

国際ラウンドローピンと統一精度管理試験における試験成績 からみた我が国のダイオキシン類分析の問題点*

堀江 宥治**

目 次

1. はじめに

毒性の持続性も強く POPs や環境ホルモン様物質の中でも代表格であるダイオキシン類の測定分析は、1980 年代より多数の国々で行われてきた。学問的な知識の交流だけでなく、分析技術の交流も盛んに行われ、環境汚染物質の中では稀なくらい国際協調が進んでいる、このような中で、計量法¹が昨年 6 月に改正され本年 4 月より施行されることになり、環境計量証明事業という我が国特有の制度により、外国の分析試験所は我が国のダイオキシン測定市場から実質的に除外されることになる^{2, 3}。著者はたまたま国際ラウンド・ローピンに参加した試験所の国名入りデータを入手できたので、その試験結果データと環境省の統一精度管理調査のデータとを比較解析して、計量法改正の目的であるダイオキシン分析の精度の向上⁴という観点から外国の分析試験所と国内分析試験所の精度管理能力を検証してみる。

2. 国際ラウンド・ローピン

ダイオキシン類の分析技術や精度の検証のために、複数の国際的な試験所間の分析試験比較が行われている。そのなかでも我が国の分析試験所も多数参加しているのが、スウェーデンのエレーブロ大学が行っている国際ラウンド・ローピンである。本年 2002 年には第 7 回目のラウンド・ローピンが行われる。著者は主催者の協力を得て第 3 回～6 回 (Round 3～6) に参加した試験所の国名が付いた試験結果データを入手出来たので、このデータを解析することにより、各試験所間の測定値のばらつきや国や地域による分析精度の違いを検証する。

2.1 参加国と共通試料の種類

スウェーデンの国際ラウンド・ローピンは 1990 年代初頭より始められ、年々参加する試験所が増加し、過去 3 回の Round では約 30 の国から 70 ほどの試験所が参加している(表 1)。表中では、解析に便利なように世界の国々を 5 つの地域に分類している。西欧(1)、東欧及びロシア(2)、北米(3)、日本(4)、その他の地域(5)である。参加した試験所の数では何れの Round でも、西欧が一番多かった。国のレベルでは、1999 年より日本が一番多い。

過去 3 回の国際ラウンド、ローピンで調査された共通試料の種類は灰、底質、スラッジ、土壌、それらの抽出液、それに標準溶液と多種多様である(表 2)。

表 1 . 国際ラウンドロービンに参加した試験所の国及び地域別分布(1999-2001)

Name of the Country	State Code	Region Code	4th Round (1999)	5th Round (2000)	6th Round (2001)
Belgium	3	1	2	2	2
Denmark	7	1	1	1	1
England	9	1	7	4	6
France	11	1	2	4	7
Germany	12	1	6	7	4
Italy	15	1	4	3	4
Netherlands	18	1	2	2	2
Norway	20	1	1	1	1
Spain	26	1	2	2	3
Sweden	27	1	3	2	2
R1: West Europe			30	28	32
Austria	2	2	1	0	1
Czech	6	2	1	1	1
Finland	10	2	2	1	1
Hungary	14	2	1	0	0
Latvia	17	2	1	0	0
Poland	21	2	1	1	1
Russia	22	2	0	1	4
Slovak	23	2	1	0	1
Slovenia	24	2	1	0	0
R2: East Europe			9	4	9
Canada	5	3	5	5	5
USA	29	3	3	6	6
R3: North A,merica			8	11	11
Japan	16	4	21	16	11
R4: Japan			21	16	11
Australia	1	5	0	1	2
Brazil	4	5	0	0	1
Egypt	8	5	0	1	0
Hong Kong	13	5	2	2	2
New Zealand	19	5	1	1	1
South Korea	25	5	2	4	3
Taiwan	28	5	1	3	5
R5: Other Countries			6	12	14
Total No. of Labs.			74	71	77

