

土壤のダイオキシン類簡易測定法マニュアル
の活用に向けた参考資料

平成 23 年 3 月

目 次

| | |
|--|----|
| 1. はじめに..... | 1 |
| 2. 簡易法の導入経緯について..... | 2 |
| 3. 簡易法の適用範囲について..... | 2 |
| 4. 簡易法における再測定が必要なケースについて..... | 6 |
| 5. ダイオキシン類簡易法の概要について..... | 8 |
| 6. 試料からの抽出・クリーンアップについて..... | 13 |
| 7. GC/MS による測定（GC/HRMS 法、GC/QMS 法及び GC/ITMS/MS 法）について..... | 16 |
| （参考）ダイオキシン類の環境測定に係る精度管理指針について..... | 19 |

1. はじめに

土壌中のダイオキシン類の測定方法については、ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質の汚染を含む。）及び土壌の汚染に係る環境基準（平成11年12月27日環境庁告示第68号）（以下「告示」という。）において定めており、その具体的な内容は、ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル（以下、「土壌マニュアル」という。）において定めているが、この測定方法（以下、「土壌マニュアル法」という。）は測定に時間とコストを要することから、効率化が課題となっていた。

このような状況に対応するため、土壌中のダイオキシン類の簡易で低コストな測定方法に関する検討が行われ、平成21年3月に土壌のダイオキシン類簡易測定法マニュアル（以下「簡易法マニュアル」という。）が策定された。

この簡易法マニュアルで示された測定法（以下「簡易法」という。）では、抽出及びクリーンアップの操作における簡略化や、安価な測定機器を用いた測定が可能となっているが、簡易法により得られた毒性等量の合計値が調査指標値の半分以上から環境基準の倍以下までの範囲では土壌マニュアル法による再測定を必要とすること、また、再測定の必要性から調査指標値未満以外の結果を得た後の周辺地点の調査に簡易法と土壌マニュアル法のどちらを利用するか判断する必要があり土壌マニュアル法のみを利用した場合と比べて調査の流れが複雑になることなどから、簡易法の適用は見送られることがある。

しかしながら、これまでのダイオキシン類による土壌の汚染の状況から試算すると、簡易法を適用して分析を行った場合においても、調査の種類によっては再測定となるケースはわずかという結果が得られている。また、ダイオキシン類に係る土壌調査測定においては、資料等調査の結果を考慮すれば、土壌マニュアル法と簡易法を適切に使い分けることができる可能性が示唆されている。

本書は、簡易法の理解がより深まるよう、簡易法の利点や適用の留意点等を取りまとめたものである。

本書が活用され簡易法の普及が進むことで、より多くの地点で常時監視が行われるとともに、調査・対策の円滑化が図られることによって、土壌中のダイオキシン類によるリスクの低減の一助となることを期待する。

なお、本書のうち「3. 簡易法の適用範囲について」及び「4. 簡易法における再測定が必要なケースについて」については、ダイオキシン類の土壌に係る調査業務の発注を行う地方公共団体等の土壌の常時監視の事務の担当者を対象に、「5. ダイオキシン類簡易法の概要について」から「7. GC/MSによる測定（GC/HRMS法、GC/QMS法及びGC/ITMS/MS法）について」までについては、簡易法を実施する分析担当者を対象に記載した。それぞれの立場等に応じて、必要となる箇所を中心に御活用いただきたい。

2. 簡易法の導入経緯について

土壌中のダイオキシン類の測定方法への簡易測定法の追加にあたっては、公募した様々な簡易測定法の中で、多様な試料を用いた分析試験において、①土壌マニュアル法による測定値との比が 0.5～2.0 の範囲に入っていること、②土壌マニュアル法より安価に測定できること、③土壌マニュアル法より迅速に測定できること、④定量下限値が 50pg-TEQ/g より低いこと、⑤土壌マニュアル法による測定値との比が 0.5 より小さくなる確率が 1%未満であること^{注1)}、⑥土壌マニュアル法による測定値との比が 2.0 より大きくなる確率が 1%未満であること^{注1)}、⑦同一サンプルの繰り返し試験の変動係数が 30%未満であること、といった 7 項目の基準に全て適合したもののみを採用した。

その結果、抽出法としては①ソックスレー抽出、②高圧流体抽出が、測定法としては①高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/HRMS)^{注2)}、②ガスクロマトグラフ四重極形質量分析計 (GC/QMS)、③ガスクロマトグラフ三次元四重極形質量分析計 (GC/ITMS/MS)^{注3)} が上述の基準に適合したことから、簡易法として位置付けられることとなった。

注 1) 土壌マニュアル法との比について、その値のばらつき等から統計的手法により⑤及び⑥に適合するかどうかを判定した

注 2) 土壌マニュアル法と異なりガスクロマトグラフにおいて 1 種類のキャピラリーカラムで異性体を分離し、二重収束方式で分解能が 10,000 以上の質量分析計により測定する方法。なお、特定の要件を満たすカラムを使用する場合には

注 3) ガスクロマトグラフィオントラップ形質量分析計とも呼ばれる

3. 簡易法の適用範囲について

簡易法マニュアルでは、ダイオキシン類による土壌の汚染に係る各種調査のうち、継続的な毒性等量の推移の把握を必要とする「継続モニタリング調査」以外の調査で適応することが可能である。調査の種類に応じた簡易法の適用に関する判断の目安とその考え方を表 1 に示す。

地域概況調査のうち的一般環境把握調査及び発生源周辺状況把握調査並びに調査指標確認調査では、土壌マニュアル法による再測定を行う確率が、これまでの事例等から極めて低いと判断され、簡易法を導入するメリットが大いに期待できる。また、地域概況調査の対象地状況把握調査、範囲確定調査及び対策効果確認調査においては、汚染の状況等に応じて土壌マニュアル法による再測定を必要とする検体が多くなることから、簡易法の適用については事前に行った資料等調査（資料調査、聞き取り調査、現地調査等）から適宜判断することが重要であると考えられる。

環境省において、対象地状況把握調査及び範囲確定調査で簡易法を適用した例（コラム 2 参照）では、対象地状況把握調査において簡易法で測定した全 17 検体のうち 4 検体、範囲確定調査において簡易法で測定した全 27 検体のうち 4 検体で土壌マニュアル法による再測定が必要であった。なお、対象地状況把握調査で再測定が必要となった地点は、資料等調査により汚染のおそれが高い（土壌マニュアル法による再測定の可能性が高い）ことが判明してい

た地点であった。こういった事例からも、簡易法の適用に関しては、資料等調査により土地利用及び管理状況の履歴等を調査し、ダイオキシン類による土壌の汚染のおそれを考慮した上で、決定することが望ましいものと思量される。

表 1 簡易法の適用に関する判断の目安とその考え方

| 調査 | | 判断目安とその考え方 |
|----------------|-------------|--|
| 地域 概況 調査 | 一般環境把握調査 | 土壌マニュアル法による再測定を行う確率は極めて低く、簡易法を導入することによるメリットが十分に期待できる。 |
| | 発生源周辺状況把握調査 | 土壌マニュアル法による再測定を行う確率はかなり低く、簡易法を導入することによるメリットが十分に期待できる。 |
| | 対象地状況把握調査 | 対象地とした地域の中で、特に汚染のおそれの高い地点については、土壌マニュアル法による再測定を必要とする検体が多くなるため、対象地として選定した資料等調査の結果等から簡易法を使用するか判断することが必要となる。 |
| 調査指標確認調査 | | <p>事前の調査において「調査指標値以上、環境基準以下」であった地点の上限値が 1,000pg-TEQ/g に近い場合には、当該地点において土壌マニュアル法を実施するより、簡易測定法を用いて調査指標確認調査を行い、「調査指標値未滿」の地点で「環境基準以下、調査指標値以上のおそれ」の地点を囲む方が効率的に調査を行うことができる可能性もあるが、再測定が必要になることも想定されメリットはそれほど期待できない。</p> <p>一方、上記の事前調査地点において上限値が 500pg-TEQ/g 程度までの場合には、当該地点を土壌マニュアル法で再測定すれば調査を終了できる可能性があることから、事前の調査地点の状況に応じて、簡易法を使用するか判断することが必要となる。</p> |
| 範囲確定調査 | | 土壌マニュアル法による再測定は簡易法の評価が「環境基準超過のおそれ」となった場合であるが、事前の調査において環境基準を超過した地点を含む地域を対象とした調査であることから、土壌マニュアル法による再測定を行う可能性があり、試料採取地点の地歴、その他の状況を十分に収集・検討し、簡易法を使用するか判断することが必要となる。 |
| 対策効果確認調査 | | 土壌マニュアル法による再測定は簡易法の評価が「環境基準以下、調査指標値以上のおそれ」となった場合のみであり、かつ対策を行った後の調査であることから、簡易法を導入することによるメリットがかなり期待できる。 |

