

J I S改正に伴う水質ダイオキシン類常時監視測定方法の改正について

1. 背景

(1) ダイオキシン類対策特別措置法（抄）

(環境基準)

第7条 政府は、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上の条件について、それぞれ、人の健康を保護する上で維持されることが望ましい基準を定めるものとする。

(排出基準)

第8条 ダイオキシン類の排出基準は、・・・特定施設の種類及び構造に応じて、環境省令で定める。

2 前項の排出基準は、・・・排水にかかるもの（以下「水質排出基準」という。）にあっては第2号に掲げる許容限度とする。

1 (略)

2 排水に含まれるダイオキシン類について定める許容限度

(設置者による測定)

第28条 ……水質基準適用事業場の設置者は、毎年1回以上で政令で定める回数、政令で定めるところにより、・・・当該水質基準適用事業場から排出される排水につき、そのダイオキシン類による汚染の状況について測定を行わなければならない。

(2) ダイオキシン類対策特別措置法施行令（平成11年12月27日政令433号）
(抄)

(設置者による測定)

第4条 法第28条第1項の規定による測定は、毎年1回以上、・・・排水に含まれるダイオキシン類の量について、環境省令で定める方法による行うものとする。

(3) ダイオキシン類対策特別措置法施行規則（平成11年12月27日総理府令67号）（抄）

(測定方法)

第2条 ……ダイオキシン類対策特別措置法施行令第4条第1項の環境省令で定める方法は、次のとおりとする。

1 (略)

2 排水を測定する場合にあっては日本工業規格K0312によること。

(4) 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について（平成11年12月27日環告68号）（抄）

第1 環境基準

1 環境基準は、別表の媒体の項に掲げる媒体ごとに、同表の基準値の項に掲げるとおりとする。

2 1の環境基準の達成状況を調査するため測定を行う場合には、別表の媒体の

項に掲げる媒体ごとに、ダイオキシン類による汚染又は汚濁の状況を的確に把握することができる地点において、同表の測定方法の項に掲げる方法により行うものとする。

別表

媒体	基準値	測定方法
大気	0.6pg-TEQ/m ³ 以下	ポリウレタンフォームを装着した採取筒をろ紙後段に取り付けたエアサンプラーにより採取した試料を高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法
水質	1 pg-TEQ/L 以下	日本工業規格 K 0 3 1 2*に定める方法
水底の底質	150pg-TEQ/g 以下	水底の底質中に含まれるダイオキシン類をソックスレー抽出し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法
土壌	1,000pg-TEQ/g 以下	土壌中に含まれるダイオキシン類をソックスレー抽出し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法

注) 工業用水・工業排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法

2. JIS (日本工業規格) 改正の内容

別添新旧対照表のとおり。

3. JIS改正の経緯

平成15年度：ダイオキシン類測定方法 JIS 原案作成調査委員会（委員長：保母敏行 東京都立大学工学研究科教授、事務局：財団法人化学物質評価研究機構）で改正案の検討

