

テクニカルレター

ダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニル同族体分析用河川底質
標準物質の開発

岡本 研作^{*1,*2}, 安原 昭夫^{*1,*3}, 村山真理子^{*1,*4}, 中野 武^{*1,*5},
 剣持 堅志^{*1,*6}, 太田 壮一^{*1,*7}, 八木 孝夫^{*1,*8}, 鶴田 暁^{*1,*9},
 松村 徹^{*1,*10}, 竹内 正博^{*1,*11}, 木田 孝文^{*1,*12}, 松本 保輔^{*1,*13},
 柿田 和俊^{*1,*14}, 小野 昭紘^{*1}, 坂田 衛^{*1}

Preparation and certification of the reference materials river sediment
(JSAC 0431 and JSAC 0432) for the determination of dioxins

Kensaku OKAMOTO, Akio YASUHARA, Mariko MURAYAMA, Takesi NAKANO,
 Katashi KENMOTSU, Souichi OHTA, Takao YAGI, Satoshi TSURUTA,
 Tohru MATSUMURA, Masahiro TAKEUCHI, Takafumi KIDA, Yasusuke MATSUMOTO,
 Kazutoshi KAKITA, Akihiro ONO and Mamoru SAKATA*

*The Japan Society for Analytical Chemistry, 1-26-2, Nishigotanda, Shinagawa-ku, Tokyo 141-0031

(Received 20 May 2002, Accepted 21 August 2002)

The Japan Society for Analytical Chemistry has developed two new certified reference materials (CRMs) for dioxins, coplanar PCBs and 1~10 chlorinated PCB homologues. A project team was organized to prepare 2 kinds of river sediment and to certify the concentration of dioxins and so far. An interlaboratory comparison test was performed by participation of 16 laboratories. In statistical analysis, z-scores in the Robust method was applied to reject outliers and followed by usual statistical procedure. The presented CRMs are expected to be useful for quality assurance and quality control of dioxins analysis.

Keywords : dioxins; PCBs; river sediment; certified reference material.

1 緒 言

はじめ米国でヒナ水しゅ(腫)の原因物質として見いだ

され、その後我が国においてもポリ塩化ビフェニル(PCB)の不純物として問題化したダイオキシン類は、その後の多くの調査により、農薬中の不純物としての放出など種々の

*1 (社)日本分析化学会ダイオキシン類分析用河川底質標準物質作製小委員会: 141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号

*2 独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター: 305-8565 茨城県つくば市東1-1-1

*3 独立行政法人国立環境研究所循環型社会形成促進・廃棄物研究センター: 305-8506 茨城県つくば市小野川16-2

*4 独立行政法人製品評価技術基盤機構適合性評価センター: 151-0066 東京都渋谷区西原2-49-10

*5 兵庫県立健康環境科学研究所: 654-0037 兵庫県神戸市須磨区行平町3-1-27

*6 岡山県環境保健センター: 701-0928 岡山県岡山市内尾739-1

*7 摂南大学薬学部: 573-0101 大阪府枚方市長尾45-1

*8 (株)島津テクノリサーチ: 604-8436 京都府京都市中京区西ノ京下合町1

*9 環境テクノス(株): 804-0003 福岡県北九州市戸畑区中原2-4

*10 国土環境(株)環境創造研究所: 421-0212 静岡県志太郡大井川町利右衛門1334-5

*11 東京都衛生研究所: 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

*12 関東化学(株)試薬事業本部: 103-0023 東京都中央区日本橋本町3-24-1

*13 (財)化学物質評価研究機構東京事業所: 345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600

*14 (株)日鐵テクノリサーチ: 213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸3-2-1 KSP-A101

汚染源が報告されているが、廃棄物焼却炉は一つの有力な発生源であることが判明した。これは、ダイオキシン類は少数の特定発生源から発生するものではなく、多数の発生源を持ち、結果として極めて広い環境領域に拡散していることを意味するものである。そのため、水中、土壌中を問わず、環境中のダイオキシン類の分析の需要は急速に増大してきている。

ダイオキシン類、すなわちポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) 及びコプラナー PCB (CoPCB) の分析は、試料からの抽出、クリーンアップと濃縮、更にクロマトグラフ分画と濃縮を経て、ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) という長い経路をたどる。この過程で回収率の確認、検量線作成及び成分同定のため、何度か標準物質が使用されるが、現在のところ、これらはいずれも純物質を有機溶媒に溶解した標準液である。しかし、分析対象試料はほとんどの場合、排水、底質、土壌あるいは食品などの複雑な組成物であり、そこに含まれる極めて微量な成分であるダイオキシン類は、複雑な前処理操作、すなわち、抽出、クロマトグラフ分画、溶解、転溶、濃縮等の過程で共存成分の影響を受ける。したがって、もしここで試料に類似したマトリックスの組成標準物質があり、試料と平行に操作し、得られた分析結果をその認証値と比較することができれば、その分析の信頼性評価は極めて確実なものとなる。すなわち、このような組成標準物質は分析値の信頼性確保のために必須なものであるにもかかわらず、その供給の現状は国内国外とも極めて不十分である。拡大するダイオキシン問題の現状から見てこのかい（乖）離は早急に解決されるべき課題である。

(社)日本分析化学会では、この点に着目して 1999 年以来、PCDDs、PCDFs 及び CoPCBs 分析用として焼却炉フライアッシュをはじめとする一連のダイオキシン類分析用組成標準物質¹⁾を開発してきた。今回それらに加えて、1～10 塩化ビフェニル (PCB) の含有率も認証した河川底質標準物質の開発を終了したので、その成果をここに報告する。

2 原 料

2.1 原料調製

原料には本州中央部の河川より採取した底質を用いた。採取地点は地域産業事業所配置や川の流れの状態等の諸般の情報より、PCB 含有率が低いと推定される点 (Pt.A) 及び高いと推定される点 (Pt.B) をそれぞれ選定した。採取地点付近の川幅は 10 m 程度、深さは 1 m 程度で、流れはゆっくりしている。各採取地点において作業者が川に入り、そこから底質表層部を掘り取ってそれぞれ低濃度用原料、高濃度用原料とした。採取底質は現地付近における約

2 週間の天日乾燥により、含水率を 50% 以下とした後、工場へ送付した。なお、これらの底質は採取後、予備分析として PCB 総量の測定を行い、Pt.A 底質 (以下 Pt.A) で 0.1 ppm レベル、Pt.B 底質 (以下 Pt.B) で 1 ppm レベルであることを確認した。

工場に引き渡した原料の量はそれぞれ約 170 kg、含水率は Pt.A で 29.0%、Pt.B で 38.6% であった。両者ともそれぞれ木づちによる打砕と 9.6 mm 目のふるいによる異物除去を行い、更に 5 mm 目のふるいによるふるい分け、次いで 2 mm 目のふるいによるふるい分けを行い、粒度をそろえた。5 mm 目及び 2 mm 目のふるいを通しなかったものは打砕工程へ戻し、粒子を細かくしてふるい分けを繰り返した。

2 mm 目ふるい通過分は浅いバットに入れ、空調を行った工場内に置いて乾燥を行った。乾燥約 1 週間で含水率が 10% を切ることを目安に細粒子化工程に移した。

乾燥品をはじめ 250 μ m 目の、次いで 106 μ m 目のふるいでふるい、106 μ m 目通過分を捕集した。106 μ m 目のふるい通過分収量は Pt.A は約 90 kg、Pt.B は約 75 kg であった。

