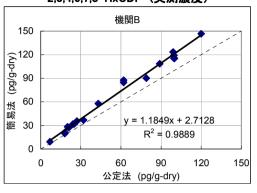
#### 1,2,3,7,8,9-HxCDF(実測濃度)

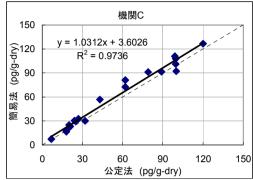


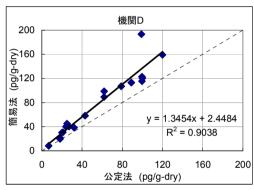
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

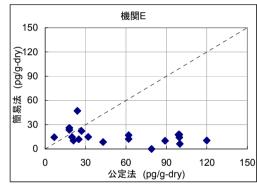
#### 2,3,4,6,7,8-HxCDF (実測濃度)

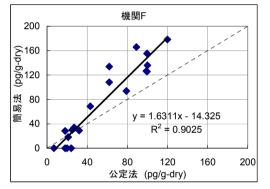


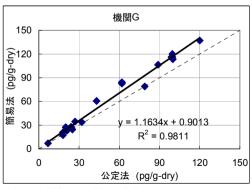


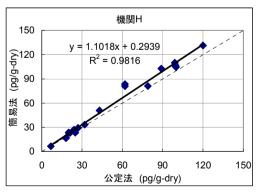


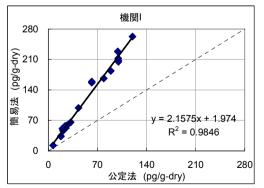






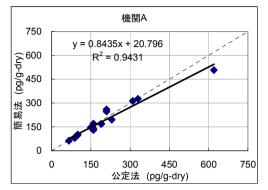


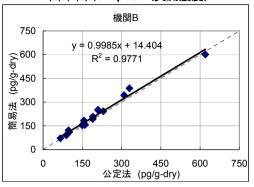


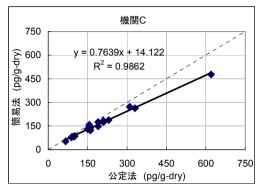


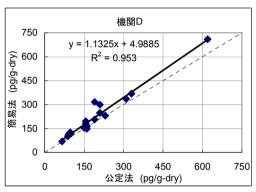
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

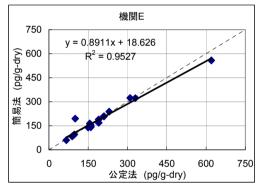
#### 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(実測濃度)

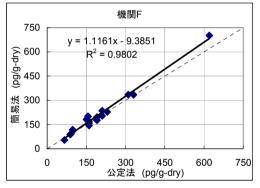


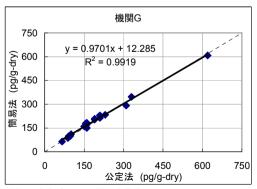


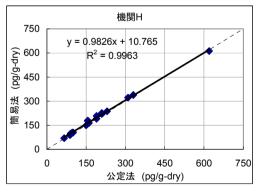


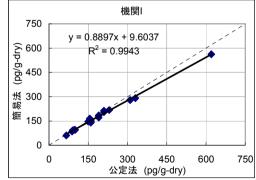






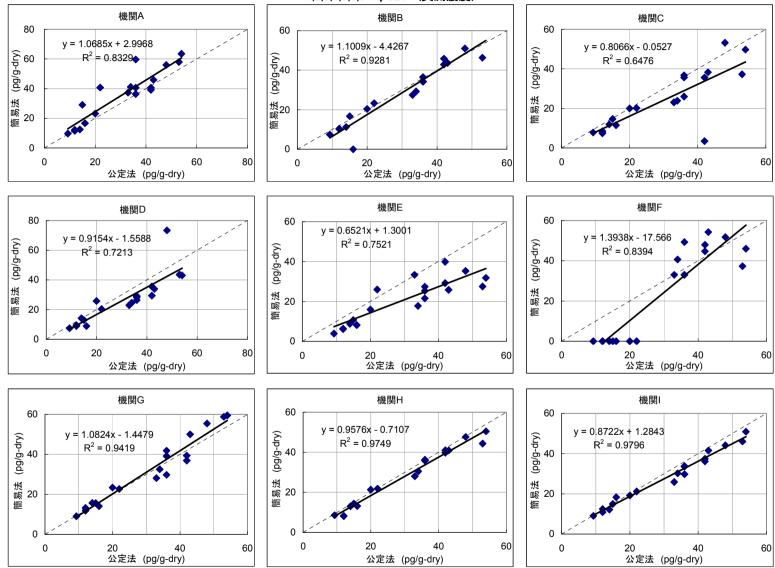






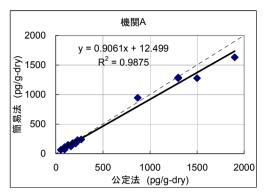
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

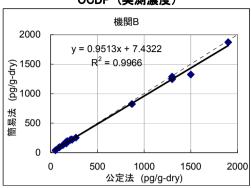
#### 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF(実測濃度)

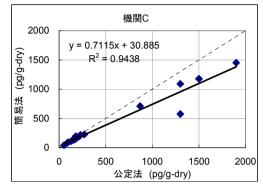


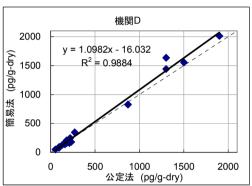
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

