

# 平成17年度のダイオキシン類分析委託機関に対する外部精度管理調査について — 排ガス調査 —

都築 英明 古山 和徳 谷尾 桂子 日下 哲也 鳥居南 豊  
中西 理恵\* 田村 義男

## Quality Control of the Analyses of Dioxins Consigned by Kyoto Prefecture Government in 2005 —Investigation of the Waste Gas—

Hideaki TSUZUKI, Kazunori FURUYAMA, Keiko TANIO, Tetsuya KUSAKA,  
Yutaka TORIIMINAMI, Rie NAKANISHI and Yoshio TAMURA

キーワード：ダイオキシン、外部精度管理、京都府、排ガス

key words : dioxins, quality control, Kyoto Prefecture, waste gas

### はじめに

平成12年1月に「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行され、京都府は平成12年度からダイオキシン類の環境モニタリング調査を開始し、分析を民間の分析機関に委託している。委託分析機関は、環境省のダイオキシン類受注資格審査を通過し、特定計量証明事業所の認定を受けた府内の計量証明事業者から選定している。測定結果の信頼性確保のため、京都府は学識経験者等からなる「ダイオキシン類測定精度管理検討会」を設置し、環境省から通知された指針等<sup>1,2)</sup>に基づき、委託分析機関から提出された調査結果報告書の精査及び評価、委託分析機関への立ち入り査察、外部精度管理調査等を行っている<sup>3-12)</sup>。

平成17年度には、排ガス中のダイオキシン類測定について、委託分析機関3社を対象に、同一施設における並行測定による外部精度管理（クロスチェック）を行ったので報告する。

### 方法

#### 1. 実施時期

試料採取は、平成18年1月10日から12日の3日間で行った。

#### 2. 測定対象とした施設

測定対象とした施設は、昭和61年3月に竣工した、焼却温度800～900℃の全連続燃焼式焼却炉2基を持つ、処理能力230トン/日のごみ焼却工場で、排ガスについての設計基準は次のとおりである。

ばいじん量	0.05g/Nm <sup>3</sup> 以下
NO <sub>x</sub> 濃度	100ppm以下
SO <sub>x</sub> 濃度	20ppm以下(湿り基準)
HCl濃度	20ppm以下(湿り基準)

#### 3. 試料採取及び測定の実行

測定対象とした2基の焼却炉は、それぞれ2口ずつ測定口を有している。同時に採取できる試料数は2試料であり、3社が同時に並行して試料採取することはできないため、表1のような組み合わせで試料採取及び測定を行い、測定結果を比較した。

表1 試料採取及び測定分担

分析機関	1号炉			2号炉		
	1日目	2日目	3日目	1日目	2日目	3日目
A社	○	●	○	●○	○	●○
B社	●	○	○	○	●○	●○
C社	○	○	●	●○	●○	○

注) ○は試料採取、●は測定

#### 3.1 試料採取と測定を別の分析機関が行う場合

1号炉では、試料採取と測定を別の分析機関が行った。すなわち1日目は、A社及びC社が採取した試料をB社が測定し、2日目は、B社及びC社が採取した試料をA社が測定し、3日目は、A社及びB社が採取した試料をC社が測定した。

#### 3.2 試料採取と測定を同一の分析機関が行う場合

2号炉では、試料採取と測定を同じ業者が行った。すなわち1日目はA社及びC社が、2日目はB社及びC社が、3日目はA社及びB社がそれぞれ試料採取及び測定を行った。

(平成19年8月31日受理)

\*現、京都府山城北保健所

結果と考察

1. 試料採取及び測定方法の比較

1.1 試料採取量

試料採取量は表2のとおり、A社が2.7~3.3m<sup>3</sup> (平均2.9m<sup>3</sup>)、B社が3.0~4.9m<sup>3</sup> (平均3.9m<sup>3</sup>)、C社が2.9~4.1m<sup>3</sup> (平均3.4m<sup>3</sup>)であった。

表2 試料採取量 (m<sup>3</sup>)