これらふるい分けの終わった原料は、それぞれ羽根型混合機 (容量 100 l) により 2 時間かくはん混合し、均質化を図った。

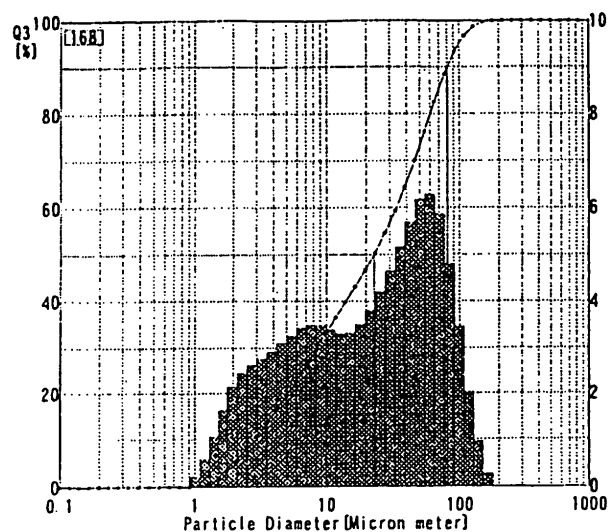
2.1 均質性の確認

かくはん終了後、かくはん槽 (直径 60 cm) の器壁から約 5 cm 内側の 4 か所及び中央部の計 5 か所で、それぞれ表面から約 10 cm 及び 20 cm の位置から計 10 個の試料を採取し、レーザー光散乱法による粒径分布測定及び誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析による成分分析により均質性の確認試験を行った。分析成分は Mn, Ni, Cu 及び Zn である。

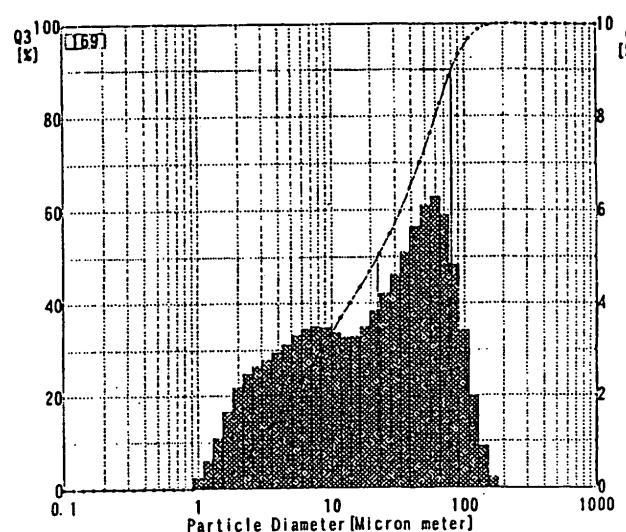
粒径分布測定は、試料を 4 点に絞ったが、その結果を Fig. 1, 2 に示す。また、全試料の元素分析結果を Table 1 に示す。

粒度分布曲線は、Pt.A では粒径分布幅 1～110 μ m、最頻粒径約 65 μ m で 8～9 μ m 付近にも緩やかなピークをもつ双峰型、Pt.B では粒径分布幅 1～110 μ m、最頻粒径 23～27 μ m の右上がり台形型であり、それぞれのグループ内では粒度分布曲線のパターンはよく類似していた。

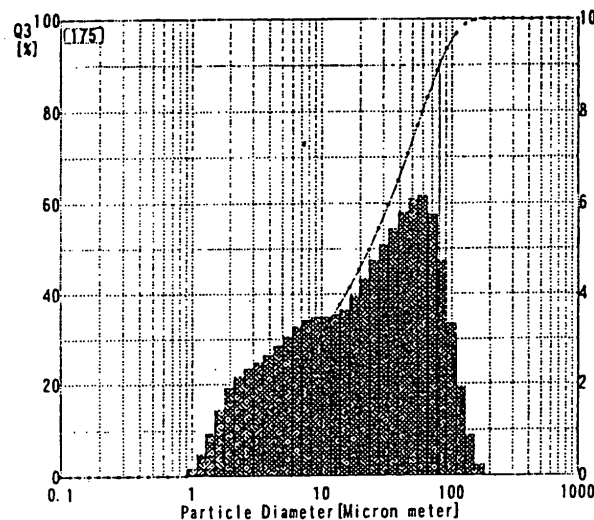
また、成分分析における各元素の分析値の相対標準偏差は Pt.A で 2.8% 以下、Pt.B では 2.0% 以下と良好であった。これらの結果を総合して、調製品 Pt.A 及び Pt.B の均質度はそれぞれ良好であると判断した。



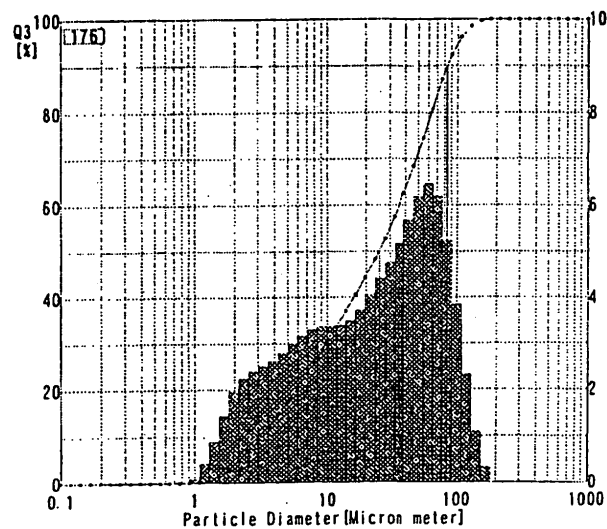
No. 1



No. 2



No. 3



No. 4

Fig. 1-1 Particle size distribution of dried sediment Pt.A

Solid line: accumulation curve, left side scale; Bar: ratio of the diameter range, right side scale; Laser light scattering method

3 分析共同実験

3.1 測定方法

共同実験における試料の抽出・クリーンアップ及び測定方法については、ダイオキシン類 (CoPCB を含む) 並びに PCB の分析に関する我が国の公定法である JIS K 0311 (1999)²⁾, JIS K 0312 (1999)³⁾ 及び環境庁公布のマニュアル⁴⁾⁵⁾ に準拠した分析手順書を作成し、共同実験参加試験機関に配布した。以下にその概要を示す。

3.2 ダイオキシン類分析用試料溶液の調製

3.2.1 抽出 試料 5~10 g を抽出用円筒濾紙に量り取り、クリーンアップの回収率測定用の内標準物質を添加 (クリーンアップスパイク, 下記) した後、円筒濾紙をソックスレー抽出器にセットし、トルエンを用いて 16 時間以上ソックスレー抽出を行う。クリーンアップスパイク添加量は、通常、八塩化物は 0.8~4 ng, 四~七塩化物は 0.4~2 ng, CoPCB は 0.4~2 ng とする。クリーンアップスパイクに用いる成分は、後述のシリジスパイク用の標準液と同様安定同位体である ¹³C から成る異性体で、両方