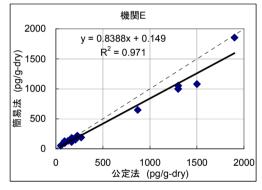
#### OCDF (実測濃度)

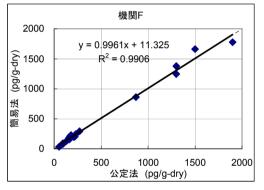


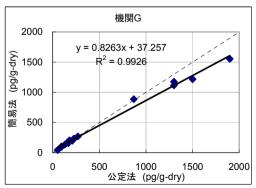


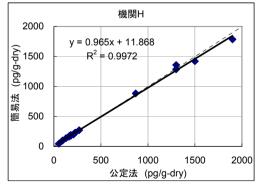


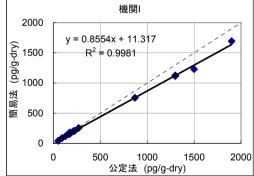






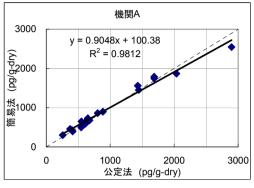


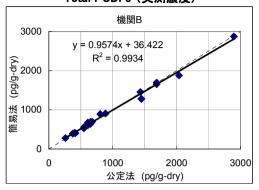


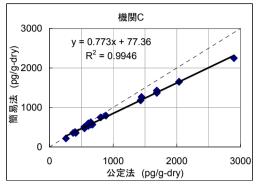


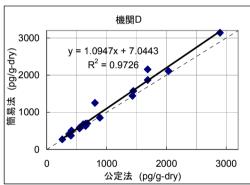
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

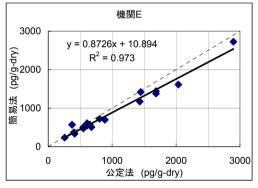
#### Total PCDFs (実測濃度)

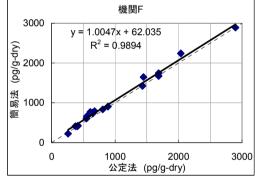


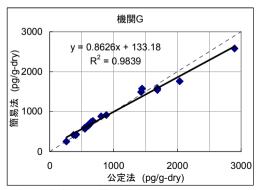


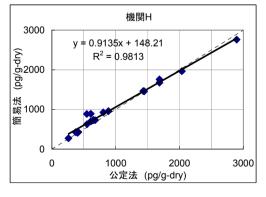


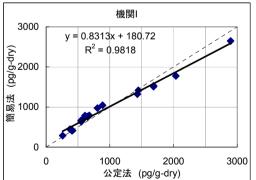




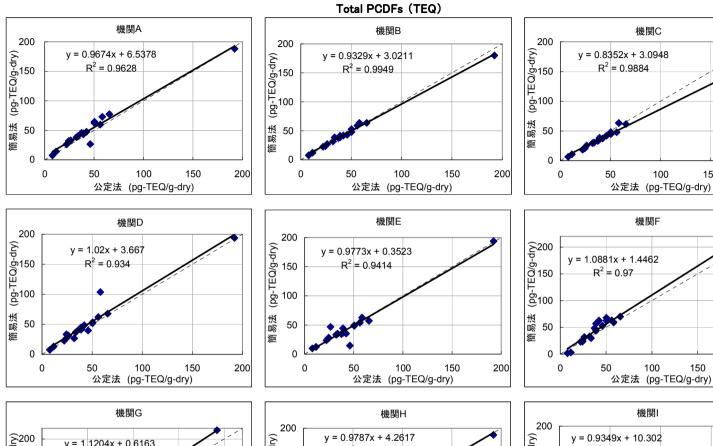


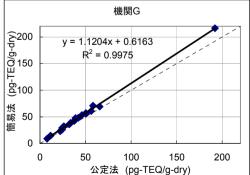


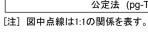


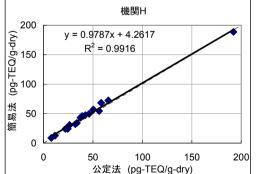


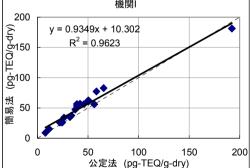
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。



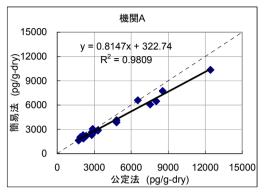


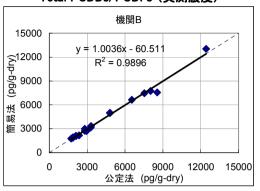


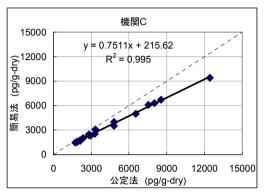


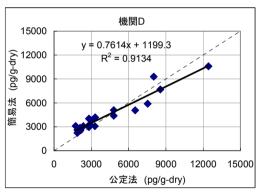


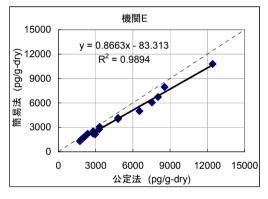
#### Total PCDDs/PCDFs (実測濃度)