「コラム」簡易法を導入した場合の試算

1. 再測定の可能性に関する試算

簡易法で分析した場合に、土壌マニュアル法による再測定がどの程度の割合で必要となるかについて試算しました。試算には、平成12年度から平成21年度に行われたダイオキシン類による土壌の汚染に係る常時監視の結果を用いました。再測定は、用いたデータのうち、ダイオキシン類の量が、地域概況調査及び調査指標確認調査については125pg-TEQ/g以上、かつ、2,000pg-TEQ/g以下の地点、範囲確定調査及び対策効果確認調査については500pg-TEQ/gを超過、かつ、2,000pg-TEQ/g以下の地点でそれぞれ行うと仮定しました。

試算結果は下表の通りです。土壌マニュアル法による再測定が必要となるとされた地点の割合は、一般環境把握調査及び発生源周辺調査では1%未満でした。対策効果確認調査については事例が少ないですが再測定が必要となる地点の割合が10%程度でした。一方で、調査指標確認調査では45%程度の地点、対象地域状況把握調査及び範囲確定調査ではそれぞれ20%程度の地点で土壌マニュアル法による再測定が必要となりました。

常時監視において簡易法を導入した場合に想定される再測定の割合の試算結果

| 調査 | | ① 全地点数 | ② 再測定が必要な地点数 | ③ 再測定の割合 (②/①) |
|----------------|-------------|--------|--------------|-------------------|
| 地域 概況 調査 | 一般環境把握調査 | 15,687 | 29 | 0.2% |
| | 発生源周辺状況把握調査 | 6,704 | 29 | 0.4% |
| | 対象地状況把握調査 | 95 | 20 | 21.1% |
| 調査指標確認調査 | | 117 | 52 | 44.4% |
| 範囲確定調査 | | 500 | 90 | 18.0% |
| 対策効果確認調査 | | 11 | 1 | 9.1% |
| 合計 | | 23114 | 221 | 1.0% |

2. 簡易法の導入に伴う費用削減に関する試算

上記の1.で試算した結果を用いて、更に費用削減についても試算しました。試算で用いた簡易法の分析費は、簡易法による費用削減効果を過大に見積もることを避けるため、土壌マニュアル法の分析費より1割安いと仮定しました。また、簡易法を分析した後に土壌マニュアル法による再測定を行うと土壌マニュアル法の分析費の5割に相当する金額が追加となると仮定しました。これらの仮定から、土壌マニュアル法を全ての地点で導入した場合の費用の割合（土壌マニュアル法で全て行った場合の費用を100%としたときの割合）について試算してみました。

簡易測定法導入による費用割合の試算結果

試算結果は右表の通りです。一部の調査で費用の増加が見込まれるものの全体としては、簡易法でまずは全地点を分析し、土壌マニュアル法による再測定を実施する方が、土壌マニュアル法だけで全地点の分析を実施するより費用が減少するとの結果が得られました。

| 調査 | | 費用割合 |
|----------------|-------------|--------|
| 地域 概況 調査 | 一般環境把握調査 | 90.1% |
| | 発生源周辺状況把握調査 | 90.2% |
| | 対象地状況把握調査 | 100.5% |
| 調査指標確認調査 | | 112.2% |
| 範囲確定調査 | | 99.0% |
| 対策効果確認調査 | | 94.5% |
| 合計 | | 90.5% |

「コラム2 簡易法を導入した事例」

1. 新潟市による常時監視に簡易法を適用した例

新潟市は、平成 21 年度のダイオキシン類対策特別措置法に基づく土壌のダイオキシン類による汚染の状況の常時監視に係る調査測定を簡易法で実施しています。

調査結果は、一般環境把握調査として実施した全 8 地点でいずれも「調査指標値未満」でした。

この結果は、他の全国で実施された調査結果とともに、「平成 21 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果」としてとりまとめられ、平成 22 年 12 月に公表されています。

出典：平成 21 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果（平成 22 年 12 月 環境省）

2. 環境省において対象地状況把握調査等を想定して簡易法を適用した例

環境省では、対象地状況把握調査等に簡易法を適用した場合を想定し、4 箇所の汚染の可能性が示唆される対象地（ダイオキシン類対策特別措置法の特定施設（大気）の跡地等）において調査を行いました。

調査結果は下表の通りで、調査を行った 4 施設中 1 施設で環境基準を超過していることが明らかとなりました。対象地状況把握調査においては、4 施設の計 17 検体中、施設 A の 1 検体で「環境基準超過のおそれ」、3 検体で「環境基準以下、調査指標値以上のおそれ」の評価となり、計 4 検体について土壌マニュアル法による再測定が必要となりました。

施設 A については、対象地状況把握調査において環境基準を超過した地点があったことから、範囲確定調査を想定して追加の簡易法の調査を行いました。範囲確定調査（対象地状況把握調査として実施した検体は含まない）では、簡易法による平面範囲の確定で 6 検体、深度範囲の確定で 21 検体の分析を行っています。このうち、土壌マニュアル法による再測定が必要とされたのは、簡易法で実施した 27 検体のうち、平面範囲の確定では該当がなく、深度範囲の確定で 4 検体のみでした。

「対象地状況把握調査」等に簡易法を適用した場合を想定して実施した調査の結果

| 項目 | | 検体数 | | | | |
|--------------------------|----------|------------------------|--------|-------|------|-----|
| | | 施設 A | 施設 B | 施設 C | 施設 D | |
| 対象地 状況把握 調査 | 検体 数 | ①-1 簡易法 | 7 | 4 | 4 | 2 |
| | | ①-2 土壌マニュアル法による再測定 | 4/7 | | | |
| | 調査 結果 | 調査指標値未満 | 3/7 | 4/4 | 4/4 | 2/2 |
| | | 調査指標値以上、環境基準以下 | 2/7 | 0/4 | 0/4 | 0/2 |
| | | 環境基準超過 | 2/7 | 0/4 | 0/4 | 0/2 |
| 範囲確 定調査 ^{注)} | 検体 数 | ②-1 簡易法 | 平面 | 6 | | |
| | | | 深度 | 21 | | |
| | | ②-2 土壌マニュアル法 による再測定 | 平面 | 0/6 | | |
| | | | 深度 | 4/21 | | |
| | 調査 結果 | | 環境基準未満 | 7/27 | | |
| | | | 環境基準超過 | 20/27 | | |

