# ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル

令和 4 年 3 月

環境省水・大気環境局水環境課

目　　次

はじめに ..... 1
1　用語・略語の定義 ..... 1
2　対象物質 ..... 3
3　調査・測定方法 ..... 4
3.1 調査・測定方法の概要 ..... 4
3.2 試料における検出下限・定量下限 ..... 5
4　調査方法 ..... 6
4.1 調査の進め方 ..... 6
4.2 試料採取 ..... 7
4.3 分析試料の調製 ..... 8
4.4 その他の情報 ..... 8
5　測定分析方法 ..... 9
5.1 測定分析方法の概要 ..... 9
5.2 試薬 ..... 11
5.3 器具及び装置 ..... 15
5.4 抽出 ..... 16
5.5 クリーンアップ ..... 17
5.6 シリンジスパイクの添加、GC-HRMS 測定用試料の調製 ..... 24
5.7 測定 ..... 24
5.8 同定及び定量 ..... 31
5.9 検出下限及び定量下限、回収率の確認 ..... 34
5.10 結果の報告 ..... 36
6　測定精度の管理 ..... 41
6.1 標準作業手順（SOP） ..... 41
6.2 測定データの信頼性の確保 ..... 41
6.3 測定操作における留意事項 ..... 42
6.4 精度管理に関する記録保管・報告 ..... 44
7　安全管理 ..... 48
7.1 試料採取 ..... 48
7.2 施設（分析室） ..... 48
7.3 分析室等の立入規制 ..... 48
7.4 換気システム ..... 48
7.5 その他の設備 ..... 48
7.6 分析室内での業務について ..... 48
7.7 標準物質の取り扱い ..... 48
7.8 試料の取扱い ..... 49
7.9 分析中の事故の場合 ..... 49
7.10 廃棄物の保管処分等 ..... 49
7.11 作業記録 ..... 49
7.12 健康診断 ..... 49

## はじめに

環境省では、底質中のダイオキシン類濃度に関して調査を行う場合に活用されることを目的として平成 12 年に「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」を策定した。その後、平成 14 年 7 月 22 日「ダイオキシン類による大気の汚染、水質の汚濁（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 14 年環境省告示第 46 号。以下「告示」という。）により、ダイオキシン類による水底の底質の汚染に係る環境基準（以下「環境基準」という。基準値：150 pg-TEQ/g 以下）及びその測定方法が示されたことを受け、同日付、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）」（以下「通知」という。）において、「底質環境基準の測定は「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 月環境庁水質保全局水質管理課）に掲げる方法によること」とされたものであり、その後の知見や追加試験等を踏まえて平成 19 年度に改定し、平成 20 年度に一部見直したものである。

ダイオキシン類について、正確な測定結果を得ることは、その環境中の濃度の現状の把握のみならず、その傾向の把握、その影響の評価及び排出抑制対策の立案とその効果の評価等今後のダイオキシン類対策を評価するうえで重要なことであるので、底質のダイオキシン類の調査の実施にあたっては、本マニュアルを活用されたい。

今般、前回改定（平成 21 年 3 月）から 13 年が経過し、マニュアル運用の中で得られた知見や課題を踏まえ、本マニュアルの改訂を行った。なお、今後も科学的知見の集積等によって、必要に応じ本マニュアルの改訂があり得るものである。

## 1　用語・略語の定義

本マニュアルの中で記載する用語・略語の定義を次のように定める。

**(1) ダイオキシン類**：本マニュアルでは、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾフラン並びにコプラナーPCBs を合わせた総称とする。

**(2) 異性体**：塩素の置換数が同じで、置換位置だけを異にする化合物を指す。

**(3) 同族体**：本マニュアルでは、基本骨格が同じで、塩素の置換数だけを異にする一群の化合物を指す。

**(4) PCDDs**：ポリクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン　（Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins）。本マニュアルでは、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシンとする。

**(5) TeCDDs**：テトラクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン　（Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins）