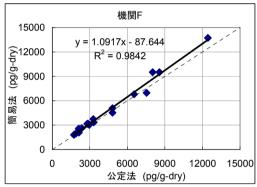


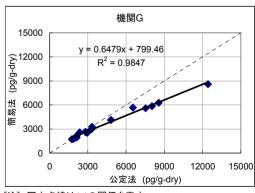


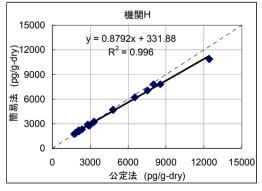


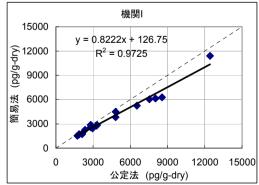






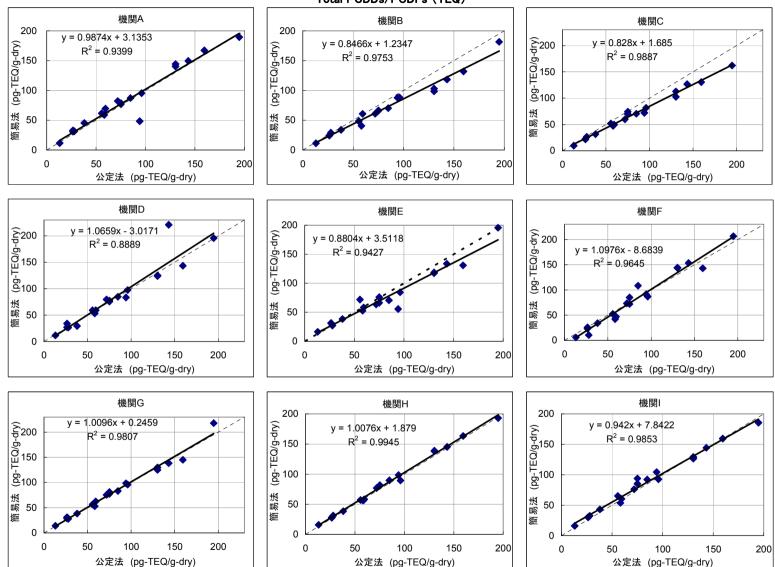






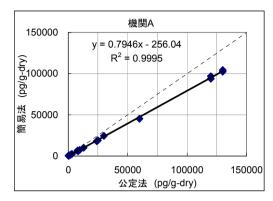
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

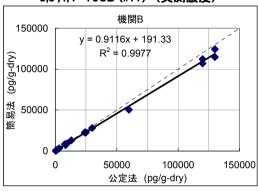
## Total PCDDs/PCDFs (TEQ)

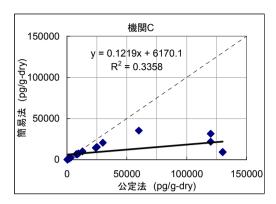


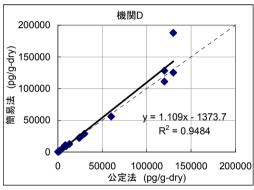
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

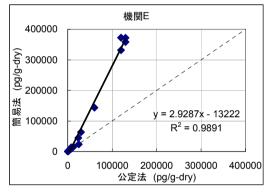
#### 3,3',4,4'-TeCB(#77)(実測濃度)

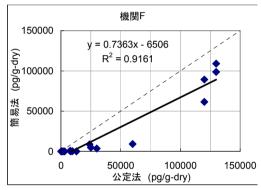


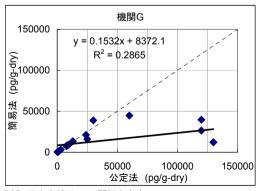


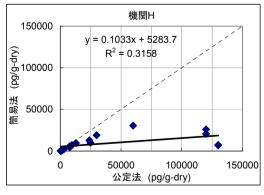


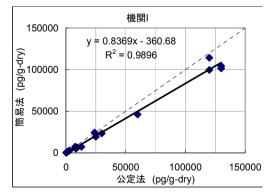






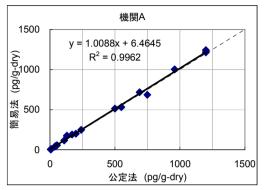


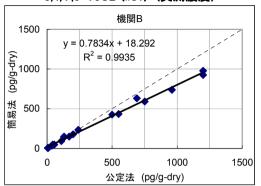


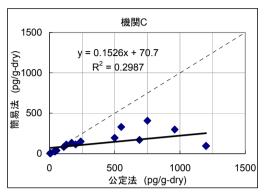


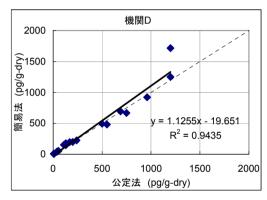
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

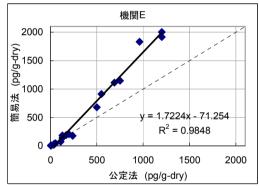
#### 3,4,4',5-TeCB(#81)(実測濃度)

