

3．大気中の POPs モニタリング調査

3.1 基本的な考え方

ここでは、POPs 12 物質（注 1）のうちダイオキシン類特別措置法に基づいて国内で別途モニタリングが実施されているダイオキシン類、フラン類を除き、以下の 10 物質の分析法を定める。また、あわせて α -、 β -、 γ -HCH、 δ -HCH も測定するものとする。

なお、実際の実験操作にあたっては、法律にのっとり、また健康被害等が出ることはないよう十分注意する必要がある。

3.2 測定対象物質

- (1) PCB 類
- (2) DDT 類
- (3) HCB
- (4) アルドリン
- (5) デルドリン
- (6) エンドリン
- (7) クロルデン類
- (8) ヘプタクロルおよびヘプタクロルエポキシサイド
- (9) マイレックス
- (10) トキサフェン
- (11) HCH 類

上記物質を、PCB 類とそれ以外の有機塩素系剤 10 物質の 2 つに大別し、それぞれについて分析法を定めて測定を行う。

3.3 分析方法の概要

(1) PCB 類

環境省の定める方法（注 2）に従うものとし、1 から 10 塩素化体までの塩素数ごとに ^{13}C ラベルの内部標準物質（サロゲート標準物質）を 1 種類づつ加えて回収率を補正しながら全異性体についての濃度をガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計（GC/HRMS）を用いて定量し、それらを足し合わせて PCB 総濃度と定義する。

(2) DDT 類

o,p' -DDT、 p,p' -DDT、 o,p' -DDE、 p,p' -DDE、 o,p' -DDD、 p,p' -DDD の 6 種類について同位体ラベルのサロゲート標準物質を加えて回収率を補正しながら定量を行い、その総濃度を DDT 類総濃度と定義する（注 3）。

(3) クロルデン類

$trans$ -クロルデン、 cis -クロルデン、 $trans$ -ノナクロル、 cis -ノナクロル、オキシクロルデンを含む 5 種類について ^{13}C ラベルのサロゲート標準物質を加えて回収率を補正しながら定量を行い、その総濃度をクロルデン類総濃度と定義する（注 4）。

(4) トキサフェン

特に環境残留性が高いとされる 2 つの異性体、2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8,8,10,10-オクタクロロボルナン (B8-1413、T2、Parlar 26 (P26)とも呼ばれる) と 2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8,8,9,10,10-ノナクロロボルナン (B9-1619、T12、P50 とも呼ばれる) について標準物質を用意し、¹³C ラベルのクロルデンをサロゲートとして加えて定量を行う。その他の標準物質が入手可能な異性体についても、可能であれば測定対象とする。

(5) その他の POPs

HCB、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、マイレックス、ヘプタクロルにヘプタクロルエポキサイドを加えた 7 物質 (注 5) については、いずれも ¹³C ラベル化合物をサロゲート標準物質として加え、前処理操作過程での回収率を補正しながら定量を行う。

以上の物質は基本的に国内製造も輸入もすでに原則禁止されているもの、あるいはこれまでに国内登録・使用実績のないものである。これまでの黒本調査等の結果を見ても、現在の環境中濃度は一般に極めて低いと想定される。したがって、定量に際しては特に高感度かつ選択性の高い検出方法を採用する必要がある。高分離能のキャピラリーガスクロマトグラフの使用を前提とした上で、トキサフェンを除く POPs 全般に対して二重収束型の大型質量分析計を用いて質量分解能 10,000 以上に設定して高分解能選択イオン検出法 (GC/HRMS-SIM) 測定を行う (注 6)。なお、トキサフェンについては負化学イオン化 (NCI; ECNI または電子捕獲負イオン化とも呼ばれる) をイオン化法とする GC/NCI-MS を用いる。NCI は選択性が高いため、この場合は四重極型質量分析計を用いてもよい。また、トキサフェン以外の POPs 化合物についても感度、選択性ともに十分と判断されれば GC/NCI-MS を適用することもできるものとする。

なお、非意図的生成物質であるダイオキシン類、フラン類を除く POPs はいずれも「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(「化審法」) の第一種特定化学物質に指定されていることに十分留意し、法律にのっとり安全に十分配慮した取り扱いを行うこと。また、ヘキサソール等溶媒の毒性や可燃性に留意し、ドラフトの使用など良好な作業環境の確保を図ること。