**(6) PeCDDs**：ペンタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Pentachlorodibenzo-*p*-dioxins）

**(7) HxCDDs**：ヘキサクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Hexachlorodibenzo-*p*-dioxins）

**(8) HpCDDs**：ヘプタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Heptachlorodibenzo-*p*-dioxins）

**(9) OCDD**：オクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Octachlorodibenzo-*p*-dioxin）
（1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD）

**(10) PCDFs**：ポリクロロジベンゾフラン（Polychlorinated dibenzofurans）。本マニュアルでは、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾフランとする。

**(11) TeCDFs**：テトラクロロジベンゾフラン（Tetrachlorodibenzofurans）

**(12) PeCDFs**：ペンタクロロジベンゾフラン（Pentachlorodibenzofurans）

**(13) HxCDFs**：ヘキサクロロジベンゾフラン（Hexachlorodibenzofurans）

**(14) HpCDFs**：ヘプタクロロジベンゾフラン（Heptachlorodibenzofurans）

**(15) OCDF**：オクタクロロジベンゾフラン（Octachlorodibenzofuran）（1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF）

**(16) 2,3,7,8-位塩素置換異性体**：本マニュアルでは、2,3,7,8-位に塩素置換したテトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（7 化合物）とテトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及

びオクタクロロジベンゾフラン（10 化合物）の計 17 化合物で以下に示すものである。

2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（2,3,7,8-TeCDD）
1,2,3,7,8-ペンタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（1,2,3,7,8-PeCDD）
1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（1,2,3,4,7,8-HxCDD）
1,2,3,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（1,2,3,6,7,8-HxCDD）
1,2,3,7,8,9-ヘキサクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（1,2,3,7,8,9-HxCDD）
1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（1,2,3,4,6,7,8-HpCDD）
オクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（OCDD）
2,3,7,8-テトラクロロジベンゾフラン（2,3,7,8-TeCDF）
1,2,3,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン（1,2,3,7,8-PeCDF）
2,3,4,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン（2,3,4,7,8-PeCDF）
1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン（1,2,3,4,7,8-HxCDF）
1,2,3,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン（1,2,3,6,7,8-HxCDF）
1,2,3,7,8,9-ヘキサクロロジベンゾフラン（1,2,3,7,8,9-HxCDF）
2,3,4,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン（2,3,4,6,7,8-HxCDF）
1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾフラン（1,2,3,4,6,7,8-HpCDF）
1,2,3,4,7,8,9-ヘプタクロロジベンゾフラン（1,2,3,4,7,8,9-HpCDF）
オクタクロロジベンゾフラン（OCDF）

**(17) PCBs**：ポリクロロビフェニル（Polychlorinated biphenyls）

**(18) TeCBs**：テトラクロロビフェニル（Tetrachlorobiphenyls）

**(19) PeCBs**：ペンタクロロビフェニル（Pentachlorobiphenyls）

**(20) HxCBs**：ヘキサクロロビフェニル（Hexachlorobiphenyls）

**(21) HpCBs**：ヘプタクロロビフェニル（Heptachlorobiphenyls）

**(22) コプラナーPCBs（Co-PCBs）**：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）の中の次に示すもの。なお、Co-PCBs はダイオキシン様ポリクロロビフェニル（Dioxin-like PCBs :DL-PCBs）とも呼ばれる。

**a) ノンオルト体：**

3,4,4’,5-テトラクロロビフェニル[3,4,4’,5-TeCB（IUPAC 注(1) No. 81（#81））]
3,3’,4,4’-テトラクロロビフェニル[3,3’,4,4’-TeCB（IUPAC No. 77（#77））]
3,3’,4,4’,5-ペンタクロロビフェニル[3,3’,4,4’,5-PeCB(IUPAC No. 126（#126））]
3,3’,4,4’,5,5’-ヘキサクロロビフェニル[3,3’,4,4’,5,5’-HxCB（IUPAC No. 169（#169））]