分析機関	1号炉(他社が測定)	2号炉(自社で測定)	平均値
A社	3.3	2.8	3.0
B社	4.6	3.0	4.9
C社	2.9	3.4	4.1

1.2 クリーンアップ法の比較

クリーンアップ法はそれぞれ表3のとおりであった。

GC/MSへ注入する試験液の濃度は、A社が最も希薄で、B社はA社の5倍、C社はA社の1.7倍の濃度であった。

1.3 GC/MS条件の比較

GC/MS注入法では、A社及びB社がスプリット/スプリットレス法、C社がクールオンカラム法であった。その他のGC/MS条件は各社とも大きな違いは見られなかった。GCカラムは、PCDDs (略号表を参照、以下、同様) 及びPCDFsにはSP-2331系及びDB-17系が用いられ、コプラナー PCBにはHT-8系が用いられていた。

表3 クリーンアップ法の比較

	A社	B社	C社
抽出液量 (mL)	100	50	20
分取量 (mL)	50	25	5
硫酸処理	あり	なし	なし
カラム	シリカゲル	あり	なし
	多層シリカゲル	なし	あり
	アルミナ	なし	なし
	活性炭	あり	あり
	硫黄分除去	活性化銅	なし
最終液量 (μL)	100	20	30

2. 測定結果の比較

2.1 定量下限値

定量下限値は表4のとおりであった。A社及びC社は、0.008~0.02ng/m<sup>3</sup> (ただしA社のOCDDは0.1ng/m<sup>3</sup>) と各成分はほぼ同程度であったが、GC/MSへの注入量が多かったB社は、A社及びC社の4分の1から8分の1にあたる、0.002~0.005ng/m<sup>3</sup>であった。また、A社は、1,3,6,8-TeCDD、1,3,7,9-TeCDD及び1,2,7,8-TeCDFの定量下限値の報告が無かった。

2.2 内標準物質の回収率

内標準物質 (クリーンアップスパイク) の添加量とその回収率は、表5のとおりであった。添加量は、A社が1ng (ただし<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD 及び <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,6,7,8,9-OCDFは、2ng)、B社が0.4ng (ただし<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD 及び <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,6,7,8,9-OCDFは、0.8ng)、C社が0.2ng (ただし<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD

表4 定量下限値の比較

区分	分析項目	(ng/m <sup>3</sup> )		
		A社	B社	C社
PCDD 異性体	1,3,6,8-TeCDD	-	0.002	0.008
	1,3,7,9-TeCDD	-	0.002	0.008
	2,3,7,8-TeCDD	0.008	0.002	0.008
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.008	0.002	0.008
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.02	0.003	0.02
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.02	0.003	0.02
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.02	0.003	0.02
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.02	0.003	0.02
	OCDD	0.1	0.005	0.04
PCDF 異性体	1,2,7,8-TeCDF	-	0.002	0.008
	2,3,7,8-TeCDF	0.008	0.002	0.008
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.008	0.002	0.008
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.008	0.002	0.008
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.02	0.003	0.02
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.02	0.003	0.02
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.02	0.003	0.02
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.02	0.003	0.02
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.02	0.003	0.02
OCDF	0.04	0.005	0.04	
Co-PCB 異性体	3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.02	0.003	0.02
	3,4,4',5-TeCB(#81)	0.02	0.003	0.02
	3,3',4,4',5-PeCB(#126)	0.02	0.003	0.02
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.02	0.003	0.02
	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.02	0.003	0.02
	2,3,4,4',5-PeCB(#114)	0.02	0.003	0.02
	2,3',4,4',5-PeCB(#118)	0.02	0.003	0.02
	2',3,4,4',5-PeCB(#123)	0.02	0.003	0.02
	2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	0.02	0.003	0.02
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.02	0.003	0.02
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.02	0.003	0.02	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.02	0.003	0.02	

及び<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,6,7,8,9-OCDFは、0.4ng) であった。

回収率は、A社は58~103% (平均85%)、B社は68~92% (平均83%)、C社は65~106% (平均86%) であった。平均値としては3社で差はみられなかったが、B社は、他社に比べ回収率の変動幅が小さかった。

