計量証明書番号　309961
管理番号　W-200111

# 計　量　証　明　書

御依頼先

群馬県伊勢崎市下触町884-1

株式会社神澤組　様

【測定項目：観測井水（ダイオキシン類）】

令和2年1月28日 にご依頼いただきました試料の試験結果を
別紙の通り御報告致します。

発行日　令 和 2 年 3 月 3 日

特定計量証明事業認定番号　N-0028-01
計量証明事業登録（特定）群特第1号
計量証明事業登録（濃度）環第 5号
計量証明事業登録（騒音）環第15号
計量証明事業登録（振動）環第25号

株式会社　環境技研

郵便番号 370－3511
群馬県高崎市金古町1709－1
TEL　027－372－5111
FAX　027－372－5001

認定特定計量証明事業者

計量証明書番号　309961
管理番号　W-200111

# 計　量　証　明　書

**御依頼先**　株式会社神澤組　様

**試料名**　観測井水

**試料採取位置**　観測井戸

**試料採取時刻**　令和2年1月28日　11時13分　～　11時38分

**試料採取者**　株式会社環境技研　金田・伊丹

## 計量結果

| 測定項目 | | | 測定値 |
|---|---|---|---|
| ダイオキシン類総量 | | 実測濃度　pg/L | 56 |
| | | 毒性等量　pg-TEQ/L | ＊　0.15 |
| | PCDDs総量 | 実測濃度　pg/L | 6.2 |
| | | 毒性等量　pg-TEQ/L | ＊　0.051 |
| | PCDFs総量 | 実測濃度　pg/L | 3.7 |
| | | 毒性等量　pg-TEQ/L | ＊　0.086 |
| | Co-PCBs総量 | 実測濃度　pg/L | 46 |
| | | 毒性等量　pg-TEQ/L | ＊　0.010 |