**b) モノオルト体：**

2,3,3’,4,4’-ペンタクロロビフェニル[2,3,3’,4,4’-PeCB（IUPAC No. 105（#105））]
2,3,4,4’,5-ペンタクロロビフェニル[2,3,4,4’,5-PeCB（IUPAC No. 114（#114））]
2,3’,4,4’,5-ペンタクロロビフェニル[2,3’,4,4’,5-PeCB（IUPAC No. 118（#118））]
2’,3,4,4’,5-ペンタクロロビフェニル[2’,3,4,4’,5-PeCB（IUPAC No. 123（#123））]
2,3,3’,4,4’,5-ヘキサクロロビフェニル[2,3,3’,4,4’,5-HxCB（IUPAC No. 156（#156））]
2,3,3’,4,4’,5’-ヘキサクロロビフェニル[2,3,3’,4,4’,5’-HxCB（IUPAC No. 157（#157））]
2,3’,4,4’,5,5’-ヘキサクロロビフェニル[2,3’,4,4’,5,5’-HxCB（IUPAC No. 167（#167））]
2,3,3’,4,4’,5,5’-ヘプタクロロビフェニル[2,3,3’,4,4’,5,5’-HpCB（IUPAC No. 189（#189））]

**(23) 装置の検出下限**：測定に使用する GC-HRMS で検出できる最小量。

**(24) 測定方法の検出下限**：前処理から GC-HRMS による測定までの一連の操作において検出できる最小量。

**(25) 試料における検出下限**：検出できる試料中の最小濃度。

**(26) 試料測定時の検出下限**：実際の試料の測定時における検出できる試料中の最小濃度。
**(27) 装置の定量下限**：測定に使用する GC-HRMS で定量が可能な最小量。
**(28) 測定方法の定量下限**：前処理から GC-HRMS による測定までの一連の操作において定量が可能な最小量。
**(29) 試料における定量下限**：定量が可能な試料中の最小濃度。
**(30) 試料測定時の定量下限**：実際の試料の測定時における定量が可能な試料中の最小濃度。
**(31) TEF**：2,3,7,8-TeCDD 毒性等価係数（2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Factor）
**(32) TEQ**：2,3,7,8-TeCDD 毒性等[当]量（2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Quantity）
**(33) RR**：相対感度係数（Relative Response）
**(34) PFK**：ペルフルオロケロセン（Perfluorokerosene）
**(35) GC-MS**：ガスクロマトグラフ質量分析計
**(36) GC-HRMS**：高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計
**(37) SIM**：選択イオンモニタリング（Selected Ion Monitoring）。機器によっては SIR（Selected Ion Recording）、あるいは SID（Selected Ion Detection）という呼称が用いられることがある。
**(38) SOP**：標準作業手順 (Standard Operation Procedure)
**(39) %（v/v）**：体積百分率
**(40) μg**：マイクログラム（100 万分の 1 g；$10^{-6}$ g）
**(41) ng**：ナノグラム（10 億分の 1 g；$10^{-9}$ g）
**(42) pg**：ピコグラム（1 兆分の 1 g；$10^{-12}$ g）

