

アナリティカルレポート

ダイオキシン類分析用土壌標準物質 (JSAC 0421,
JSAC 0422) の開発

岡本 研作^{1,2}, 今川 隆^{1,3}, 伊藤 裕康^{1,4}, 竹内 正博^{1,5},
山崎 慎一^{1,6}, 越智 章子^{1,7}, 伊藤 尚美^{1,8}, 木田 孝文^{1,9},
鶴田 暁^{1,10}, 柿田 和俊^{1,11}, 小野 昭紘¹, 坂田 衛^{®1}

Preparation and certification of new reference materials
Forest soils (JSAC 0421 and JSAC 0422) for the determination of dioxins

Kensaku OKAMOTO¹, Takashi IMAGAWA¹, Hiroyasu ITO¹, Masahiro TAKEUCHI¹,
Shin-ichi YAMASAKI¹, Akiko OCHI¹, Naomi ITO¹, Takafumi KIDA¹,
Satoshi TSURUTA¹, Kazutoshi KAKITA¹, Akihiro ONO¹ and Mamoru SAKATA¹

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

(Received 12 May 2004, Accepted 20 July 2004)

The Japan Society for Analytical Chemistry has developed two new certified reference materials (CRMs) for dioxins and coplanar PCBs. A project team was organized to prepare 2 kinds of forest soil and to certify the concentration of dioxins. An interlaboratory comparison test was performed with the participation of 15 laboratories. In a statistical analysis, z-scores in the "robust method" were applied to estimate the degree of bias of reported data from the mean value in order to reject any data with a big bias, and was followed by the usual statistical procedure. The presented CRMs are expected to be useful for the quality assurance and quality control of dioxins analysis.

Keywords : dioxins; soil; interlaboratory comparison test; certified reference material.

¹ 社団法人日本分析化学会ダイオキシン類分析用土壌標準物質作成小委員会: 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つくばセンター計測標準研究部門: 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5

³ 独立行政法人産業技術総合研究所つくば西事業所環境管理技術研究部門: 305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1

⁴ 独立行政法人国立環境研究所化学環境部: 305-0053 茨城県つくば市小野川 16-2

⁵ 有限会社 GC 技術研究所: 112-0011 東京都文京区千石 4-5-21

⁶ 元 東北大学大学院農学研究所: (自宅) 982-0252 宮城県仙台市太白区茂庭台 4-3-5-910

⁷ 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

⁸ 社団法人日本計量器機器工業連合会: 162-0837 東京都新宿区納戸町 25-1

⁹ 関東化学株式会社試薬事業本部: 103-0023 東京都中央区日本橋本町 3-24-1

¹⁰ 環境テクノス株式会社: 804-0003 福岡県北九州市戸畑区中原 2-4

¹¹ 株式会社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

1 はじめに

1999 年に施行されたダイオキシン類対策特別措置法 (平成 11 年 7 月 16 日, 法律 105 号) に基づき, 国は「事業活動に伴い排出されるダイオキシン類の量の削減計画」を公表している (平成 12 年 9 月 29 日, 総理府告示 52 号). これによると, 1997 年 (平成 9 年) における事業施設からの年間ダイオキシン類推定排出量は 7300~7550 g-TEQ であり, このうち廃棄物処理分野からのものは 6841~7092 g-TEQ で大部分を占める. もちろん, これらの全量が直接大気中に放出されるわけではなく, 排ガス処理により除去される部分もあるとしても, かなりの量が大気中に移動することは事実である. 大気中に放出されたダイオキシン類はやがて地表に降下し, 土壌汚染を形成する. このため, 全国に広く分布する廃棄物焼却場の所在地周辺の土

壤のダイオキシン類汚染が問題となり、多くの調査が行われている。このように土壌中のダイオキシン類濃度の測定は重要かつ広範な需要がある。

(社)日本分析化学会はこれに着目してダイオキシン類分析における参照試料としての土壌標準物質を開発した。開発は1998年12月に着手、2000年3月に完了し、土壌標準物質 JSAC 0421 (森林土、中層) 及び土壌標準物質 JSAC 0422 (森林土、表層) として現在頒布中である。ここにその開発の経過及び成果を報告する。

2. 標準物質の調製

2.1 原料採取

標準物質の原料土壌の採取は埼玉県 A 市の都市ごみ焼却炉に近接する山林で、市の許可を得て行われた。現場の土壌は 0~5 cm の深さまでの表層土についてはダイオキシン類濃度の実測値があり、それは約 180 pg-TEQ/g で、その表面から 0~3 cm の部分を削り取って高濃度の原料 (Soil H) とした。同じ場所で深さ 3~10 cm の土壌をとり、これを低濃度の原料 (Soil L) とした。後者のダイオキシン類濃度は過去の測定値から 10~30 pg-TEQ/g 程度と推定される。両者とも約 150 kg ずつを採取した。原料土壌は湿っており、含水率はかなり高いと見られた。

2.2 含水率・粒度の調整、均質化

採取土壌は北九州市所在の環境テクノス(株)へ送付し、標準物質としての調製を行った。調製方法の概略は以下のとおりである。

2.2.1 水分測定 105℃ で 24 時間乾燥後含水率を測定したところ、両者とも約 55% であった。標準物質とするには相当な乾燥を要することが分かった。

2.2.2 選別・打碎 20℃ 付近に空調された屋内で土壌をシート上に広げ、草の根、木の皮、瓦礫などの夾雑物を取り除き、土塊を木槌で打碎した。

2.2.3 一次細化及び予備風乾 粘性が高く打碎できなかった部分を 10 mm 目のふるい上で押しつぶした。この際にも夾雑物を丁寧に除去したが、表層土には夾雑物は極めて多かった。その後、約 1 週間風乾を続行した。

2.2.4 一次風乾及び二次細化 舟状のコンテナに移して再度約 1 週間風乾を行った。

2.2.5 二次風乾 水分の低下がはかばかしくないため、原料を更に 2 mm 目のふるい上で押しつぶした。日に 4~5 回コンテナ内で土壌を上下にかき混ぜながら風乾を継続した。水分が 15% を下回るのに約 1 か月を要した。