注) 範囲確定調査の検体数には、対象地状況把握調査として行われた検体は含まない

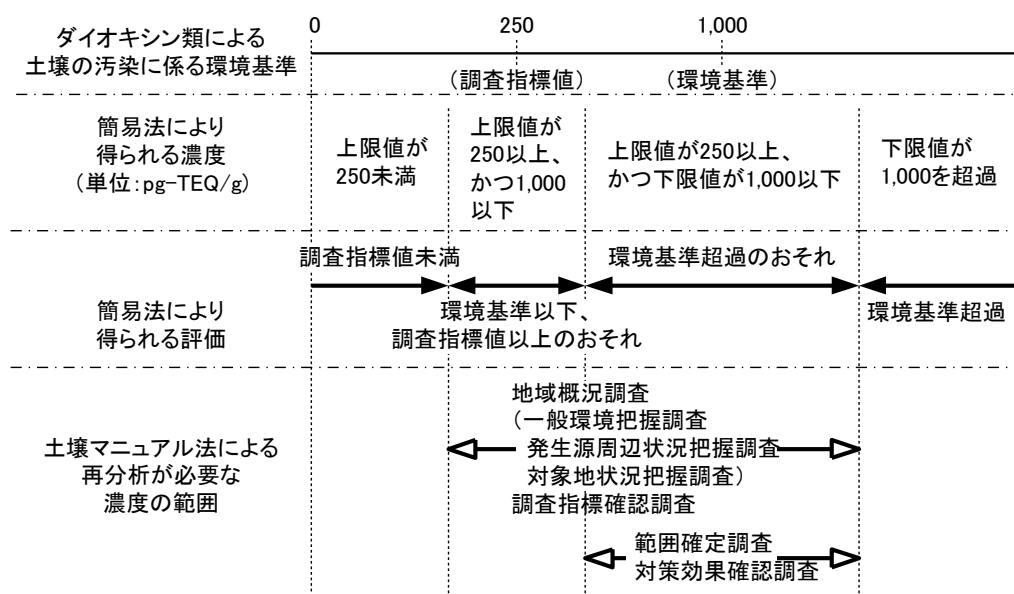
4. 簡易法における再測定が必要なケースについて

簡易法は「土壌マニュアル法による測定値との比が0.5～2.0の範囲に入っていること」等の基準に適合した測定方法を採用したため、分析により得られた毒性等量に2を乗じた値を上限値、毒性等量に0.5を乗じた値を下限値とし、当該分析結果（上限値及び下限値）から得られた評価を測定結果として表示することとしている。

上限値が250pg-TEQ/g未満の場合には追加の調査は不要（「調査指標値未満」）となり、下限値が1,000pg-TEQ/gを超過した場合には環境基準を達成していないこと（「環境基準超過」）となる。一方で、上限値が250pg-TEQ/g以上では調査指標値未満であると判断することはできず、下限値が1,000pg-TEQ/g以下では環境基準超過と判断することができないため、上限値が250pg-TEQ/gとなるものから下限値が1,000pg-TEQ/gとなるものまでの範囲では、土壌マニュアル法による再測定が必要となる。土壌マニュアル法による再測定が必要な範囲を図1に示す。

地域概況調査（一般環境調査、発生源周辺状況把握調査及び対象地状況把握調査）及び調査指標確認調査の目的は、「調査指標値以上であるか」又は「環境基準を超過しているか」のいずれかを判断するためであり、上限値が250pg-TEQ/g（下限値が62.5pg-TEQ/g）から下限値が1,000pg-TEQ/g（上限値が4,000pg-TEQ/g）までのすべての範囲で土壌マニュアル法による再測定が必要となる。ただし、調査指標確認調査については、簡易法の地域概況調査の結果が「環境基準以下、調査指標値以上のおそれ」と評価された地点について、周辺地点において調査指標確認調査を行う場合には、土壌マニュアル法による再測定を行わなくともよい（コラム3参照）。

範囲確定調査及び対策効果確認調査の目的は、「環境基準を超過しているか」のみを判断するため、土壌マニュアル法による再測定は上限値が1,000pg-TEQ/g（下限値が250pg-TEQ/g）から下限値が1,000pg-TEQ/g（上限値が4,000pg-TEQ/g）までの範囲のみでよいこととなる。

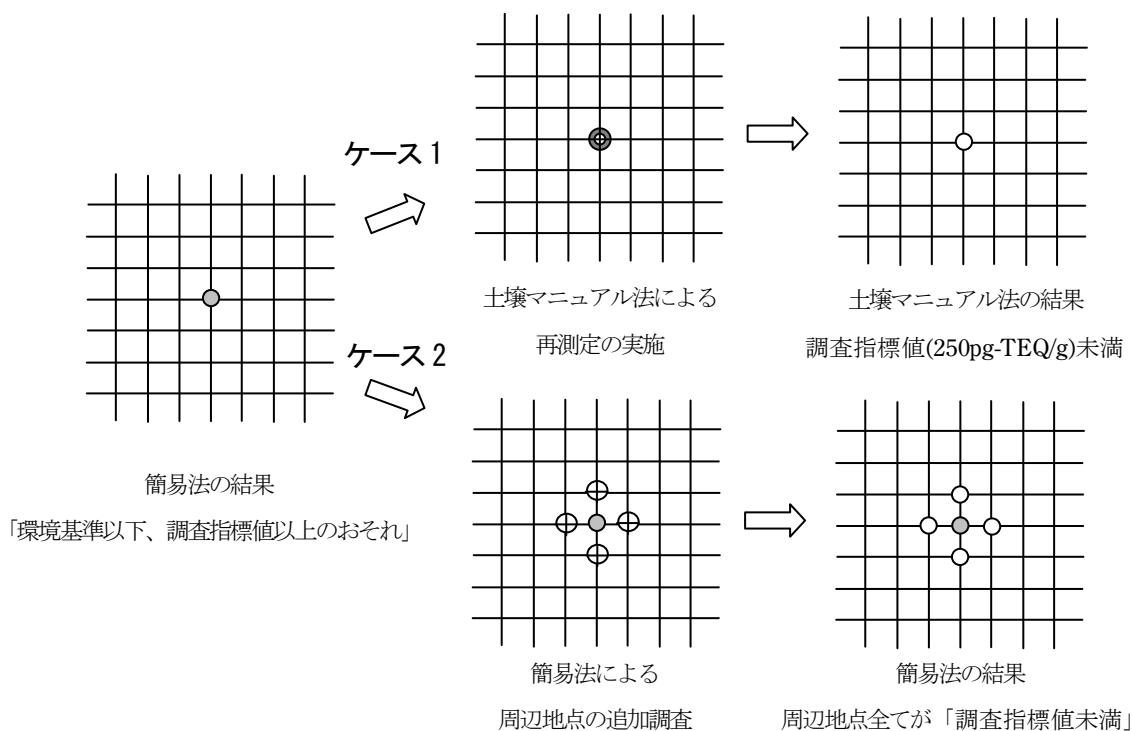


注) 簡易法の地域概況調査の結果が「環境基準以下、調査指標値以上のおそれ」と評価された地点について、周辺地点において調査指標確認調査を行う場合には、土壌マニュアル法による再測定を行わなくともよい。（コラム3参照）

図1 土壌マニュアル法による再測定が必要な範囲

「コラム3 調査指標確認調査における簡易法の取扱い」

簡易法で地域概況調査を行った結果、「環境基準以下、調査指標値以上のおそれ」であった場合には、土壌マニュアル法での再測定（ケース1）又は簡易法による周辺地点の追加調査（ケース2）を行うこととなります。



- 簡易測定法 「環境基準以下、調査指標値以上のおそれ」の地点
- 簡易測定法 「調査指標値未滿」 又は
土壌マニュアル法 調査指標値(250pg-TEQ/g)未滿の地点
- ⊕ 簡易測定法調査地点
- ⊙ 土壌マニュアル法による再測定の調査地点

コラム1のとおり、調査指標確認調査においては、これまでの常時監視結果から簡易法による再測定を行う可能性は低くはないですが、簡易法で地域概況調査を行った結果、「環境基準以下、調査指標値以上のおそれ」であった場合でも、簡易法で周辺地点の調査指標確認調査を行い、周辺地点全てが「調査指標値未滿」とすることで、調査を終了させることができます（ケース2）。

一方、簡易法で地域概況調査を行った結果「環境基準以下、調査指標値以上のおそれ」であった場合に、土壌マニュアル法で測定しても調査指標値（250pg-TEQ/g）を超過する可能性が低いことが想定される場合には、同地点（又は簡易法の際に採取した試料）を土壌マニュアル法で再測定し、調査指標値（250pg-TEQ/g）未滿であることを確認することで調査を終了させることができます（ケース1）。