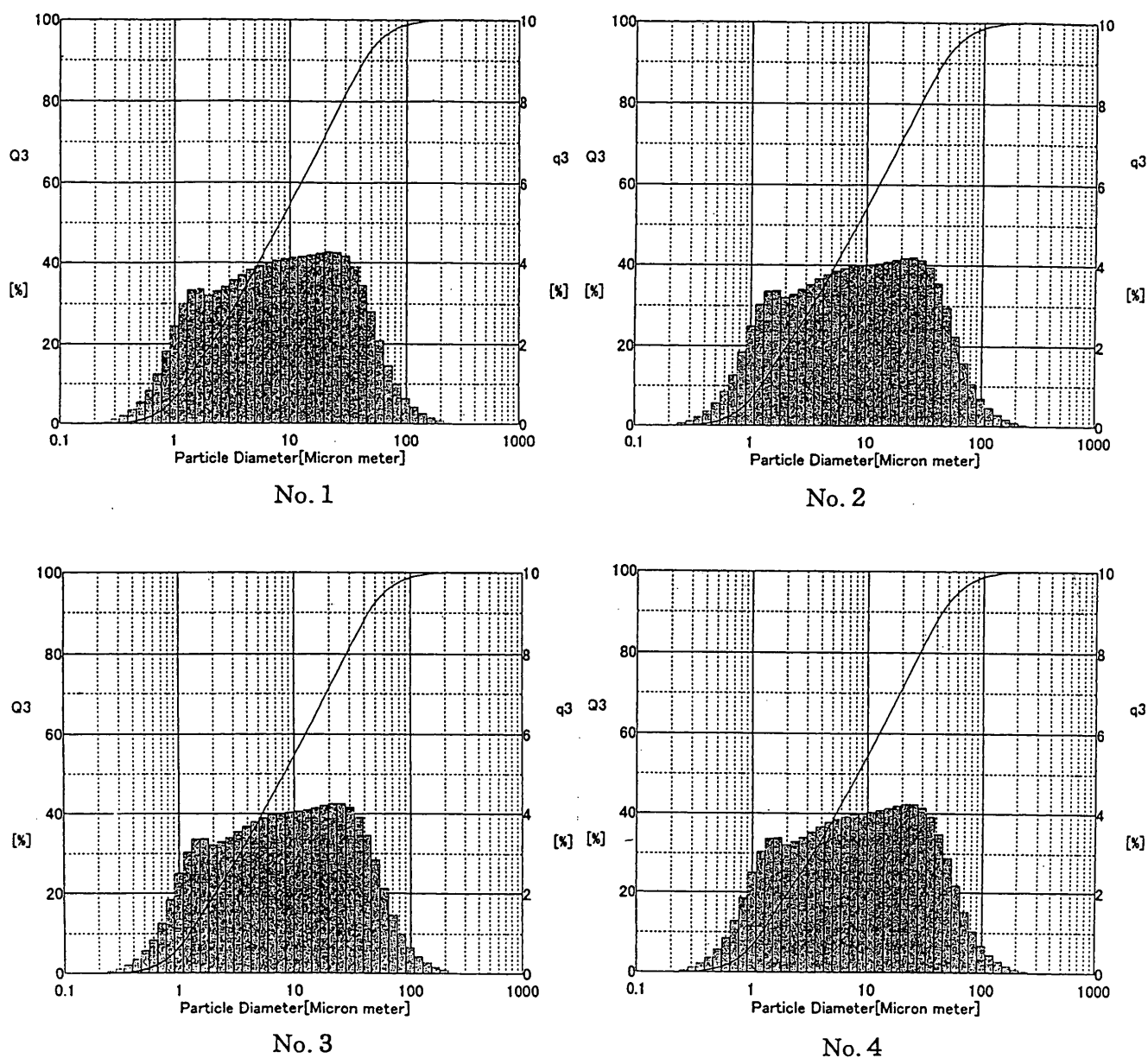


Fig. 1-2 Particle size distribution of dried sediment Pt.B

Solid line: accumulation curve, left side scale; Bar: ratio of the diameter range, right side scale; Laser light scattering method

の標準液組成に重複がないよう考慮する。抽出液はロータリーエバポレーター濃縮器を用いて 5 ml 程度まで濃縮し、全量をメスフラスコ 10 ml に移してトルエンを加え、定容する。

3・2・2 クリーンアップ 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーか、硫酸処理とシリカゲルカラムクロマトグラフィーのいずれかの方法で、抽出液中のダイオキシン類測定時の妨害物質を除去する。カラム流出液は 5 ml まで濃縮する。

3・2・3 分画 クリーンアップの終わった濃縮液はアルミナカラムを用い、ジクロロメタン-ヘキサン混合溶媒でクロマトグラフ分画操作を行う。得られたダイオキシン

画分及び CoPCB 画分はそれぞれ 5 ml まで濃縮し、窒素気流吹き付けにより溶媒を揮散除去して約 500 μ l とする。次いで、注入量補正のためのシリンジスパイク用内標準物質を検量線作成用標準溶液と同濃度となるよう添加して、再度窒素気流吹き付けによる溶媒除去を行い、20~100 μ l まで濃縮する。

3・3 PCB 同族体 (塩素数別) 分析用試料溶液の調製

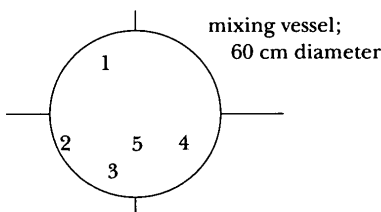
3・3・1 抽出・アルカリ分解 試料約 10 g を量り取り、トルエンによるソックスレー抽出*を 16 時間以上行う。抽出液にクリーンアップスパイク用標準液を一定量添加し、ロータリーエバポレーター (水浴温度 25℃ 以下)

Table 1 Analytical results of river sediments being prepared as standard materials (for confirmation of homogeneity)

(1) Pt.A		unit: mg/kg			
Sampling point*	Mn	Ni	Cu	Zn	
1-U	789	39.1	174	1064	
2-U	785	39.5	174	1041	
3-U	783	40.5	166	1066	
4-U	798	39.3	179	1037	
5-U	816	40.8	180	1051	
1-D	822	41.1	173	1094	
2-D	801	40.3	172	1056	
3-D	795	40.0	167	1084	
4-D	818	40.7	176	1066	
5-D	813	39.8	180	1108	
Average	802.0	40.1	174.1	1066.7	
$\sigma n-1$	14.37	0.6079	4.932	22.76	
RSD%	1.8	1.7	2.8	2.1	

(2) Pt.B		unit: mg/kg			
Sampling point*	Mn	Ni	Cu	Zn	
1-U	791	49.5	238	1329	
2-U	816	49.0	238	1325	
3-U	807	50.2	252	1317	
4-U	797	47.6	240	1308	
5-U	798	48.8	239	1300	
1-D	789	48.4	238	1263	
2-D	774	48.2	239	1276	
3-D	808	49.4	244	1324	
4-D	814	48.9	248	1296	
5-D	804	51.0	244	1331	
Average	799.8	49.1	242.0	1306.9	
$\sigma n-1$	12.78	0.987	4.876	23.19	
RSD%	1.6	2.0	2.0	1.8	

* Sampling point
 1~4: 5 cm inside
 from wall
 5: near the center
 U: 10 cm under
 from surface
 D: 20 cm under
 from surface