3.4 試料採取および分析方法の分類

3.4.1 試料の輸送と保管

試料採取から採取後実験室まで輸送し、分析に供するまでの時間をなるべく短くするとともに、その間できるだけ密閉された状態で冷暗所に保存する。石英繊維ろ紙は、洗浄後アルミコーティングのバッグに入れてシールし、ステンレス製の缶に入れて密閉保存する。ポリウレタンフォーム (PUF) は、洗浄後速やかにステンレス製気密容器に保存する。活性炭素繊維フェルトは、洗浄後アルミホイルでカバーし PUF 用のステンレス製気密容器に入れてシールし密閉保存する。ローボリウムエアサンプラー (LV サンプラー) 用のカートリッジは両端にエンドキャップを付属し密閉保存する。捕集後は速やかにろ紙および捕集部を密閉保存していた元の容器に移し替え、冷蔵庫等の冷暗所に保存する。捕集後のろ紙および捕集部を別の研究機関に送付する場合は、冷蔵温度での輸送が可能な宅配便を指定する。

3.4.2 試料採取

試料採取方法は、ポリウレタンフォーム（PUF）2個と活性炭素繊維フェルト1枚（注7）を装着した採取筒を石英繊維ろ紙の後段に取り付けたハイボリュームエアサンプラー（HV サンプラー）またはミドルボリュームエアサンプラー（MV サンプラー）で実施する。HV サンプラーでは700L/分程度の流量で24時間吸引し、合計1,000m³のサンプリングを1単位とする。3単位を平均して濃度を算出するため、試料採取後、直ちに捕集材を交換し新たな大気捕集を行う。試料採取は連続した3日間で行うことを基本とするが、悪天候などの理由により採取が困難な場合には、連続しなくて良いものとする。MV サンプラーでは100L/分程度の流量で7日間吸引し、合計1,000m³のサンプリングを行う。この場合は1回の測定結果をそのまま平均的濃度として扱う。HV サンプラーないしMV サンプラーによる大容量捕集の実施場所の近傍にLV 捕集実施場所を確保し、大容量捕期間中にLV 捕集をあわせて実施する。LV サンプラーでは3L/分程度の流量で24時間吸引し、合計4m³程度のサンプリングを1単位とする。HV サンプリング同様、3単位を平均して濃度を算出する。HV サンプラーとの併用時には原則的に同じ日程で大気捕集を行う。一方、MV サンプラーとの併用時には、採取期間7日間のうちいずれかの3日間で行うこととする。

¹³C ラベルのサロゲート物質標準溶液の添加は、PUF に一定量を負荷し、これを用いて捕集効率ならびに前処理段階での回収率を補正する。

使用前に PUF は、湯で十分もみ洗いした後、熱水を入れたビーカー内で繰り返し洗浄する。水を良く切りアセトンで予備洗浄し水を除いた後、アセトン 1,000mL を用いて約 16～24 時間ソックスレー抽出する。活性炭素繊維フェルトはウレタンフォーム用フォルダの内径に合うように切断し（注8）、初めにアセトンで約 2～3 時間ソックスレー抽出を行い、次いで約 16～24 時間トルエンソックスレー抽出により洗浄後、残存するトルエンをアセトンで十分に置換させる。溶媒を除いた後、真空乾燥器あるいは減圧デシケータを用いて減圧乾燥する。保管中にバックグラウンドが増えるので、長期間保管することのないよう注意する。なお、大形の高速溶媒抽出装置など、ソックスレー抽出器と同等の前処理システムが利用可能な場合は、前洗浄後一度抽出を行い、バックグラウンドとして検出可能な妨害ピークの出ないことを確認して使用することができる。石英繊維ろ紙も使用直前に 600 で 6 時間以上加熱して有機物分解処理しておく。

捕集後、石英繊維ろ紙はアセトンソックスレー抽出を約 16～24 時間行う。活性炭素繊維フェルトは、アセトンで 1 時間ソックスレー抽出を行った後、約 16～24 時間トルエンソックスレー抽出を行う。ポリウレタンフォームはアセトンで約 16～24 時間抽出する。ロータリーエバポレータを用いて抽出液を 5mL 程度まで濃縮後ヘキサンに転溶し、以下前処理過程を経て測定が行われる。

- PUF の性状：ポリエーテルタイプ；密度：0.016g/cm³ 前後、大きさ：直径 9～10cm、厚さ：5cm 程度。
- 石英繊維フィルター（QFF）の性状：アルミナバインダーを含まない石英繊維ろ紙を原料とするもの；質量：85g/m² 前後、厚さ：0.38mm 前後、大きさ：203mm×254mm 程度（円形状の QFF でも目詰まりを起こさなければ使用可能とする）。
- フェルトの性状：セルロース繊維を原材料とするもの；かさ密度：0.045g/cm² 前後、目

付：180～200g/m²、ベンゼン吸着能：45～50wt%あるいは同等以上の吸着能を有するもの。

3.4.3 各手法の概要説明

(1) PCB 類測定法

大容量捕集の場合には、1 塩素化体から 10 塩素化体まで各 1 種類ずつ、合計 10 種類の ¹³C ラベル PCBs 標準物質を内標準物質（サロゲート物質）として加え、GC/HRMS を用いて定量する。LV サンプラーにおける添加サロゲート物質としては、測定対象とする 1 塩素化体から 3 塩素化体までとする。