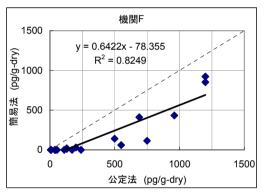


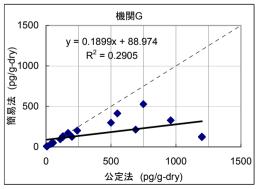


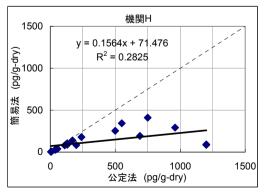


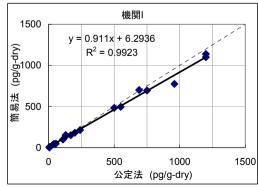






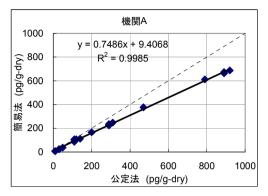


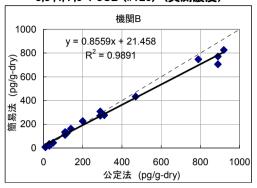


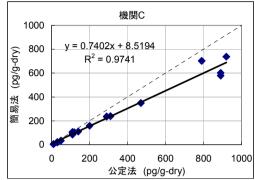


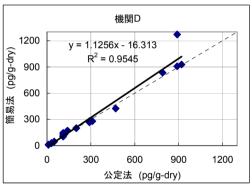
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

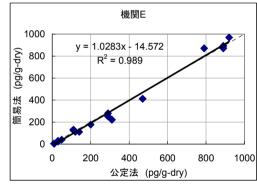
#### 3,3',4,4',5-PeCB(#126)(実測濃度)

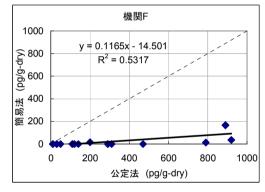


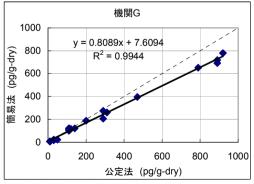


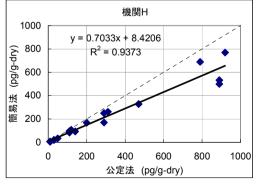


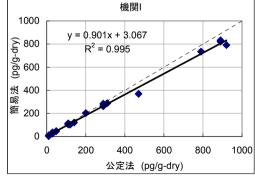






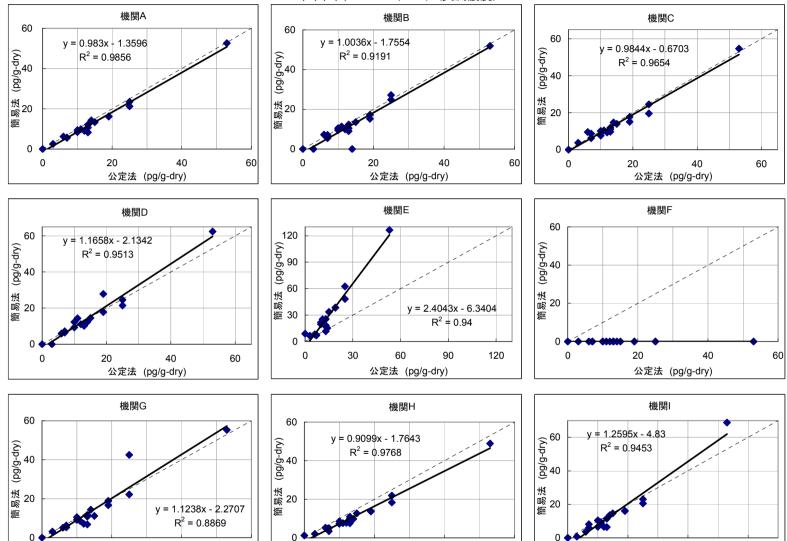






[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

#### 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)(実測濃度)



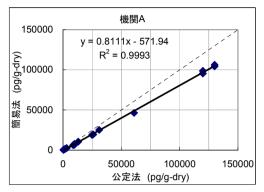
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

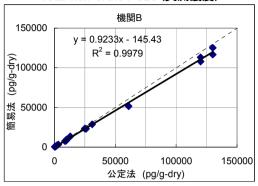
公定法 (pg/g-dry)

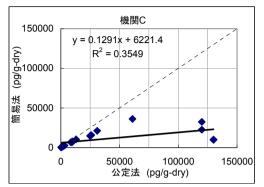
公定法 (pg/g-dry)

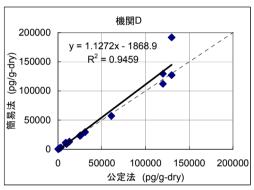
公定法 (pg/g-dry)

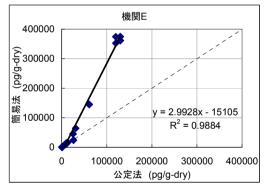
#### Total non-ortho PCBs (実測濃度)