このため、それぞれの地点の汚染のおそれに係る資料等調査の結果や当該調査の契約条件などを踏まえ、より効率的な調査を行うこととして下さい。

5. ダイオキシン類簡易法の概要について

ダイオキシン類の分析は、「試料からの抽出」、「クリーンアップ」及び「GC/MS による測定」の三つの工程で行われ、得られたデータに基づき同定及び定量を行った後に評価する。

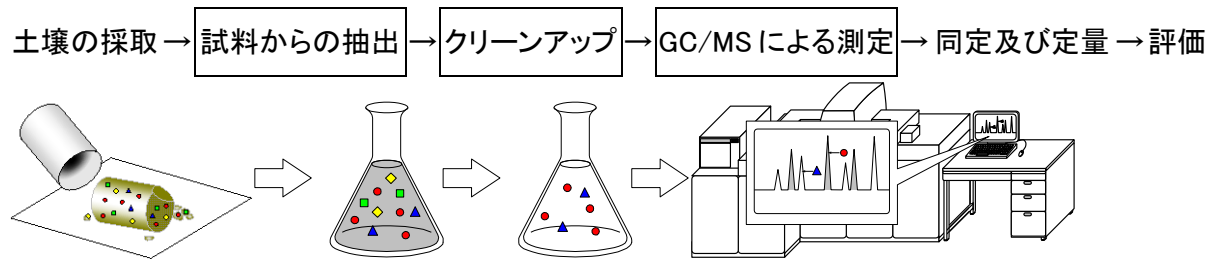


図 2 ダイオキシン類の分析工程

試料からの抽出は、測定対象物質を土壌中から取り出す操作のことで、土壌マニュアル法では図 3 に示すとおりソックスレー抽出又はソックスレー・ディーンスターク抽出により行うこととされている。

クリーンアップは、試料からの抽出で測定対象物質と同時に抽出されその後の GC/MS による測定で影響を及ぼす物質（妨害物質）を取り除く操作である。土壌マニュアル法では図 3 に示すとおり、硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフィ又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフィの後、活性炭カラムクロマトグラフィ、アルミナカラムクロマトグラフィのいずれか又はこれらを組み合わせた操作を行うこととされている。これにより、PCDDs・PCDFs 測定用試料と Co-PCBs 測定用試料を調製する。また、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こととされている。

GC/MS による測定は、測定用試料をガスクロマトグラフ質量分析計へ導入し、試料に含まれる測定対象物質の量を求める操作である。土壌マニュアル法では、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/HRMS）により測定することとされている。また、その測定は、PCDDs 及び PCDFs と Co-PCBs をそれぞれ測定するものであり、かつ、PCDDs 及び PCDFs を 2 種類以上のキャピラリーカラムを併用して測定するものに限られている。

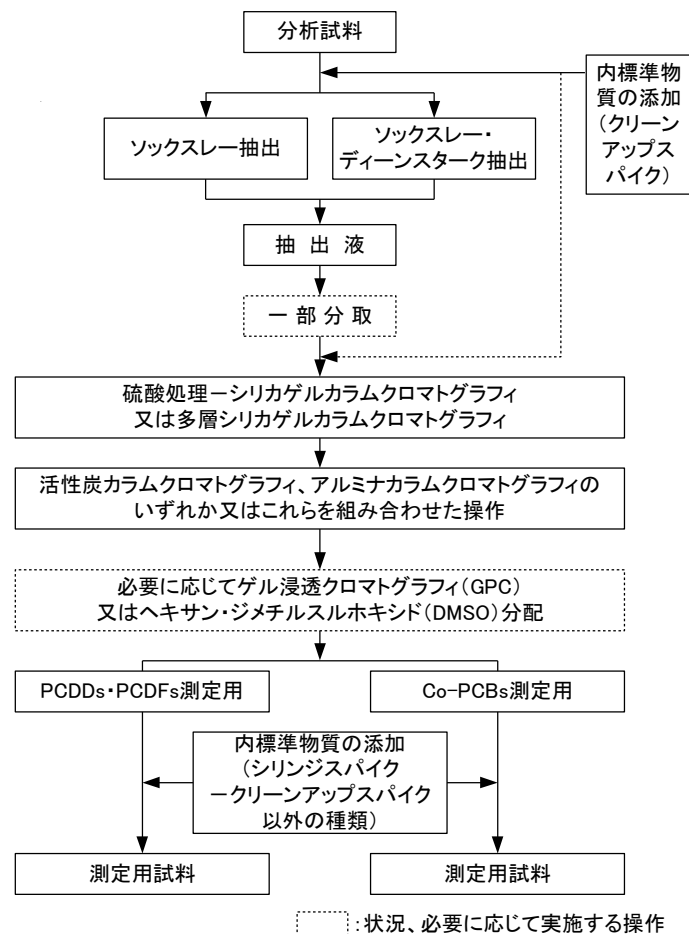
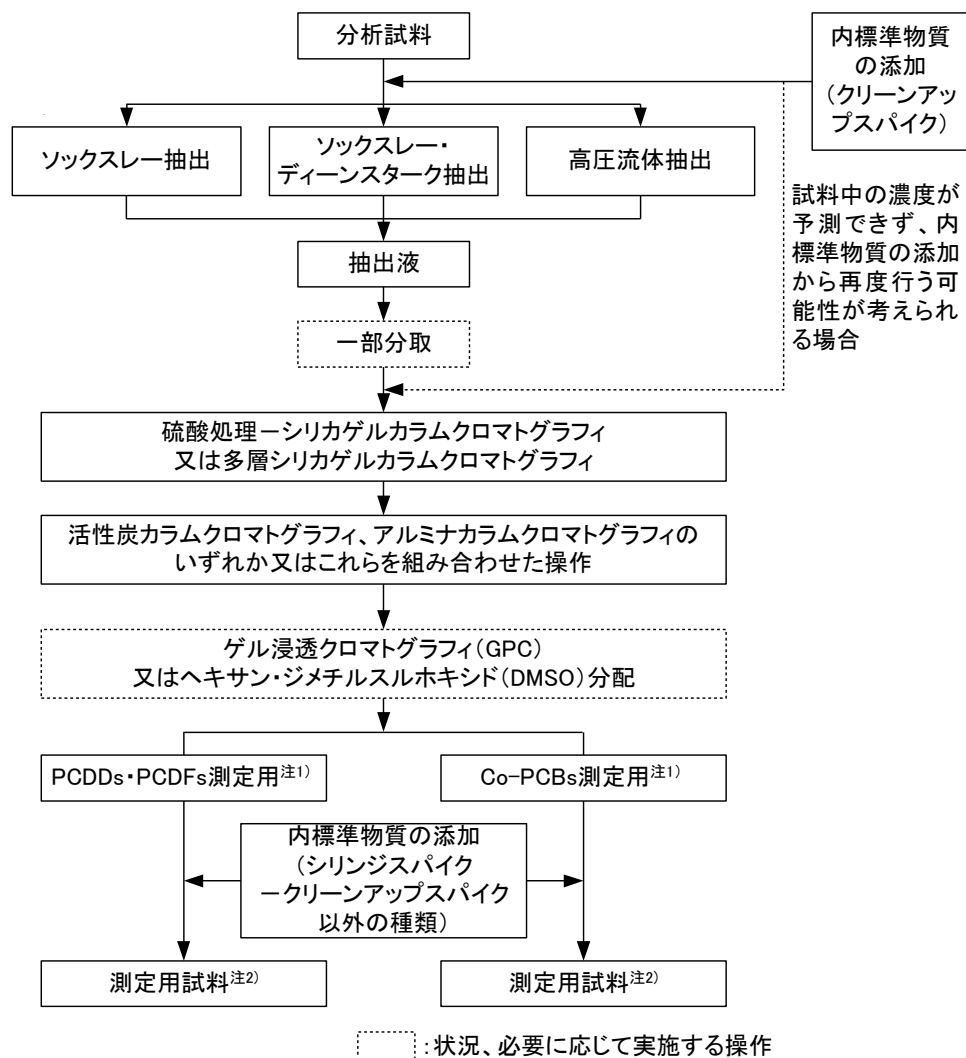