で約 3 ml まで減圧濃縮する。次いでノナン約 0.2 ml 及びエタノール 20 ml を添加し、乾固寸前まで減圧濃縮してトルエンを除去する。これはトルエンが残存してシリカゲルカラムクロマト分画に影響するのを防ぐためである。エタノール 25 ml, 次に 1N KOH-MeOH 液 25 ml を加え、暗所に室温で 1 時間放置する (室温アルカリ分解)。次に、分解液にエタノール-ヘキサン 1:1 混液 20 ml 及びヘキサン 50 ml を加え、水洗-ヘキサン抽出の操作を繰り返した後、ヘキサン溶液を約 3 ml まで減圧濃縮する。

* この実験においては試料が乾燥品であるため、この抽出法を適用した。含水率の高い底質実試料の分析においては、80℃アルカリ分解後、ヘキサンで抽出を行う公定法か、アセトン抽出後室温アルカリ分解の後、ヘキサン抽出を行う方法を適用すべきである。後者は加温アルカリ分解による高塩素置換体の脱塩素を抑制する方法である。

3・3・2 クリーンアップ シリカゲルカラムを用い濃縮液をヘキサンで溶離展開し、PCB 画分を採る。溶出液は約 3 ml まで減圧濃縮し、窒素ガス吹き付けで約 500 μ l まで濃縮する。シリンジスパイク用内標準液を加えた後、更に 50~100 μ l まで濃縮して分析試料とする。

3・4 PCDDs, PCDFs, CoPCBs 及び PCBs (塩素数別) の定量

PCDDs, PCDFs, CoPCBs 及び PCBs (塩素数別) の定量はキャピラリーカラムガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (HRGC-HRMS) を用いて行い、独立した試料調製による 2 回の測定データを報告値とした。その分離特性から、キャピラリーカラムは、PCDDs, PCDFs の分離には SP-2331 (4~6 塩素化物用) 及び DB-5 (又は DB-17, HP-5 など、7, 8 塩素化物用) の 2 種類のカラムを、CoPCBs には DB-5 MS (又は HT-8) を、また全 PCB については 5% フェニルメチルシリコーン (又は 100% フェニルメチルシリコーン) を用い、最高温度 260℃ までの多段昇温モードによって同定・定量するのが標準的な方法である。

質量分析は二重収束型 HRMS 装置で分解能は 10000 以上、イオン化は電子衝撃 (EI)、検出には選択イオン検出 (SIM) を用いる (PCB 同族体の分析のみでは必ずしも二重収束 HRMS を使用する必要はないとされているが、今回の作業ではダイオキシン類の分析を同時に行っているため、その分析に用いたのと同じ装置を PCB 測定にも使用する)。

3・5 分析共同実験参加機関

この共同実験には、以下に示す我が国における代表的なダイオキシン類分析の試験機関が参加した (五十音順)。

- (1) (株)荏原総合研究所分析事業部
- (2) (株)カネカテクノリサーチ環境分析部
- (3) 川重テクノサービス(株)分析技術部
- (4) (株)九州テクノリサーチ
- (5) (株)環境管理センター分析センター
- (6) (株)環境ソルテック
- (7) 鋼管計測(株)分析センター
- (8) (株)島津テクノリサーチ研究開発センター
- (9) 国土環境(株)環境創造研究所
- (10) 中外テクノス(株)環境事業本部
- (11) 東和科学(株)環境計測部
- (12) (株)ニッテクリサーチ環境技術部
- (13) (株)日鐵テクノリサーチ
- (14) (財)日本食品分析センター多摩研究所
- (15) (財)日本品質保証機構千葉分析試験所
- (16) (株)ユニチカ環境技術センター技術部

4 分析結果及びその統計的評価

4.1 採用データ

各試験機関から報告された一つの底質試料について、独立した前処理・測定による2回の分析値の平均値をとって報告値とした。各1回の分析値についてはその繰り返し分析回数には規定を設けなかった。

4.2 異常値の除去

共同実験結果の統計計算においては、異常値を見分け、それを除外したうえで、平均値や不確かさ、標準偏差を求める必要がある。異常値の判定には絶対的な方法は存在しないので、従来分析法のJISやISO規格では、DixonやGrubbsの棄却検定が一般的であるが、この共同実験の統計計算においては、最近の技能認定試験等でよく用いられている、ロバスト(Robust)法のzスコアを用いて異常値及び異常値の多い試験機関を検出した。なお、ロバスト法zスコアによる異常値除去については先に報告⁶⁾したように、Grubbs法との比較を行い、その妥当性は確認されている。ロバスト法のzスコアは、当該データの各試験機関全体の平均値からの隔たりを、標準偏差に相当するNIQR(normalized interquartile range)で除した値で、下式で表される。

$$z = (\text{各試験機関の平均値} - \text{Median}) \div \text{NIQR}$$

ここで、Median: 全体の中央値、全体数が偶数の場合は二つの中央値の平均値、NIQR: $\text{IQR} \times 0.7413$ 、IQRは上四分位数と下四分位数の差(四分位範囲)。正規分布の場合はNIQRは従来法の標準偏差と完全に一致する。

データ全体について調べ、ロバスト法zスコアの絶対値が3以上の値を異常値とした。また、PCDD・PCDFの異性体、その同族体、コプラナーPCB及び一～十塩素化PCBをそれぞれ四つのデータグループとし、ある試験機関の報告値でグループのデータ数の半分以上が異常値であったときは、その試験機関のそのグループデータはグループごと除外した(実際には16機関×4データグループ=64のデータグループ中、除外されたのは3データグループ)。また、PCB同族体のデータ数が少ないのは、PCBの純品標準物質一式を保有する試験機関が少なく、報告した機関数が9しかなかったためであって、PCBの分析値に異常値が多かったということではない。

また、Table 2～5に示される数値は、コンピュータで現れた数値そのままを参考までに示したもので、このうち標準物質としての表示に必要な項目を信頼性あるけたに整理し、結果としてTable 6及び7に示した。

4.3 認証値と不確かさの決定

ISO Guide 35 (1989)では、認証標準物質における特性値には、物質の不均一さ、測定誤差、測定者、その他に由来する不確かさが必然的に含まれる、としており、標準物質の生産者はあらゆる種類の使用者に参考となる情報を提供すべきである、としている。そこで以下に使用者に参考となるよう詳細なデータを表示する。

4.3.1 不確かさ 正規分布を示しているある標本平均値の推定誤差は、標本数 N が大きくなるにつれて標準偏差(SD)と N との関係、 $(\text{SD}) \div \sqrt{N}$ で表される。自由度(データ数-1)により分布の形が変わるStudentの t 分布の考え方によると、不確かさは $(t \times \text{SD}) \div \sqrt{N}$ で表される。有意5%でデータ数が十分多い場合は、 $t = 1.96$ と正規分布に等しくなる。ISO Guide 31 (1981)では、認証値の不確かさとしてこの表現をとるよう推奨している。Table 2, 3, 4に試料2種について本共同実験で得られた平均値、不確かさ(U95%)を他の諸数値とともに示した。Median, NIQRはzスコアの計算に用いるもの、また所間SDは標準物質の使用者が不確かさを計算できるよう表示したもの、各種CV%は参考のためである。なお、このTableで示されている各項目の意味を以下に記す。