2.2.6 粉碎・ふるい分け 水分が 15% 以下になったことを確認後、振動ふるいによるふるい分けに入った。土壌はなお粘性があり、目詰まりを起こしやすいので、上段に 250 µm 目のふるい、下段に 106 µm 目のふるいを置

く 2 段ふるい分けを行った。106 µm 目通過分をとったが、その収率は 20~35% と低かった。そのため、106 µm 目不通過分はポットミルで粉碎し、また、ふるい分けするという作業を何回も繰り返した。

2.2.7 均質化 106 µm 目通過分はパワフルミキサー (羽根型かくはん機、容量 100 l) に移し、4 時間混合して均質化を図った。

2.3 均質性の確認

均質性の指標として、含水率、粒度分布及び特定の元素の濃度を選んだ。元素としては Ca, Al, Si のような主成分元素では濃度差が目立たないことから、均質さを判断するには不十分であると考え、それらより濃度が低いものを選んだ。しかし、あまりにも微量では分析のばらつきが出て均質性の悪さと誤認される恐れがある。そこで、微量ではなく比較的濃度の低いものとして Zn, Cu, それより比較的濃度が高いものとして Mn, そしてこれらの中間として V の 4 元素を選んだ。

ミキサー内の土壌について、容器内を 4 分円ごとに区分し、各区分でかくはん容器方面から約 10 cm の深さで試料を計 4 点採取して粒度分布の試験を行い、同じ点においてかくはん容器底部から約 10 cm の試料を採取して計 8 点の試料の含水率を測定、更にこれに容器中央部で上記同様に深さ方向 2 点から取った試料を加えて計 10 点の試料について V, Mn, Cu, Zn の定量分析を行った。含水率の測定は 105℃ 24 時間乾燥の条件で行い、粒度分布は試料の懸濁液についてレーザー光散乱法により測定した。元素分析は硝酸・塩酸の混酸で加熱後フッ化水素酸を加えて分解を行い、次いで過塩素酸を加え、加熱を続けて白煙を発生させつつ乾固した後、再び塩酸で溶解する。これにホウ酸を加えて残存するフッ化水素酸をマスキングして高周波誘導プラズマ発光分光法により分析した。これらの結果は Table 1~Table 3 に示すとおりである。

上記の結果から、Soil H, Soil L ともそれぞれから取った試料群について、含水率の一致は非常によいことが分かった。

Table 2 の数値から各粒径区分の占有百分率を求め、粒度分布として図示したのが Fig. 1, 2 であるが、このパターンが Soil L, Soil H ともそれぞれにおいて酷似していることが分かる。

更に元素分析の結果では、その相対標準偏差 (RSD) は平均で 2% 付近、最大でも 3% は超えていない。金属材料の工業規格である JIS M シリーズでは試料組成のばらつきと分析操作のばらつきを重量分析では最大 2%、誘導結合プラズマ発光分光分析法では最大 5% と規定している例を考慮すると、この分析結果のばらつきは極めて小さいものと考えられる。

Table 1 Water content (%)

Soil L		
Section ^{a)}	Upper ^{b)}	Lower ^{c)}
1	13.02	13.20
2	13.11	13.07
3	13.17	13.04
4	13.16	13.03
Mean	13.11	13.08
RSD = 0.54		
Soil H		
Section ^{a)}	Upper ^{b)}	Lower ^{c)}
1	13.74	13.82
2	13.88	13.77
3	13.96	13.81
4	13.88	13.85
Mean	13.86	13.81

RSD = 0.50

a) Section number of surface of content in the stirrer divided in quarters; b) *ca.* 10 cm under from the surface of content in the stirrer; c) *ca.* 10 cm upper from the bottom of the stirrer

Table 3 Elemental analysis

Soil L				
Section & place ^{a)}	Concentration/mg kg ⁻¹			
	V	Mn	Cu	Zn
1-up	324	1050	134	127
2-up	330	1050	135	129
3-up	312	1010	133	128
4-up	326	1020	133	127
C-up	323	1030	135	127
1-low	324	1020	133	131
2-low	344	1030	137	132
3-low	318	1010	133	127
4-low	311	1010	138	123
C-low	329	1020	132	128
mean	324	1025	134	128
RSD ^{b)}	2.95	1.40	1.35	2.09

a) up: upper, low: lower, C: center; b) Relative standard deviation

Soil H				
Section & place	Concentration/mg kg ⁻¹			
	V	Mn	Cu	Zn
1-up	500	1460	231	325
2-up	504	1470	231	325
3-up	503	1420	225	317
4-up	509	1490	236	332
C-up	512	1470	235	326
1-low	505	1400	227	314
2-low	525	1420	229	319
3-low	512	1440	225	327
4-low	517	1500	235	338
C-low	506	1490	230	328
mean	509	1460	230	325
RSD	1.45	2.36	1.73	2.20

a) up: upper, low: lower, C: center; b) Relative standard deviation

Table 2 Accumulated% of particle diameter distribution (Accumulation from smaller diameter to larger diameter, measured by laser light scattering method)

Soil L				
Diameter in μm	Section			
	1	2	3	4
<0.1	0.7	1.3	1.3	0.9
0.1~0.2	1.4	2.4	2.5	1.8
0.2~0.4	2.9	4.5	4.5	3.4
0.4~0.6	4.5	6.3	6.4	5.0
0.6~0.8	6.0	8.1	8.1	6.6
0.8~1.0	7.5	9.8	9.8	8.1
1.0~1.5	12.1	15.0	15.2	12.8
1.5~2.0	18.2	21.9	22.3	19.2
2~3	24.9	28.6	28.9	25.8
3~4	29.8	33.6	33.9	30.7
4~6	36.0	39.6	39.9	36.8
6~8	41.8	45.3	45.6	42.6
8~12	49.5	52.6	52.8	50.1
12~16	56.5	59.2	59.4	57.0
16~24	70.8	72.4	72.2	70.7
24~32	81.3	82.4	82.2	81.2
32~48	96.7	97.1	97.1	96.7
48~64	100.0	100.0	100.0	100.0
Mean	12.3	10.5	10.4	11.9