サロゲート物質を試料採取前に添加し、捕集後、抽出して脱水・濃縮し、濃縮液をフロリジルカラムでクリーンアップして、GC/HRMS-SIM で測定する。状況に応じてジメチルスルフォキシド（DMSO）分配、硫酸処理などを組み合わせてもよい。

(2) 有機塩素系剤測定法

大容量捕集では、クロルデン類、DDT 類、HCB、ディルドリン、HCH 類、アルドリン、エンドリン、ヘプタクロルおよびヘプタクロルエポキシサイド、マイレックス、トキサフェンの測定を行い、これらの ¹³C ラベルのサロゲート物質を添加する。LV サンプラーでは、測定対象とする HCB およびヘプタクロルのみをサロゲート物質として添加すればよい。

サロゲート物質を添加しながら捕集し、抽出後フロリジルカラムでクリーンアップし、GC/HRMS-SIM または GC/NCI-MS-SIM で測定する。そのほか、必要に応じて DMSO 分配、シリカゲルカラム等を組み合わせてもよい。

なお、トキサフェンを除き、サロゲート物質としては ¹³C ラベル化した測定対象物質を使用することとする。DDD に関しては ¹³C ラベル化体が市販されておらず、当面は d₈ ラベル化体を使用するが、入手可能になった時点で ¹³C ラベル化体に変更することにする。

3.4.4 分析精度管理

分析精度管理の考え方、進め方については、モニタリング調査マニュアル（第 部第 2 章）（環境省環境保健部環境安全課）に従う。

3.5 分析方法

3.5.1 PCB 類および有機塩素系剤の分析法

(1) 試料の採取および保存

環境省「化学物質環境調査における試料採取にあたっての留意事項」、ならびに別項の大気試料捕集方法（第 部第 1 章）に従う。前処理操作は試料採取後、速やかに行うこととし、やむをえずしばらく保存する場合は、捕集剤に吸着した状態あるいはそれらからの粗抽出液の状態ですべて清浄な密閉容器に入れて冷凍庫に保存することとする。なおその場合はあらかじめ同一条件で対象物質の保存性に問題がないことを標準添加法などで確かめておきデータを提出すること。また、一連の保管試料に対して最低一つの割合で清浄操作後未使用の捕集剤ないしそれからの粗抽出液について同一条件で保管し、保存の間の汚染が起きないことを確認できるようにする。

(2) 前処理法

試料の捕集は別途記載されている方法に従い、その際、捕集に際してあらかじめサロゲート物質標準溶液を所定量捕集剤に添加し、前処理過程を通じた回収率（捕集効率を含めた）を求めて測定データを補正する。各データにはサロゲートの回収率を明記する。

試料採取したポリウレタンフォームをソックスレー抽出器に入れ、アセトン 1,000mL で約 16~24 時間ソックスレー抽出を行う。石英繊維ろ紙も同様に、ソックスレー抽出器に入れ、アセトン 150mL（注 9）で約 16~24 時間ソックスレー抽出を行う。活性炭素繊維フェルトは、ソックスレー抽出器に入れ、アセトン 150mL で約 1 時間抽出後、トルエン 150mL で約 16~24 時間ソックスレー抽出を行う。各試料から得られた抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、ヘキサンに転溶して最終液量約 5mL まで濃縮する。なおこの際に PCBs（特に低塩素化異性体）や HCB 等を揮散させることのないよう、ロータリーエバポレータの水温管理や乾固の防止に特に注意する。

別に操作ブランク試験用、トラベルブランク試験用、二重測定用のろ紙、ポリウレタンフォーム、活性炭素繊維フェルトも同様に操作して抽出する。

以上の処理を終えた抽出液について、フロリジルカラムクリーンアップを行う。あらかじめ活性化（200 、約 18 時間乾燥）したフロリジル 5g（注 10）と無水硫酸ナトリウム 2g をそれぞれ 5%ジエチルエーテル含有ヘキサンに懸濁し、カラムクロマト管（内径 1cm 長さ 30cm ガラス製；ストップコック付き）の上下に硫酸ナトリウムをはさんでフロリジルを湿式充填する。同溶液でカラムを洗浄した後、300mL のナス型フラスコをセットし、試料液をカラムに負荷する。クロマト管の液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げてから、少量の 5%ジエチルエーテル含有ヘキサンで数回濃縮容器およびカラムの壁面を洗いながら試料をカラムに負荷する。5%ジエチルエーテル含有ヘキサン 100mL で目的成分を溶出する（画分 1）。ナス型フラスコを取り替え、さらに 20%ジエチルエーテル含有ヘキサン 100mL で溶出を継続する（画分 2）。画分 2 はロータリーエバポレータを用いて 30 で約 5mL まで濃縮し、さらにヘキサンを用いてスピッツ管に移し、シリンジスパイクを加えてから乾燥室素で 500 μ L まで濃縮する。この操作により、ディルドリンとエンドリンは画分 2 に、これら以外は画分 1 に分配される。