表 2. 国際ラウンドローピンと統一精度管理調査の比較表

国際ラウンドローピン	Round 4(1999)	Round 5(2000)	Round 6(2001)
参加機関数	74	71	77
参加国数	25	23	25
灰試料	Ash A, Ash B	Ash A, Ash B	Ash A, Ash B, Ash C
土壌		Soil A, Soil B, Soil C	Soil A, Soil B, Soil C
底質	Sediment A, Sludge B		Sediment D
抽出液	Extract Ash C, Extract Soil C	Extract Ash C	
標準溶液		Solution D, Solution E	Solution F, Solution G, Solution H
統一精度管理調査	平成10年度(1999)	平成11年度(2000)	平成12年度(2001)
参加機関数	61	96	126
参加国数	1	2	2
灰試料	ばいじん試料		
土壌		土壌試料	
底質	底質試料		底質試料
抽出液			
標準溶液		ノナン溶液 調整試料	標準液試料A 標準液試料B

2.2 国際ラウンド・ローピンにおける試験成績の地域比較

国際ラウンド・ローピンのデータの中から灰試料(2001年 Ash A)と標準溶液試料(2001年 Solution H)を選んでデータ解析を行った。我が国の用語法によるダイオキシン類は、17のダイオキシンとフラン異性体(PCDD/DF)と12のコプラナーPCB(Co-PCB)異性体を含めた集合体を指す。したがって試験所間の比較をする場合には各異性体の分析精度の比較と集合体としての毒性当量における比較とが考えられる。後者についての比較を、表3で行った。ここでは灰試料(Ash A)と標準溶液(Solution H)について、全地域、日本、北米から参加した試験所について統計量を算出している。

灰試料についての試験成績では、相対標準偏差(標準偏差の平均との比、CV)と最大最小の開きからみると、日本のラボ間のバラツキは全地域のそれとほぼ同等である。これに対して北米(米国とカナダ)のラボ間のバラツキは、幾分少ない。標準溶液の試料についてみると、相対標準偏差も最大最小の開きにおいても、日本と北米のラボは全地域のラボに比べて成績が均一化しているのが見られる。標準溶液試料では添加量から算出された濃度が既知なので、その添加量濃度と比較すると、全地域の平均(Average)や中央値(Median)

は幾分高めであり、それに対して日本と北米のそれらは共に低めに出ている。

表 3. 国際ラウンド・ローピン2001に参加したラボの地域別分析成績(単位: Ash ng-TEQ/g, Solution pg-TEQ/ul)

Region	DXN/ Total	No. Labs.	Average	Median	Min	Max	Std. Dev.	CV (%)	WL
<u>Ash A</u>									
All Regions	DXN	65	0.38	0.43	0.02	0.70	0.14	37%	
	Total	65	0.40	0.43	0.03	0.55	0.13	32%	
Japan	DXN	8	0.40	0.44	0.03	0.53	0.16	39%	
	Total	8	0.41	0.45	0.03	0.53	0.16	39%	
North America	DXN	7	0.42	0.47	0.19	0.54	0.14	33%	
	Total	7	0.45	0.43	0.19	0.54	0.13	29%	
<u>Solution H</u>									
All Regions	DXN	68	3.47	3.37	1.34	8.39	1.03	30%	3.40
	Total	68	3.68	3.52	2.07	8.41	0.96	26%	3.52
Japan	DXN	9	3.32	3.27	3.00	3.88	0.27	8%	3.40
	Total	9	3.44	3.39	3.10	4.01	0.28	8%	3.52
North America	DXN	10	3.25	3.36	2.09	3.56	0.43	13%	3.40
	Total	10	3.48	3.49	3.13	3.66	0.17	5%	3.52

注: DXNはPCDD/DF、TotalはDXN+Co-PCB、WLは標準溶液に添加した量から算出した毒性当量

上記の観察を各異性体ごとについて作ったのが図1と図2である。両図において、横軸は17の異性体を1~17の数字で、全異性体の濃度和を18、全異性体の毒性当量を19で示している。各異性体番号に相当する実際の異性体名及び毒性当量などの説明は表4にまとめられている。