Soil H				
Diameter in μm	Section			
	1	2	3	4
<0.1	0.6	1.4	1.2	1.0
0.1~0.2	1.2	2.5	2.2	1.9
0.2~0.4	2.5	4.6	4.1	3.6
0.4~0.6	3.8	6.5	5.8	5.2
0.6~0.8	5.2	8.3	7.5	6.7
0.8~1.0	6.5	10.0	9.1	8.3
1.0~1.5	11.4	15.9	15.0	13.9
1.5~2.0	18.3	23.9	23.0	21.5
2~3	25.6	31.5	30.4	28.9
3~4	31.1	37.1	36.0	34.5
4~6	37.8	43.5	42.6	41.1
6~8	44.1	49.6	48.7	47.3
8~12	52.1	57.1	56.4	55.0
12~16	59.2	67.5	62.9	61.8
16~24	71.5	74.7	74.3	73.5
24~32	81.5	83.8	83.6	83.0
32~48	95.9	97.2	97.2	96.9
48~64	99.4	100.0	100.0	100.0
64~96	100.0	100.0	100.0	100.0
mean	11.0	8.2	8.7	9.4

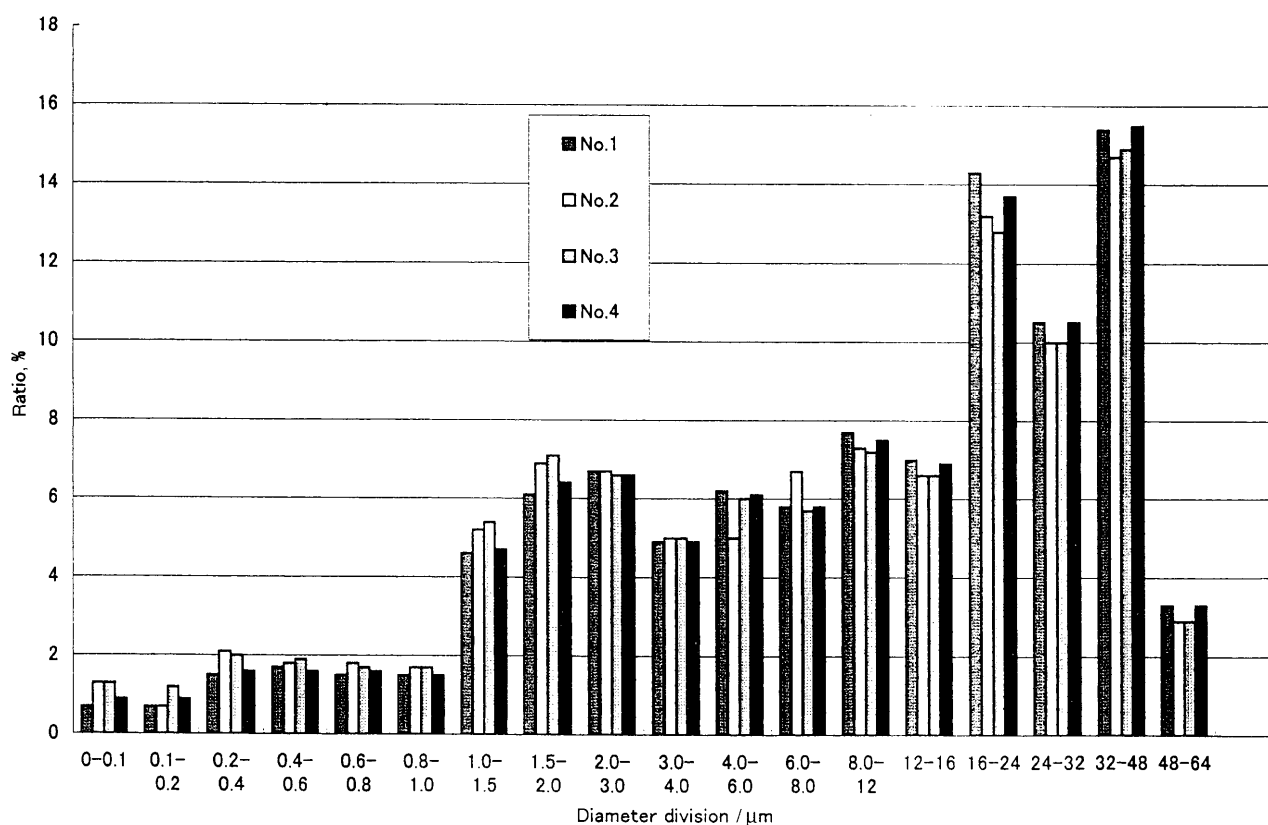


Fig. 1 Particle diameter distribution of Soil L

Diameter division: diameter range for the measurement, in μm ; Ratio%: ratio of number of particles of a diameter division to whole particles; No. 1 ~ No. 4: sample number that named by sampling section

これらの結果からこの粉体物質の均質性は問題ないと判断した。

3 分析共同実験

土壌試料のダイオキシン類含有率は、複数の分析機関の参加による共同分析実験により決定した。

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の方法については、分析手順書を作成し、共同実験参加機関に試料とともに配布した。

この手順書は以下の内容のものである。

土壌試料を 2 mol/l の塩酸で処理後、汙過を行い、汙紙上の固形物は蒸留水でよく洗浄し、アセトン又はメタノールで脱水する。汙液及び洗液は合わせて分液漏斗に移し、ジクロロメタンを加えて激しく振とうし、抽出を行う。

汙紙上の固形物は風乾し、トルエンを用いて 16 時間以上のソックスレー抽出を行う。振とう抽出液及びソックスレー抽出液は合わせ、定容する。

この後の硫酸処理・シリカゲルカラムクロマトグラフィーあるいは多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーによ

るクリーンアップ、アルミナカラムクロマトグラフィーによる分画及び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による分析方法の詳細は、ダイオキシン類 [コプラナー PCB (ポリ塩化ビフェニル) を含む] の分析に関する我が国の公定法である JIS K 0311 (1999)¹⁾ 及び JIS K 0312²⁾ (1999) 並びに 1998 年環境庁 (当時) 公布のマニュアル³⁾ に準拠したもので既報⁴⁾ と同じである。