画分 1 は濃縮、ヘキサン溶解を繰り返した後最終液量約 5mL に濃縮し、さらにシリカゲルカラムを用いて分離する。あらかじめ活性化（130 、約 18 時間乾燥）したシリカゲル 5g（注 10）と無水硫酸ナトリウム 2g をそれぞれヘキサンに懸濁し、カラムクロマト管の上下に硫酸ナトリウムをはさんでフロリジルカラムを湿式充填する。同溶液でカラムを洗浄した後、100mL のナシ型フラスコをセットし、試料液をカラムに負荷する。上記と同様試料を洗いこんだ後、ヘキサン 30mL で目的成分を溶出する（画分 3）。ナシ型フラスコを取り替え、さらに 25%ジエチルエーテル含有ヘキサン 30mL でさらに溶出する（画分 4）。それぞれの溶出液はロータリーエバポレータを用いて 30 で約 5mL まで濃縮し、さらにヘキサンを用いてスピッツ管に移し、シリンジスパイクを加えてから乾燥室素で 500 μ L まで濃縮する。この操作により、PCB 類と HCB、アルドリン、マイレックスは画分 3 に、残りは画分 4 に分配される。

GC/MS による測定で 5%フェニルメチルポリシロキサン相当のカラムを用いる場合はオキシクロルデンとヘプタクロルエポキサイドが互いに分離しないため、前処理操作でこれらを別々の画分に分ける必要がある。その場合は、フロリジルカラムクロマトグラフィーの展開溶媒を以下のように変更する。画分 1 として 20%ジクロロメタン（v/v）を含むヘキサン溶液、画分 2

としてジクロロメタン溶液を用いて展開させ、その後、それらを濃縮し GC/MS 分析用試料とする。この操作によりディルドリン、エンドリンとヘプタクロルエポキサイドは画分 2 に、それ以外はすべて画分 1 に分配される。

また、フロリジルカラムクロマトグラフィーの代わりにシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて、DMSO/ヘキサン分配と組み合わせることも可能である。ただし、分画条件は使用する充填剤の種類や活性度、あるいは溶媒の種類および量によって異なるので、あらかじめ標準物質等の分画試験を行って条件を決めなければならない。なお、サロゲートを用いて良好な回収率が示され、ガスクロマトグラフのピーク形状や目的物質ピーク周辺の妨害ピークの状態、SIM における定量イオンと確認イオンの比などから妨害なく測定できていると判断できる場合は、その他の前処理方法で測定することも可能とする。

PCB 類だけを測定する場合は、フロリジルカラムクリーンアップの代わりに多層シリカゲルカラムクリーンアップを用いても良い。活性化したシリカゲル 0.9g、2%水酸化カリウムシリカゲル 3g、活性化したシリカゲル 0.9g、44%硫酸シリカゲル 4.5g、22%硫酸シリカゲル 6g、活性化したシリカゲル 0.9g、10%硝酸銀シリカゲル 3g および無水硫酸ナトリウム 6g をカラムクロマト管（内径 1.5cm 長さ 30cm ガラス製；ストップコック付き）に順次湿式充填する。ヘキサンでカラムを洗浄した後、200mL のナス型フラスコをセットし、試料液をカラムに負荷する。液面をカラム無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げてから少量のヘキサンで数回濃縮容器およびカラムの壁面を洗いながら試料をカラムに負荷する。ヘキサン 120mL で目的成分を溶出する。市販の大容量シリカゲルカートリッジカラムや多層シリカゲルカラムを用いる場合には、あらかじめ標準物質を用いて溶出に必要な最小限のヘキサン溶液の量を決めておく。

(3) 空試験液の調製

焼成済み石英繊維ろ紙に対して抽出・前処理操作を行って得た試料液を、また前洗浄済みのポリウレタンフォーム（PUF）および活性炭素繊維フェルトに対して抽出・前処理操作を行って得た試料液をそれぞれ空試験液とし、それぞれの測定結果から差し引く。