2.3 毒性等量濃度の比較

表6、7及び図1に毒性等量濃度をノンオルト-PCB、モノオルト-PCB、PCDFs及びPCDDsの組成と合わせて示した。

A社及びC社の測定結果は、1号炉でノンオルト-PCB

表5 内標準物質の添加量と回収率

内標準物質	A社			B社			C社			
	添加量 (ng)	回収率(%)		添加量 (ng)	回収率(%)		添加量 (ng)	回収率(%)		
		1回目	2回目		1回目	2回目		1回目	2回目	
PCDD 異性体	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDD	1	75	83	0.4	92	87	0.2	77	92
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	1	82	89	0.4	87	83	0.2	75	106
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	1	81	93	0.4	85	82	0.2	95	95
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD	1	80	99	0.4	87	84	0.2	94	94
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1	79	91	0.4	86	84	0.2	92	95
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1	93	103	0.4	87	83	0.2	96	88
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	2	97	99	0.8	77	70	0.4	89	83
PCDF 異性体	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDF	1	71	80	0.4	86	80	0.2	65	85
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF	1	80	89	0.4	85	83	0.2	82	94
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF	1	84	91	0.4	86	84	0.2	84	94
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF	1	84	90	0.4	86	84	0.2	87	105
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF	1	87	95	0.4	86	84	0.2	90	105
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF	1	90	96	0.4	87	87	0.2	90	87
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF	1	98	103	0.4	86	89	0.2	87	93
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1	89	93	0.4	84	82	0.2	97	89
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1	93	100	0.4	84	82	0.2	93	86
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	2	97	102	0.8	75	68	0.4	90	86	
Co- PCB 異性体	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,4,4',5'-TeCB	1	62	58	0.4	85	80	0.2	69	70
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4'-TeCB	1	66	63	0.4	82	78	0.2	68	69
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5'-PeCB	1	73	71	0.4	84	79	0.2	89	98
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2',3,4,4',5'-PeCB	1	82	80	0.4	86	76	0.2	78	83
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5'-PeCB	1	81	78	0.4	81	77	0.2	84	86
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4'-PeCB	1	76	73	0.4	89	82	0.2	77	85
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,4',5'-PeCB	1	84	81	0.4	80	72	0.2	78	82
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5,5'-HxCB	1	86	81	0.4	84	79	0.2	98	99
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5,5'-HxCB	1	85	87	0.4	85	79	0.2	74	78
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB	1	82	84	0.4	86	79	0.2	78	83
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB	1	79	81	0.4	85	80	0.2	74	77
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	1	89	91	0.4	84	80	0.2	80	85

表6 測定結果 (1号炉 (採取と測定の分析機関が異なる))

(ng-TEQ/m<sup>3</sup>(酸素12%換算))

採取日	1日目		2日目		3日目	
	A社	C社	C社	B社	A社	B社
採取						
測定	B社	B社	A社	A社	C社	C社
採取量(m <sup>3</sup> )	2.9	3.3	3.4	4.6	2.8	3.0
PCDDs	0.0048	0.013	0.011	0.0017	0.0033	0.0033
PCDFs	0.013	0.032	0.042	0.016	0.0037	0.020
PCDDs+PCDFs	0.017	0.045	0.053	0.018	0.0070	0.023
ノンオルト-PCB	0.0011	0.00088	0	0	0	0
モノオルト-PCB	0.000012	0.000012	0.000002	0.000017	0.000002	0.000017
コプラナー-PCB	0.0011	0.00089	0.000002	0.000017	0.000002	0.000017
ダイオキシン類合計	0.018	0.046	0.053	0.018	0.0070	0.023

表7 測定結果 (2号炉 (採取と測定の分析機関が同じ))

(ng-TEQ/m<sup>3</sup>(酸素12%換算))