表 4 . 図1～4に使用した異性体番号の説明

異性体番号	異性体名/毒性当量	毒性係数TEF/備考
1	2,3,7,8-TeCDD	1 PCDD
2	1,2,3,7,8-PeCDD	1 PCDD
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1 PCDD
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1 PCDD
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1 PCDD
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01 PCDD
7	OCDD	0.0001 PCDD
8	2,3,7,8-TeCDF	0.1 PCDF
9	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05 PCDF
10	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5 PCDF
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1 PCDF
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1 PCDF
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1 PCDF
14	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1 PCDF
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01 PCDF
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01 PCDF
17	OCDF	0.0001 PCDF
18	SUM(PCDD/DF)	SUM of 1 to 17
19	TEQ (PCDD/DF)	TEQ of 1 to 17

(図 1 . 標準溶液試料における添加量濃度と分析濃度の比較 : Round 6 Solution H)

図 1 には、添加量濃度と試験所の分析結果濃度を比べて決めた絶対精度について全地域、日本、北米と地域比較をしている。既知濃度との一致では参加ラボ数が 65 と多い全地域の平均が、日本や北米の平均より優れている。

各異性体で日本と北米を比べてみると、1 の 2,3,7,8-TCDD と 8 の 2,3,7,8-TCDF では日本の平均は添加量濃度を上回り、北米の平均は下回っている。逆に 7 の OCDD では、日本の平均がかなり下回っており、北米の平均はかなり上回っている。全異性体の総和や毒性当量では、日本も北米も添加量濃度から算出された値に比べて 2～4%ほど下回っている。

図 2 には、標準溶液の試料に対する各地域でのラボ間の試験成績のバラツキを異性体ごとに比べている。ラボ間のバラツキについて言えば、日本と北米のラボは全地域のラボ間のそれに比べて相当小さくなっているのが観察される。1 の 2,3,7,8-TCDD や 2 の

1,2,3,7,8-PCDD 等の毒性係数が一番高い異性体では、日本も北米も全地域のラボ間のバラツキに比べて半分以下に減少している。項目 18 の全異性体、19 の全毒性当量については、それ以上に減少している。

(図 2 . 標準溶液試料におけるラボ間のバラツキの地域比較)

3. 環境省統一精度管理調査

環境省ではその前身の環境庁時代の昭和 50 年度から長年にわたって統一精度管理調査を複数の分析項目について行ってきた。この統一精度管理調査に平成 10 年度からダイオキシン類が加えられ、多数の国内及び少数の国外試験所が参加して行われている^{5, 6, 7}。この調査に参加した過去 3 年間の試験所数の推移と、調査で試験された共通試料の一覧が表 2 及び表 5 にまとめられている。年間に 2 試料ずつが参加試験所に配布され、3 年間で 4 種類の実試料と 3 種の調整溶液が精度管理調査に供されている。参加試験所数は平成 10 年度に 61、11 年度 96、12 年度 126 と年々増加している。

統一精度管理に参加した試験所の中には平均より大きく外れた機関があり、環境省の報告書ではこれらの異常値を除外した統計が報告されている。本論文では国際ラウンド・ロービンの試験結果と比較するために、全ての参加機関のデータについて集計したものを表 5 に示す。

表 5. 統一精度管理調査結果⁷の過去 3 年間の平均、メディアン、相対標準偏差 (ダイオキシン類で Co-PCB を含まない)

年度	試料タイプ	回答数	単位	平均	メディアン	相対標準偏差
H10	ばいじん試料	61	ng-TEQ/g	25.9	26	23%
	底質試料	59	pg-TEQ/g	112	96	81%
H11	土壌試料	96	pg-TEQ/g	83.5	81	47%
	ノナン溶液調整試料	96	ng-TEQ/ml	29.3	29	20%
H12	底質試料	126	pg-TEQ/g	9.6	8.4	111%
	標準液試料 A	62	ng-TEQ/ml	15.5	12	171%
	標準液試料 B	64	ng-TEQ/ml	10.2	10	17%