注(1)International Union of Pure and Applied Chemistry の略。

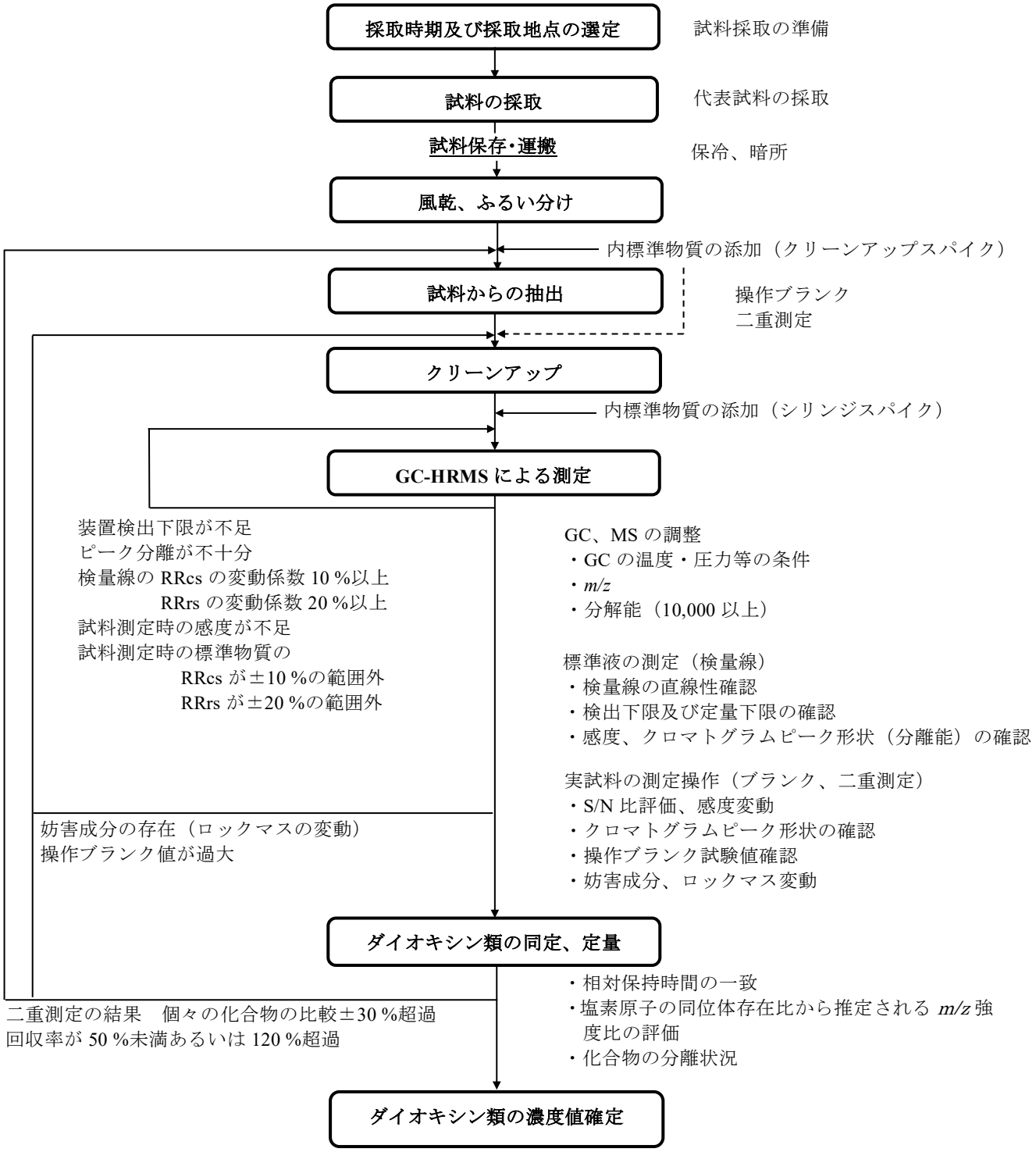
## 2　対象物質

本マニュアルの対象物質は底質中のダイオキシン類とする。

## 3　調査・測定方法

### 3.1 調査・測定方法の概要

試料を採取し、ダイオキシン類を抽出後、クリーンアップして高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-HRMS）で同定、定量する。この試料採取から測定の流れを図－1 に示す。




図－1.　試料の採取から測定の流れ

### 3.2 試料における検出下限・定量下限

本マニュアルにおいては、検出下限、定量下限及び操作ブランク値等の許容性を判断する基準として、「各化合物の検出下限から算出される総和の毒性等量の目標値」・「各化合物の定量下限から算出される総和の毒性等量の目標値」を採用する。ダイオキシン類の「各化合物の検出下限から算出される総和の毒性等量の目標値」として、環境基準（150 pg-TEQ/g）の 1/30 の濃度が検出できることとし、「各化合物の定量下限から算出される総和の毒性等量の目標値」として環境基準の 1/10 の濃度が定量できることとする。

表－1（1）　底質におけるダイオキシン類の毒性等量の目標値

| 環境基準 | 各化合物の検出下限から算出される総和の毒性等量の目標値 | 各化合物の定量下限から算出される総和の毒性等量の目標値 |
|---|---|---|
| 150 pg-TEQ/g | 5 pg-TEQ/g | 15 pg-TEQ/g |