図 3 土壌マニュアル法における試料の前処理から測定までのフロー例

簡易法では、「試料からの抽出」、「クリーンアップ」及び「GC/MS による測定」のそれぞれの操作において、土壌マニュアル法より低コスト又は迅速な操作を行うことができる。

試料からの抽出では、土壌マニュアル法で定められた操作以外に、高圧流体抽出も採用することができる。簡易法における試料の前処理から測定までのフロー例を図 4 に示す。

クリーンアップにおいては、土壌マニュアル法では GC/HRMS により PCDDs・PCDFs 画分と Co-PCBs 画分をそれぞれ測定し、PCDDs 及び PCDFs の測定においては 2 種類以上のキャピラリーカラムを併用することとされているのに対し、簡易法のうち、GC/HRMS より安価で普及している GC/QMS 又は GC/ITMS/MS を測定に用いる場合には、カラムによっては、同一のキャピラリーカラムで PCDDs 及び PCDFs の測定を 1 回と Co-PCBs の測定を 1 回の計 2 回の測定で定量することができる。一方、GC/HRMS を測定に用いる場合に限り PCDDs・PCDFs 画分と Co-PCBs 画分とを分けずに混合測定試料として調製してもよいこととされている。



注 1) GC/HRMS 測定の場合、PCDDs・PCDFs 画分と Co-PCBs 画分を同時に溶出する条件で溶出し、濃縮して PCDDs・PCDFs・Co-PCBs の混合測定試料を調製してもよい。

注 2) GC/HRMS 測定の場合、PCDDs・PCDFs 測定用と Co-PCBs 測定用の一定量から、その一部を正確に分取・混合・濃縮し、PCDDs・PCDFs・Co-PCBs の混合測定試料を調製してもよい。

図 4 簡易法における試料の前処理から測定までのフロー例

ただし、「試料からの抽出」及び「クリーンアップ」において土壌マニュアル法と異なる方法を用いる場合には、注意が必要である。

簡易法における各手法の利点及び留意点は表 2 に示すとおりである。

表 2(1) 簡易法における各手法の利点及び留意点

| | 手法 | 利点 | 留意点 |
|---------|--|---|--|
| 試料からの抽出 | ソックスレー抽出 (土壌マニュアル法と同様) | 土壌マニュアル法として当初から採用されていた方法であり、実施可能な分析機関が多い。 大半の分析機関が複数の機器を保有し、並列処理が行える。 | 他の 2 つの抽出方法と比較して、抽出に用いる試料の全量を乾燥する必要があり、乾燥に要する時間が長い。 |
| | ソックスレー・ディーンスターク抽出 (土壌マニュアル法と同様) | 湿試料から直接抽出することが可能である。 試料の乾燥作業は、乾燥重量/湿重量の比を求めるために少量のみを行う。 | 湿試料を扱う場合には、5 地点混合方式で採取した 5 つの湿試料を乾燥重量当たりで等量混合する必要がある。 |
| | 高圧流体抽出 | 湿試料から直接抽出することが可能である。 試料の乾燥作業は、乾燥重量/湿重量の比を求めるために少量のみを行う。 抽出時間が約 2 時間程度で、他の 2 手法が 16 時間以上であることと比べ、短時間である。 | 土壌マニュアル法による再測定が必要となった場合には、土壌マニュアルの抽出方法で再度抽出を行う必要がある。 5 地点混合方式で採取した 5 つの湿試料を乾燥重量当たりで等量混合する必要がある。 複数の検体を処理する場合は、比較的高価な抽出装置を複数台保有する必要がある。なお、1 台の抽出機器の処理では検体数に比例して抽出時間が長くなる。 |
| クリーンアップ | 土壌マニュアル法と同じ方法 | 土壌マニュアル法による再測定が必要となった際に、簡易法で前処理した試料により GC/MS による測定ができる。 | 簡略化と比較すると、分画した各試料について、それぞれ追加のクリーンアップ、内標準物質の添加、一部分取及び混合等を行う必要がある。 |
| | 簡略化 (GC/MS による測定で GC/HRMS 法を採用する場合に PCDDs 及び PCDFs と Co-PCBs の混合試料を測定する場合) | 土壌マニュアル法では分画した各試料について、それぞれ追加のクリーンアップ、内標準物質の添加、一部分取及び混合等を行うが、本法では分画せずに単一溶離液で処理するため操作が簡便である。 | 土壌マニュアル法による再測定が必要となった際に、抽出液が残っている場合は抽出より先の操作を、抽出液がない場合には抽出の操作から再度行うこととなる。 |

表 2(2) 簡易法における各手法の利点及び留意点

| | 手法 | 利点 | 留意点 |
|-------------|--------------------------|--|--|
| GC/MS による測定 | GC/HRMS 法 | <p>カラムによっては、PCDDs 及び PCDFs と Co-PCBs の混合測定資料を同時に1回で測定することができ、クリーンアップが簡略化できる。^{注1)}</p> <p>(土壤マニュアル法による再測定の可能性がある場合には土壤マニュアルに示された方法でクリーンアップを行うことも可能)。</p> | <p>クロマトグラムにおいて、測定対象物質とその他の化合物との保持時間がほぼ同じで分離できない場合には、その他の化合物を含むピークを測定対象物質のピークとみなしてその濃度を定量することとなり、濃度が高めに算出されることがある。</p> <p>GC/HRMS を有している施設でしか本法は使用できない。</p> |
| | GC/QMS 法 及び GC/ITMS/MS 法 | <p>カラムによっては、同一のキャピラリーカラムで PCDDs 及び PCDFs の測定を1回と Co-PCBs の測定を1回の計2回の測定で定量することができる。^{注2)}</p> <p>機器が安価で、普及している。</p> | <p>クロマトグラムにおいて、測定対象物質とその他の化合物との保持時間がほぼ同じで分離できない場合には、その他の化合物を含むピークを測定対象物質のピークとみなしてその濃度を定量することとなり、濃度が高めに算出されることがある。</p> <p>クリーンアップは土壤マニュアル法と同じ方法となるが、GC/HRMS より測定機器の分解能が低いいため、GC/HRMS 法より妨害物質の影響を受けやすく、丁寧なクリーンアップ操作が必要となる。</p> |

注 1) : 内径 0.25~0.30mm、長さ 30m 以上の熔融シリカ製のキャピラリーカラムを使用する。GC カラムは次の要件を満足すること。

- ① 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順位の判明しているカラムであること。
- ② Co-PCBs の測定では、使用する温度条件において、12 種類の Co-PCBs が他の PCBs 化合物と可能な限り単離でき、かつ、4 塩化物から 10 塩化物のすべての PCBs 化合物についてクロマトグラム上における溶出順位の判明しているカラムであること。
- ③ 無極性の液相でないこと。
- ④ PCDDs 及び PCDFs の測定において、すべての 2,3,7,8-位塩素置換体を他の異性体と完全に分離できるカラムは報告されていないので、土壤マニュアル法では溶出順位の異なる 2 種類以上のカラムを併用することとしているが、簡易測定法では①と③の要件を満たす 1 種類のカラムを用いてもよい。また、PCDDs 及び PCDFs と Co-PCBs の混合測定試料を GC/HRMS 法で測定する場合には、①~③の要件を満たすカラムを選択すること。なお、これらの場合には、重なる化合物の影響が小さいカラムを選択すること。

注 2) : 土壤マニュアル法では PCDDs 及び PCDFs の測定に溶出順位の異なる 2 種類以上のカラム、PCBs に 1 種類のカラムの計 3 種類以上のカラムによる測定が必要である。

「コラム4 要望・測定環境に応じた簡易法の利用」

簡易法では、試料からの抽出及び GC/MS による測定において、複数の手法が用意されています。また、クリーンアップにおいても、GC/MS による測定で GC/HRMS 法を採用した場合に簡略化することが可能となっています。

土壌マニュアル法又は複数の手法の用意された簡易法のうち、いずれを選択するかは、「正確な値が得たい。」、「結果を早く知りたい。」、「簡易法を使用して効率的に測定したい。」などの測定依頼者から求められる要件又は「GC/HRMS を使用できない。」などの分析者の測定環境によって左右されます。

