

GC/高分解能 MS の感度変動がダイオキシン類の定量値の信頼性に及ぼす影響の検討

木口 倫・小林貴司・和田佳久・斉藤勝美

要 旨

GC/高分解能 MS の感度変動がダイオキシン類の定量値の信頼性に及ぼす影響を検討した。検討に用いたデータは、検量線作成用標準液のダイオキシン類の定量値および実試料測定時の感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値である。検討の結果、感度確認用標準液の RRF が検量線作成時の $RRF \pm 20\%$ の変動幅以内でも標準液濃度と比べて偏りがみられ、偏りがそのまま定量値に反映されていることが明らかとなった。感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値の偏りは、補正係数（検量線作成時の標準液の定量値/感度確認時の標準液の定量値）をダイオキシン類の定量値に乗ずることによって補正することができた。

1. はじめに

ダイオキシン類（ポリ塩素化ジベンゾ-*p*-ジオキシン：PCDDs、ジベンゾフラン：PCDFs およびコプラナーポリ塩素化ビフェニル：Co-PCBs）は、環境中に微量レベル（ppt～ppq）で存在するため、これらを GC/高分解能 MS により定量するには精度管理¹⁾が極めて重要な意味を持っている。ダイオキシン類の信頼性のある定量値および評価値（毒性当量）を得るには、GC/高分解能 MS での検出・定量下限値の確認、感度変動の確認、クロマトグラムのピークの検出・同定および定量値の算出に至るまでの一連の操作がダイオキシン類の定量値および評価値の信頼性に影響を与える程度を事前に確認、評価することが重要である。

ダイオキシン類測定マニュアルでは、GC/高分解能 MS 測定の精度管理の一環として、1 日 1 回以上、検量線作成に使用した中間程度の濃度の標準液（感度確認用標準液）を用いて検量線作成時の相対感度（検量線作成時の RRF ：基準 RRF ）の変動確認を行うことを義務づけている²⁻⁴⁾。これらのマニュアルでは、感度確認用標準液の RRF の変動を基準 RRF に対して $\pm 20\%$ の変動幅以内であることを要求しており、この変動幅以内ならば、基準 RRF を用いて定量値および回収率を算出する手順になっている²⁻⁴⁾。したがって、1 日 1 回以上の感度確認で感度確認用標準液の RRF が基準 $RRF \pm 20\%$ の変動幅以内ならば、偏りがそ

のまま定量値に反映されてしまう。そのため、感度確認用標準液の RRF が基準 $RRF \pm 20\%$ の変動幅以内にあったとしても、定量値に与える影響を事前に評価しておくことは意味があると考えられる。しかしながら、こうした影響について詳細に検討された例はみられない。

そこで、我々は、基準 RRF から算出した感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値とダイオキシン類の標準液濃度とを比較して GC/高分解能 MS の感度変動がダイオキシン類の定量値の信頼性に及ぼす影響の程度を検討した。検討の結果、感度確認用標準液の RRF が基準 $RRF \pm 20\%$ の変動幅以内でも一部の異性体で標準液濃度と比べて偏りがみられたため、ダイオキシン類の定量値の偏りの補正についても検討した。

2. 検討方法

GC/高分解能 MS の感度変動がダイオキシン類の定量値の信頼性に及ぼす影響の検討には、検量線作成用標準液のダイオキシン類の定量値および感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値を用いた。検量線作成用標準液のダイオキシン類の定量値は、PCDDs および PCDFs は 0～1000 pg/ μ L、Co-PCBs は 0～250 pg/ μ L の範囲でそれぞれ 8 段階の検量線作成用標準液を 5 回繰り返し測定した中間濃度の値とした。感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値は、ブラ

ンク測定を含む20検体の実試料の測定時に、感度確認用標準液を実試料測定の前・後と中間にそれぞれ1回ずつ測定した値とした。検量線作成用標準液と感度確認用標準液のPCDDs, PCDFs および Co-PCBs の濃度は、表1に示すとおりである。なお、PCDDs と PCDFs の標準液は WELLINGTON LABORATORIES 製の DF-B10-CS6, Co-PCBs の標準液は WELLINGTON LABORATORIES 製の PCB-A10-CS7 を用いた。