(1) TEF (toxicity equivalency factor, 毒性等価係数): 1997年のWHO提案値, TEF (1997)。

(2) TEQ (toxicity equivalency quantity, 毒性等量): 測定値とTEFから計算された毒性の大きさ。

(3) N : 異常値除去後のデータ数で、最終的な統計計算に使用するもの。

(4) Average: 採用したデータの平均値。平均値の不確かさが示された有効けたまでを認証値として採用する。

(5) Median: ロバスト法による中央値(従来法の平均値に相当)。

(6) U95%: 採用したデータの平均値の不確かさ。
 $(t \times \text{SD}) \div \sqrt{N}$

(7) SD: 採用したデータの平均値の標準偏差。

(8) NIQR: ロバスト法による正規化された四分位範囲(従来の標準偏差に相当)。

(9) U95% CV%: $\text{U95\%} \div \text{Average}$ を%表示したもの。

(10) CV% classical: $\text{SD} \div \text{Average}$ を%表示したもの。

(11) CV% robust: $\text{NIQR} \div \text{Median}$ を%表示したもの。

4.3.2 認証値の決定 Table 2, 3, 4の数値を用い、 $\text{Average} \pm \text{U95\%}$ を各成分の認証値とした。Pt.A及びPt.Bの認証値をTable 5及び6にそれぞれ示す。日本分析化学会ではこれらについて、前者をダイオキシン類分析用河川底質標準物質JSAC 0431、後者を同JSAC 0432と命名し、2002年2月より頒布している。

Table 2 Statistical analysis of the analytical results of PCDD・PCDF isomers

unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg/g dry

(1) Pt.A			unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg/g dry							
Material	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	CV%	
									classical	robust
PCDD isomer										
2,3,7,8-Te	1	14	1.36	1.34	0.11	0.19	0.099149	8	14	7
1,2,3,7,8-Pe	1	15	7.71	7.48	0.45	0.81	0.66717	6	10	9
1,2,3,4,7,8-Hx	0.1	14	12.31	12.48	0.48	0.83	0.82466	4	7	7
1,2,3,6,7,8-Hx	0.1	16	28.9	28.4	1.2	2.2	2.650148	4	8	9
1,2,3,7,8,9-Hx	0.1	15	23.9	24	1.3	2.4	2.168303	5	10	9
1,2,3,4,6,7,8-Hp	0.01	15	702	701	41	73	71.35013	6	10	10
1,2,3,4,5,6,7,8-Oc	10 ⁻⁴	14	12010	11980	480	835	435.5138	4	7	4
PCDF isomer										
2,3,7,8-Te	0.1	14	12.01	11.5	0.92	1.60	1.515959	8	13	13
1,2,3,7,8-Pe	0.05	15	15.6	16.1	1.5	2.8	1.871783	10	18	12
2,3,4,7,8-Pe	0.5	16	17.2	17.6	1.3	2.5	2.418491	8	14	14
1,2,3,4,7,8-Hx	0.1	16	27.4	27.3	1.3	2.5	2.807674	5	9	10
1,2,3,6,7,8-Hx	0.1	16	24.4	24.6	1	1.9	2.131238	4	8	9
1,2,3,7,8,9-Hx	0.1	13	2.27	2.28	0.30	0.50	0.400302	13	22	18
2,3,4,6,7,8-Hx	0.1	16	36.7	36.6	3.4	6.3	5.837738	9	17	16
1,2,3,4,6,7,8-Hp	0.01	16	142	136	11	21	21.77569	8	15	16
1,2,3,4,7,8,9-Hp	0.01	15	22.0	21.7	2.0	3.7	3.03933	9	17	14
1,2,3,4,5,6,7,8-Oc	10 ⁻⁴	16	254	255	12	23	18.71783	5	9	7
TEQ total		15	45.2	44.9	2.2	4.0	4.784128	5	9	11
pgTEQ/g										

(2) Pt.B			unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg/g dry							
Material	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	CV%	
									classical	robust
PCDD isomer										
2,3,7,8-Te	1	14	1.94	1.81	0.18	0.31	0.3317318	9	16	18
1,2,3,7,8-Pe	1	14	10.71	10.7	0.73	1.26	1.7893129	7	12	17
1,2,3,4,7,8-Hx	0.1	13	17.41	17.5	0.87	1.36	1.074885	5	8	6
1,2,3,6,7,8-Hx	0.1	15	41.9	40.9	2.2	4.0	3.4285125	5	10	8
1,2,3,7,8,9-Hx	0.1	15	36.1	34.6	2.7	4.8	4.5033975	7	13	13
1,2,3,4,6,7,8-Hp	0.01	14	1022	1009	68	117	106.28389	7	11	11
1,2,3,4,5,6,7,8-Oc	10 ⁻⁴	15	16400	16500	1100	2000	2112.705	7	12	13
PCDF isomer										
2,3,7,8-Te	0.1	13	19.5	19.3	1.3	2.1	1.77912	6	11	9
1,2,3,7,8-Pe	0.05	15	22.2	22.7	2.8	5.0	3.9474225	12	23	17
2,3,4,7,8-Pe	0.5	15	23.6	23.6	1.8	3.2	2.854005	7	13	12
1,2,3,4,7,8-Hx	0.1	15	37.7	37.7	2.1	3.7	2.44629	5	10	6
1,2,3,6,7,8-Hx	0.1	15	34.1	35.1	1.7	3.0	3.1690575	5	9	9
1,2,3,7,8,9-Hx	0.1	13	3.39	3.52	0.56	0.87	0.8710275	16	26	25
2,3,4,6,7,8-Hx	0.1	15	49.2	46.4	4.9	8.8	7.93191	10	18	17
1,2,3,4,6,7,8-Hp	0.01	14	196	191	18	31	23.814263	9	16	12
1,2,3,4,7,8,9-Hp	0.01	13	30.5	30.4	2.7	4.5	3.891825	9	15	13
1,2,3,4,5,6,7,8-Oc	10 ⁻⁴	15	343	346	23	41	27.613425	7	12	8
TEQ total		14	63.7	62.9	3.5	6.1	7.6001597	6	10	12
pgTEQ/g										

5 結 言

(社)日本分析化学会はダイオキシン類分析用河川底質標準物質 JSAC 0431 及び同 JSAC 0432 を開発した。今回開発したこの一組の標準物質は、先に報告したダイオキシン類分析用(廃棄物焼却炉)フライアッシュ標準物質 JSAC 0501¹⁾と同様、TEF の定められた PCDD・PCDF17 異性体と、同じく TEF の定められたコプラナー PCB12 種のほか、

PCDD・PCDF の四～八塩素置換同族体の含有率が認証され、更に加えて PCB の一～十塩素置換同族体の含有率も認証している。

現在のところ、ダイオキシン類分析のための組成認証標準物質は非常に少ない。海外の例を見ると、2002 年 3 月の時点では、標準物質の整備の進んだ米国 NIST (National Institute of Standards and Technology) の頒布する標準物質の 2 点⁷⁾に PCDDs 及び PCDFs の濃度値が現れるが、

Table 3 Statistical analysis of the analytical results of PCDD·PCDF homologues

(1) Pt.A				unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR, Total: pg/g dry						
Material	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	CV%		
								classical	robust	
PCDD homologue										
Te-Cl	16	470	469	23	44	37.15766	5	9	8	
Pe-Cl	15	154.8	153	6.5	12	14.826	5	8	10	
Hx-Cl	16	312	319	14	27	25.57485	5	9	8	
Hp-Cl	16	1307	1340	97	182	169.5724	7	14	13	
Oc-Cl	14	12010	12000	480	835	435.5138	4	7	4	
Total	15	14400	14400	600	1090	939.7831	4	8	7	
PCDF homologue										
Te-Cl	15	275	258	25	45	39.65955	9	16	15	
Pe-Cl	16	268	268	18	33	29.18869	7	12	11	
Hx-Cl	14	309	303	17	29	15.5673	5	9	5	
Hp-Cl	16	316	303	28	53	53.18828	9	17	18	
Oc-Cl	16	254	255	12	23	18.71783	5	9	7	
Total	15	1440	1410	75	136	162.1594	5	9	12	
Homologues total	16	15750	15600	637	1195	1008.909	4	8	6	