**測定方法**

ダイオキシン類　JIS K 0312:2008
工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法

＊　毒性等量は、実測濃度が検出下限値以上の場合はそのまま、検出下限値未満の場合は検出下限値の1/2を用いて算出した。

毒性等量[pg-TEQ/L]は計量証明対象外です。

| 株式会社環境技研 | 測定担当者 | 計量管理者 |
|---|---|---|
| 計量証明事業登録群特第1号 | 加藤　加田 | 加田　誠 |

# 環境水試料中のダイオキシン類測定結果

| 定量対象成分 | | | 観測井水 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 実測濃度（Ｃｓ） | 試料における検出下限 | 試料における定量下限 | 毒性等量（ＴＥＱ） |
| | 単位 | | pg/L | pg/L | pg/L | pg-TEQ/L |
| PCDDs | 1,3,6,8-TeCDD | | 1.0 | 0.009 | 0.030 | |
| | 1,3,7,9-TeCDD | | 0.30 | 0.009 | 0.030 | |
| | 2,3,7,8-TeCDD | | < 0.009 | 0.009 | 0.030 | × 1 < 0.0045 > |
| | TeCDDs | | 1.5 | 0.009 | 0.030 | |
| | 1,2,3,7,8-PeCDD | | ( 0.03 ) | 0.01 | 0.04 | × 1 0.03 |
| | PeCDDs | | 0.66 | 0.01 | 0.04 | |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDD | | ( 0.02 ) | 0.02 | 0.06 | × 0.1 0.002 |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDD | | ( 0.05 ) | 0.03 | 0.09 | × 0.1 0.005 |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDD | | ( 0.04 ) | 0.02 | 0.08 | × 0.1 0.004 |
| | HxCDDs | | 0.71 | 0.02 | 0.06 | |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | | 0.42 | 0.02 | 0.05 | × 0.01 0.0042 |
| | HpCDDs | | 0.74 | 0.02 | 0.05 | |
| | OCDD | | 2.7 | 0.1 | 0.3 | × 0.0003 0.00081 |
| | Total PCDDs | | 6.2 | | | 0.051 |
| PCDFs | 1,2,7,8-TeCDF | | 0.09 | 0.01 | 0.04 | |
| | 2,3,7,8-TeCDF | | 0.14 | 0.01 | 0.04 | × 0.1 0.014 |
| | TeCDFs | | 1.0 | 0.01 | 0.04 | |
| | 1,2,3,7,8-PeCDF | | 0.19 | 0.01 | 0.03 | × 0.03 0.0057 |
| | 2,3,4,7,8-PeCDF | | 0.08 | 0.01 | 0.04 | × 0.3 0.024 |
| | PeCDFs | | 1.0 | 0.01 | 0.03 | |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDF | | 0.22 | 0.03 | 0.09 | × 0.1 0.022 |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDF | | 0.10 | 0.02 | 0.08 | × 0.1 0.01 |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDF | | < 0.02 | 0.02 | 0.06 | × 0.1 < 0.001 > |
| | 2,3,4,6,7,8-HxCDF | | ( 0.06 ) | 0.02 | 0.07 | × 0.1 0.006 |
| | HxCDFs | | 0.85 | 0.02 | 0.06 | |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | | 0.30 | 0.03 | 0.09 | × 0.01 0.003 |
| | 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | | 0.06 | 0.01 | 0.04 | × 0.01 0.0006 |
| | HpCDFs | | 0.49 | 0.01 | 0.04 | |
| | OCDF | | 0.29 | 0.03 | 0.09 | × 0.0003 0.000087 |
| | Total PCDFs | | 3.7 | | | 0.086 |
| Total (PCDDs + PCDFs) | | | 9.9 | | | 0.14 |
| Co-PCBs | 3,4,4',5-TeCB | (#81) | ( 0.03 ) | 0.02 | 0.07 | × 0.0003 0.000009 |
| | 3,3',4,4'-TeCB | (#77) | 0.84 | 0.02 | 0.08 | × 0.0001 0.000084 |
| | 3,3',4,4',5-PeCB | (#126) | 0.08 | 0.01 | 0.04 | × 0.1 0.008 |
| | 3,3',4,4',5,5'-HxCB | (#169) | 0.034 | 0.009 | 0.030 | × 0.03 0.00102 |
| | Total ノンオルト体 | | 0.98 | | | 0.0091 |
| | 2',3,4,4',5-PeCB | (#123) | 0.76 | 0.02 | 0.08 | × 0.00003 0.0000228 |
| | 2,3',4,4',5-PeCB | (#118) | 29 | 0.02 | 0.08 | × 0.00003 0.00087 |
| | 2,3,3',4,4'-PeCB | (#105) | 11 | 0.02 | 0.07 | × 0.00003 0.00033 |
| | 2,3,4,4',5-PeCB | (#114) | 0.70 | 0.02 | 0.08 | × 0.00003 0.000021 |
| | 2,3',4,4',5,5'-HxCB | (#167) | 1.0 | 0.01 | 0.04 | × 0.00003 0.00003 |
| | 2,3,3',4,4',5-HxCB | (#156) | 2.3 | 0.04 | 0.13 | × 0.00003 0.000069 |
| | 2,3,3',4,4',5'-HxCB | (#157) | 0.69 | 0.04 | 0.12 | × 0.00003 0.0000207 |
| | 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB | (#189) | 0.11 | 0.02 | 0.08 | × 0.00003 0.0000033 |
| | Total モノオルト体 | | 45 | | | 0.0014 |
| Total Coplanar PCBs | | | 46 | | | 0.010 |
| Total ダイオキシン類 | | | 56 | | | 0.15 |

測定記録

1. 試料採取時立会い者：　千明様
2. 分析に使用した試料量　　10.00 L
3. 計量を実施した期間：　令和2年1月28日～令和2年3月3日
4. 試料の採取、前処理、分析などの計量証明事業の工程の一部を自ら行っていない場合には、その業務の内容及びその業務に従事した事業所名、所在地を以下に示す。

| | |
|---|---|
| 外注業務 | 外注業務なし |
| 外注業者 | |
| 所在地 | |

気　温　：　5.0 ℃
水　温　：　13.0 ℃
臭　気　：無臭
外　観　：無色濁

注）1. 実測濃度（Ｃｓ）：ダイオキシン類濃度（pg/L）
2. 毒性等量（ＴＥＱ）：2,3,7,8-TeCDD毒性等量（pg-TEQ/L）
3. 毒性等価係数（ＴＥＦ）：ダイオキシン類対策特別措置法施行規則（総理府第六十七号）による。
4. 実測濃度中の（　）付の数値は、検出下限値以上定量下限値未満の濃度であることを示す。
5. 実測濃度の欄において、検出下限値未満であった場合は検出下限値（＜検出下限値）を表示。
6. 毒性等量(TEQ)は、検出下限値以上定量下限値未満の値はそのまま、検出下限値未満の値は検出下限値の1/2を用いて算出したものである。
7. 試料採取者が「＊＊＊＊様持ち込み試料」となっている試料の採取に関しては、当社は関知しておりません。