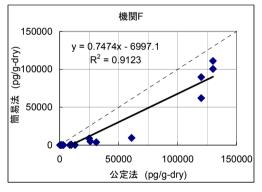


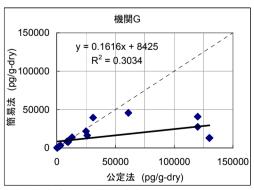


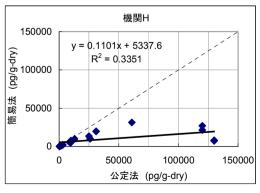


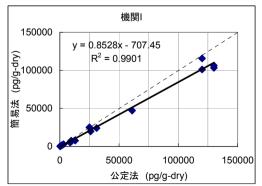








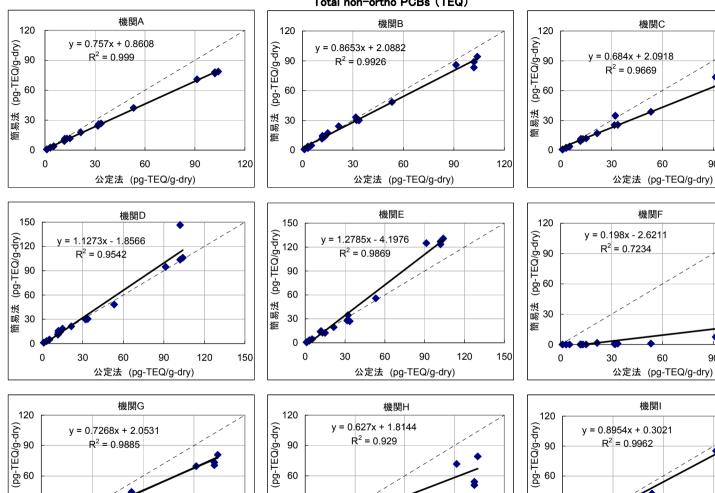




[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

#### Total non-ortho PCBs (TEQ)

公定法 (pg-TEQ/g-dry)



簡易法 

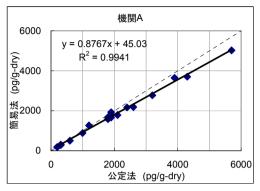
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

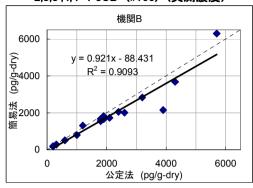
公定法 (pg-TEQ/g-dry)

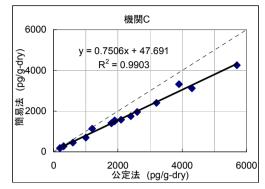
**貿別** 30

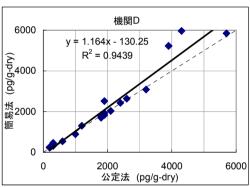
公定法 (pg-TEQ/g-dry)

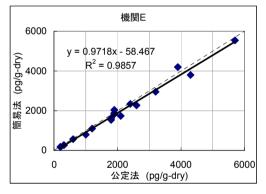
#### 2,3,3',4,4'-PeCB(#105)(実測濃度)

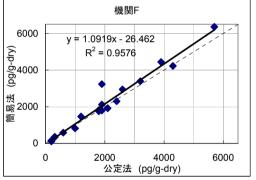


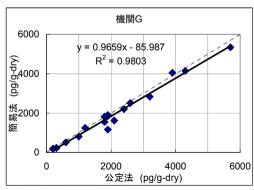


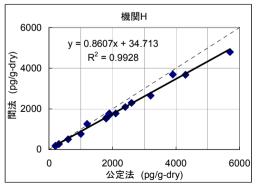


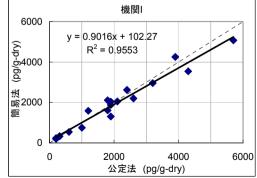






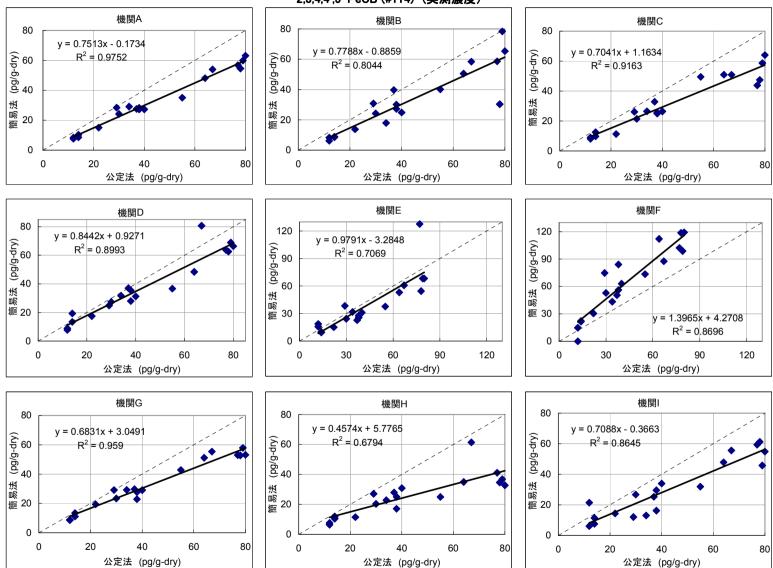






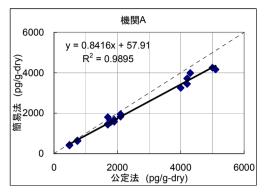
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

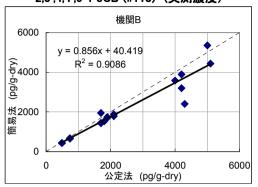
#### 2,3,4,4',5-PeCB(#114)(実測濃度)

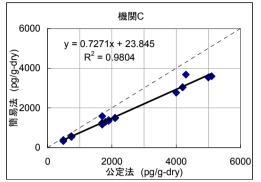


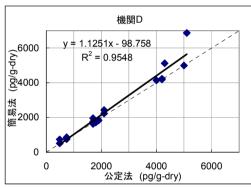
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