採取日	1日目		2日目		3日目	
	A社	C社	C社	B社	A社	B社
採取						
測定	A社	C社	C社	B社	A社	B社
採取量(m <sup>3</sup> )	3.0	4.1	3.4	4.9	2.7	3.3
PCDDs	0.0025	0.0088	0.0087	0.0053	0.0024	0.0054
PCDFs	0.0024	0.032	0.031	0.016	0.0025	0.028
PCDDs+PCDFs	0.0050	0.041	0.040	0.021	0.0049	0.033
ノンオルト-PCB	0	0	0	0.00059	0	0.00058
モノオルト-PCB	0	0	0	0.000022	0	0.000036
コプラナー-PCB	0	0	0	0.00062	0	0.00061
ダイオキシン類合計	0.0050	0.041	0.040	0.022	0.0049	0.034

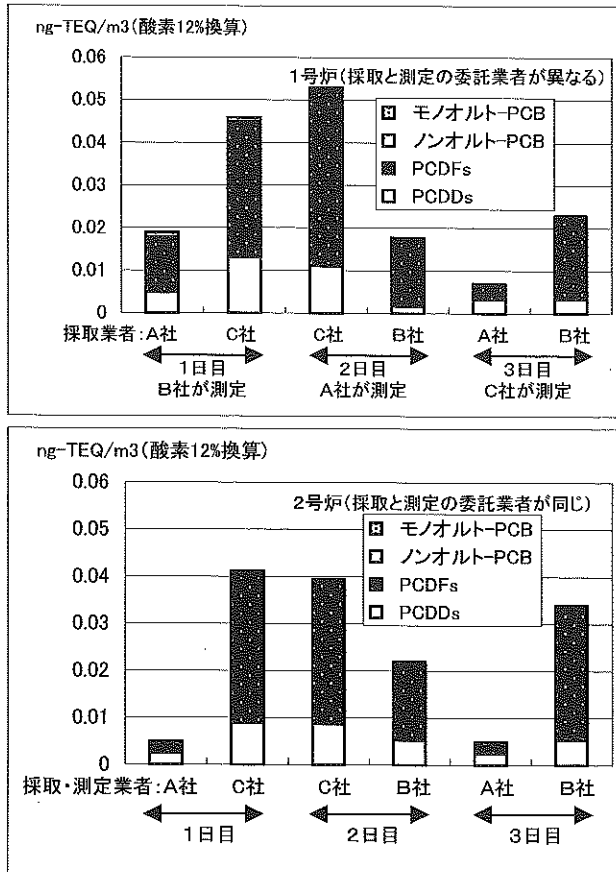


図1 測定結果の比較

が、2号炉でノンオルト-PCB及びモノオルト-PCBが定量下限値未満であり、排ガス中のダイオキシン類を解析するには定量下限値を下げる必要がある。

毒性等量に占める成分についてみると、B社及びC社の採取では、PCDFsの割合が大きく、次いでPCDDsとなり、A社の採取では、4回のうち3回はPCDFsとPCDDsの割合が同程度であり、1回はB社及びC社と同じ傾向であった。また、いずれの場合もコプラナー PCBの割合はわずかであった。

毒性等量の大きさについても採取業者による違いがみられ、同時に平行採取した試料でも、測定結果は2倍以上の差があり、最大で8倍（2号炉、1日目）の差がみられた。特に、C社が採取したときに濃度が最も高い傾向が見られたが、C社の採取法は、JISに規定のない、ウレタンで吸着捕集する前に溶液で捕集する方法を採用していた。この点をC社に指摘し、現在はJISに則った採取方法に改正されている。

2.4 各成分濃度の比較

平行採取した試料について各成分濃度を比較した結果を図2から図5に示した。

B社の測定では、すべての測定で定量下限値未満は無かったが、A社の測定では、2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、