3.2 分析共同実験参加機関

この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, 名称は 1999 年当時のもの)。

- (1) (財) 化学物質評価研究機構環境技術部
- (2) 金沢工業大学環境システム工学科
- (3) (株) 環境管理センター分析センター
- (4) (財) 九州環境管理協会分析科学部
- (5) 鋼管計測 (株) 分析センター
- (6) 通産省資源環境技術総合研究所水圏環境保全部
- (7) (株) 島津テクノリサーチ環境分析部
- (8) 新日本気象海洋 (株) 環境創造研究所 [現 国土環境 (株)]

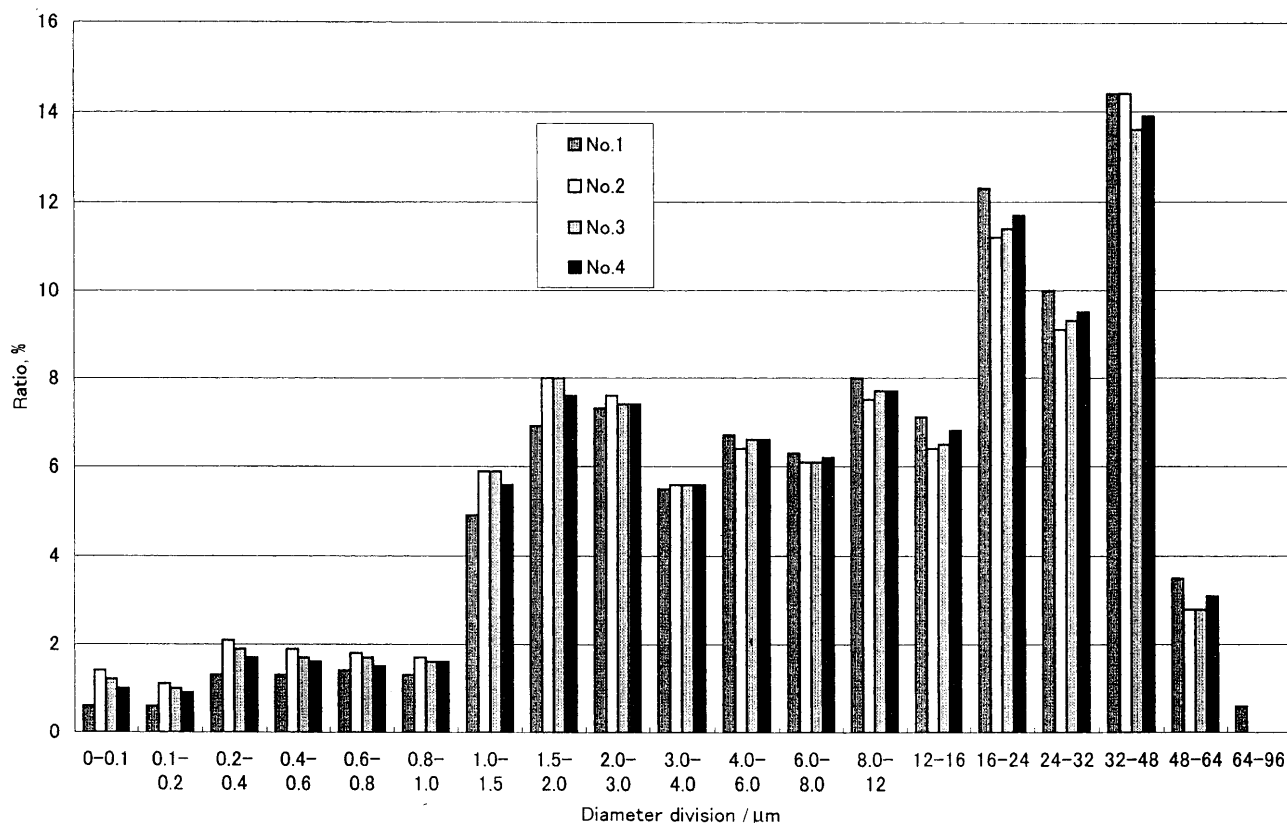


Fig. 2 Particle diameter distribution of Soil H

Diameter division: diameter range for the measurement, in μm ; Ratio%: ratio of number of particles of a diameter division to whole particles; No. 1 ~ No. 4: sample number that named by sampling section

- (9) (株)住化分析センター愛媛事業所
- (10) (株)東レリサーチセンター有機構造化学研究部
- (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) (財)日本食品分析センター多摩研究所環境科学部
- (14) (財)日本品質保証機構千葉分析試験所
- (15) 福岡県環境保健研究所管理部計測技術課

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、一つの土壌試料についての独立した前処理・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 異常値の除去並びに認証値と不確かさの決定

4.2.1 実験結果の統計的評価 共同実験結果の統計的評価においては、まずロバスト法 z スコアを計算し、それが3以上のものを異常値とし、異常値を棄却、並びに異常値があるグループ [例えばポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (PCDDs)] の半数を超える試験機関の報告値は

そのグループの全データを棄却した後、平均値、中央値、室間標準偏差 (SD)、不確かさ (U95%) 等を計算した。この方法の詳細は既報⁴⁾と同じである。計算結果を Table 4~6 に示す。なお、これらの表は参考として計算の途中の結果を示しているため、有効数字のけた数が統一されていない。これらの表に示されている各項目の意味は、以下のようなものである。

- (1) TEF (toxicity equivalent factor, 毒性等価係数): 1997 年の WHO 提案値, TEF (1997)
- (2) 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。
- (3) Average: 採用したデータの平均値。不確かさの有効けたと同じけたまでが認証値となる。
- (4) Median: ロバスト法による中央値。
- (5) SD (standard deviation): 採用データの平均値の標準偏差。
- (6) U95%: 不確かさ, $(t \times \text{SD}) \div \sqrt{N}$ 。
- (7) NIQR: ロバスト法による正規化された4分位範囲 (SD に相当)。
- (8) U95% CV%: $\text{U95} \div \text{Average}$ の%表示。
- (9) RSD%: $\text{SD} \div \text{Average}$ の%表示。