表－1（2）に示すように、5.9 (3) で求めた試料における検出下限及び定量下限から算出した総和の毒性等量が、いずれもそれぞれの目標値以下となるように、試料量、内標準物質の添加量、抽出液量、分取量、測定用試料の液量及び注入量を設定したデザインで分析を行わなければならない。

ただし、2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs の全てが試料における定量下限以上で定量された場合や、検量線の範囲を超えた化合物について再分析を行った場合には、必ずしも試料における検出下限・試料における定量下限から算出した総和の毒性等量が、「各化合物の検出下限から算出される総和の毒性等量の目標値」・「各化合物の定量下限から算出される総和の毒性等量の目標値」を満足する必要はない。

表－1（2）　試料における検出下限・試料における定量下限と毒性等量の計算例

| 同族体 | 毒性等価係数*（TEF） | 試料における検出下限 | | 試料における定量下限 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 濃度（pg/g） | 毒性等量（pg-TEQ/g） | 濃度（pg/g） | 毒性等量（pg-TEQ/g） |
| TeCDDs | 1 | 1 | 1 | 3 | 3 |
| PeCDDs | 1 | 1 | 1 | 3 | 3 |
| HxCDDs | 0.1　（3） | 2 | 0.6 | 7 | 2.1 |
| HpCDDs | 0.01 | 2 | 0.02 | 7 | 0.07 |
| OCDD | 0.0003 | 5 | 0.0015 | 17 | 0.0051 |
| TeCDFs | 0.1 | 1 | 0.1 | 3 | 0.3 |
| PeCDFs | 0.3 | 1 | 0.3 | 3 | 0.9 |
| | 0.03 | | 0.03 | | 0.09 |
| HxCDFs | 0.1　（4） | 2 | 0.8 | 7 | 2.8 |
| HpCDFs | 0.01　（2） | 2 | 0.04 | 7 | 0.14 |
| OCDF | 0.0003 | 5 | 0.0015 | 17 | 0.0051 |
| Co-PCBs | 0.1 | 2 | 0.2 | 7 | 0.7 |
| | 0.03 | | 0.06 | | 0.21 |
| | 0.0001 | | 0.0002 | | 0.0007 |
| | 0.0003 | | 0.0006 | | 0.0021 |
| | 0.00003　（8） | | 0.00048 | | 0.00168 |
| 総和 | | － | 4.15428 | － | 13.32468 |

（）内は異性体数、*WHO-TEF（2006）

備考）一例として、5.9 (2) において測定方法の下限を求めるための測定値の標準偏差について、四塩素化物及び五塩素化物：六塩素化物及び七塩素化物：八塩素化物：Co-PCBs の比を 1：2：5：2 として算出した。分析のデザインによっては、試料における検出下限から算出される総和の毒性等量が 5 pg-TEQ/g 以下であっても、試料における定量下限から算出される総和の毒性等量が 15 pg-TEQ/g を超える可能性があるため注意が必要である。

## 4　調査方法

### 4.1 調査の進め方

通知中、「第 3　運用上の取扱い」「第 4　基準値超過の措置について」に従い、以下に示す。

**(1) 公共用水域における測定地点の選定**

測定地点については、平成 12 年度から、法に基づく常時監視として、水質調査と同地点を原則としつつ、水域を代表する地点等において調査が実施されてきたことを踏まえて、平成 14 年に測定地点が設定され、調査が実施されている。これらの調査を通じて底質濃度が比較的高かった地点に関しては、その周辺において測定地点を増加させることが、また、低濃度の地点については測定地点を移動させることが考えられる。なお、底質環境基準の達成状況の評価については、測定結果ごとに、また、地点ごとに行うものとする。

**(2) 汚染範囲確定のための調査**

環境基準を超過している地点が確認された場合、対策内容を検討するために、汚染の広がりを把握する必要がある。下記の手順に則ってその汚染範囲を確定する。

**a) 面的広がりの把握のための調査**

海域、湖沼においては、汚染が見つかった地点の周辺水域に 200 m～300 m メッシュで採泥地点を設定するものとし、河口部等の堆積底泥の分布状況が変化しやすい場所等においては必要に応じて地点を増加するものとする。