(4) PCB の測定

標準液および内標準液の調製

標準液については、市販の PCBs 標準溶液の中から、1 塩素化体から 10 塩素化体までの複数の PCB 異性体を含む適当なものを選ぶ（例えば、Wellington Laboratories の BP-MS 標準溶液あるいは Cambridge Isotope Laboratories の EC-4976、EC-4989 など）。内標準液についても、市販品の中で 1 塩素化体から 10 塩素化体までの各 1 種類ずつの異性体を含む ^{13}C ラベル標準物質の混合溶液を選択する（例えば Wellington Laboratories の MBP-CG、CIL の EC-4189 など）。なお、シリンジスパイクとしては ^{13}C ラベル化 PCBs を 3 種類程度（例えば $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5'-TeCB、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',5,5'-PeCB、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5'-HxCB）を含む標準溶液を用いる。

なお、これらの内標準物質は、質量分析計の設定分解能によっては分析に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては妨害しない条件を十分に検討し確認を行うこと。

なお、商品名については便宜のために、一般に入手できるものから記載したが、これらに限定されるものではなく、同等以上の性能を有すると判断されるものを他から選んでもよい。

GC/HRMS

GC/HRMS の条件の一例、ならびに測定イオンを以下に示す。キャピラリーカラムは、内径 0.25 ~ 0.32mm、長さ 25 ~ 60m の溶融シリカ製のものであって、メチルシリコン系無極性カラムや微極性カラムが一般的で、最近ではシロキサン-カルボランをベースにしたカラムも用いられている。特に PCBs については分離が良好で、それらの異性体の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の使用を標準とする。DB-1、DB-5、DB-5MS (J&W 社製)、Ultra#1、Ultra#2 (Agilent 社製)、SPB-1、SPB-5 (Supelco 社製)、HT8 (SGE 社製) 等が利用できる。

なお、商品名については便宜のために、一般に入手できるものから記載したが、これらに限定されるものではなく、同等以上の性能を有すると判断されるものを他から選んでもよい。

【GC】

使用機器 : Agilent 6890 (Agilent Technologies 社製)
注入口温度 : 280
注入方法 : スプリットレス
試料注入量 : 1.5 μ L
恒温槽温度 : 130 (1分) (20 /分) 220 (0分) (5 /分) 320 (hold)
分離カラム : HT8 (SGE 社製)、50m (長さ) \times 0.22mm (内径) 0.25 μ m (膜厚)

【MS】

使用機器 : Autospec Ultima (Micromass 社製)
測定方法 : 選択イオン検出法 (SIM)
インターフェース温度 : 290
イオン源温度 : 320
イオン化電流 : 500 μ A
イオン化電圧 : 30 ~ 40V
分解能 (M/ M) : 10,000 以上 (10% Valley)
加速電圧 : 8kV
質量数補正 : ロックマス方式 (PFK 使用)

表 - 3.1 対象物質の測定イオン

	対象物質		サロゲート物質	
	定量イオン	確認イオン	定量イオン	確認イオン
1 塩素化体	188.0393	190.0364	200.0795	202.0766
2 塩素化体	222.0003	223.9974	234.0406	236.0376
3 塩素化体	255.9613	257.9587	268.0016	269.9986
4 塩素化体	289.9224	291.9195	301.9626	303.9597
5 塩素化体	323.8834	325.8805	335.9237	337.9207
6 塩素化体	359.8415	361.8386	371.8817	373.8788
7 塩素化体	393.8025	395.7996	405.8428	407.8398
8 塩素化体	427.7636	429.7606	439.8038	441.8008
9 塩素化体	461.7246	463.7216	473.7648	475.7619
10 塩素化体	497.6826	499.6797	509.7229	511.7199
HCB	283.8102	285.8072	289.8303 ($^{13}\text{C}_6$)	
アルドリン	262.8570	264.8540	269.8804 ($^{13}\text{C}_{12}$)	
マイレックス	271.8102	273.8072	276.8269 ($^{13}\text{C}_{10}$)	

(画分 3 を一斉分析する場合は下段 3 化合物を対象に加える)

(5) 有機塩素系剤の測定

標準液および内標準液の調製

標準溶液の作製においては、各標準物質、サロゲート物質および測定用内標準物質を正確に秤り取り、上記のいずれかの溶媒に溶解し、500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ および 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を調製する。これを同じ溶媒を用いて適宜混合・希釈し、検量線用標準溶液を数点調製する。GC/HRMS-SIM 測定用の検量線としては、例えば 0.0001 ~ 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (*o,p'*-DDE、*p,p'*-DDE、ヘプタクロール、ヘプタクロールエポキシサイド、ディルドリン、 γ -HCH、 δ -HCH、 δ -HCH) 0.00005 ~ 0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (HCB、*trans*-クロルデン、*cis*-クロルデン、*trans*-ノナクロール、*cis*-ノナクロール) 0.0005 ~ 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、*o,p'*-DDD、*p,p'*-DDD、オキシクロルデン、アルドリン、エンドリン) が挙げられる。なお、すべての検量線用標準溶液には ^{13}C ラベルのサロゲート物質が 0.0005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (HCB) 0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (*o,p'*-DDE、*p,p'*-DDE、ヘプタクロール、ヘプタクロールエポキシサイド、ディルドリン、 γ -HCH、 δ -HCH、 δ -HCH、*trans*-クロルデン、*trans*-ノナクロール、*cis*-ノナクロール) 0.025 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、オキシクロルデン、アルドリン、エンドリン) 測定用内標準物質が 0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ($^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,4',5,5'-HxCB (IUPAC #153)) 含まれている。