試験所間のバラツキを示す相対標準偏差 (CV%) をみると、ばいじんや土壌試料に比べて底質試料の分析結果のバラツキが大きいことがわかる。これを考慮してか底質試料は平成 12 年度に再度調査されており、その結果も他の試料よりバラツキが大きい (23-47% vs. 111%)。平成 12 年度調査のバラツキの大きい原因には、前年度に較べ参加機関が 30 機関も増えたのが一因と考えられる。同年度の標準液試料の A と B では実質的に同等の試料 (中央値は 12 vs. 10) でありながら、相対標準偏差では 171% と 17% とほぼ 10 倍の違いが生

じている。このことから、次節の国際ラウンドロービンとの比較では標準試料 B を使用した。

4. 標準液試料における国内ラボと欧米ラボの成績比較

標準液試料を用いた試験所間比較では、単に試験所間の分析結果の相対的な違いのほかに、添加量から算出した既知濃度との絶対的な比較も行うことができる。平成 12 年度の標準液試料と国際ラウンド・ロービンの Solution H とは、参加機関の数も 64 と 68 と近接しておりラボ間精度の比較には適当である。なお分析精度を較べるには、各異性体レベルの分析濃度を添加量濃度や他の分析機関の分析結果と比較するほうが、試料の毒性当量などの比較より正しく評価することができる。このような観点から、図 3 と図 4 で統一精度管理調査の結果と国際ラウンド・ロービンの結果を各異性体について比較している。

図 3 , 4 では、各異性体におけるラボ間のバラツキを箱ひげ図を用いて示している。箱の部分の真中が平均で、上部は平均+標準偏差、下部は平均 - 標準偏差を示す。ひげの先端は最大値を、下端は最小値を示す。

図 3 の統一精度管理調査結果では、異性体 13 (1,2,3,7,8,9-HxCDF) の分析精度のバラツキが異常に大きくなっている。最大値の 1400 が影響していることもあるが、箱の部分が伸びていることから他にも異常な数値を報告したラボが複数存在したことを示唆している。環境省報告書によると Grubbs の方法による異常値棄却では、異性体 13 で 4 機関、異性体 14 で 6 機関が報告されている。縦軸の 100% が添加量濃度に相当するので、箱の中央部を 100% の線と比べることにより絶対精度を推定することができる。図 3 からこの統一精度調査に参加したラボの分析絶対精度は、平均値においても既知濃度に比べて数% から最大 100% もずれることを示している。個別試験所の絶対分析精度を 1 標準偏差でみると、異性体 9 と 13 を除く各異性体では概ね $\pm 50\%$ の範囲にある。

図 4 の国際ラウンド・ロービンの結果もかなりの試験所間のバラツキを示している。しかし参加試験所の平均絶対精度は既知濃度の 100% 線上から大きくずれることはない。最大のズレが観察された異性体 7 (OCDD) でも、既知濃度に比べて 20% 程度である。個別試験所の絶対分析精度を 1 標準偏差でみると、異性体 7 と 15 を除く各異性体では概ね $\pm 50\%$ の範囲にある。

上記の限られた比較から判断すると、国内試験所間の分析精度のバラツキは、国際ラウンド・ロービンに参加した世界 29ヶ国の試験所間のバラツキにほぼ対応している。図 2 に示された日本及び北米から国際ラウンド・ロービンに参加した各 10 ラボほどの試験所間のバラツキが全地域のそれに比べて大幅に減少していたことから、これらの試験所は世界全体或いは国内全体の試験所の中でも、特に安定した分析精度を保持していることが推量さ

れる。

5. ダイオキシン類分析の精度管理上の課題

我が国におけるダイオキシン類分析試験所の精度管理の現況を、統一精度管理調査の結果データと国際ラウンド・ロービンの調査データを比較的に解析することから検討してきた。国際ラウンド・ロービンの参加試験所数においても、我が国は最多数を 3 年連続して記録しており平成 12 年度の統一精度管理調査では、ついに 100 の大台を突破した。この事実から、我が国がダイオキシン類分析において最も活性化した業界を有しているのは疑いの無いところである。その反面、多数の試験所がひしめいていることから、分析技術の未熟やラボ精度管理の不徹底など克服すべき課題も多い。