# ダイオキシン類基準値

| 試料種 | 基準値 | |
|---|---|---|
| 排水 | 10 | pg-TEQ/L |
| 環境水 | 1 | pg-TEQ/L |
| 水道水 | 1 | pg-TEQ/L |
| 土壌 | 1000 | pg-TEQ/g |
| 底質 | 150 | pg-TEQ/g |
| 焼却灰 | 3 | ng-TEQ/g |
| ばいじん | 3 | ng-TEQ/g |
| 環境大気 | 0.6 | pg-TEQ/$m^3$ |

# 用語の定義

異性体　：　異性の関係にある化合物。ここでは、塩素の置換した数と位置によってPCDDs75種類、PCDFs135種類、PCBs209種類の異なった分子構造の化合物が存在する。

同族体　：　塩素の数が同じで置換位置だけを異にする化合物の一群を指す。

PCDDs　：　ポリクロロジベンゾーパラージオキシン

PCDFs　：　ポリクロロジベンゾフラン

TeCDDs　：　テトラクロロジベンゾーパラージオキシン

PeCDDs　：　ペンタクロロジベンゾーパラージオキシン

HxCDDs　：　ヘキサクロロジベンゾーパラージオキシン

HpCDDs　：　ヘプタクロロジベンゾーパラージオキシン

OCDD　：　オクタクロロジベンゾーパラージオキシン

TeCDFs　：　テトラクロロジベンゾフラン

PeCDFs　：　ペンタクロロジベンゾフラン

HxCDFs　：　ヘキサクロロジベンゾフラン

HpCDFs　：　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

Co-PCB　：　コプラナーPCBとは、PCBsの中でダイオキシン類と同様の毒性をもつ異性体を指す。共平面構造型塩化ビフェニルでオルト位に塩素が配位していないもの、１つあるいは２つ配位しているもので14種類（ジオルト体を除くと12種類）を規定する。

TEF　：　毒性等価係数（2,3,7,8-TeCDD　Toxicity　Equivalency　Factor）
2,3,7,8-TeCDDの毒性を1とし、他の2,3,7,8-位置に塩素が置換した異性体の毒性を係数により表したもの。

TEQ　：　毒性等量（2,3,7,8-TeCDD　Toxicity　Equivalency　Quantity）
2,3,7,8-位置に塩素が置換した異性体の実測濃度にTEFを乗じて、その濃度を毒性の最も強い2,3,7,8-TeCDDとしての濃度に換算したもの。

Cs　：　実測濃度　採取した検体中の実際の被検物質濃度。

C　：　換算濃度　排ガス試料について、助燃空気の吹き込み等に伴う排ガスの希釈の影響を無くし、ダイオキシン類濃度の評価をしやすくするため、排ガス中の酸素濃度を12%となるようにして換算した濃度。

下限値　：　分析精度上、一定の信頼性が担保されるべき最小検出濃度で、この値以下で被検物質が存在する可能性があっても不検出とする。

RRF　：　相対感度係数

1ng　：　1ナノグラム　0.000000001g　（10億分の1）

1pg　：　1ピコグラム　0.000000000001g　（1兆分の1）

1㎥　：　1立方メートル　標準状態（0℃、101.32kPa）における1立方メートルの気体体積

1ng/㎥：　1ナノグラム毎立方メートル　試料1㎥中に1ngの被検物質が存在する濃度

1ng/g　：　1ナノグラム毎グラム　試料1g中に1ngの被検物質が存在する濃度

1ng/L　：　1ナノグラム毎リットル　試料1L中に1ngの被検物質が存在する濃度

ダイオキシン類濃度計算式

$$RRFcs = \frac{Qcs}{Qs} \times \frac{As}{Acs}$$

Qcs ：標準液中のｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ内部標準物質の量
Qs ：標準液中の分析対象物質の量
As ：標準液中の分析対象物質のﾋﾟｰｸ面積
Acs ：標準液中のｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ内部標準物質のﾋﾟｰｸ面積

$$Qi = \frac{Ai}{Acsi} \times \frac{Qcsi}{RRFcs}$$

Qi ：抽出液全量中の異性体の量
Ai ：ｸﾛﾏﾄ上の異性体のﾋﾟｰｸ面積
Acsi ：対応するｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ内部標準物質のﾋﾟｰｸ面積
Qcsi ：対応するｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ内部標準物質の添加量
RRFcs ：対応するｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ内部標準物質との相対感度