一方、GC/NCI-LRMS-SIM 測定用の検量線としては、例えば 0.001 ~ 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、*o,p'*-DDE、*p,p'*-DDE、*o,p'*-DDD、*p,p'*-DDD、オキシクロルデン、ヘプタクロール、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、ヘプタクロールエポキシサイド、 γ -HCH、 δ -HCH、 δ -HCH) 0.0001 ~ 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (HCB、*trans*-クロルデン、*cis*-クロルデン、*trans*-ノナクロール、*cis*-ノナクロール) 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (^{13}C ラベルの各サロゲート物質) 測定用内標準物質が 0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ($^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,4',5,5'-HxCB (IUPAC #153)) 含まれている。サロゲートと内標準の添加量も上記の濃度を目標として定められている。なお、NCI-LRMS の場合、特

に DDT、DDD の感度が低めにできる傾向がある。使用装置の感度にあわせてこれらの濃度を適宜調節する。

GC/HRMS

GC/MS の条件の一例、ならびに測定イオンを以下に示す。キャピラリーカラムは、内径 0.25 ~ 0.32mm、長さ 25 ~ 60m の熔融シリカ製のものであって、内面に微極性または中極性の液体を被覆したものが用いられている。HT8、BPX-5、BPX-5Q (SGE 社製)、DB-5、DB-5MS、DB-17 (J&W 社製) 等が利用できる。

なお、商品名については便宜のために、一般に入手できるものから記載したが、これらに限定されるものではなく、同等以上の性能を有すると判断されるものを他から選んでもよい。

【GC】

使用機器 : Agilent 6890 (Agilent Technologies 社製)
注入口温度 : 260
注入方法 : スプリットレス
試料注入量 : 1.0 μ L
恒温槽温度 : 40 (1分) (10 /分) 280 (hold)
分離カラム : BPX-5 (SGE 社製)、60m (長さ) \times 0.25mm (内径)、0.25 μ m (膜厚)

【HRMS】

使用機器 : Autospec Ultima (Micromass 社製)
測定方法 : 選択イオン検出法 (SIM)
インターフェース温度 : 290
イオン源温度 : 320
イオン化電流 : 500 μ A
イオン化電圧 : 30 ~ 40V
分解能 (M/ M) : 10,000 以上 (10% Valley)
加速電圧 : 8kV
質量数補正 : ロックマス方式 (PFK 使用)

表 - 3.2 GC/HRMS-SIM による測定イオン

物質	測定イオン		サロゲート
	定量イオン	確認イオン	定量イオン
α -、 β -、 γ -、 δ -HCH	218.9116	216.9145	224.9317 ($^{13}\text{C}_6$)
<i>o,p'</i> -、 <i>p,p'</i> -DDT	235.0081	237.0058	247.0484 ($^{13}\text{C}_{12}$)
<i>o,p'</i> -、 <i>p,p'</i> -DDD	235.0081	237.0058	
<i>o,p'</i> -、 <i>p,p'</i> -DDE	246.0003	247.9974	258.0406 ($^{13}\text{C}_{12}$)
ヘプタクロル	271.8102	273.8072	276.8269 ($^{13}\text{C}_{10}$)
ヘプタクロルエポキサイド*	352.8442	354.8413	362.8778 ($^{13}\text{C}_{10}$)
<i>trans</i> -、 <i>cis</i> -クロルデン	372.8260	374.8230	382.8595 ($^{13}\text{C}_{10}$)
<i>trans</i> -、 <i>cis</i> -ノナクロル	406.7870	408.7840	416.8205 ($^{13}\text{C}_{10}$)
ディルドリン	262.8570	264.8540	269.8804 ($^{13}\text{C}_{12}$)
エンドリン	262.8570	264.8540	269.8804 ($^{13}\text{C}_{12}$)
オキシクロルデン	386.8052	388.8023	396.8388 ($^{13}\text{C}_{10}$)
HCB	283.8102	285.8072	289.8303 ($^{13}\text{C}_6$)
アルドリン	262.8570	264.8540	269.8804 ($^{13}\text{C}_{12}$)
マイレックス	271.8102	273.8072	276.8269 ($^{13}\text{C}_{10}$)