そのような環境下で、中央政府が計量行政においてダイオキシン類の分析に特化した、特定計量証明制度を発足させたことは当を得たことである。しかしながら、平成 13 年度の計量法改正は、新たな特定環境計量士を作り特定計量証明事業所を作ることにはなるが、今までわが国ダイオキシン類分析事業に参画し、ラボの精度管理の向上に貢献してきた優良外国試験所を計量証明制度に参加させないことで制度的に除外することになる。

本稿で明らかになったように、これらの優良外国ラボは我が国のトップラボと比肩できる技術とラボ精度管理を実践してきている。その実績は統一精度管理調査での優秀な成績や国の大型調査において示されている。ダイオキシン類の分析は環境汚染物質の中ではとりわけ国際化が浸透してきており、国内法である計量証明制度をダイオキシンに当てはめる k とによりビジネス機会を与えないのは、世界貿易機関 WTO での TBT 協定（貿易における技術的障壁に関する協定）などの国際協約の面からみても問題であろう。また、ダイオキシン類分析の顧客の立場に立てば、信頼のおける試験所の選択幅を狭められることになる。

改正計量法は、その目的において極微量物質の精度管理を謳い、ラボ精度管理の国際標準である ISO/IEC17025 に則った試験所精度管理を達成するとしている。現在日本市場に参入している外国試験所の多くは既にこの ISO/IEC17025 認定を取得しており、それに沿った試験所精度管理を実践している。これらのラボが国内市場に参入するには我が国の分析法である JIS K0311/0312 や環境省メソッドに準じた分析をすることは当然であるが、ラボ精度管理上の実践項目には試験所の精度パフォーマンスを経時的にモニターするラボコントロール試料 (LCS) や分析ロットごとのコンタミネーションを抜き打ち的にモニターするメソッドブランク試料 (MBS) 等参考になるものが含まれている。これらのラボ精度管理上の実践項目は、外国ラボの存在が国内試験所の精度管理に対する姿勢を向上させるのに資するものと思われる。

この統一精度管理調査及び国際ラウンド・ロービンの試験所間技能試験データの解析が、改正計量法の下でのダイオキシン類分析精度の向上に資すれば幸いである。なお、このような試験所技能試験データが参加ラボの ID や国および分析機関タイプ（公営、民間、学術）等の属性データをつけることになってきたので、これからは試験所精度管理の実情把握に民間及び行政の人も積極的に活用すべきであろう。

6. 参考文献

- 1) 官報号外第 125 号、平成 13 年 6 月 20 日：法律第 54 号 - 計量法の一部を改正する法律.
- 2) 経済産業省、平成 13 年 6 月 26 日：政策への意見募集「計量法の一部を改正する法律に基づく関係省令等に盛り込む事項のポイント（案）」及び別紙、18pp.
- 3) 経済産業省ホームページ、平成 13 年 8 月 27 日：計量法の一部を改正する法律に基づく関係省令等に盛り込む事項のポイント（案）に対するご意見とそれに対する考え方、5pp.
- 4) 経済産業省計量行政室、2001：計量法の改正 - 極微量物質の計量ニーズに対応した新たな制度の設計 - 、資源環境対策、Vol.37 No.12, pp.61-64.
- 5) 環境省環境技術室、2001：平成 12 年度環境測定分析統一精度管理調査結果 - ダイオキシン類 - 、215pp.
- 6) 環境省環境技術室、2000：平成 11 年度環境測定分析統一精度管理調査結果 - ダイオキシン類 - 、195pp.
- 7) 環境省環境技術室、1999：平成 10 年度環境測定分析統一精度管理調査結果 - ダイオキシン類 - 、125pp.
- 8) 小野彰、2000：WTO 体制の法構造、東京大学出版会.

***On problems in the Japanese Dioxin Analysis Services inferred from outcomes of the International Interlaboratory Proficiency Testing and the Unified QA/QC Testing**

****Yuji Horie, グリーンブルー(株)、東京都大田区東糞谷 5-4-11**