「正確な値が得たい。」という要件については土壌マニュアル法に勝るものはありません。他方で、その他の要件に対しては、簡易法の方が十分な結果が得られることが多いものと考えられます。

以下に、想定される要件又は測定環境に対して適当であると考えられる試料からの抽出、クリーンアップ及び GC/MS による測定の手法の組合せの例を示します。

要件例 1：土壌マニュアル法による再測定の可能性（125pg-TEQ/g 以上、かつ、2,000pg-TEQ/g 以下となる可能性）がほとんどない土地で、少ない分析検体数について早く結果を知りたい場合

適当であると考えられる手法の組合せ^{注)}

- 試料からの抽出：高圧流体抽出
クリーンアップ：①簡略化 (PCDDs・PCDFs 画分と Co-PCBs 画分を同時に溶出し PCDDs・PCDFs・Co-PCBs の混合測定試料を調製する方法)
②土壌マニュアル法と同じ方法
GC/MS による測定：①GC/HRMS 法（1 種類のカラムで測定する方法）
②GC/QMS 法又は GC/ITMS/MS 法

要件例 2：土壌マニュアル法による再測定の可能性が多少ある土地で、ある程度の分析検体数について簡易法を利用して効率的に測定したい場合

適当であると考えられる手法の組合せ^{注)}

- 試料からの抽出：ソックスレー抽出又はソックスレー・ディーンスターク抽出
クリーンアップ：土壌マニュアル法と同様の方法 (PCDDs・PCDFs 測定用と Co-PCBs 測定用の一定量から、その一部を正確に分取・混合・濃縮し、PCDDs・PCDFs・Co-PCBs の混合測定試料を調製する方法)
GC/MS による測定：GC/HRMS 法（1 種類のカラムで測定する方法）

測定環境例 1：GC/HRMS を使用できない場合

適当であると考えられる手法の組合せ^{注)}

- 試料からの抽出：ソックスレー抽出、ソックスレー・ディーンスターク抽出又は高圧流体抽出
クリーンアップ：土壌マニュアル法と同様の方法
GC/MS による測定：GC/QMS 法又は GC/ITMS/MS 法

注) 機器の保有状況及び稼働状況等に応じて、要件を満足する又は測定環境として保有する機器の組合せを選択

このように、十分な結果を得るためには、分析者の測定環境を踏まえた上で、測定を依頼する者が、依頼する目的及び求める要件を明確に分析者へ伝えることが重要となります。

6. 試料からの抽出・クリーンアップについて

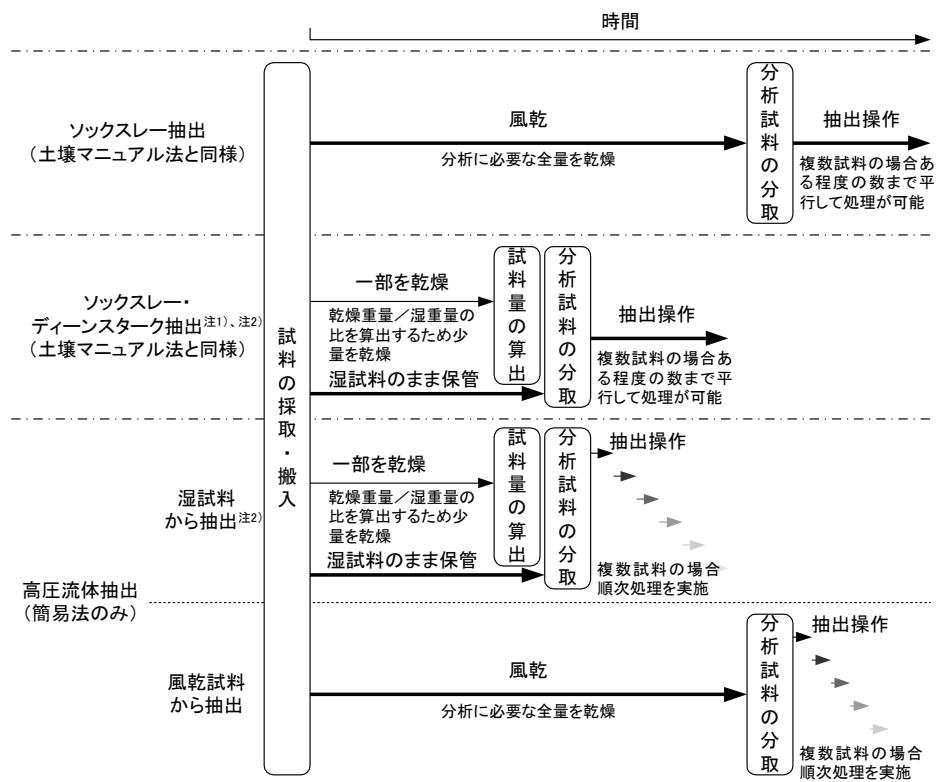
(1) 試料からの抽出

簡易法における各抽出法で必要となる時間に関する概念図を図 5 に示す。

ソックスレー抽出及びソックスレー・ディーンスターク抽出は、いずれも土壤マニュアル法で採用されている抽出法である。両者を比較すると、ソックスレー抽出は土壤マニュアル法として当初から採用されていた方法であり、実施可能な分析機関が多い。ソックスレー・ディーンスターク抽出は、湿試料から直接抽出することを可能とした方法で、湿試料の抽出を行う場合、試料の乾燥は「乾燥重量/湿重量の比」を求めるための少量でよく、平成 20 年 3 月の土壤マニュアルの改訂で追加となったものである。

高圧流体抽出は、簡易法のみで採用されている抽出法で、ソックスレー・ディーンスターク抽出と同様に湿試料から直接抽出できることに加えて、抽出に必要な時間が大幅に短縮できる方法である。なお、高圧流体抽出は、風乾試料から抽出することもできるが、湿試料では抽出をアセトン 1 回及びトルエン 2 回の条件で行う一方、風乾試料では抽出をトルエン 2 回のみの条件で行ってもよいこととされているなど、湿試料と乾燥試料の抽出条件は異なる。

また、高圧流体抽出に必要な装置はソックスレー抽出及びソックスレー・ディーンスターク抽出で用いられる器具と比べて高価であることから、ソックスレー抽出器又はソックスレー・ディーンスターク抽出器を複数所有し並列処理を行う分析機関が大半である一方で、高圧流体抽出装置を複数保有しない分析機関については、検体数が多くなるに従って高圧流体抽出による時間の短縮効果は得られにくくなることに留意が必要である。



注 1) 風乾試料の場合はソックスレー抽出と同様

注 2) 図は 5 地点混合方式により試料採取を行う場合の例を示したもので、1 地点の柱状試料を採取する場合のソックスレー・ディーンスターク抽出及び高圧流体抽出においては、試料の搬入後にふるい操作を行った後、乾燥重量/湿重量の比を求める作業を実施しつつ、それと平行して抽出の操作を行ってもよい。

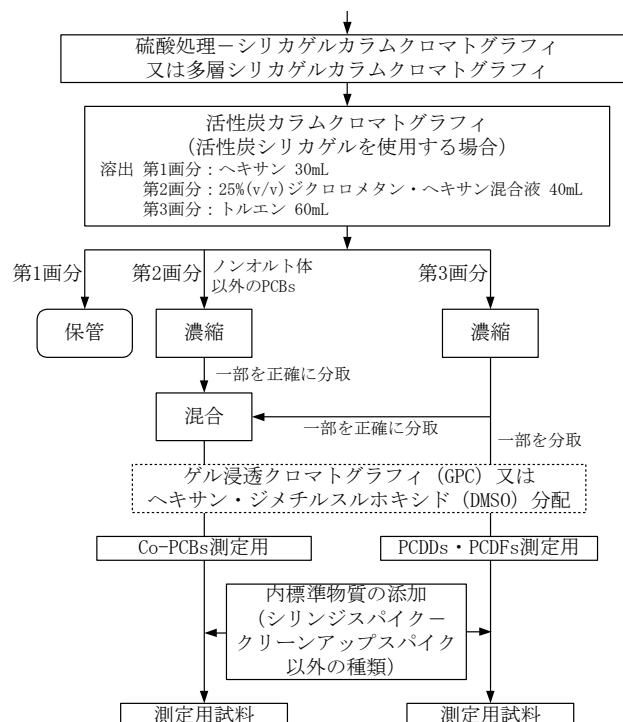
図 5 各抽出法で必要となる時間に関する概念図

(2) クリーンアップ

簡易法では、GC/MS による測定において GC/HRMS 法を採用する場合に限り PCDDs・PCDFs・Co-PCBs の混合測定試料を調製してもよいこととされている。簡易法におけるクリーンアップから測定までのフローの例を図 6 に示す。