Table 4 Statistical data of the analytical results of PCDD/PCDF isomers

(1) Soil L (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg/g dry)

Material	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	RSD, %	CV% robust
PCDD Isomer										
2,3,7,8-TeCD	1	14	1.4553	1.5875	0.2305	0.3993	0.363237	16	27	23
1,2,3,7,8-PeCD	1	15	8.952	9.275	1.406	2.539	2.804894	16	28	30
1,2,3,4,7,8-HxCd	0.1	15	8.433	8.5775	0.959	1.732	1.818038	11	21	21
1,2,3,6,7,8-HxCd	0.1	15	19.4	19.225	1.58	2.86	4.00302	8	15	21
1,2,3,7,8,9-HxCd	0.1	14	22.18	22.9125	2.36	4.09	4.058618	11	18	18
1,2,3,4,6,7,8-HpCD	0.01	15	134.9	137	16.4	29.5	29.46668	12	22	22
1,2,3,4,5,6,7,8-OCd	10 ⁻⁴	15	682.2	705	59.8	107.9	104.616	9	16	15
PCDF isomer										
2,3,7,8-TeCF	0.1	15	11.255	11.75	1.383	2.498	2.032089	12	22	17
1,2,3,7,8-PeCF	0.05	15	16.853	17.325	2.507	4.527	5.142769	15	27	30
2,3,4,7,8-PeCF	0.5	15	18.791667	18.4	2.085	3.764	4.160546	11	20	23
1,2,3,4,7,8-HxCf	0.1	15	22.46	22.5	2.26	4.08	3.169058	10	18	14
1,2,3,6,7,8-HxCf	0.1	15	23.20	23.5	2.33	4.21	4.781385	10	18	20
1,2,3,7,8,9-HxCf	0.1	12	2.123	1.915	0.734	1.156	0.998902	35	54	52
2,3,4,6,7,8-HxCf	0.1	14	32.23	32.2625	3.45	5.98	5.281763	11	19	16
1,2,3,4,6,7,8-HpCF	0.01	15	95.66	98.5	10.32	18.63	22.85984	11	19	23
1,2,3,4,7,8,9-HpCF	0.01	14	12.851429	12.975	1.01	1.76	1.501133	8	14	12
1,2,3,4,5,6,7,8-OCF	10 ⁻⁴	15	74.97	73.675	9.49	17.13	16.01208	13	23	22
TEQ Total pgTEQ/g		15	37.28	37.75562	3.62	6.53	8.443215	10	18	22

(2) Soil H (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg/g dry)

Material	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	RSD, %	CV% robust
PCDD Isomer										
2,3,7,8-TeCD	1	15	4.5100	4.825	0.6205	1.1205	1.067472	14	25	22
1,2,3,7,8-PeCD	1	15	25.272	25.75	3.287	5.935	5.059373	13	23	20
1,2,3,4,7,8-HxCd	0.1	14	26.557	27.075	2.639	4.571	2.622349	10	17	10
1,2,3,6,7,8-HxCd	0.1	15	54.08	53.85	4.50	8.12	7.765118	8	15	14
1,2,3,7,8,9-HxCd	0.1	15	49.59	50.5	4.50	8.13	5.717276	9	16	11
1,2,3,4,6,7,8-HpCD	0.01	14	383.6	385	39.0	67.6	62.13021	10	18	16
1,2,3,4,5,6,7,8-OCd	10 ⁻⁴	14	1720.7	1708.13	148.0	256.3	213.5871	9	15	13
PCDF isomer										
2,3,7,8-TeCF	0.1	15	35.230	36.325	4.015	7.250	7.431533	11	21	20
1,2,3,7,8-PeCF	0.05	15	56.503	53.425	7.889	14.245	12.39824	14	25	23
2,3,4,7,8-PeCF	0.5	15	59.345	56.975	6.617	11.949	11.30483	11	20	20
1,2,3,4,7,8-HxCf	0.1	15	67.61	65.15	9.15	16.52	13.46386	14	24	21
1,2,3,6,7,8-HxCf	0.1	15	75.07	79.5	7.65	13.81	12.91715	10	18	16
1,2,3,7,8,9-HxCf	0.1	10	5.043	5.01125	0.586	0.872	0.868248	12	17	17
2,3,4,6,7,8-HxCf	0.1	15	106.76	107.5	10.12	18.28	21.78495	9	17	20
1,2,3,4,6,7,8-HpCF	0.01	15	319.72	315.5	31.78	57.39	59.76731	10	18	19
1,2,3,4,7,8,9-HpCF	0.01	14	38.791071	38.8	3.73	6.47	6.611469	10	17	17
1,2,3,4,5,6,7,8-OCF	10 ⁻⁴	15	221.08	216.75	22.59	40.80	42.06878	10	18	19
TEQ Total pgTEQ/g		15	111.89	111.81036	10.82	19.54	15.33505	10	17	14

(10) CV% robust: NIQR ÷ Median の% 表示.

4・2・2 認証値の決定 Table 4～6の数値を用い、Averageの数値をU95%のけたまでをとったものをその標準物質の成分の認証値とするが、認証値には不確かさ(±U95%)をつけて表示することとした。これをTable 7及び8に示す。この表では参考のため、共同実験におけるSD及び毒性等量も併記した。その理由は、SDについては分析者がこの標準物質を分析して得た値を認証値と比

較してその信頼度を評価したいときの便宜のためである。すなわち、分析値と認証値との差の絶対値をSDで除した値はzスコアに相当するもので、これが2以下であれば信頼性の高い結果であることを示す。毒性等量は認証値とは全く関係ないが、ダイオキシン類の分析結果は行政的には毒性等量として扱われることが多いことへの配慮である。

なお、日本分析化学会ではSoil Lを「土壤標準物質 JSAC 0421」、Soil Hを「土壤標準物質 JSAC 0422」とそれ

Table 5 Statistical data of the analytical results of PCDD・PCDF homologues

(1) Soil L (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR, Total: pg/g dry)