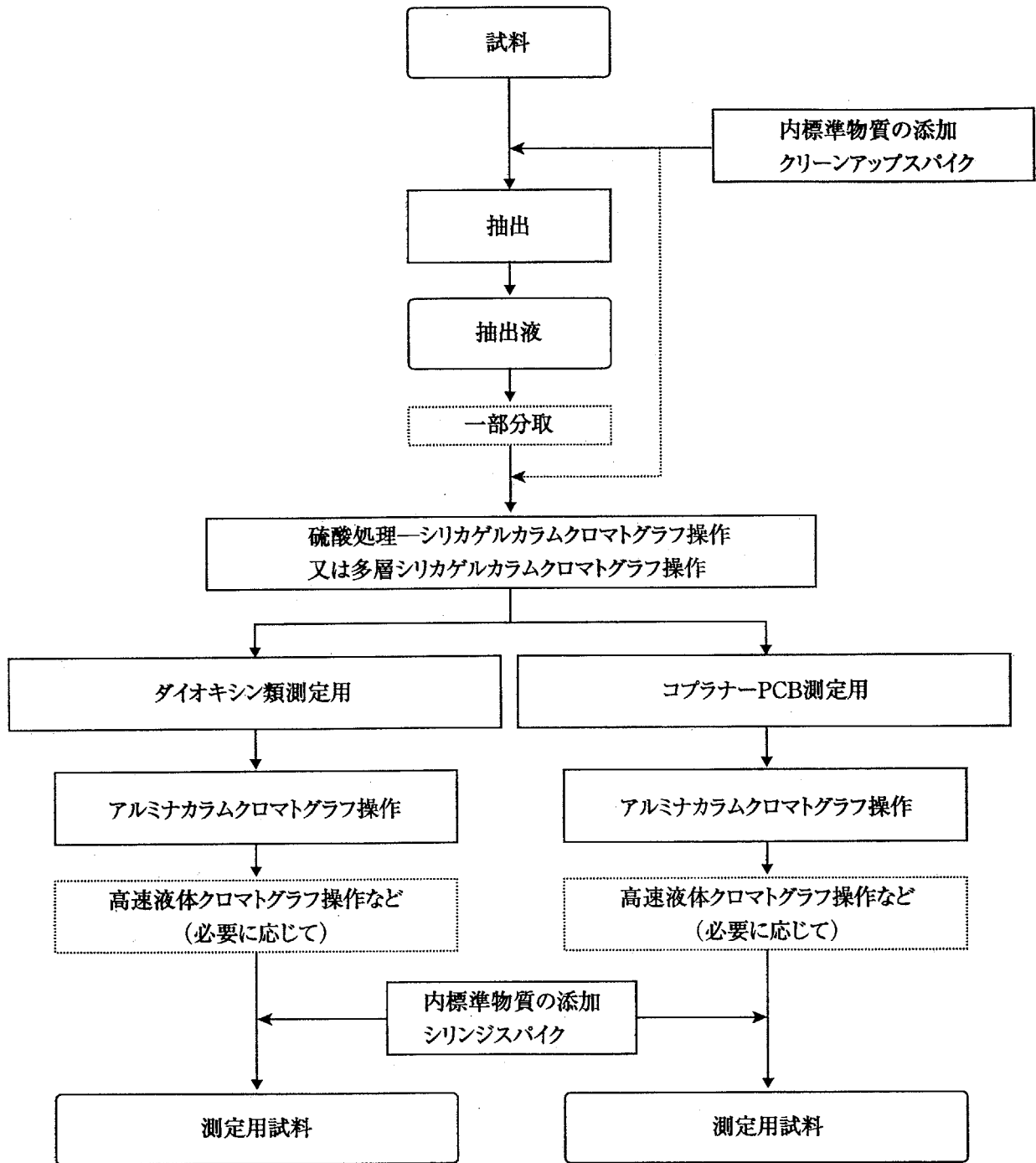
平成17年3月11日：日本工業標準調査会／標準部会環境・資源循環専門委員会で審議・承認

平成17年3月15日～5月13日：意見受付公告（WTO/TBT 協定第4条1項に基づき、国内外の関係者に対して、JIS を制定・改正する前に意見を提出する機会を設けるために公告するもの。（60日間）

平成17年6月20日：改正 JIS の公示（予定）

4. 水底の底質、土壌の測定方法の検討状況

水底の底質、土壌については、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」（平成12年3月）、「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」（平成12年1月）について、今後、今回の JIS 改正を踏まえて、改訂の必要性について検討を行う予定。



従来のJIS K0312によるダイオキシン類の測定フロー

日本工業規格 K 0 3 1 2 新旧対照表 (主要な事項を記載)