* : ヘプタクロルエポキサイドとオキシクロルデンは GC 分離が難しい (特に 5%フェニルメチルポリシロキサン系のカラムの場合)。HT8 では両者は分離する。

: 下段 3 化合物は、場合によっては PCB 類とともに別に定量する。

GC/NCI-LRMS

GC/NCI-LRMS-SIM による測定では、アルドリンならびにヘプタクロルについては近傍に、あるいは重なって妨害ピークの見られる場合がある。したがって、これを検出法として用いる場合は前処理工程における相互分離が必要であるため、シリカゲルカラムを用いたクリーンアップをフロリジルカラムに続いて行い、画分ごとに測定を行うことを原則とする。また、必要に応じて異なる種類のキャピラリーカラムを採用して妨害ピークの重なりを除去する。なお、使用可能なキャピラリーカラムは 3.5.1 (4) GC/HRMS の場合と同様である。

【GC/NCI-LRMS】

使用機器 : Agilent 6890 + 5973N MSD (Agilent Technologies 社製)
 注入口温度 : 260
 注入方法 : スプリットレス
 試料注入量 : 1.0 μ L
 恒温槽温度 : 40 (0.3 分) (20 /分) 200 (2.5 /分) 280 (hold)
 分離カラム : HT8 (SGE 社製) 50m (長さ) \times 0.22mm (内径) 0.25 μ m (膜厚)
 イオン化法 : NCI 法
 反応ガス : メタン
 イオン源温度 : 150
 四重極温度 : 110

表 - 3.3 対象物質の測定イオン

	定量	確認	サロゲート
ヘプタクロル	300	266	310 (¹³ C ₁₀)
ヘプタクロルエポキサイド	388	282	398 (¹³ C ₁₀)
アルドリン	330	237	342 (¹³ C ₁₂)
エンドリン	380	346	392 (¹³ C ₁₂)
マイレックス	368	403	378 (¹³ C ₁₀)
トキサフェン			
オクタクロル (B8-1413)	377	375	
ノナクロル (B9-1619)	413	411	
¹³ C-PCB 153 (SS)			372 (¹³ C ₁₂)

< その他の有機塩素化合物の測定イオン >

	定量	確認	サロゲート
α-, β-, γ-, δ-HCH	255	71	261 (¹³ C ₆)
ディルドリン	380	346	392 (¹³ C ₁₂)
HCB	284	250	290 (¹³ C ₆)
<i>trans</i> -、 <i>cis</i> -クロルデン	410	374	420 (¹³ C ₁₀)
<i>trans</i> -、 <i>cis</i> -ノナクロル	444	300	454 (¹³ C ₁₀)
オキシクロルデン	424	352	434 (¹³ C ₁₀)
<i>o,p'</i> -、 <i>p,p'</i> -DDT	283	318	295 (¹³ C ₁₂)
<i>o,p'</i> -、 <i>p,p'</i> -DDD	248	320	256 (d ₈)
<i>o,p'</i> -、 <i>p,p'</i> -DDE	318	281	330 (¹³ C ₁₂)

3.6 トラベルブランク試験および二重測定

3.6.1 トラベルブランク試験

トラベルブランク試験用として試料採取に際して、試料採取用と同一ロットの石英繊維ろ紙、ポリウレタンフォームおよび活性炭素繊維フェルトを試料採取以外は試料と全く同様に扱い持ち運ぶ。この操作は一連の試料採取において試料数の数～10%の頻度で、3 試料以上について実施する。本試験は、空試験液の分析値やトラベルブランク値を管理しておけば毎行わなくて良い。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、前もって空試験液の分析値およびトラベルブランク値について十分検討しておき、必要に応じてそのデータを提出できるようにしておく。特にトラベルブランク試験は、年間を通じて3 回位は測定し、統計処理ができるように計画するが、移送中に汚染が考えられる場合には、トラベルブランク試験を必ず実施する。

トラベルブランクの採取地点は、一連の分析を実施する機関から東西または南北における遠隔地と近郊の採取地点を組み合わせるなど、モニタリング全地点を代表できるよう可能な限り広範囲にカバーすることが望まれる。

3.6.2 ブランク試験および二重測定

試料分析に先立ち、また分析操作中適当な頻度で、試料を加えずに一連の操作を実施するブ

ランク試験を実施し、その結果を記録する。各試料の分析結果の算出にあたっては、このブランクの平均値を差し引いて表示する。また、この操作ブランクに対して上記のトラベルブランクが有意に高い場合は、その原因について十分に検討を行い、原因を取り除くよう努める。なお、測定法の検出下限については別途定める手法に従い計算する(第 部 2 .分析精度管理 参照)。