3. 結果と考察

3.1 ダイオキシン類の定量値の比較

ダイオキシン類の基準 *RRF* による定量値を表1に示す。検討の際に用いたダイオキシン類の標準液濃度 (c) に対するダイオキシン類の基準 *RRF* による定量値 (a) の比 (a/c) は、0.86～1.16 の範囲であった。表1にアンダーラインで表示されたダイオキシン類の定量値は、標準液濃度 (c) と比べて10～20%の偏りがあるため、ダイオキシン類の実試料の定量値に偏りがそのまま反映されている。定量値の偏りは、他の異性体に比べて毒性等価係数 (TEF) の高い 2,3,7,8-TetraCDD/CDF にみられることから、ダイオキシン類の評価値の信頼性に影響を及ぼす可能性があると考えられる。

3.2 ダイオキシン類の定量値の偏りの補正

ダイオキシン類の感度確認時の定量値に対する検量線作成時の定量値の比は、感度確認時の定量値の偏りを表している。そのため、感度確認時の定量値の偏りは、この比を係数として定量値に乗ずれば補正することができると考えられる。そこで、定量値の偏りを表す係数 (*F*: 補正係数) を次式により算出し、感度確認時の定量値に乗ずる偏りの補正について検討した。補正された定量値は、実試料の測定時に、感度確認用標準液を実試料測定の前・後と中間にそれぞれ1回ずつ測定して算出した定量値である。

$$F = \frac{\text{検量線作成時の標準液の定量値 (平均値)}}{\text{基準RRFを用いて算出した感度確認時の標準液の定量値 (平均値)}}$$

補正の効果を確認するため、検討の際に用いたダイオキシン類の標準液濃度 (c) に対する補正係数により補正された感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値 (b) の比 (b/c) を算出した。その結果、b/c 比は 0.95～1.03 の範囲で、標準液濃度 (c) と比べて偏りは5%以内となった。このことから、感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値の偏りは、感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値に補正係数を乗じて補正することができると考えられる。

4. まとめ

GC/高分解能MSの感度変動がダイオキシン類の定量値の信頼性に及ぼす影響を検討した。感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値は、感度確認用標準液の *RRF* が基準 *RRF* ±20% の変動幅以内でも、ダイオキシン類の標準液濃度と比べて偏りがみられ、偏りがそのまま定量値に反映されていることが明らかとなった。感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値の偏りは、感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値に補正係数を乗じて補正することができた。

参考文献

- 1) 環境庁: ダイオキシン類の環境測定に係わる精度管理指針, 平成12年11月14日。
- 2) 日本工業標準調査会: 工業用水・工場排水中のダイオキシン類およびコプラナーPCBの測定方法 JISK0312, 日本規格協会, 平成11年9月。
- 3) 環境庁水質保全局土壌農薬課: ダイオキシン類に係わる土壌調査測定マニュアル, 環境庁水質保全局土壌農薬課, 平成12年1月。
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課: ダイオキシン類に係わ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。