番号	新	旧	概要
1. 適用範囲	工業用水及び工場排水中のテトラからオクタクロロジベンゾーパラージオキシンとテトラからオクタクロロジベンゾフラン及びダイオキシン様(よう)PCB (以下、ダイオキシン類という。)のガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いた測定方法について規定する。	工業用水及び工場排水中のテトラからオクタクロロジベンゾーパラージオキシンとテトラからオクタクロロジベンゾフラン (以下、ダイオキシン類という。)及びコプラナーPCB のガスクロマトグラフ質量分析計 (以下、GC/MS という。)を用いた測定方法について規定する	●WHO の'97TEF 改訂を踏まえ、スコープからコプラナーPCB のうちジオルト体が除外された。
2. 引用規格	<p>JIS K 0094 工業用水・工場排水の試料採取方法</p> <p>JIS K 0114 ガスクロマトグラフ分析通則</p> <p>JIS K 0123 ガスクロマトグラフ質量分析通則</p> <p>JIS K 0211 分析化学用語 (基礎部門)</p> <p>JIS K 0215 分析化学用語 (分析機器部門)</p> <p>JIS K 0557 用水・排水の試験に用いる水</p> <p>JIS K 1107 高純度窒素</p> <p>JIS K 8040 アセトン (残留農薬・PCB 試験用) (試薬)</p> <p>JIS K 8117 ジクロロメタン (残留農薬試験用) (試薬)</p> <p>JIS K 8180 塩酸 (試薬)</p> <p>JIS K 8550 硝酸銀 (試薬)</p> <p>JIS K 8574 水酸化カリウム (試薬)</p> <p>JIS K 8637 チオ硫酸ナトリウム五水和物 (試薬)</p> <p>JIS K 8680 トルエン (試薬)</p> <p>JIS K 8825 ヘキサン (残留農薬・PCB 試験用) (試薬)</p> <p>JIS K 8891 メタノール (試薬)</p> <p>JIS K 8951 硫酸 (試薬)</p> <p>JIS K 8987 硫酸ナトリウム (試薬)</p> <p>JIS K 9702 ジメチルスルホキシド (試薬)</p> <p>JIS K 9703 2,2,4-トリメチルペンタン (試薬)</p> <p>JIS R 3503 化学分析用ガラス器具</p> <p>JIS R 3505 ガラス製体積計</p> <p>JIS Z 8401 数値の丸め方</p>	<p>JIS K 0094 工業用水・工場排水の試料採取方法</p> <p>JIS K 0123 ガスクロマトグラフ質量分析通則</p> <p>JIS K 0211 分析化学用語 (基礎部門)</p> <p>JIS K 0215 分析化学用語 (分析機器部門)</p> <p>JIS K 0557 用水・排水の試験に用いる水</p> <p>JIS K 1107 高純度窒素</p> <p>JIS K 8040 アセトン (残留農薬・PCB 試験用) (試薬)</p> <p>JIS K 8117 ジクロロメタン (残留農薬試験用) (試薬)</p> <p>JIS K 8180 塩酸 (試薬)</p> <p>JIS K 8550 硝酸銀 (試薬)</p> <p>JIS K 8574 水酸化カリウム (試薬)</p> <p>JIS K 8680 トルエン (試薬)</p> <p>JIS K 8825 ヘキサン (残留農薬・PCB 試験用) (試薬)</p> <p>JIS K 8891 メタノール (試薬)</p> <p>JIS K 8951 硫酸 (試薬)</p> <p>JIS K 8987 硫酸ナトリウム (試薬)</p> <p>JIS K 9703 2,2,4-トリメチルペンタン (試薬)</p> <p>JIS R 3503 化学分析用ガラス器具</p> <p>JIS R 3505 ガラス製体積計</p> <p>JIS Z 8401 数値の丸め方</p>	●定義で引用されているため追加。