$$Ci = (Qi-Qt) \times \frac{1}{V}$$

Ci ：試料中の異性体の濃度
Qi ：抽出液全量中の異性体の量
Qt ：空試験での異性体の量
V ：試料の採取量

$$RRFrs = \frac{Qrs}{Qcs} \times \frac{Acs}{Ars}$$

Qrs ：標準液中のｼﾘﾝｼﾞｽﾊﾟｲｸ内部標準物質の量
Qcs ：標準液中のｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ内部標準物質の量
Acs ：標準液中のｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ内部標準物質のﾋﾟｰｸ面積
Ars ：標準液中のｼﾘﾝｼﾞｽﾊﾟｲｸ内部標準物質のﾋﾟｰｸ面積

$$RRFss = \frac{Qcs}{Qss} \times \frac{Ass}{Acs}$$

Qcs ：標準液中のｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ内部標準物質の量
Qss ：標準液中のｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞｽﾊﾟｲｸ内部標準物質の量
Ass ：標準液中のｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞｽﾊﾟｲｸ内部標準物質のﾋﾟｰｸ面積
Acs ：標準液中のｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ内部標準物質のﾋﾟｰｸ面積

$$Rc = \frac{Acsi}{Arsi} \times \frac{Qrsi}{RRFrs} \times \frac{100}{Qcsi}$$

Rc ：ｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ回収率
Acsi ：ｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ内部標準物質のﾋﾟｰｸ面積
Arsi ：対応するｼﾘﾝｼﾞｽﾊﾟｲｸ内部標準物質のﾋﾟｰｸ面積
Qrsi ：対応するｼﾘﾝｼﾞｽﾊﾟｲｸ内部標準物質の添加量
RRFrs ：対応するｼﾘﾝｼﾞｽﾊﾟｲｸ内部標準物質との相対感度
Qcsi ：ｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ内部標準物質の添加量

$$Rs = \frac{Assi}{Acsi} \times \frac{Qcsi}{RRFss} \times \frac{100}{Qssi}$$

Rs ：ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞｽﾊﾟｲｸ回収率
Assi ：ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞｽﾊﾟｲｸ内部標準物質のﾋﾟｰｸ面積
Acsi ：対応するｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ内部標準物質のﾋﾟｰｸ面積
Qrsi ：対応するｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ内部標準物質の添加量
RRFss ：対応するｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ内部標準物質との相対感度
Qssi ：ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞｽﾊﾟｲｸ内部標準物質の添加量

１．ダイオキシン類分析条件

１）GC部：アジレント・テクノロジー　7890B

ａ）測定対象：TeCDD～OCDD, TeCDF～OCDF
HxCB, HpCB
使用カラム：BPx-DXN　(60m×0.25mm, Id)　SGE社
注入口温度：280℃
イオン源温度：280℃
注入方法：スプリットレス（90sec）
カラム温度：

130℃(1min) —15℃/m→ 210℃(1min) —3℃/min→ 310℃(15min) —5℃/min→ 320℃(4.5min)

ｂ）HxCDD～OCDD, TeCDF～OCDF
TeCB～HpCB
使用カラム：RH-12ms　(60m×0.25mm, Id)　INVENTX社
注入口温度：280℃
注入方法：スプリットレス（90sec）
イオン源温度：280℃
カラム温度：

150℃(1min) —10℃/min→ 210℃(0min) —3℃/min→ 280℃(0min) —20℃/min→ 320℃(11.70min)

２）MS部：日本電子　JMS-800D　UltraFOCUS

イオン化法：EI　　分解能：10,000以上
イオン化電流：500μA　　イオン加速電圧：10kV
電子加速電圧：38eV　　検出方法：ロックマス方式によるSIM法

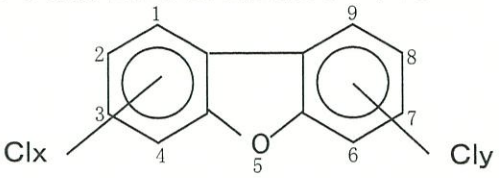
２．定性及び定量方法

分析試料を0.5～2μL分取し、GC/MSに注入した。得られたＳＩＭクロマトグラム上の２つのモニターイオン質量数ピークの保持時間が同じであり、面積比が標準品とほぼ同じで同位体存在比から推定されるイオン強度比に対して±15%（検出下限の３倍以下の濃度では±25%）以内であればそのピークをダイオキシン類として定量した。

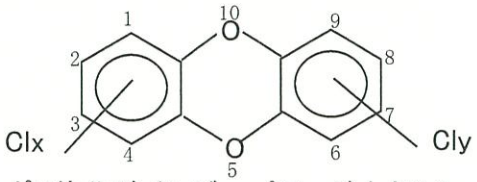
# 参考資料　ダイオキシン類について(略説)