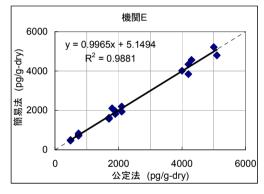
#### 2,3',4,4',5-PeCB(#118)(実測濃度)

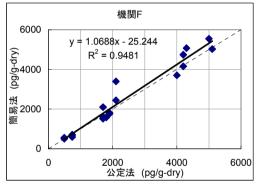


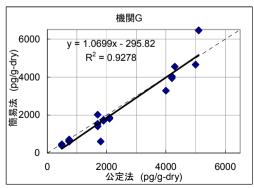


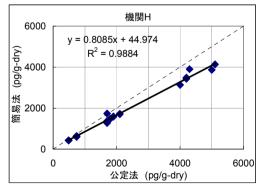


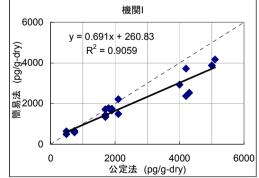






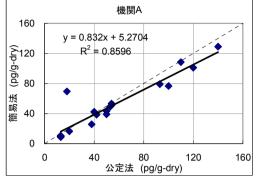


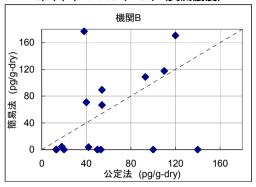


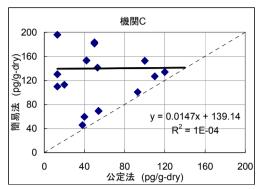


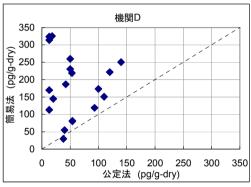
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

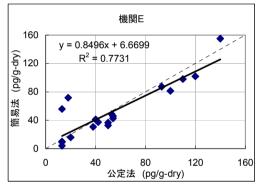
#### 2,3',4,4',5-PeCB(#123)(実測濃度)

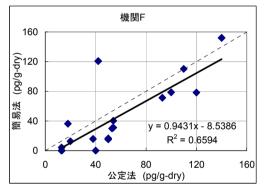


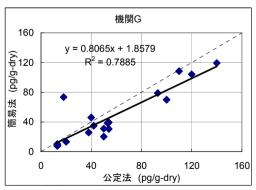


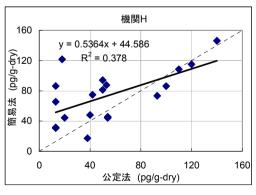


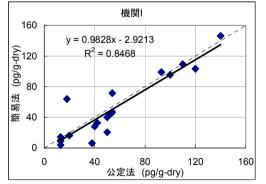






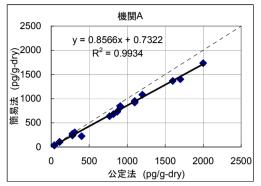


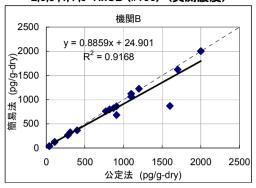


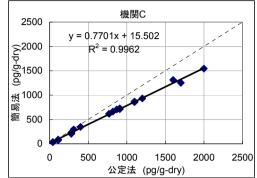


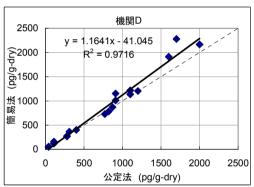
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

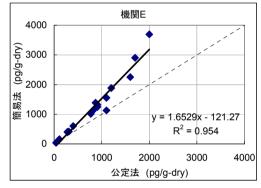
#### 2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)(実測濃度)

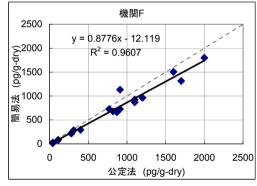


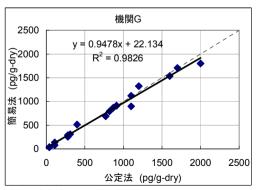


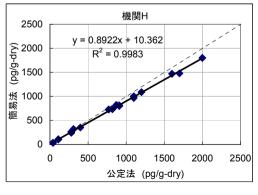


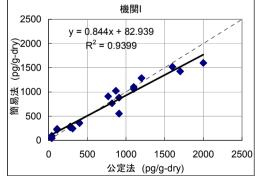






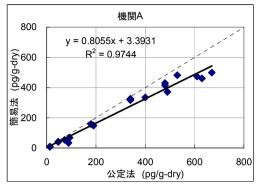


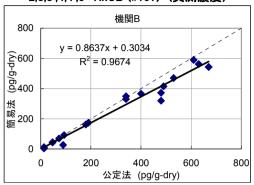


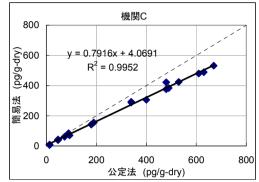


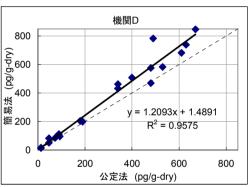
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

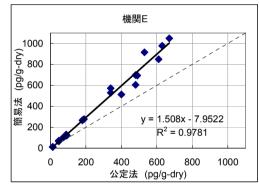
#### 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)(実測濃度)