<p>3. 定義</p>	<p>この規格で用いる用語の定義は、JIS K 0094, JIS K 0123, JIS K 0211 及び JIS K 0215 によるほか、次による。</p> <p>a) <u>ダイオキシン類</u> テトラからオクタクロロジベンゾーパラージオキシン, テトラからオクタクロロジベンゾフラン及びダイオキシン様 PCB の総称。</p> <p>b) <u>異性体</u> 塩素の置換数が同じで置換位置だけを異にする個々の化合物。 (略)</p> <p>p) <u>2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体</u> 2, 3, 7, 8-位に置換塩素をもつテトラからオクタクロロジベンゾーパラージオキシン 7 種とテトラからオクタクロロジベンゾフラン 10 種の計 17 化合物で次に示すものである。</p> <p>v) <u>ダイオキシン様 PCB (DL-PCB)</u> ポリクロロビフェニル(PCBs)のうち、オルト位 (2, 2', 6 及び 6') に置換塩素をもたない化合物 (ノンオルト体) 及びオルト位に置換塩素が 1 個ある化合物 (モノオルト体) の中で次に示すもの。コプラナーPCB とも呼ばれる。 (略)</p> <p>ad) <u>TEQ</u> 2, 3, 7, 8-TeCDD 毒性当量 (毒性等量) (2, 3, 7, 8-TeCDD toxic equivalent quantity)</p>	<p>この規格で用いる用語の定義は、JIS K 0094, JIS K 0123, JIS K 0211 及び JIS K 0215 によるほか、次による。</p> <p>a) <u>異性体</u> 異性の関係にある化合物。ここでは各個別の化合物を指す。 (略)</p> <p>o) <u>2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体</u> 2, 3, 7, 8-位に置換塩素をもつテトラからオクタクロロジベンゾーパラージオキシン 7 種とテトラからオクタクロロジベンゾフラン 10 種の計 17 異性体で次に示すものである。</p> <p>u) <u>コプラナーPCB</u> ポリクロロビフェニル(PCBs)の中で、<u>ダイオキシン類と同等の毒性を持つ異性体を指し、</u>オルト位 (2, 2', 6 及び 6') に置換塩素をもたない化合物 (ノンオルト体), オルト位に置換塩素が 1 個ある化合物 (モノオルト体), 及びオルト位に置換塩素が 2 個ある異性体 (ジオルト体) の中の次に示すもので、<u>ダイオキシン類と同様にへん平構造を示す。</u> (略)</p> <p>3) <u>ジオルト体</u> <u>2, 2', 3, 3', 4, 4', 5-ヘプタクロロビフェニル[2, 2', 3, 3', 4, 4', 5-HpCB (IUPACNo.170)]</u> <u>2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-ヘプタクロロビフェニル[2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-HpCB (IUPACNo.180)]</u></p> <p>ac) <u>TEQ</u> 2, 3, 7, 8-TeCDD 毒性当量 (2, 3, 7, 8-TeCDD toxic equivalent quantity)</p>	<p>●ダイオキシン類についての定義が定められた</p> <p>●分かりやすいように異性体の定義変更</p> <p>●ISO に合わせて名称を変更</p> <p>●ジオルト体削除</p>
<p>4.</p>	<p>工業用水及び工場排水中のダイオキシン類を,</p>	<p>工業用水及び工場排水中のダイオキシン類及びコプラ</p>	

測定方法の概要	<p>抽出後、クリーンアップしてガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で同定、定量する。この測定フローを図1に示す。</p>	<p>ナ-PCB を、抽出後、クリーンアップしてガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で同定、定量する。この測定フローを図1に示す。</p>	
5. 試料	<p>5.1 採取時期, 採取地点の選定 試料の採取時期及び採取地点の選定は、JIS K 0094 に従って試料の代表性が確保されるように選定する。</p> <p>5.2.1 器具 器具は、次による。</p> <p>a) 試料容器 試料容器は特に断らない限りガラス製のものを用い、使用前にメタノール (又は、アセトン) 及びトルエン (又は、ジクロロメタン) でよく洗浄したものを使用する。洗浄に用いた溶媒は容器内に残らないよう注意する。栓は、スクリューキャップなどで密栓できるものとし、ゴム製、コルク製のものを使用しない。空試験などによって、測定に支障のないことを確認する。</p> <p>b) 採水器 採水器は、ガラス製又はステンレス鋼製など、測定対象物質が採水器内壁に吸着しないものを用いる。</p> <p>5.2.3 採取操作 試料の採取は、JIS K 0094 による。ただし、試料水による容器の洗浄は行わない。採取した試料は試料容器に空間が残るように入れ、密栓する。試料水中に残留塩素が存在する場合には、残留塩素 1 mg/L に対してチオ硫酸ナトリウム五水和物 (JIS K 8637) 7.0mg/L を添加し、よく混合する。</p> <p>また、場合によっては測定地点において試料水を通水してダイオキシン類を捕集する大容量捕集装置を用いる採取を行ってもよい[附属書1 (規定) 参照]。</p>	<p>5.1 採取時期, 採取地点の選定 試料の採取時期及び採取地点の選定は、JIS K 0094 による。</p> <p>5.2.1 器具 器具は、次による。</p> <p>a) 試料容器 試料容器は特に断らない限りガラス製のものを用い、使用前にメタノール (又は、アセトン) 及びトルエン (又は、ジクロロメタン) でよく洗浄したものを使用する。洗浄に用いた溶媒は容器内に残らないよう注意する。栓は、スクリューキャップなどで密栓できるものとし、ゴム製、コルク製のものを使用しない。</p> <p>b) 採水器 採水器は、ステンレス鋼製など、測定対象物質が採水器内壁に吸着しないものを用いる。</p> <p>5.2.3 採取操作 試料の採取は、JIS K 0094 による。採取した試料は試料容器に空間が残るように入れ、密栓する。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ●空試験等による確認を追加 ●ガラス製採水器を追加 ●試料水による容器洗浄は行わない (試料水から容器に付着するものも洗い込むこととしているため、試料水による洗浄を行うと、その分濃度が高くなってしまうため) ●残留塩素がある場合の対策 (チオ硫酸ナトリウム添加：$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HCl}$) を記載 ●大容量捕集装置の使用が可能となった (上水のダイオキシン類測定では既に採用。きれいな水であれば利用