GC/HRMS 法において土壌マニュアル法による再測定を考慮しない場合には、活性炭カラムクロマトグラフィ（又はアルミナカラムクロマトグラフィのいずれか若しくはこれらを組み合わせた操作）において、妨害物質を分離した後は、PCDDs・PCDFs 画分と Co-PCBs 画分を同時に溶出する条件で溶出し、以降の濃縮、追加のクリーンアップ及び内標準物質の添加は、一つの試料について行えばよいこととなる。ただし、この簡略化した操作により得られた試料は、土壌マニュアル法の GC/MS による測定で再利用することができないため、土壌マニュアル法による再測定が必要となった際には、抽出操作により得られる抽出液が残っている場合は抽出より先の操作を、抽出液がない場合には抽出からの操作を再度行うこととなる。

【土壌マニュアル法並びに GC/QMS 法及び GC/ITMS/MS 法の場合】

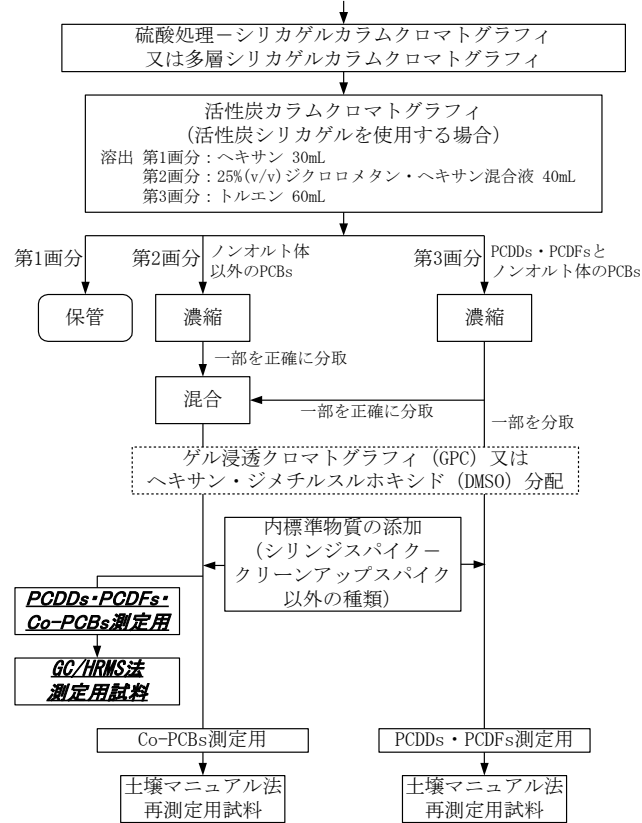


注 1) 本図では活性炭カラムクロマトグラフィにおいて活性炭シリカゲルを使用する例を示したが、土壌マニュアル法では、活性炭カラムクロマトグラフィ、アルミナカラムクロマトグラフィのいずれか又はこれらを組み合わせた操作を実施することとなっており、図に示した例を推奨するものではない。

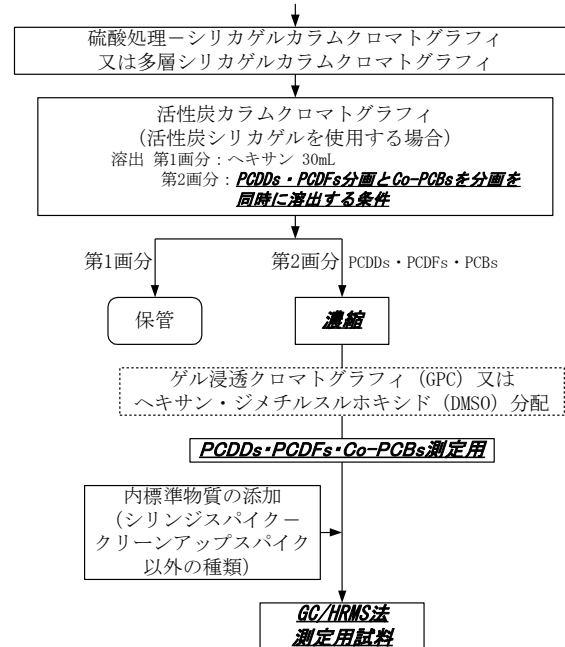
注 2) 簡易法において調製した試料を土壌マニュアル法による再測定用試料として用いる場合には、抽出等のクリーンアップ以前に行う処理も土壌マニュアル法に基づいて行う必要がある。

図 6(1) 簡易法におけるクリーンアップから測定までのフローの例

【GC/HRMS 法において土壌マニュアル法による再測定を考慮した場合】



【GC/HRMS 法において土壌マニュアル法による再測定を考慮しない場合（簡略化）】



注 1) 下線・太字・斜体にて強調した部分は、土壌マニュアル法と異なることを意味する。

注 2) 本図では活性炭カラムクロマトグラフィーにおいて活性炭シリカゲルを使用する例を示したが、土壌マニュアル法では、活性炭カラムクロマトグラフィー、アルミナカラムクロマトグラフィーのいずれか又はこれらを組み合わせた操作を実施することとなっており、図に示した例を推奨するものではない。

注 3) 簡易法において調製した試料を土壌マニュアル法による再測定用試料として用いる場合には、抽出等のクリーンアップ以前に行う処理も土壌マニュアル法に基づいて行う必要がある。

図 6(2) 簡易法におけるクリーンアップから測定までのフローの例

7. GC/MS による測定 (GC/HRMS 法、GC/QMS 法及び GC/ITMS/MS 法) について

簡易法では、土壌マニュアル法による測定値との比で 0.5~2.0 の範囲までの結果が許容されるため、GC/HRMS、GC/QMS 及び GC/ITMS/MS の 3 種類の装置を使用することができる。簡易法のうち、GC/QMS 法及び GC/ITMS/MS 法は、安価で普及している分析機器により測定が可能である。また、GC/HRMS が高価であるため 1 台しか所有していない分析機関では、稼働していない GC/QMS 又は GC/ITMS/MS を用いることができ、さらなる検体の受け入れが可能となる。

土壌マニュアル法では、PCDDs 及び PCDFs の測定において 2 種類以上のカラムを併用して測定することとなっているが、簡易法では、GC/HRMS 法、GC/QMS 法及び GC/ITMS/MS 法の全ての方法において、カラムによっては PCDDs 及び PCDFs を同時に 1 回で測定できることとなっている。また、簡易法のうち GC/HRMS 法については、カラムによっては、PCDDs 及び PCDFs と Co-PCBs の混合測定試料を同時に 1 回で測定することができ、クリーンアップが簡略化できることとなっている (ただし、土壌マニュアル法での再測定の実施にあたっては、土壌マニュアル法と同様の方法でクリーンアップする方が簡易法で前処理した試料をそのまま GC/MS により測定することができ効率的となる場合もある)。

しかし、簡易法においては、常に土壌マニュアル法による測定値との比が 0.5~2.0 の範囲となることが担保されているわけではないため、簡易法による測定を新たに導入する際や測定方法を変更する際には、あらかじめ汚染の異なる複数の土壌を用いて 10 試料程度の確認試験を実施する必要がある。また、その他の際にも土壌マニュアル法との比較試験を試料数の 5%程度で行うこととなっており、土壌マニュアル法による測定値との比が 0.5~2.0 の範囲外である場合には、抽出 (内標準物質の添加 (クリーンアップスパイク) を含む) からやり直すことが必要となる。