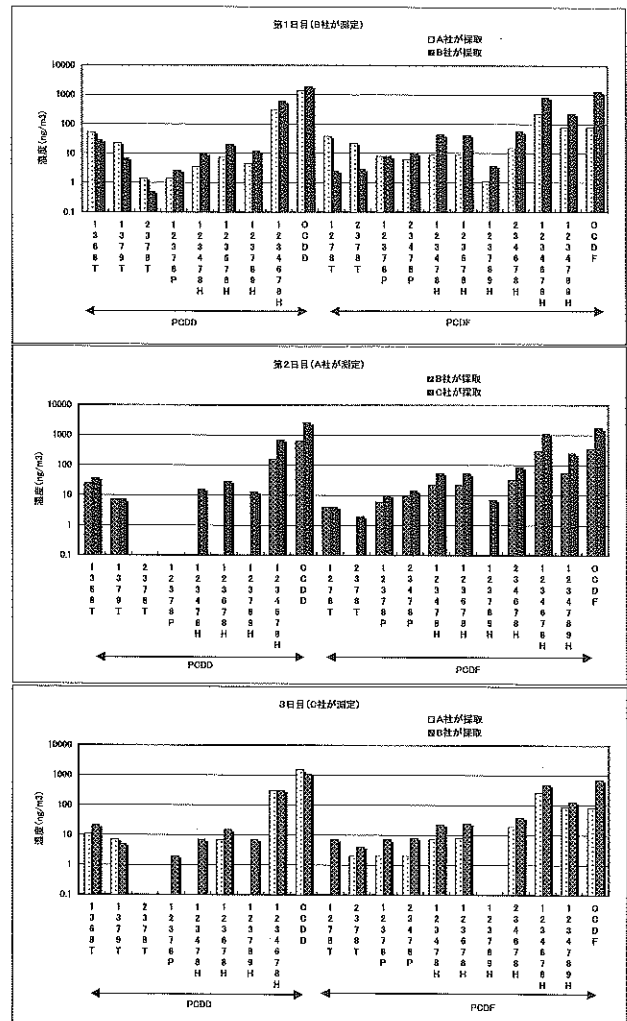


図2 測定結果の比較  
(採取と測定の分析機関が異なる、PCDDs及びPCDFs)

#81、#126、#169、#105、#114、#118、#123、#156、#157、#167、#189について定量下限値未満がみられ、C社の測定では、2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,7,8-TeCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、#77、#81、#126、#169、#114、#123、#157、#167について定量下限値未満がみられた。特に2,3,7,8-TeCDD及び1,2,3,7,8-PeCDDは毒性等価係数が大きく、毒性当量の評価に及ぼす影響が非常に大きいため、定量下限値の改善が強く望まれる。

排ガスに含まれるダイオキシン類成分のパターンをみると、PCDDs及びPCDFsの7塩素化物及び8塩素化物の割合が大きいが分かる。毒性等価係数は小さいものの、平行採取における測定結果の差は、これらの成分によるものが大きく、測定精度の改善が望まれる。