	<p>5.2.4 試料の採取量 試料ガスの採取量は、次のような手順により決定する。</p> <p>a) 測定のためより評価しなければならない最小の濃度を決定する。</p> <p>b) 特に指定がない限り、a)で決定した濃度の 1/30 以下に試料における検出下限を設定する。</p> <p>c) 式(1)により測定に必要な最小試料量を算出する。</p> <p>d) 算出された最小試料採取量以上を試料採取量とする。</p>	<p>5.2.4 試料の採取量 試料の採取量は、式(1)によって算出した測定に必要な試料量に十分な量とする。その際試料における検出下限が評価しなければならない濃度の 1/30 以下になるようにする。</p> <p><u>注(1) ダイオキシン類とコプラナーPCB は別々に前処理を行うので、その点に注意する。</u></p>	<p>可能。)</p>
<p>6. 試料の前処理</p>	<p>6.1 試料の前処理の概要 採取した試料は、クリーンアップスパイク用内標準物質を添加した後、固相抽出又は液-液抽出を行う。抽出後、必要に応じて分取し、硫酸処理-シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作(1)を行い、その後、<u>アルミナカラムクロマトグラフ操作、高速液体クロマトグラフ操作、活性炭カラムクロマトグラフ操作のいずれか又はこれらを組み合わせた精製操作を行う。試料中に鉍物油などの油分が多いときなどは、必要に応じてジメチルスルホキシド分配処理操作を精製操作に加えてもよい。</u>これらの精製操作を行った後、試料をガスクロマトグラフ質量分析法によって測定する。表 1 に精製操作の概要を示す。また、図 2 に試料の前処理から測定までのフローの一例を示す。</p> <p><u>なお、ここに挙げた精製操作以外の操作であっても、次の条件を満たすことが確認できれば、用いてもよい。</u>この確認には、適用する試料媒体について、5 以上の採取</p>	<p>6.1 試料の前処理の概要 採取した試料は、内標準物質を添加した（クリーンアップスパイク）後、固相抽出又は液-液抽出を行う。抽出後、必要に応じて分取し、硫酸処理-シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行い、<u>ダイオキシン類測定用とコプラナーPCB 測定用に分け、それぞれアルミナカラムクロマトグラフ操作を行う。</u></p> <p>これらの操作によって精製された試料をガスクロマトグラフ質量分析法によって測定する。</p> <p>図 2 に試料の前処理から測定までのフローの例を示す。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ●従来のアルミナカラムクロマトグラフの他に、高速クロマトグラフ、活性炭クロマトグラフを用いる精製操作も認めることとした。 ●試料中に鉍物油などの油分が多い場合に低極性の炭化水素を除去するためジメチルスルホキシド分配処理操作を行えることとした（詳細は 6.4.5）。 ●一定要件を満たすことを前提に、他の方法でもよいこととした。

地点の異なる試料を用いて5回以上の繰返し、計25点以上のデータが必要である。

a) 対象とするダイオキシン類の回収率が90%以上である。

b) 本規格において規定されている精製操作で得られた試料液と適用しようとする新規の操作方法により得られた試料液を、四重極形などの低分解能のGC/MSを用いて7.3.1のa)のガスクロマトグラフの条件で測定質量数が50~450の範囲の全イオン検出法により測定し、得られたそれぞれのクロマトグラムを比較して精製効果に差がないか、又は本規格の精製操作以上の効果が得られることを確認する。

c) 適用しようとする新規の操作方法により得られた試料液について7.3.3の測定を行い、分析対象成分によるピークの出現する付近において質量校正用標準物質のモニタチャネルに変動がないことを確認する。