表1 ダイオキシン類の基準 *RRF*による定量値と補正係数により補正された定量値の比較

化合物名	基準RRFによる定量値 (pg/μL) ^a		補正した定量値 (pg/μL) ^b		検討の際に用いた標準液濃度 (pg/μL) ^c
	平均値 ± 標準偏差	a/c	平均値 ± 標準偏差	b/c	
PCDDs/PCDFs					
1,3,6,8-TetraCDD	4.45 ± 0.04	<u>0.89</u> ^d	5.00 ± 0.04	1.00	5
1,3,7,9-TetraCDD	5.14 ± 0.01	1.03	5.13 ± 0.01	1.03	5
2,3,7,8-TetraCDD	4.56 ± 0.11	0.91	5.11 ± 0.12	1.02	5
1,2,8,9-TetraCDD	4.37 ± 0.11	<u>0.87</u>	5.14 ± 0.13	1.03	5
1,2,3,7,8-PentaCDD	4.51 ± 0.17	0.90	4.98 ± 0.19	1.00	5
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	10.41 ± 0.23	1.04	9.93 ± 0.22	0.99	10
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	9.74 ± 0.39	0.97	9.97 ± 0.40	1.00	10
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	9.98 ± 0.51	1.00	9.79 ± 0.50	0.98	10
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	10.51 ± 0.50	1.05	10.32 ± 0.49	1.03	10
1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDD	24.54 ± 0.12	0.98	25.42 ± 0.13	1.02	25
1,3,6,8-TetraCDF	4.47 ± 0.22	<u>0.89</u>	5.15 ± 0.25	1.03	5
1,2,7,8-TetraCDF	4.73 ± 0.09	0.95	5.30 ± 0.11	1.06	5
2,3,7,8-TetraCDF	4.34 ± 0.10	<u>0.87</u>	5.25 ± 0.12	1.05	5
1,2,8,9-TetraCDF	4.24 ± 0.15	<u>0.85</u>	5.22 ± 0.18	1.04	5
1,2,3,7,8-PentaCDF	5.16 ± 0.04	1.03	5.20 ± 0.04	1.04	5
2,3,4,7,8-PentaCDF	4.65 ± 0.15	0.93	5.00 ± 0.16	1.00	5
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	9.77 ± 0.38	0.98	10.04 ± 0.39	1.00	10
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	10.04 ± 0.42	1.00	10.33 ± 0.43	1.03	10
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	9.77 ± 0.18	0.98	10.22 ± 0.18	1.02	10
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	10.14 ± 0.38	1.01	10.24 ± 0.39	1.02	10
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	11.58 ± 0.11	<u>1.16</u>	10.05 ± 0.10	1.00	10
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	11.30 ± 0.11	<u>1.13</u>	9.84 ± 0.10	0.98	10
1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDF	26.84 ± 0.06	1.07	25.74 ± 0.06	1.03	25
Co-PCBs					
3,3',4,4'-TetraCB (#77) ^e	9.52 ± 0.13	0.95	9.59 ± 0.13	0.96	10
3,4,4',5'-TetraCB (#81)	9.96 ± 0.33	1.00	9.79 ± 0.33	0.98	10
2,3,3',4,4'-PentaCB (#105)	8.80 ± 0.06	<u>0.88</u>	9.85 ± 0.07	0.98	10
2,3,4,4',5'-PentaCB (#114)	8.56 ± 0.13	<u>0.86</u>	9.74 ± 0.15	0.97	10
2,3',4,4',5'-PentaCB (#118)	8.65 ± 0.32	<u>0.86</u>	9.78 ± 0.36	0.98	10
2',3,4,4',5'-PentaCB (#123)	8.86 ± 0.12	<u>0.89</u>	9.86 ± 0.13	0.99	10
3,3',4,4',5'-PentaCB (#126)	9.02 ± 0.28	0.90	9.99 ± 0.31	1.00	10
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (#156)	9.63 ± 0.10	0.96	9.96 ± 0.10	1.00	10
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (#157)	9.39 ± 0.17	0.94	9.81 ± 0.18	0.98	10
2,3',4,4',5,5'-HexaCB (#167)	9.52 ± 0.09	0.95	10.02 ± 0.10	1.00	10
3,3',4,4',5,5'-HexaCB (#169)	9.34 ± 0.05	0.93	10.03 ± 0.06	1.00	10
2,2',3,3',4,4',5'-HeptaCB (#170)	8.51 ± 0.17	<u>0.85</u>	9.51 ± 0.19	0.95	10
2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB (#180)	8.65 ± 0.45	<u>0.86</u>	9.65 ± 0.51	0.97	10
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB (#189)	8.81 ± 0.35	<u>0.88</u>	9.58 ± 0.38	0.96	10

^a 感度確認用標準液のダイオキシン類のピーク面積値をもとに、検量線作成時の *RRF* で算出した定量値。^b 感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値に補正係数を乗じて算出した定量値。^c 検量線作成用標準液における中間のダイオキシン類の濃度。^d アンダーラインの化合物の定量値は、検討の際に用いた標準液濃度と比較して偏りが 10～20% の化合物。^e カッコ内は国際純正および応用化学連合による登録番号。