Material	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	RSD, %	CV% robust
PCDD homologue									
Te-CDDs	14	183.23	175.125	29.05	50.32	40.354519	16	27	23
Pe-CDDs	15	180.1	173.25	24.6	44.5	47.628525	14	25	27
Hx-CDDs	15	256.0	262.5	29.1	52.5	52.26165	11	21	20
Hp-CDDs	15	273.4	289	28.9	52.1	57.636075	11	19	20
Oc-CDD	15	682.2	705	59.8	107.9	104.61596	9	16	15
Total	15	1584	1724	150	270	275.8563	9	17	16
PCDF homologue									
Te-CDDs	15	260.05	269.5	37.22	67.21	62.083875	14	26	23
Pe-CDDs	15	268.1	261	36.2	65.3	72.740063	13	24	28
Hx-CDDs	15	241.6	245.5	26.7	48.2	55.690163	11	20	23
Hp-CDDs	15	157.8	162	15.3	27.7	30.115313	10	18	19
Oc-CDD	15	74.97	73.675	9.49	17.13	16.01208	13	23	22
Total	15	1002.5	1013.4	108.0	195.0	211.17784	11	19	21
Homologues total	15	2586	2533.5	246	445	467.0283	10	17	18

(2) Soil H (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR, Total: pg/g dry)

Material	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	RSD, %	CV% robust
PCDD homologue									
Te-CDDs	15	614.60	576	93.60	169.01	165.12458	15	27	29
Pe-CDDs	15	611.6	585.25	85.9	155.1	133.434	14	25	23
Hx-CDDs	14	760.7	753	72.1	124.9	80.894363	9	16	11
Hp-CDDs	14	774.3	750.25	80.2	138.9	116.66209	10	18	16
Oc-CDD	14	1720.7	1708.125	148.0	256.3	213.58706	9	15	13
Total	15	4458	4438.5	436	787	837.94699	10	18	19
PCDF homologue									
Te-CDFs	15	924.55	929.25	140.90	254.42	213.67973	15	28	23
Pe-CDFs	15	911.3	944	126.1	227.6	231.56359	14	25	25
Hx-CDFs	15	794.0	816	78.2	141.2	134.1753	10	18	16
Hp-CDFs	15	516.6	510	49.2	88.8	78.20715	10	17	15
Oc-CDF	15	221.08	216.75	22.59	40.80	42.068775	10	18	19
Total	15	3364.5	3249	371.1	670.1	604.25216	11	20	19
Homologues total	15	7823	7800.5	781	1410	1286.4335	10	18	16

Table 6 Statistical data of the analytical results of CoPCBs

(1) Soil L (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg/g dry)

Material	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	RSD, %	CV% robust
Non-ortho CoPCBs										
3,4,4',5'-Te (#81)	10 ⁻⁴	14	9.476	8.46125	1.344	2.328	2.0557176	14	25	24
3,3',4,4'-Te' (#77)	10 ⁻⁴	14	100.146	99.675	13.418	23.243	24.550929	13	23	25
3,3',4,4',5'-Pe (#126)	0.1	14	38.109	36.65	5.512	9.548	8.0338388	14	25	22
3,3',4,4',5,5'-Hx (#169)	0.01	12	12.004	12.4	0.964	1.517	1.3436063	8	13	11
Mono-ortho CoPCBs										
2',3,4,4',5'-Pe(#123)	10 ⁻⁴	13	20.0360	20	3.3917	5.6126	4.114215	17	28	21
2,3',4,4',5'-Pe(#118)	10 ⁻⁴	14	543.054	529	51.043	88.417	84.230213	9	16	16
2,3,3',4,4'-Pe(#105)	10 ⁻⁴	14	205.429	203.125	23.639	40.947	40.539844	12	20	20
2,3,4,4',5'-Pe(#114)	5·10 ⁻⁴	13	9.4275	9.065	1.8390	3.043	3.9844875	20	32	44
2,3',4,4',5,5'-Hx(#167)	10 ⁻⁵	13	56.7212	57.3	4.9417	8.1775	8.30256	9	14	14
2,3,3',4,4',5'-Hx(#156)	5·10 ⁻⁴	14	104.018	100.525	9.172	15.888	16.257636	9	15	16
2,3,3',4,4',5'-Hx(#157)	5·10 ⁻⁴	13	39.2788	37.575	3.3535	5.549	6.89409	9	14	18
2,3,3',4,4',5,5'-Hp (#189)	10 ⁻⁴	14	21.591	20.55	2.395	4.148	4.1420138	11	19	20
TEQ Total pgTEQ/g CoPCB		14	4.0978	3.951237	0.5807	1.0058	0.8160116	14	25	21
DXN + CoPCB		14	41.38	41.70685	3.86	6.68	8.6563664	9	16	21

(2) Soil H (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR: pg/g dry)

Material	TEF	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	RSD, %	CV% robust
Non-ortho CoPCBs										
3,4,4',5'-Te(#81)	10 ⁻⁴	14	31.439	29.95	3.062	5.304	4.5909636	10	17	15
3,3',4,4'-Te'(#77)	10 ⁻⁴	15	266.000	264	27.524	49.700	55.319513	10	19	21
3,3',4,4',5'-Pe (#126)	0.1	14	110.220	111.0625	11.141	19.298	18.273045	10	18	16
3,3',4,4',5,5'-Hx(#169)	0.01	12	34.544	34.4	1.537	2.419	2.6501475	4	7	8
Mono-ortho CoPCBs										
2',3,4,4',5'-Pe(#123)	10 ⁻⁴	14	45.5750	42.8	4.7189	8.1741	7.6307569	10	18	18
2,3',4,4',5'-Pe(#118)	10 ⁻⁴	14	1249.464	1221.25	84.275	145.981	99.612188	7	12	8
2,3,3',4,4'-Pe(#105)	10 ⁻⁴	15	520.300	525	48.480	87.540	74.222663	9	17	14
2,3,4,4',5'-Pe(#114)	5·10 ⁻⁴	14	24.0482	22.7625	3.6029	6.241	6.3288488	15	26	28
2,3',4,4',5,5'-Hx(#167)	10 ⁻⁵	14	130.5946	128.125	8.2749	14.3338	7.4639644	6	11	6
2,3,3',4,4',5'-Hx(#156)	5·10 ⁻⁴	15	260.750	263	15.190	27.429	26.223488	6	11	10
2,3,3',4,4',5'-Hx(#157)	5·10 ⁻⁴	14	100.4268	101.425	6.8271	11.826	8.5851806	7	12	8
2,3,3',4,4',5,5'-Hp (#189)	10 ⁻⁴	14	60.254	61.2625	4.973	8.614	5.8099388	8	14	9
TEQ Total pgTEQ/g CoPCB		15	11.7786	11.85955	1.7635	3.1844	1.9875791	15	27	17
DXN + CoPCB		15	123.67	123.6699	10.66	19.26	19.315780	9	16	16

(#No.): IUPAC No.