注(1) 硫酸処理—多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作でもよい。

6.2 試薬 試料の前処理に用いる試薬は次による。これらの試薬は、空試験などによって測定に支障のないことを確認する。

g) ジメチルスルホキシド JIS K 9702に規定するもの、又は同等の品質のもの。

6.2 試薬 試料の前処理に用いる試薬は次による。これらの試薬は、空試験などによって測定に支障のないことを確認する。

p) ジクロロメタン(2 vol%)を含むヘキサン溶液 e)のジクロロメタンとf)のヘキサンを体積比2:98でよく混合

●硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフや多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作以外に、硫酸処理—多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作でもよいこととした。

●精製の際必要に応じてジメチルスルホキシドが使用されることに伴い追加された。

●ジクロロメタンとヘキサンを試薬として規定してあるので、記載は無く

	<p>q) 内標準物質 すべての炭素又は塩素原子が ^{13}C 又は ^{37}Cl でラベルされたダイオキシン類</p> <p>のうち、適正な種類及び濃度のものを用いる。表 2 に内標準物質の一例を示す。</p> <p>内標準物質には、次の 2 種類があり、それぞれ別の化合物を用いる。(附属書 2 参照)</p> <p>1) クリーンアップスパイク用内標準物質 抽出からクリーンアップまでの前処理操作全体の結果を確認し、<u>ダイオキシン類</u> を定量するための基準とするために添加する内標準物質である。使用時にアセトンで希釈して用いる。</p> <p>2) シリンジスパイク用内標準物質 GC/MS への測定用試料液の注入を確認するために添加する内標準物質で、クリーンアップスパイク用で使用したもの以外の内標準物質を用いる。ノナンなど測定用試料と同じ溶媒のものを用いる。</p> <p>v) 硝酸銀 [10% (質量分率)] シリカゲル i) のシリカゲル 100g に対して o) の硝酸銀で調製した硝酸銀溶液 (400g/L)</p> <p>28mL を加えた後、ロータリーエバポレーターで水分を完全に除去する。硝酸銀シリカゲルは、調製後、密閉できる着色瓶に入れデシケーター中で保存する。なお、</p>	<p>したもの</p> <p>q) ジクロロメタン (5 vol%) を含むヘキサン溶液 e) のジクロロメタンと f) のヘキサンを体積比 5:95 でよく混合</p> <p>したもの</p> <p>r) ジクロロメタン (50 vol%) を含むヘキサン溶液 e) のジクロロメタンと f) のヘキサンを体積比 1:1 でよく混合したもの</p> <p>s) 内標準物質 すべての炭素又は塩素原子が ^{13}C 又は ^{37}Cl でラベルされたダイオキシン類及びコプラナー PCB のうち、適正な種類及び濃度のものを用いる。表 2 に内標準物質の一例を示す。</p> <p>内標準物質には、次の 2 種類があり、それぞれ別の化合物を用いる。</p> <p>1) クリーンアップスパイク用内標準物質 抽出からクリーンアップまでの前処理操作全体の結果を確認し、<u>ダイオキシン類及びコプラナー PCB</u> を定量するための基準とするために添加する内標準物質である。アセトン溶液のものを用いる。</p> <p>2) シリンジスパイク用内標準物質 GC/MS への測定用試料液の注入を確認するために添加する内標準物質で、クリーンアップスパイク用で使用したもの以外の内標準物質を用いる。ノナンなど又はトルエン溶液のものを用いる。</p> <p>x) 硝酸銀 (10mass%) シリカゲル i) のシリカゲル 100g に対して硝酸銀溶液 (400g/L)[n] の硝酸銀で調整する] 28mL を加えた後、ロータリーエバポレーターで水分を完全に除去する。硝酸銀シリカゲルは褐色フラスコを使用して極力遮光して調整し、調製後、密閉できる瓶に入れデシケーター中で保存する。</p>	<p>ても支障がないので削除。</p> <p>●トルエン、ノナン以外でもよいこととした。</p> <p>●調整の際、褐色フラスコを使用しなくともよいこととした。</p> <p>●調整後は着色瓶に入れて保管するこ</p>
--	---	---	---