(2) Pt.B				unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR, Total: pg/g dry						
Material	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	CV%		
								classical	robust	
PCDD homologue										
Te-Cl	15	645	655	46	83	73.01805	7	13	11	
Pe-Cl	14	214	214	10	18	19.2738	5	8	9	
Hx-Cl	13	452	451	16	27	18.90315	4	6	4	
Hp-Cl	14	1960	1920	120	210	203.8575	6	11	11	
Oc-Cl	15	16400	16500	1100	2000	2112.705	7	12	13	
Total	15	19700	19600	1300	2300	2252.996	6	12	12	
PCDF homologue										
Te-Cl	14	378	360	31	53	49.481775	8	14	14	
Pe-Cl	15	365	367	22	40	30.578625	6	11	8	
Hx-Cl	15	446	418	35	64	71.1648	8	14	17	
Hp-Cl	15	440	425	42	76	59.304	10	17	14	
Oc-Cl	15	343	346	23	41	27.613425	7	12	8	
Total	15	2090	1980	99	179	177.54135	5	9	9	
Homologues total	15	21700	21550	1200	2200	2304.7017	6	10	11	

しかしこれらはいずれも参考値であり、認証値ではない。PCBの濃度を認証したものはやはりNISTの標準物質に幾つかがある⁸⁾。しかしこれは109あるPCBの異性体のごく一部を認証したもので、CoPCBは更にその一部が含まれるにすぎない。米国以外では世界の標準物質を網羅するLGC (Laboratory of the Government Chemist, 英国の標準物質供給機関) のリストを調べると、上記NISTのもの以外では、PCDDs・PCDFsの濃度を認証したものは4点⁹⁾に過ぎず、しかも認証異性体は最大で13種である。また、PCBについて認証したものは20点 (NIST以外)⁹⁾に上るが、いずれも塩素数同族体が対象で、CoPCBs 12種をすべて含むものはない。

これに対して、日本分析化学会が2000年から頒布を開始しているフライアッシュをはじめとする一連のダイオキシン類分析用標準物質¹⁾は、TEFが設定され、環境調査において報告が要請されるPCDD異性体7種、PCDF異性

体10種及びCoPCB12種のほか、更にPCDDs及びPCDFsそれぞれの四～八塩素化同族体の含有率を認証したもので、その価値は大きいと言えよう。

昨今のダイオキシンをめぐる環境問題の進展、PCBを含む残留性有機汚染物質 (POPs) の規制に関する国際条約の締結、という社会情勢の中で、これらの分析における信頼性の確保はますます重要性を増している。ここに開発した標準物質はその需要に対し、適切な時期に対応し得るものと期待される。

終わりに、この標準物質の開発に協力をいただいた分析共同実験参加試験機関にはそのご苦労に対し深甚な謝意を表したい。

文 献

- 1) フライアッシュ標準物質 JSAC 0501, 同 JSAC 0502, 森林土標準物質 JSAC 0421, 同 JSAC 0422.
- 2) JIS K 0311, 排ガス中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法 (1999).

Table 4 Statistical analysis of the analytical results of CoPCBs

(1) Pt.A			unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg/g dry							
Material	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	CV% classical robust	
Non-ortho CoPCBs										
3,4,4',5-Te(#81)	10 ⁻⁴	13	149	145	12	19	18.90315	8	13	13
3,3',4,4'-Te'(#77)	10 ⁻⁴	15	6020	5830	430	780	826.5495	7	13	14
3,3',4,4',5-Pe(#126)	0.1	15	64.4	63.5	6.2	11.3	12.32411	10	17	19
3,3',4,4',5,5'-Hx(#169)	0.01	14	6.52	6.05	0.91	1.58	1.906994	14	24	32
Mono-ortho CoPCBs										
2,3,3',4,4'-Pe(#105)	10 ⁻⁴	15	3850	3770	300	530	348.411	8	14	9
2,3,4,4',5-Pe(#114)	5·10 ⁻⁴	14	311	311	47	81	62.91784	15	26	20
2,3',4,4',5-Pe(#118)	10 ⁻⁴	16	9600	9090	1100	1700	1619.741	11	18	18
2',3,4,4',5-Pe(#123)	10 ⁻⁴	15	220	207	36	65	66.90233	16	30	32
2,3,3',4,4',5-Hx(#156)	5·10 ⁻⁴	15	812	817	70	127	81.91365	9	16	10
2,3,3',4,4',5'-Hx(#157)	5·10 ⁻⁴	14	212	206	23	39	33.45116	11	18	16
2,3',4,4',5,5'-Hx(#167)	10 ⁻⁵	15	328	311	33	60	49.29645	10	18	19
2,3,3',4,4',5,5'-Hp(#189)	10 ⁻⁴	16	61.3	59.1	6.9	10.8	7.876313	11	18	13
TEQ total pgTEQ/g										
CoPCB		15	9.2	9.0	1.0	1.8	1.986212	11	19	22
DXN + CoPCB		15	54.3	53.9	2.9	5.3	5.590086	5	10	10
(2) Pt.B			unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg/g dry							
Material	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	CV% classical robust	
Non-ortho CoPCBs										
3,4,4',5-Te(#81)	10 ⁻⁴	12	220	211	14	22	19.181138	7	10	9
3,3',4,4'-Te'(#77)	10 ⁻⁴	14	9110	9030	580	1000	1146.2351	6	11	13
3,3',4,4',5-Pe(#126)	0.1	15	101	93.6	10	17	17.216693	10	17	18
3,3',4,4',5,5'-Hx(#169)	0.01	13	8.7	8.83	1.1	1.8	1.986684	13	21	22
Mono-ortho CoPCBs										
2,3,3',4,4'-Pe(#105)	10 ⁻⁴	15	5880	5600	470	840	743.15325	8	14	13
2,3,4,4',5-Pe(#114)	5·10 ⁻⁴	15	404	433	84	150	91.55055	21	37	21
2,3',4,4',5-Pe(#118)	10 ⁻⁴	14	13800	13400	1100	1940	1334.34	8	14	10
2',3,4,4',5-Pe(#123)	10 ⁻⁴	14	320	298	53	91	76.631888	16	28	36
2,3,3',4,4',5-Hx(#156)	5·10 ⁻⁴	15	1170	1145	120	210	153.81975	10	18	13
2,3,3',4,4',5'-Hx(#157)	5·10 ⁻⁴	13	304	300	32	50	38.91825	11	17	13
2,3',4,4',5,5'-Hx(#167)	10 ⁻⁵	14	474	469	46	80	79.411763	10	17	17
2,3,3',4,4',5,5'-Hp(#189)	10 ⁻⁴	15	86.1	86.6	7.6	13.7	9.26625	9	16	11
TEQ total pgTEQ/g										
CoPCB		14	13.9	13.9	0.9	1.7	1.2347547	7	12	9
DXN + CoPCB		15	78.7	78.6	4.1	7.3	7.2237924	5	9	9

(#No.): IUPAC No.