まとめ

京都府がダイオキシン類の環境モニタリング調査を委託した分析機関について、排ガス測定の外精度管理を実施した。

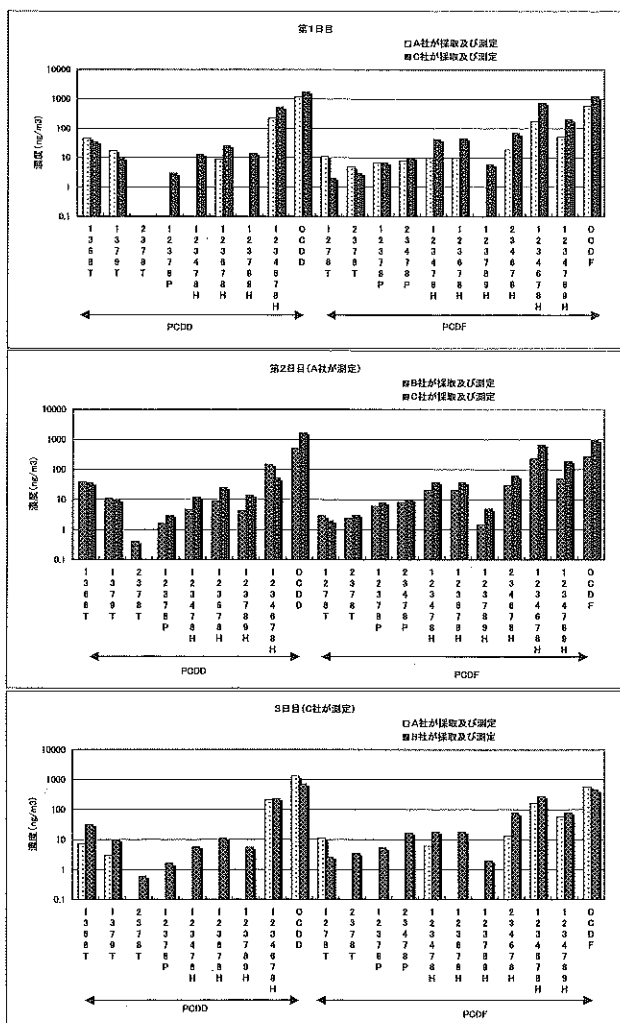


図3 測定結果の比較

(採取と測定の実験機関が同じ、PCDDs及びPCDFs)

調査を委託している3分析機関について、2基の焼却炉で平行採取・測定することにより測定データのクロスチェックを行った。

測定結果は、平行測定で最大8倍の差がみられた。

測定結果に影響する因子として、採取方法及び定量下限値の他、成分割合が大きいPCDDs及びPCDFsの7塩素化合物及び8塩素化合物の測定精度などが考えられた。

### 謝 辞

今回の検討にあたり、御助言をいただいた愛媛大学農学部環境計測室 松田宗明博士に深謝します。

### 参考文献

- 1) 環境庁：ダイオキシン類の環境測定に係る精度管理指針 (平成12年11月14日)
- 2) 環境省：ダイオキシン類の環境測定を外部に委託する場合の信頼性の確保に関する指針 (平成13年3月30日)

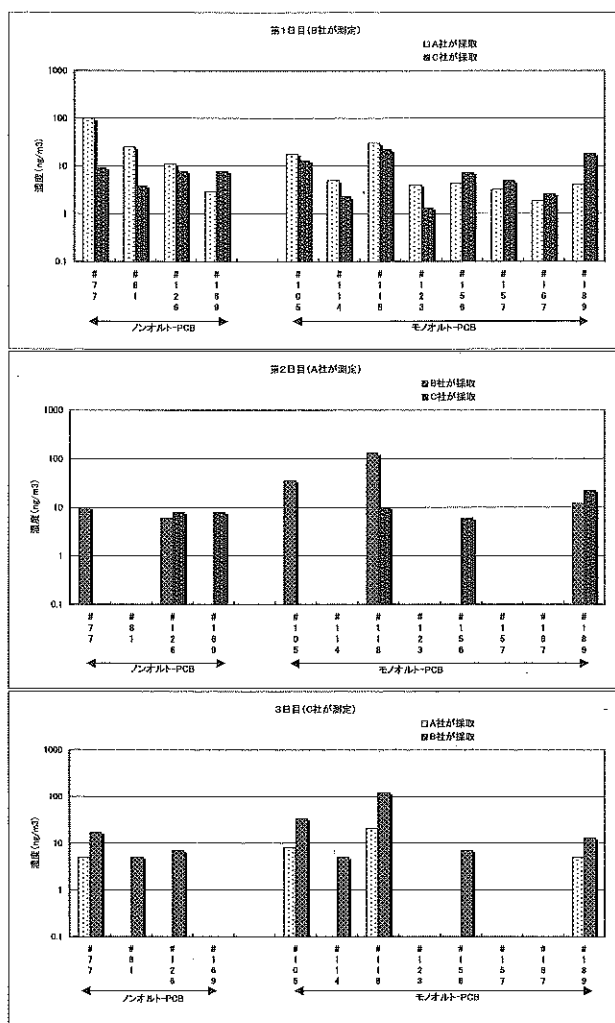


図4 測定結果の比較

(採取と測定の実験機関が異なる、PCBs)

- 3) 茶谷祐行ほか：本誌、48、16(2003)
- 4) 日下哲也ほか：本誌、49、30(2004)
- 5) 安田知生ほか：本誌、49、34(2004)
- 6) 中西貞博ほか：本誌、49、39(2004)
- 7) 古山和徳ほか：本誌、49、44(2004)
- 8) 古山和徳ほか：本誌、50、18(2005)
- 9) 中嶋智子ほか：本誌、50、75(2005)
- 10) 中西貞博ほか：本誌、51、14(2006)
- 11) 鳥居南豊ほか：本誌、51、100(2006)
- 12) 京都府：ダイオキシン類等の調査結果 (平成17年度)