試料採取、前処理操作および機器分析における総合的な信頼性を確保するために、同一条件で採取した 2 つ以上の試料について同様に分析し、算出した 2 つの試料の濃度差が平均値の 30% 以下であることを確認する。この判定基準 (30%) より大きい時には測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。

管理基準を越した場合に、測定試料があれば前処理を含めて各々もう 1 回測定を繰り返す。再測定の結果が判定基準値以内であればその値を使用する。しかし、再測定でも判定基準を越えた場合には、試料採取に問題がある恐れが高い。

このような場合には、捕集流量、系の漏れの有無、分析機器の安定性等種々の必要事項について確認、改善した後、再度試料採取を行う。

なお、大気試料の採取において二重測定用の試料採取が不可能な場合には、省略しても良い。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、前もって試料採取について十分検討しておく、必要に応じてそのデータが提示できるようにしておく。

なお、以上を含む分析精度管理について、より詳しくは 第 部 2 .分析精度管理 を参照されたい。

3.7 測定操作の記録

以下の情報を記録し、整理・保管しておく。

- 試料採取に使用する装置や器具の調整、校正および操作。
- 容器、捕集用フィルター、ポリウレタンフォーム等の準備、取り扱いおよび保管の状況。
- 調査地点に関する詳細な情報 (採取方法、採取地点の緯度と経度、採取日時、温度、湿度、気圧)。
- 試料採取の条件 (採取流量、採取流量の補正方法、採取時間、採取空気量)。
- 分析装置の校正および操作。
- 測定値を得るまでの各種の数値。
- 試料採取地点の写真撮影。

【注解】

- (1) 2001年5月22日に採択された「POPs(残留性有機汚染物質)に関するストックホルム条約」において、アルドリン、クロルデン、ディルドリン、エンドリン、ヘプタクロル、DDT、ヘキサクロロベンゼン、PCB、マイレックス、トキサフェン、ダイオキシン類、フラン類の12物質がPOPs条約対象物質として指定され、環境負荷の状況および対策の効果を把握するための環境モニタリング手法の確立が求められた。なお、この条約ではPOPs化合物の追加に関する事項も定められており、今後対象物質がさらに増える可能性がある。
- (2) 「モニタリング調査マニュアル」(環境省環境安全課)
- (3) DDT類については、POPs条約に関するUNEP専門家会合で *p,p'*-DDT、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD の少なくとも3種類を測定対象に含むことが提案されている。これらに加えてこれまでの黒本調査とのデータの継続性に配慮し、*o,p'*-体の DDT、DDE、DDD もあわせて計6物質を測定対象とする。なお、DDDについては¹³Cラベル体が製造されていないため、当面サロゲート物質には含めない。
- (4) クロルデン類については、POPs条約に関するUNEP専門家会合で *trans*-クロルデン、*cis*-クロルデン、*trans*-ノナクロル、オキシクロルデンの名前が具体的に挙げられている。これらに加えてこれまでの黒本調査とのデータの継続性に配慮し、*cis*-ノナクロルを加えた5物質を測定対象とする。
- (5) 国内法である「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」においては、ヘプタクロルはクロルデンの1成分としてクロルデンに含めて考えられているが、ここではストックホルム条約に規定されるPOPsの定義に従い、ヘプタクロルをクロルデンの他の成分と分けて、単独で測定を行い値を報告する。また、ヘプタクロルの測定にあたってその代謝産物であるヘプタクロルエポキシサイドの分析を同時に行うことがUNEPで開催された専門家会合で提案されており、ここではヘプタクロルエポキシサイドも測定対象とする。
- (6) これらの測定対象についてはPOPsに関するストックホルム条約への対応、国内関連法における指定、国内でのこれまでの関連調査との継続性、国連環境計画(UNEP)における分析法の議論などを踏まえて選定されているが、今後の国際的な動きなどに対応して改訂される可能性がある。また、分析法についても今後の改訂の可能性があるほか、データの信頼性について一定の基準を満たすことが具体的に示されれば、ここに記載された方法に完全に準拠しなくてもよいものとする。
- (7) 活性炭素繊維フェルトの方が一般に吸着力が強いため、通常はポリウレタンフォーム2個の背後に設置する。支えの問題などでその場所の設置が難しい場合は、2枚のポリウレタンフォームの間に、脇に隙間ができないようはさんで設置する方法も考えられる。
- (8) 設置の際に壁との間に隙間ができないよう、サイズに注意する。
- (9) 用いるソックスレー抽出器の大きさなどにあわせて変更してもかまわない。
- (10) 夾雑物の量に応じて増減したり、市販の大容量カートリッジなどを利用してもかまわない。その場合は溶出液量も適宜増減すること。