Table 7 Certified values of PCDDs, PCDFs and CoPCBs in Soil L(JSAC 0421)

(1) PCDDs, PCDFs

	Certified value (pg/g dry)	SD	Number of data accepted N	Information	
				TEF	TEQ (pgTEQ/g dry)
PCDD isomer					
2,3,7,8-TeCDD	1.46 ± 0.23	0.40	14	1	1.46 ± 0.23
1,2,3,7,8-PeCDD	9.0 ± 1.4	2.5	15	1	9.0 ± 1.4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	8.43 ± 0.96	1.73	15	0.1	0.843 ± 0.096
1,2,3,6,7,8-HxCDD	19.4 ± 1.6	2.9	15	0.1	1.94 ± 0.16
1,2,3,7,8,9-HxCDD	22.2 ± 2.4	4.1	14	0.1	2.22 ± 0.24
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	135 ± 16	30	15	0.01	1.35 ± 0.16
OCDD	682 ± 60	108	15	0.0001	0.068 ± 0.006
PCDF isomer					
2,3,7,8-TeCDF	11.3 ± 1.4	2.5	15	0.1	1.13 ± 0.14
1,2,3,7,8-PeCDF	16.8 ± 2.5	4.5	15	0.05	0.84 ± 0.013
2,3,4,7,8-PeCDF	18.8 ± 2.1	3.8	15	0.5	9.4 ± 1.1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	22.5 ± 2.3	4.1	15	0.1	2.25 ± 0.23
1,2,3,6,7,8-HxCDF	23.2 ± 2.3	4.2	15	0.1	2.32 ± 0.23
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.12 ± 0.73	1.16	12	0.1	0.212 ± 0.073
2,3,4,6,7,8-HxCDF	32.2 ± 3.5	6.0	14	0.1	3.22 ± 0.35
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	96 ± 10	19	15	0.01	0.96 ± 0.10
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	12.9 ± 1.0	1.8	14	0.01	0.129 ± 0.010
OCDF	75 ± 9.5	17.1	15	0.0001	0.0075 ± 0.00095
				Sum of TEQ	37.3 ± 3.6 SD 6.5
PCDD homologue					
TeCDDs	183 ± 29	50	14		
PeCDDs	180 ± 25	45	15		
HxCDDs	256 ± 29	53	15		
HpCDDs	273 ± 29	52	15		
OCDD	682 ± 60	108	15		
Total	1584 ± 150	270			
PCDF homologue					
TeCDFs	260 ± 37	67	15		
PeCDFs	268 ± 36	65	15		
HxCDFs	242 ± 27	48	15		
HpCDFs	158 ± 15	28	15		
OCDF	254 ± 12	17.1	15		
Total	1002 ± 110	195			
PCDDs + PCDFs	2586 ± 250	445			

TEF: Toxicity equivalency factor ; TEQ : Toxicity equivalency quantity

(2) CoPCBs

	Certified value (pg/g dry)	SD	Number of data accepted N	Information	
				TEF	TEQ (pgTEQ/g dry)
Non-ortho CoPCBs					
3,4,4',5'-Te(#81)	9.5 ± 1.3	2.3	14	0.0001	(9.5 ± 1.3) × 10 ⁻⁴
3,3',4,4'-Te'(#77)	100 ± 13	23	14	0.0001	0.0100 ± 0.0013
3,3',4,4',5'-Pe(#126)	38.1 ± 5.5	9.5	14	0.1	38.1 ± 0.55
3,3',4,4',5,5'-Hx(#169)	12.00 ± 0.96	1.52	12	0.01	0.12 ± 0.0096
Mono-ortho CoPCBs					
2',3,4,4',5'-Pe(#123)	20.0 ± 3.4	5.6	13	0.0001	(2.00 ± 0.349) × 10 ⁻³
2,3',4,4',5'-Pe(#118)	543 ± 51	88.4	14	0.0005	0.0543 ± 0.0051
2,3,3',4,4'-Pe(#105)	205 ± 24	41	14	0.0001	0.0205 ± 0.0024
2,3,4,4',5'-Pe(#114)	9.4 ± 1.8	3.0	13	0.0005	(4.7 ± 0.39) × 10 ⁻⁴
2,3',4,4',5,5'-Hx(#167)	56.7 ± 4.9	8.2	13	0.00001	(5.67 ± 0.49) × 10 ⁻⁴
2,3,3',4,4',5'-Hx(#156)	104.0 ± 9.2	15.9	14	0.0005	0.0502 ± 0.0046
2,3,3',4,4',5'-Hx(#157)	39.3 ± 3.4	5.5	13	0.0005	0.019 ± 0.0017
2,3,3',4,4',5,5'-Hp(#189)	21.6 ± 2.4	4.1	14	0.0001	0.00216 ± 0.00024
TEQ Total pgTEQ/g CoPCB					4.10 ± 0.58 SD : 1.0
DXN + CoPCB					41.4 ± 3.9 SD : 6.7

TEF: Toxicity equivalency factor ; TEQ : Toxicity equivalency quantity

Table 8 Certified values of PCDDs, PCDFs and CoPCBs in Soil H (JSAC 0422)