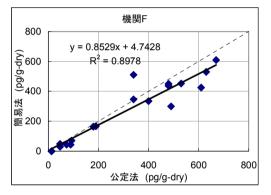


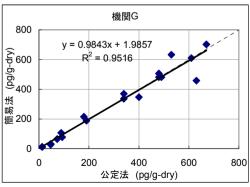


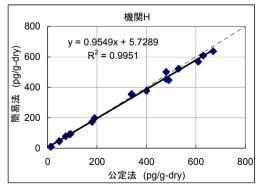


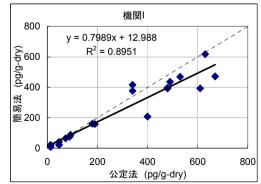






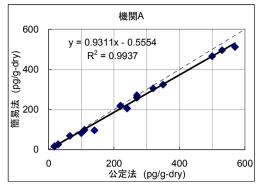


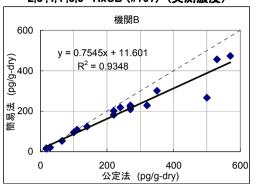


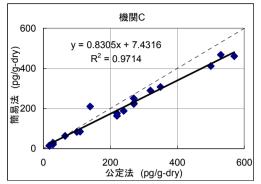


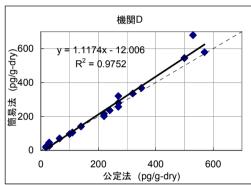
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

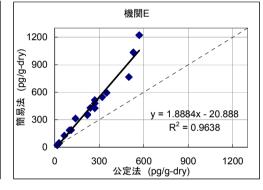
#### 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)(実測濃度)

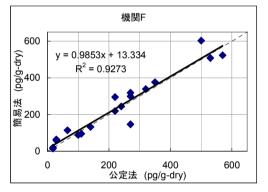


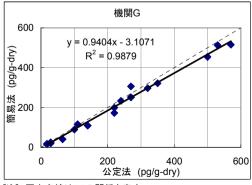


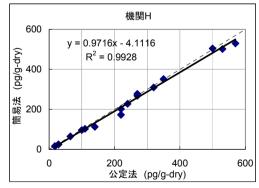


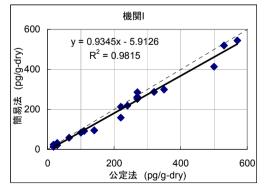






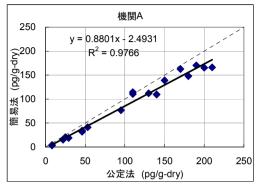


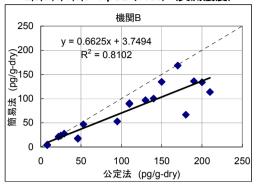


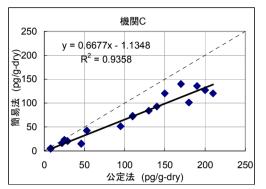


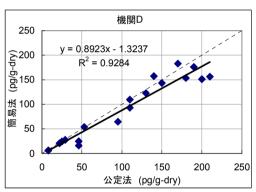
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

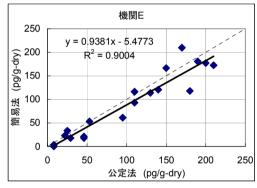
#### 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)(実測濃度)

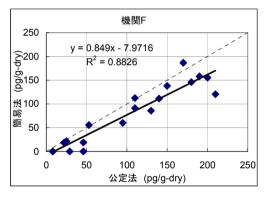


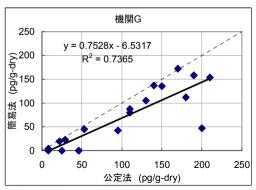


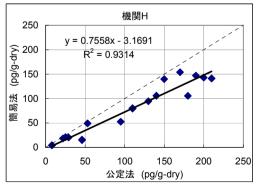


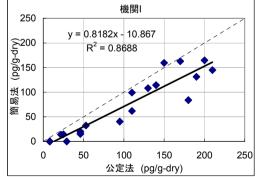






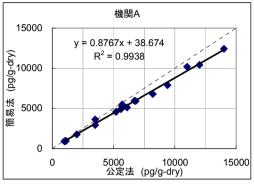


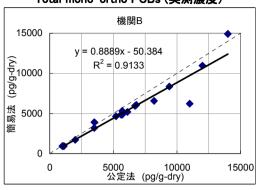


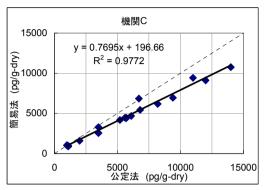


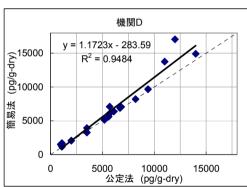
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

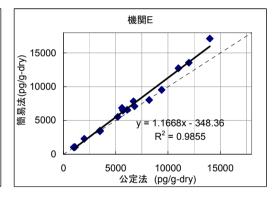
#### Total mono-ortho PCBs (実測濃度)