ダイオキシン類(ダイオキシン類対策特別措置法　2000．1．15施行)に関し、その構造式等を以下に示す。

(1)ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)、ポリ塩化ジベンゾーパラージオキシン(PCDDs)は下記の構造を有する有機塩素系芳香族物質である。




ポリ塩化ジベンゾフラン
(PCDFs)




ポリ塩化ジベンゾーパラージオキシン
(PCDDs)

上記の構造式からも分かるように、それぞれジベンゾフランとダイオキシンの基本骨格上に1～8個の塩素原子が置換した分子の総称である。

塩素原子の置換した位置および数によって16個の同族体と210個の異性体が存在する。

以下に同族体情報(分子量、異性体の数等)を示す。

なお、分析対象となるPCDFsとPCDDsは毒性等価係数(TEF)を有する異性体(2，3，7，8－位置置換異性体17個)を含む4～8塩化体の136異性体である。

PCDFsの同族体情報

| 塩素数 | 英名 | 同族体略号 | 分子式 | 分子量* | 異性体の数 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | monochloro** | MoCDF | $C_{12}H_7ClO$ | 202 | 4 |
| 2 | dichloro | DiCDF | $C_{12}H_6Cl_2O$ | 236 | 16 |
| 3 | trichloro | TrCDF | $C_{12}H_5Cl_3O$ | 270 | 28 |
| 4 | tetrachloro | TeCDF | $C_{12}H_4Cl_4O$ | 304 | 38 |
| 5 | pentachloro | PeCDF | $C_{12}H_3Cl_5O$ | 338 | 28 |
| 6 | hexachloro | HxCDF | $C_{12}H_2Cl_6O$ | 372 | 16 |
| 7 | heptachloro | HeCDF | $C_{12}H_1Cl_7O$ | 406 | 4 |
| 8 | octachloro | OCDF | $C_{12}Cl_8O$ | 440 | 1 |
| | | | | | 計　135 |

*　Cl＝35として計算し、小数点以下は省略した。

**　厳密にはPCDFではないが、アメリカ合衆国EPA等に準じてPCDFsに含めた。

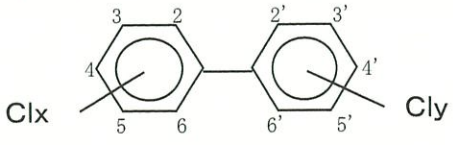
PCDDsの同族体情報

| 塩素数 | 英名 | 同族体略号 | 分子式 | 分子量* | 異性体の数 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | monochloro** | MoCDD | $C_{12}H_7ClO_2$ | 218 | 2 |
| 2 | dichloro | DiCDD | $C_{12}H_6Cl_2O_2$ | 252 | 10 |
| 3 | trichloro | TrCDD | $C_{12}H_5Cl_3O_2$ | 286 | 14 |
| 4 | tetrachloro | TeCDD | $C_{12}H_4Cl_4O_2$ | 320 | 22 |
| 5 | pentachloro | PeCDD | $C_{12}H_3Cl_5O_2$ | 354 | 14 |
| 6 | hexachloro | HxCDD | $C_{12}H_2Cl_6O_2$ | 388 | 10 |
| 7 | heptachloro | HeCDD | $C_{12}H_1Cl_7O_2$ | 422 | 2 |
| 8 | octachloro | OCDD | $C_{12}Cl_8O_2$ | 456 | 1 |
| | | | | | 計　75 |

*　Cl＝35として計算し、小数点以下は省略した。

**　厳密にはPCDDではないが、アメリカ合衆国EPA等に準じてPCDDsに含めた。

(2)　コプラナーポリ塩化ビフェニルは下記の構造を有するポリ塩化ビフェニル(PCBs)のうち




(x＋y≦10)

ポリ塩化ビフェニル(PCBs)

①オルト位(2，2'，6および6')に置換塩素をもたないもの(ノンオルト体)

②オルト位に1個置換塩素をもつ(モノオルト体)

③オルト位に2個置換塩素をもつ(ジオルト体)

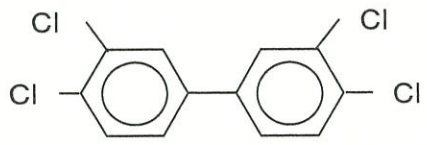
上記①～③で4塩化体以上の異性体の数種類は共平板状(コプラナー)の構造を示す有機塩素系芳香族物質である。

