

ダイオキシン類に係る底質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	○ 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等）。
3 調査・測定方法	
3.1 調査・測定方法の概要	○ 図－1の試料の採取から測定の流れを一部見直した。
3.2 試料の目標検出下限・目標定量下限	○ 目標定量下限を記載した。 ○ Co-PCBsの目標検出下限を見直し0.2pg/gとした。
4 調査方法	
4.1 調査の進め方	○ 平成14年7月22日付環水企第117号、環水管第170号「ダイオキシン類対策特別措置法に基づく底質環境基準の施行について（通知）」に従い、調査の進め方を記載した。
4.2 試料採取	○ (1)試料採取時期及び試料採取地点の内容を一部見直した。 ○ 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	○ 「抽出操作」で記載されていた「底質試料の調製」を4.3に移動し、土壌マニュアルと整合をとりながら一部見直した。 ○ 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。
4.4 その他の情報	○ 乾燥減量と強熱減量については、ダイオキシン類と併せて分析するとし、具体的な分析操作を記載した。また、粒度組成、有機炭素量、硫化物については、「望ましい」から「調査目的に応じ、」分析する等、見直した。
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。（試料中に鉍物油等の油が多いとき等は、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。

項目	主な改定ポイント
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 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。
5.4 抽出	<ul style="list-style-type: none"> ○ 試料の濃度が予想できない場合には、抽出液の「約 1/2」を「適量に」クリーンアップスパイクを添加してもよいと見直した。 ○ 湿泥－ヘキサン抽出法の代わりに湿泥－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。 ○ 高速液体クロマトグラフィ用活性炭カラムを使用する場合を記載した。 ○ 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。

項目	主な改定点
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 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。 ○ 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「検出下限の3倍以下の濃度では±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。 ○ 毒性等量(TEQ)への2種類の換算方法について、環境基準を判断するための計算においては①に基づいて行い、

項目	主な改定点
	<p>底質環境基準を超え、対策を行うための汚染範囲確定の場合ための調査の一環として測定を行う場合には、原因者に費用負担を求めることがあることから、②に基づいてTEQを算出することを記載した。</p>
6 測定精度の管理	
6.1 標準作業手順(SOP)	<p>○ 標準作業手順について記載した。</p>
6.2 測定データの信頼性の確保	<p>○ 二重測定を見直し、毒性等量について平均値を求め、それぞれの毒性等量が平均値の±15%以内であることを確認することを追加した。</p>
7 安全管理	<p>○ 安全管理について記載した。</p>