土壌マニュアル法による測定値との比が 0.5~2.0 の範囲外となる要因としては、簡易法ではカラムによっては PCDDs 及び PCDFs を同時に 1 回で測定できることになっているが、現在、すべての 2,3,7,8-位塩素置換体を他の異性体と完全に分離できるカラムは報告されていない状況であり、測定対象物質とその他の化合物との保持時間がほぼ同じで分離できない場合には、その他の化合物を含むピークを測定対象物質のピークとみなしてその濃度を定量することとなり、濃度が高めに算出されることが挙げられる。GC/HRMS と比較すると GC/QMS や GC/ITMS/MS は分解能が低いため、この影響も比較的大きくなる。簡易法のキャピラリーカラムで分離できる測定対象物質の例を表 3 に、クロマトグラムにおける測定対象物質 (毒性等価係数が設定された化合物) とその他の化合物との分離と定量に関するイメージを図 7 に示す。

表 3 簡易法のキャピラリーカラムで分離できる測定対象物質の例

| 測定対象物質 | 毒性等価係数 (WHO-TEF 2006) | カラム A | カラム B |
|-----------------------------|--------------------------|-------|--------|
| PCDDs | | | |
| 2,3,7,8-TeCDD | 1 | ○ | ×注) 8 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 1 | ○ | ×注) 9 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0.1 | ○ | ×注) 10 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0.1 | ○ | ○ |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0.1 | ○ | ○ |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0.01 | ○ | ○ |
| 1,2,3,4,5,6,7,8-OCDD | 0.0003 | ○ | ○ |
| PCDFs | | | |
| 2,3,7,8-TeCDF | 0.1 | ○ | ○ |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 0.03 | ○ | ○ |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 0.3 | ×注) 1 | ○ |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0.1 | ○ | ○ |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 0.1 | ○ | ×注) 11 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 0.1 | ×注) 2 | ○ |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 0.1 | ×注) 3 | ×注) 12 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 0.01 | ○ | ○ |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0.01 | ○ | ○ |
| 1,2,3,4,5,6,7,8-OCDF | 0.0003 | ○ | ○ |
| Co-PCB | | | |
| ノンオルト体 | | | |
| 3,3',4,4'-TeCB(#77) | 0.0001 | ○ | ○ |
| 3,4,4',5'-TeCB(#81) | 0.0003 | ○ | ○ |
| 3,3',4,4',5'-PeCB(#126) | 0.1 | ○ | ○ |
| 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) | 0.03 | ○ | ○ |
| モノオルト体 | | | |
| 2,3,3',4,4'-PeCB(#105) | 0.00003 | ×注) 4 | ○ |
| 2,3,4,4',5'-PeCB(#114) | 0.00003 | ×注) 5 | ○ |
| 2,3',4,4',5'-PeCB(#118) | 0.00003 | ×注) 6 | ○ |
| 2',3,4,4',5'-PeCB(#123) | 0.00003 | ○ | ○ |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156) | 0.00003 | ○ | ○ |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157) | 0.00003 | ○ | ○ |
| 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167) | 0.00003 | ×注) 7 | ○ |
| 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189) | 0.00003 | ○ | ○ |

例として示した両キャピラリーカラムとも、一部の測定対象物質で、毒性等量が設定されていない化合物との分離が困難で、これらの化合物が含まれる土壌では測定対象物質として定量されることとなる。なお、分離できる測定対象物質は、同一のキャピラリーカラムであっても測定する条件により異なることがある。

注) 1 : 1,2,3,6,9-PeCDF との分離が困難

注) 2 : 1,2,3,4,8,9-HxCDF との分離が困難

注) 3 : 1,2,3,6,8,9-HxCDF との分離が困難

注) 4 : 3,3',4,5,5'-PeCB(#127)との分離が困難

注) 5 : 2,3,3',4',5'-PeCB(#122)との分離が困難

注) 6 : 2,3,3',4,5-PeCB(#106)との分離が困難

注) 7 : 2,2',3,3',4,4'-He(#128)との分離が困難

注) 8 : 1,4,6,9-TeCDD との分離が困難

注) 9 : 1,2,3,4,7-PeCDD、1,2,4,6,7-PeCDD 及び 1,2,4,8,9-PeCDD との分離が困難

注) 10 : 1,2,3,4,6,9-HxCDD との分離が困難

注) 11 : 1,2,3,4,6,7-HxCDF との分離が困難

注) 12 : 1,2,3,4,6,9-HxCDF との分離が困難

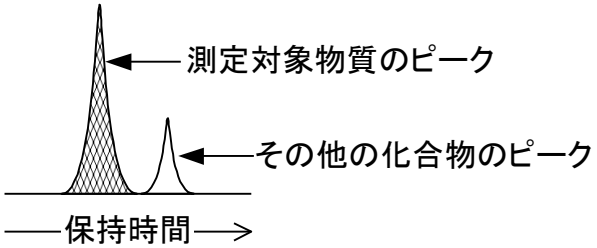
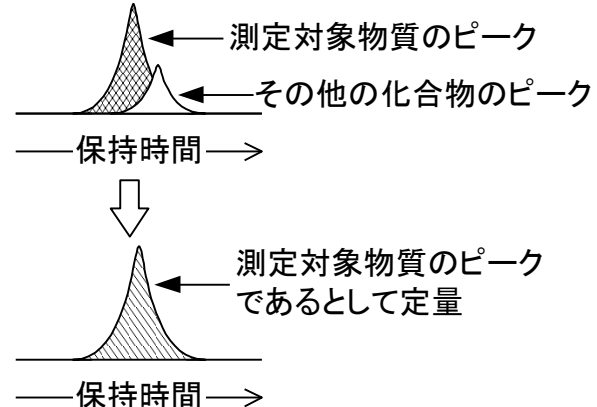
| 【測定対象物質とその他の化合物とを分離できる場合】 | |
|--|---|
|  <p>測定対象物質のピーク</p> <p>その他の化合物のピーク</p> <p>保持時間</p> | <p>測定対象物質のピーク面積から、正確な濃度を求めることができる。</p> |
| 【測定対象物質とその他の化合物とを分離できない場合】 | |
|  <p>測定対象物質のピーク</p> <p>その他の化合物のピーク</p> <p>保持時間</p> <p>測定対象物質のピークであるとして定量</p> <p>保持時間</p> | <p>測定対象物質のピークとその他の化合物のピークが重なり分離ができないため、測定対象物質とその他の化合物との合計された面積から、濃度を求めることとなる。</p> |

図 7 クロマトグラムにおける測定対象物質とその他の化合物との分離と定量について

(参考) ダイオキシン類の環境測定に係る精度管理指針について

環境省では、ダイオキシン類の環境測定における的確な精度管理を実現するため、ダイオキシン類の環境測定を担当する試験所等が自ら講ずべき措置等について「ダイオキシン類の環境測定に係る精度管理指針」(以下「指針」という。)を定めており、平成22年3月31日の「指針」改訂において、その対象に土壌の簡易法を追加したところである。

【ダイオキシン類の環境測定に係る精度管理指針】

<http://www.env.go.jp/air/tech/sokutei/02.pdf>

この「指針」の普及を図り、ダイオキシン類の環境測定の信頼性を確保するための措置の一環として、環境省では、ダイオキシン類の環境測定を伴う請負調査について、指針に規定された事項等が実施されているか審査(以下「受注資格審査」という。)を行い、その結果、ダイオキシン類に係る環境測定を的確に実施できると認めた機関であることを環境省の受注先の要件としているところである。参考まで各年度の環境省のダイオキシン類請負調査の受注資格を有している機関を掲載しているHPをご紹介します。

【各年度の環境省のダイオキシン類請負調査の受注資格を有している機関一覧】(ページ中段)

<http://www.env.go.jp/air/tech/index.html>

