

ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアルの主な改定点（平成20年3月）

項目	主な改定点
1 用語・略語の定義	
1.2 分析に係る用語、略語の定義	○ 用語・略語の定義を一部見直した（ダイオキシン類、異性体、同族体、2,3,7,8-位塩素置換体、コプラナーPCBs、検出下限、定量下限等）。
3 調査・測定方法	
3.1 調査・測定方法の概要	○ 図-1に試料の採取から測定の流れを記載した。
3.2 試料の目標検出下限・目標定量下限	○ 目標検出下限を記載した。 ○ Co-PCBsの目標定量下限を見直し2.0pg/gとした。
4 調査方法	
4.1 調査の進め方	○ 図-2、3、5、6を見直した。 ○ (1)e)地域概況調査の結果の評価、(2)a)②発生源周辺状況把握調査又は対象地状況把握調査で調査指標値を超えた場合、(3)a)①調査地点の設定、b)①調査深度、(4)b)土壌の原位置浄化対策を実施した場合の内容を一部見直した。
4.2 試料採取	○ 試料採取地点の設定で、「調査地点の状況により、5地点混合方式の間隔が十分とれない場合、中心及び4方位以外で代表性を確保できる5地点を設定してもよい」ことを記載した。 ○ 試料容器について、「ブランク試験によって、測定に支障がないことを確認する。」ことを記載した。
4.3 分析試料の調製	○ 風乾の規定を一部見直し、操作を自然乾燥とすること、室温以上の加熱、送風等を行ってはならないこと、試料間の汚染等が起こらないようにすること等とした。
5 測定分析方法	
5.1 測定分析方法の概要	○ 測定分析方法の概要を記載した。（試料中に鉱物油等の油分が多いとき等は、必要に応じてゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）又はヘキサン・ジメチルスルホキシド（DMSO）分配を加えてもよい等）
5.2 試薬	○ 分析操作に必要な試薬等を一部見直した。
5.3 器具及び装置	○ ガスクロマトグラフの試料導入部に大量注入方式（温度プログラム気化注入方式、カラムスイッチングクライオフォーカス方式等）を記載した。 ○ カラムの規定を見直し、PCDDs及びPCDFsの測定では、使用する温度条件において2,3,7,8-位塩素置換体が可能

項目	主な改定ポイント
	<p>な限り単離でき、かつすべての化合物についてクロマトグラム上における溶出位置の判明しているカラムを使用すること、及び Co-PCBs の測定では、使用する温度において 12 種類の Co-PCBs が他の PCB 化合物と可能な限り単離でき、かつ 4 塩化物から 10 塩化物の PCB 化合物すべてについてクロマトグラム上における溶出位置の判明しているカラムを使用することとした。</p>
5.4 抽出	<ul style="list-style-type: none"> ○ クリーンアップスパイク用内標準物質の規定を見直し、PCDDs・PCDFs については 2,3,7,8-位塩素置換体 17 種類、Co-PCBs についてはノンオルト体及びモノオルト体の 12 種類をそれぞれ添加することとした。 ○ クリーンアップスパイクの添加位置を見直し、抽出前の試料とするが、試料の濃度が予想できない場合には、抽出液の適量に添加してもよいこととした。 ○ ソックスレー・ディーンスターク形抽出器を用いる方法を記載した。
5.5 クリーンアップ	<ul style="list-style-type: none"> ○ 表-4 にクリーンアップ法と期待される効果を記載した。 ○ カラムクロマトグラフィの溶離条件について、あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行い確認し十分な精製効果が得られれば、本マニュアルの溶離条件通りにしなくても良いと記載した。 ○ ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)とヘキサン・ジメチルスルホキシド(DMSO)分配を記載した。
5.6 シリンジスパイクの添加、GC/MS 測定用試料の調製	<ul style="list-style-type: none"> ○ シリンジスパイクの添加、GC/MS 測定用試料の調製を記載した。
5.7 測定	<ul style="list-style-type: none"> ○ 設定した条件における各化合物の分離状況を飛灰等の抽出液の試料を測定して確認することを記載した。 ○ ガスクロマトグラフの測定条件の設定例を見直し、表-5 に示した。 ○ 質量分析計(MS)の測定質量／電荷数 (m/z) の条件設定を見直し、「1 つのピークに対して十分な測定点を確保するため、クロマトグラムにおける単独成分のピークの最も幅の狭いピークであってもそのピークを構成する測定点が 7 点以上となるように選択イオン検出のサンプリングの周期を設定する」とした。 ○ ロックマスチャンネルのクロマトグラム応答の変動の規定を見直した。

項目	主な改定点
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 検量線作成において、各標準物質の対応する2つの質量／電荷数のイオンのピーク面積の強度比を求め、塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比と「ほぼ一致することを確認する」を「±15%以内で一致することを確認する」に見直した。 ○ 検量線作成時の相対感度係数（RRFcs）の変動係数を見直し、5%以内から5%を目安に可能な限り小さくなるようにし、変動係数が10%を超える化合物があってはならないこととした。 ○ 計算に用いる測定チャンネルのピーク面積の規定を記載した。 ○ 試料測定時に確認する標準液の相対感度係数（RRFcs 及び RRFrs）を見直し、検量線作成時の相対感度係数に対して RRFcs については±10%以内、RRFrs±20%以内であれば、検量線作成時の相対感度係数を用いて測定を行うこととした。
5.8 同定及び定量	<ul style="list-style-type: none"> ○ 測定用試料中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積が標準液におけるシリンジスパイク内標準物質のピーク面積の70%以上であることを確認することと記載した。 ○ 同定において、塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比との割合を「定量下限付近の濃度によっては±25%」を「定量下限以下の濃度では±25%」に見直した。
5.9 検出下限及び定量下限、回収率の確認	<ul style="list-style-type: none"> ○ 装置、測定方法、試料及び試料測定時の検出下限及び定量下限を算出することを記載した。 ○ 測定値の丸めは行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は有効数字1桁とし、定量下限は、検出下限と同じ桁まで丸めると記載した。
5.10 結果の報告	<ul style="list-style-type: none"> ○ 単独で定量できなかった2,3,7,8-位塩素置換体については、単独で定量できていないことが分かるように結果表の2,3,7,8-位塩素置換体の欄に重なっている異性体の名称を明記することとした。 ○ TEFをWHO-TEF2006に変更した。
6 測定精度の管理	
6.2 測定データの信頼性の確保	<ul style="list-style-type: none"> ○ 二重測定を見直し、2,3,7,8-位塩素置換体の各化合物（17化合物）及びCo-PCBsの定量下限以上の測定値の平均値を求め、個々の測定値が平均値の±30%以内であることを確認することを追加した。