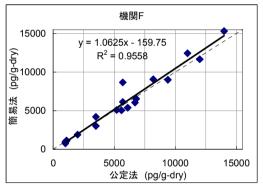


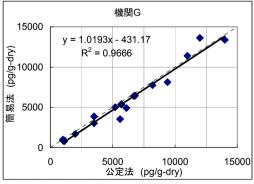


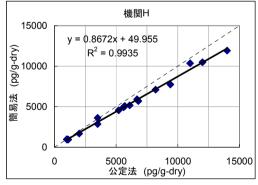


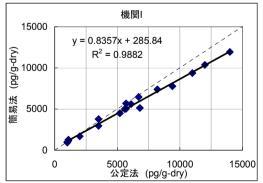






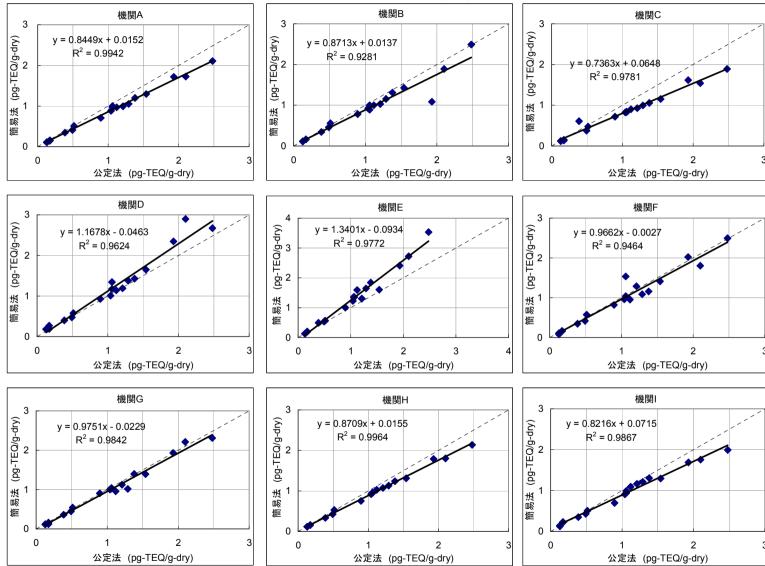






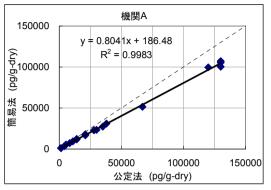
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

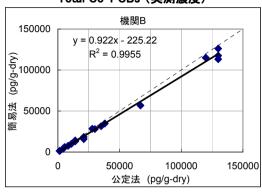
#### Total mono-ortho PCBs (TEQ)

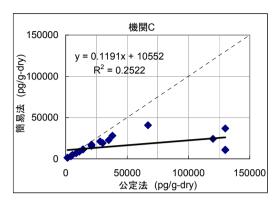


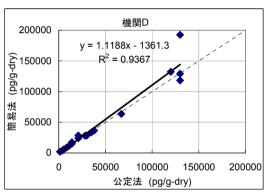
[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

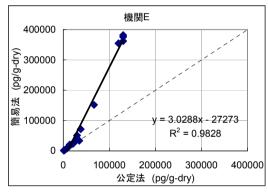
#### Total Co-PCBs (実測濃度)

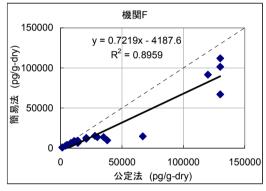


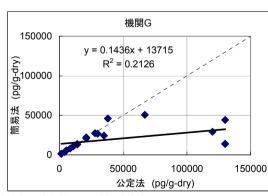


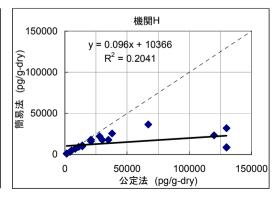


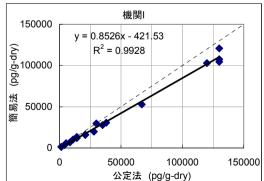






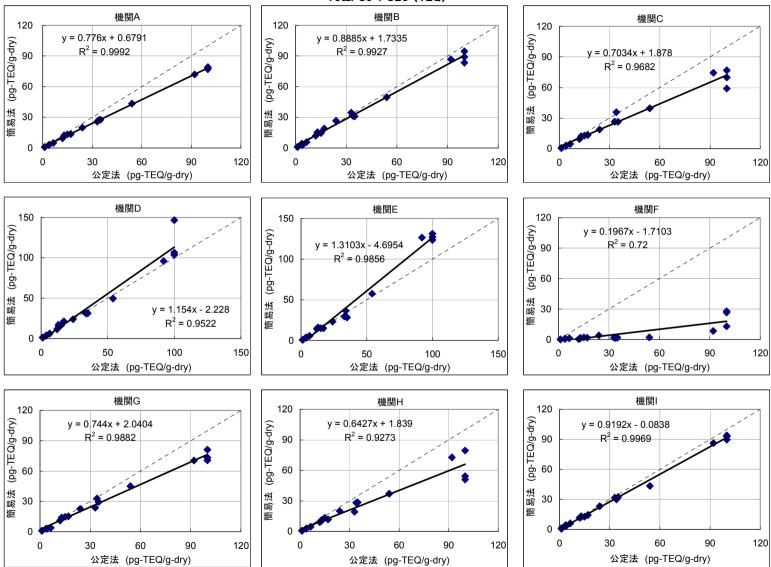






[注] 図中点線は1:1の関係を表す。

#### Total Co-PCBs (TEQ)



[注] 図中点線は1:1の関係を表す。