- 3) JIS K 0312, 工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法 (1999).
- 4) “ダイオキシンに係る底質調査測定マニュアル”, (平成 12 年 3 月), (環境庁水質保全局水質管理課).
- 5) PCB 分析に関して, “外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質, 低湿, 水生生物)”, (平成 10 年 10 月), (環境庁水質保全局水質管理課).
- 6) 飯田芳男, 井垣浩佑, 田中弘一, 浅田正三, 石橋耀一, 柿田和俊, 鶴田 暁, 坂田 衛, 小野昭絃:

分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 571 (2001).

- 7) SRM 1649a Urban Dust 及び SRM 1944 New York/New Jersey Waterway Sediment.
- 8) 例えば, SRM 1588a Organics in Cod Liver Oil, SRM1939a PCBs (Congeners) in River Sediment A など, 計 8 点.
- 9) PCDDs・PCDFs: DX-1, DX-2, CRM529, CRM530 PCBs: CRM536, CARP-2, EC-1, 3~8 ほか 10 点.

Table 5 Statistical analysis of the analytical results of PCB homologues in number of substituted chlorine
(1) Pt.A unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR, Total: ng/g dry

PCB homologue	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	CV%	
								classical	robust
1Cl	8	0.91	0.85	0.16	0.19	0.206637	18	21	24
2Cl	9	76	69	19	25	19.86684	25	33	29
3Cl	9	486	502	64	84	108.6005	13	17	22
4Cl	9	340	328	29	38	30.02265	9	11	9
5Cl	9	66.3	67.3	6.0	7.8	6.07866	9	12	9
6Cl	6	24.7	24.4	1.3	1.2	0.277988	5	5	1
7Cl	8	8.48	8.43	0.38	0.46	0.369723	4	5	4
8Cl	7	1.94	1.93	0.15	0.17	0.087103	8	9	5
9Cl	8	0.257	0.261	0.023	0.027	0.015289	9	11	6
10Cl	8	0.069	0.0716	0.011	0.013	0.010655	16	19	15
Homologues total	9	1000	1040	87	113	101.6531	9	11	10

(2) Pt.B unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR, Total: ng/g dry

PCB homologue	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	CV%	
								classical	robust
1Cl	8	1.31	1.30	0.24	0.29	0.310141	18	22	24
2Cl	8	106	103	22	27	28.73464	21	25	28
3Cl	9	790	791	170	220	177.5414	21	27	22
4Cl	8	517	518	40	47	30.57863	8	9	6
5Cl	8	104.7	106.8	6.6	7.9	3.067129	6	8	3
6Cl	9	36.4	35.5	3.6	4.6	3.224655	10	13	9
7Cl	9	11.5	11.7	1.1	1.5	1.445535	10	13	12
8Cl	7	2.72	2.59	0.28	0.30	0.15938	10	11	6
9Cl	8	0.344	0.346	0.015	0.018	0.02437	4	5	7
10Cl	8	0.0904	0.0905	0.0048	0.0057	0.004161	5	6	5
Homologues total	8	1530	1520	158	188	142.3595	10	12	9

Table 6 Certified values of PCDDs, PCDFs, Co PCBs and PCB homologues in river sediment Pt.A (JSAC 0431)
(1) PCDDs, PCDFs

	Certified value (pg/g dry)	SD	Number of data accepted <i>N</i>	Information	
				TEF	TEQ (pgTEQ/g dry)
PCDD isomer					
2,3,7,8-TeCDD	1.36 ± 0.11	0.19	14	1	1.36 ± 0.11.
1,2,3,7,8-PeCDD	7.71 ± 0.45	0.81	15	1	7.71 ± 0.45
1,2,3,4,7,8-HxCDD	12.31 ± 0.48	0.83	14	0.1	1.231 ± 0.048
1,2,3,6,7,8-HxCDD	28.9 ± 1.2	2.2	16	0.1	2.89 ± 0.12
1,2,3,7,8,9-HxCDD	23.9 ± 1.3	2.4	15	0.1	2.39 ± 0.13
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	702 ± 41	73	15	0.01	7.02 ± 0.41
OCDD	12010 ± 480	835	14	0.0001	1.201 ± 0.048
PCDF isomer					
2,3,7,8-TeCDF	12.01 ± 0.92	1.60	14	0.1	1.201 ± 0.092
1,2,3,7,8-PeCDF	15.6 ± 1.5	2.8	15	0.05	0.78 ± 0.08
2,3,4,7,8-PeCDF	17.2 ± 1.3	2.5	16	0.5	8.6 ± 0.65
1,2,3,4,7,8-HxCDF	27.4 ± 1.3	2.5	16	0.1	2.74 ± 0.13
1,2,3,6,7,8-HxCDF	24.4 ± 1.0	1.9	16	0.1	2.44 ± 0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.27 ± 0.30	0.50	13	0.1	0.227 ± 0.03
2,3,4,6,7,8-HxCDF	36.7 ± 3.4	6.3	16	0.1	3.67 ± 0.34
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	142 ± 11	21	16	0.01	1.42 ± 0.11
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	22.0 ± 2.0	3.7	15	0.01	0.22 ± 0.02
OCDF	254 ± 12	23	16	0.0001	0.0254 ± 0.0012
				Sum of TEQ	45.1 ± 2.2 SD 4.0
PCDD homologue					
TeCDDs	470 ± 23	44	16		
PeCDDs	154.8 ± 6.5	12	15		
HxCDDs	312 ± 14	27	16		
HpCDDs	1307 ± 97	182	16		
OCDD	12010 ± 480	835	14		
Total	14440 ± 600	1090			
PCDF homologue					
TeCDFs	275 ± 25	45	15		
PeCDFs	268 ± 18	33	16		
HxCDFs	309 ± 17	29	14		
HpCDFs	316 ± 28	53	16		
OCDF	254 ± 12	23	16		
Total	1440 ± 75	136			
PCDDs + PCDFs	15750 ± 640	1200	16		

TEF: toxicity equivalency factor; TEQ: toxicity equivalency quantity

(2) CoPCBs

	Certified value (pg/g dry)	SD	Number of data accepted <i>N</i>	Information	
				TEF	TEQ (pgTEQ/g dry)
Non-ortho CoPCBs					
3,4,4',5-Te(#81)	149 ± 12	19	13	0.0001	0.0149 ± 0.012
3,3',4,4'-Te'(#77)	6020 ± 430	780	15	0.0001	0.602 ± 0.043
3,3',4,4',5-Pe(#126)	64.4 ± 6.2	11.3	15	0.1	6.44 ± 0.62
3,3',4,4',5,5'-Hx(#169)	6.52 ± 0.91	1.58	14	0.01	0.0652 ± 0.0091
Mono-ortho CoPCBs					
2,3,3',4,4'-Pe(#105)	3850 ± 300	530	15	0.0001	0.385 ± 0.03
2,3,4,4',5-Pe(#114)	311 ± 47	81	14	0.0005	0.1555 ± 0.024
2,3',4,4',5-Pe(#118)	9600 ± 1100	1700	16	0.0001	0.96 ± 0.11
2',3,4,4',5-Pe(#123)	220 ± 36	65	15	0.0001	0.022 ± 0.0036
2,3,3',4,4',5-Hx(#156)	812 ± 70	127	15	0.0005	0.406 ± 0.035
2,3,3',4,4',5'-Hx(#157)	212 ± 23	39	14	0.0005	0.106 ± 0.012
2,3',4,4',5,5'-Hx(#167)	328 ± 33	60	15	0.00001	0.00328 ± 0.00033
2,3,3',4,4',5,5'-Hp(#189)	61.3 ± 6.9	10.8	16	0.0001	0.00613 ± 0.00069
TEQ total pgTEQ/g CoPCB					9.2 ± 1.0
					SD: 1.8
DXN + CoPCB					54.3 ± 2.9
					SD: 5.3