PCBs置換塩素の数や位置によって理論的に209種類の異性体が存在する。

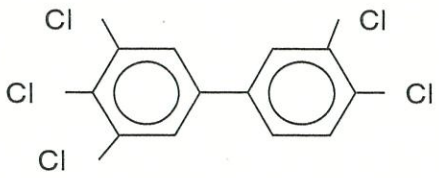
またこのPCBsには各異性体すべてにIUPAC番号がつけられている。

次頁にCo－PCBsの構造式を示す。

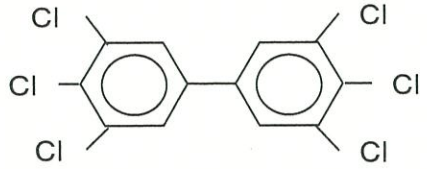
(このうちジオルト体の2つの異性体はダイオキシン類対策特別措置法には含まれていない。)



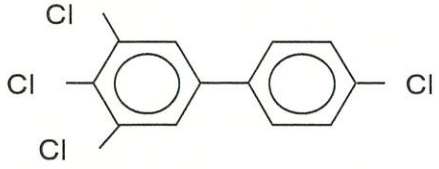
3,3',4,4'-TeCB (#77)



3,3',4,4',5-PeCB (#126)

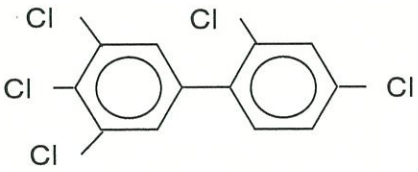


3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)

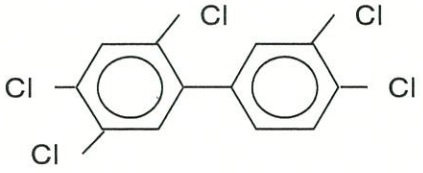


3,4,4',5-TeCB (#81)

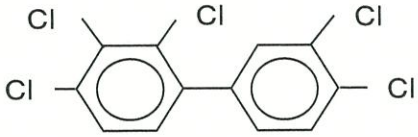
ノンオルト体



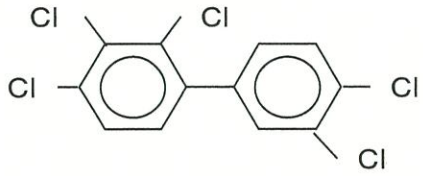
2',3,4,4',5-PeCB (#123)



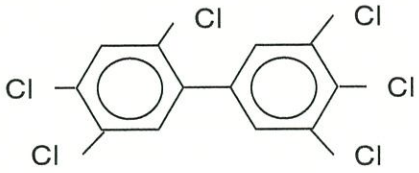
2,3',4,4',5-PeCB (#118)



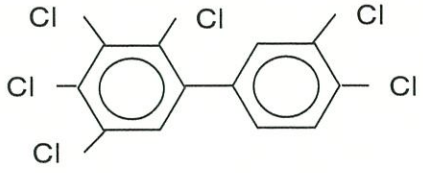
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)



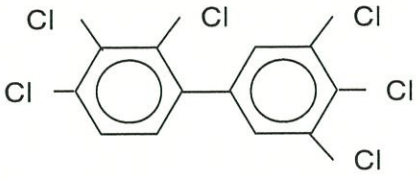
2,3,4,4',5-PeCB (#114)



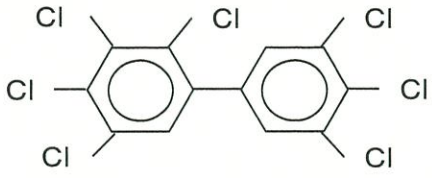
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)



2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)

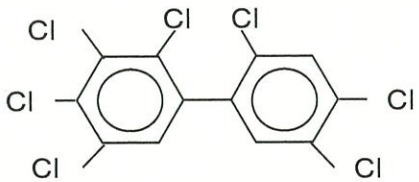


2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)

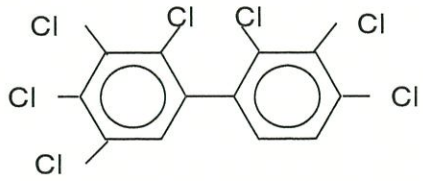


2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)

モノオルト体



2,2',3,4,4',5,5'-HpCB (#180)



2,2',3,3',4,4',5-HpCB (#170)

ジオルト体