(1) PCDDs, PCDFs

	Certified value (pg/g dry)	SD	Number of data accepted N	Information	
				TEF	TEQ (pgTEQ/g dry)
PCDD isomer					
2,3,7,8-TeCDD	4.51 ± 0.62	1.12	15	1	4.51 ± 0.62.
1,2,3,7,8-PeCDD	25.3 ± 3.3	5.9	15	1	25.3 ± 3.3
1,2,3,4,7,8-HxCDD	26.6 ± 2.6	4.6	14	0.1	2.66 ± 0.26
1,2,3,6,7,8-HxCDD	54.1 ± 4.5	8.1	15	0.1	5.41 ± 0.45
1,2,3,7,8,9-HxCDD	49.6 ± 4.5	8.1	15	0.1	4.96 ± 0.45
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	384 ± 39	68	15	0.01	3.84 ± 0.39
OCDD	1721 ± 148	256	14	0.0001	0.1721 ± 0.0148
PCDF isome					
2,3,7,8-TeCDF	35.2 ± 4.0	7.3	15	0.1	3.52 ± 0.40
1,2,3,7,8-PeCDF	56.5 ± 7.9	14.2	15	0.05	2.83 ± 0.395
2,3,4,7,8-PeCDF	59.3 ± 6.6	11.9	15	0.5	29.7 ± 3.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	67.6 ± 9.2	16.5	15	0.1	6.76 ± 0.92
1,2,3,6,7,8-HxCDF	75.1 ± 7.7	13.8	15	0.1	7.51 ± 0.77
1,2,3,7,8,9-HxCDF	5.04 ± 0.59	0.87	10	0.1	0.504 ± 0.059
2,3,4,6,7,8-HxCDF	107 ± 10	18	15	0.1	10.7 ± 1.0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	320 ± 32	57	15	0.01	3.20 ± 0.32
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	38.8 ± 3.7	6.5	14	0.01	0.388 ± 0.037
OCDF	221 ± 23	41	15	0.0001	0.0221 ± 0.0023
				Sum of TEQ	121 ± 11
PCDD homologue					SD 20
TeCDDs	615 ± 94	169	15		
PeCDDs	612 ± 86	155	15		
HxCDDs	761 ± 72	125	15		
HpCDDs	774 ± 80	139	15		
OCDD	1721 ± 148	256	14		
Total	4458 ± 440	787			
PCDF homologue					
TeCDFs	925 ± 140	254	15		
PeCDFs	911 ± 130	228	14		
HxCDFs	794 ± 78	141	15		
HpCDFs	517 ± 49	89	14		
OCDF	221 ± 23	41	15		
Total	3365 ± 370	670			
PCDDs+PCDFs	7823 ± 780	1410			

TEF: Toxicity equivalency factor ; TEQ : Toxicity equivalency quantity

(2) CoPCBs

	Certified value (pg/g dry)	SD	Number of data accepted N	Information	
				TEF	TEQ (pgTEQ/g dry)
Non-ortho CoPCBs					
3,4,4',5'-Te(#81)	31.4 ± 31	5.3	14	0.0001	$(3.14 \pm 0.31) \times 10^{-3}$
3,3',4,4'-Te'(#77)	266 ± 28	50	15	0.0001	0.0266 ± 0.0028
3,3',4,4',5'-Pe(#126)	110 ± 11	19	14	0.1	11.0 ± 1.1
3,3',4,4',5,5'-Hx(#169)	34.5 ± 1.5	2.4	12	0.01	0.345 ± 0.015
Mono-ortho CoPCBs					
2',3,4,4',5'-Pe(#123)	45.6 ± 4.7	8.2	14	0.0001	$(4.56 \pm 0.47) \times 10^{-3}$
2,3',4,4',5'-Pe(#118)	1249 ± 84	146	14	0.0001	0.1249 ± 0.0084
2,3,3',4,4'-Pe(#105)	520 ± 48	88	15	0.0001	0.052 ± 0.0048
2,3,4,4',5'-Pe(#114)	24.0 ± 3.6	6.2	14	0.0005	0.012 ± 0.0018
2,3',4,4',5,5'-Hx(#167)	130.6 ± 8.3	14.3	14	0.00001	$(1.30 \pm 0.083) \times 10^{-3}$
2,3,3',4,4',5-Hx(#156)	261 ± 15	27	15	0.0005	0.1305 ± 0.0075
2,3,3',4,4',5'-Hx(#157)	100.4 ± 6.8	11.8	14	0.0005	0.0502 ± 0.0034
2,3,3',4,4',5,5'-Hp(#189)	60.3 ± 5.0	8.6	14	0.0001	0.00603 ± 0.0005
TEQ Total pgTEQ/g CoPCB					11.8 ± 1.8 SD : 3.2
DXN + CoPCB					124 ± 11 SD : 19

TEF: Toxicity equivalency factor ; TEQ : Toxicity equivalency quantity

ぞれ命名し、ダイオキシン類分析用土壌標準物質として 2000 年 5 月より頒布している。

5 結 言

(社)日本分析化学会は土壌中のダイオキシン類分析用の標準物質として森林土壌を原料とした「土壌標準物質 JSAC 0421」及び「同 JSAC 0422」を開発した。

この一組の標準物質は、廃棄物焼却炉近辺でよく問題となっている土壌のダイオキシン汚染状況調査などの際に、その分析の信頼性評価において極めて有効であると考えられる。環境中のダイオキシン類は、その対象が極微量かつ組成が複雑であるから、その分析においてそのできるだけ組成の類似した組成標準物質を並行して分析し、分析値と認証値を比較することは分析者のみならず、第三者においても大いに意味のあることであり、この標準物質が果たす

効果を期待したい。

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深甚な謝意を表したい。

文 献

- 1) 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).
- 2) 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).
- 3) ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル (平成 10 年 1 月), (環境庁水質保全局土壌農薬課).
- 4) 岡本研作, 安原昭夫, 村山真理子, 中野 武, 剣持堅志, 太田壮一, 八木孝夫, 鶴田 暁, 松村徹, 竹内正博, 木田孝文, 松本保輔, 柿田和俊, 小野昭紘, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 1049 (2002).