(#No.): IUPAC No.; TEF: Toxicity equivalency factor; TEQ: Toxicity equivalency quantity

(3) PCB homologues

	Certified value (ng/g dry)	SD	No. of data accepted <i>N</i>
Mono-Cl-biphenyls	0.91 ± 0.16	0.19	8
Di-Cl-biphenyls	76 ± 19	25	9
Tri-Cl-biphenyls	486 ± 64	84	9
Tetra-Cl-biphenyls	340 ± 29	38	9
Penta-Cl-biphenyls	66.3 ± 6.0	7.8	9
Hexa-Cl-biphenyls	24.7 ± 1.2	1.2	6
Hepta-Cl-biphenyls	8.48 ± 0.38	0.46	8
Octa-Cl-biphenyls	1.94 ± 0.15	0.17	7
Nona-Cl-biphenyls	0.257 ± 0.023	0.027	8
Deca-Cl-biphenyl	0.069 ± 0.011	0.013	8
Total	1003 ± 0.011	113	

Table 7 Certified values of PCDDs, PCDFs, CoPCBs and PCB homologues in river sediment Pt.B (JSAC 0432)
(1) PCDDs, PCDFs

	Certified value (pg/g dry)	SD	Number of data accepted <i>N</i>	Information	
				TEF	TEQ (pgTEQ/g dry)
PCDD isomer					
2,3,7,8-TeCDD	1.94 ± 0.18	0.31	14	1	1.94 ± 0.18.
1,2,3,7,8-PeCDD	10.71 ± 0.73	1.26	14	1	10.71 ± 0.73
1,2,3,4,7,8-HxCDD	17.41 ± 0.87	1.36	13	0.1	1.741 ± 0.087
1,2,3,6,7,8-HxCDD	41.9 ± 2.2	4.0	15	0.1	4.19 ± 0.22
1,2,3,7,8,9-HxCDD	36.1 ± 2.7	4.8	15	0.1	3.61 ± 0.27
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1022 ± 68	117	14	0.01	10.02 ± 0.68
OCDD	16400 ± 1100	2000	15	0.0001	1.64 ± 0.11
PCDF isomer					
2,3,7,8-TeCDF	19.5 ± 1.3	2.1	13	0.1	1.95 ± 0.13
1,2,3,7,8-PeCDF	22.2 ± 2.8	5.0	15	0.05	1.11 ± 0.14
2,3,4,7,8-PeCDF	23.6 ± 1.8	3.2	15	0.5	11.8 ± 0.9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	37.7 ± 2.1	3.7	15	0.1	3.77 ± 0.21
1,2,3,6,7,8-HxCDF	34.1 ± 1.7	3.0	15	0.1	3.41 ± 0.17
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3.39 ± 0.56	0.87	13	0.1	0.339 ± 0.056
2,3,4,6,7,8-HxCDF	49.2 ± 4.9	8.8	15	0.1	4.92 ± 0.49
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	196 ± 18	31	14	0.01	1.96 ± 0.18
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	30.5 ± 2.7	4.5	13	0.01	0.301 ± 0.027
OCDF	343 ± 23	41	15	0.0001	0.0343 ± 0.0023
				Sum of TEQ	63.7 ± 3.5 SD 6.1
PCDD homologue					
TeCDDs	645 ± 46	83	15		
PeCDDs	214 ± 10	18	14		
HxCDDs	452 ± 16	27	13		
HpCDDs	1960 ± 120	210	14		
OCDD	16400 ± 1100	2000	15		
Total	19700 ± 1300	2300			
PCDF homologue					
TeCDFs	378 ± 31	53	14		
PeCDFs	365 ± 22	40	15		
HxCDFs	446 ± 35	64	15		
HpCDFs	440 ± 42	76	15		
OCDF	343 ± 23	41	15		
Total	2090 ± 99	179			
PCDDs + PCDFs	21700 ± 1200	2200	15		

TEF: toxicity equivalency factor; TEQ: toxicity equivalency quantity

(2) CoPCBs

	Certified value (pg/g dry)	SD	Number of data accepted <i>N</i>	Information	
				TEF	TEQ(pgTEQ/g dry)
Non-ortho CoPCBs					
3,4,4',5'-Te(#81)	220 ± 14	22	12	0.0001	0.022 ± 0.0014
3,3',4,4'-Te'(#77)	9110 ± 580	1000	14	0.0001	0.911 ± 0.058
3,3',4,4',5'-Pe(#126)	101 ± 10	17	15	0.1	10.1 ± 1.0
3,3',4,4',5,5'-Hx(#169)	8.7 ± 1.1	1.8	13	0.01	0.07 ± 0.011
Mono-ortho CoPCBs					
2,3,3',4,4'-Pe(#105)	5880 ± 470	840	15	0.0001	0.588 ± 0.047
2,3,4,4',5'-Pe(#114)	404 ± 84	150	15	0.0005	0.202 ± 0.415
2,3',4,4',5'-Pe(#118)	13800 ± 1100	1940	14	0.0001	1.38 ± 0.11
2',3,4,4',5'-Pe(#123)	320 ± 53	91	14	0.0001	0.032 ± 0.0053
2,3,3',4,4',5'-Hx(#156)	1170 ± 120	210	15	0.0005	0.585 ± 0.06
2,3,3',4,4',5'-Hx(#157)	304 ± 32	50	13	0.0005	0.152 ± 0.016
2,3',4,4',5,5'-Hx(#167)	474 ± 46	80	14	0.00001	0.00474 ± 0.00046
2,3,3',4,4',5,5'-Hp(#189)	86.1 ± 7.6	13.7	15	0.0001	0.00861 ± 0.00076
TEQ total pgTEQ/g CoPCB					13.9 ± 0.99
					SD: 1.7
DXN + CoPCB					78.7 ± 4.1
					SD: 7.3

(#No.): IUPAC No.; TEF: toxicity equivalency factor; TEQ: toxicity equivalency quantity

(3) PCB homologues

	Certified value (ng/g dry)	SD	No. of data accepted <i>N</i>
Mono-Cl-biphenyls	1.31 ± 0.24	0.29	8
Di-Cl-biphenyls	106 ± 22	27	8
Tri-Cl-biphenyls	790 ± 170	220	9
Tetra-Cl-biphenyls	517 ± 40	47	8
Penta-Cl-biphenyls	104.7 ± 6.6	7.9	8
Hexa-Cl-biphenyls	36.4 ± 3.6	4.6	9
Hepta-Cl-biphenyls	11.5 ± 1.1	1.5	9
Octa-Cl-biphenyls	2.72 ± 0.28	0.3	7
Nona-Cl-biphenyls	0.344 ± 0.015	0.018	8
Deca-Cl-biphenyl	0.0904 ± 0.0048	0.0057	8
PCBs total	1530 ± 160	190	