### 略号表

- PCDDs：ポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン  
 TeCDD：テトラクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン  
 PeCDD：ペンタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン  
 HxCDD：ヘキサクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン  
 HpCDD：ヘプタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン  
 OCDD：オクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン  
 PCDFs：ポリクロロジベンゾフラン

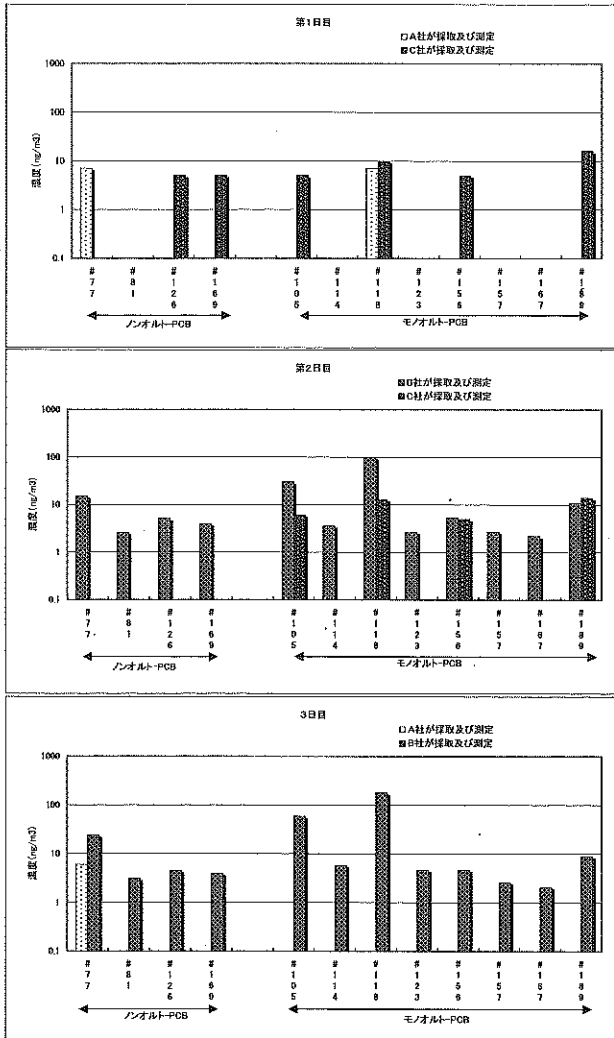


図5 測定結果の比較  
(採取と測定の実験機関が同じ、PCBs)

TeCDF：テトラクロロジベンゾフラン  
 PeCDF：ペンタクロロジベンゾフラン  
 HxCDF：ヘキサクロロジベンゾフラン  
 HpCDF：ヘプタクロロジベンゾフラン  
 OCDF：オクタクロロジベンゾフラン  
 PCB：ポリクロロビフェニル  
 TeCB：テトラクロロビフェニル  
 PeCB：ペンタクロロビフェニル  
 HxCB：ヘキサクロロビフェニル  
 HpCB：ヘプタクロロビフェニル  
 #77：3,3',4,4'-テトラクロロビフェニル  
 #81：3,4,4',5'-テトラクロロビフェニル  
 #105：2,3,3',4,4'-ペンタクロロビフェニル  
 #114：2,3,4,4',5'-ペンタクロロビフェニル  
 #118：2,3',4,4',5'-ペンタクロロビフェニル  
 #123：2',3,4,4',5'-ペンタクロロビフェニル  
 #126：3,3',4,4',5'-ペンタクロロビフェニル  
 #156：2,3,3',4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル  
 #157：2,3,3',4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル  
 #167：2,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル  
 #169：3,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル  
 #189：2,3,3',4,4',5,5'-ヘプタクロロビフェニル