河川及び水路においては、幅の広いときにあっては 50 m メッシュで、幅の狭いときにあっては流下方向 50 m ごとに底泥の堆積しやすい場所を採泥地点とし、状況等により適宜地点を増加する。

汚染範囲確定は、環境基準を超過する地点と近接する環境基準を満たす地点との垂直二等分線で結ばれた多角形を汚染範囲とする。

**b) 垂直分布の把握のための調査**

基本的に表面で最も高濃度のダイオキシン類が検出された地点において柱状試料をとることを基本とし、概ね 10 cm ごとに深度別のダイオキシン類を測定する。汚染範囲確定は、環境基準を超過する深度と近接する環境基準を満たす深度の垂直二等分線を境界として設定する。

### 4.2 試料採取

#### (1) 試料採取時期及び試料採取地点

試料採取時期及び地点は、調査目的に合致した採取時期及び代表性のある地点を選定する。

採取点では地点の特性を反映するように配慮して場所を選定する。

#### (2) 採泥方法

4.2(1)の各採泥地点において、エクマンバージ型採泥器又はこれに準ずる採泥器注(2)によって、原則底質表面から 10 cm 程度の泥を 3 回以上採取し、それらを混合して採泥試料とする。なお、深さ方向の調査が必要な場合には、柱状試料を各層から採取することとする。この場合は、原則として底質表面から深さ 1 m ごとの各位置において、その各 10 cm 程度の泥を採取し、その位置の試料とする。この柱状試料から表層の情報を得たい場合には、底質表面から 10 cm 程度の泥を混合したものを試料とする。

注(2)エクマンバージ型採泥器での採取が困難な場合は、これに準ずる採泥器を使用するものとし、使用器具名、泥状、採泥層厚等の情報を記録する。

**a) 採泥時に実施すべき事項**

採泥日時、採泥地点（図示すること及び緯度経度）、採泥方法（使用した採泥器の種類、大きさ）、底質の状態（堆積物、砂、シルト等の別、色、臭気等）は直ちに目視あるいは測定して記録する。また、柱状採泥の場合は、コアの深さも記録する。なお、調査の目的に応じてその他の項目を適宜追加する。

**b) 採泥時の試料の調製**

採泥試料を清浄なバット等（ダイオキシン類の吸着、溶出等がない材質（ステンレス製等）のものを使用する）に移し、小石、貝殻、動植物片等の異物を除いた後、均一に混合し、その 500 g ～1,000 g を密閉可能なガラス製容器注(3)に入れて、ポリエチレン袋等で密封し、クーラーボックス等に入れ氷冷して分析室に持ち帰るものとする。

試料はできるだけ速やかに分析する。直ちに分析が行えない場合には、遮光した状態において 4 ℃以下で保存することとする。

注(3)ブランク試験等によって、測定に支障のないことを確認する。試料容器のブランク値を分析値に影響がないよう十分低くなるように管理しておけば毎回行わなくてもよいが、試料容器の種類の変更があった場合には、その都度ブランク値を確認する。（また、市販品の保証がある場合でも、ブランク値の確認を行っておく。）

### 4.3 分析試料の調製

#### (1) 採取試料の風乾注(4)

採取した底質は、金属製のバット等に入れて、金属製のヘラ等でかたまりを押しつぶして砕きほぐし、秤量した後、ほこり等が入らないようアルミホイル等注(5)で覆い、時々混ぜながら室内で放置して自然乾燥注(6)する。この際、30 ℃を超える加熱、送風等を行ってはならない注(7)。また、相互の試料間の汚染等が起こらない状態にする。乾燥時間を速めるために、凍結乾燥やデシケーターの使用、遠心分離注(8)などの処理を行ってもよい。

注(4)注(15)の（A）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又は（B）湿泥－ソックスレー抽出法を行う場合は、この操作を行わず、注(15)により試料の調製を行う。

注(5)アルミホイルを使用する場合は、有機溶媒等で洗浄する。また，直接試料の上に被せると、風乾しにくくなるため、直接被せるのではなく、山折りにして被せるとよい。布等を使用する場合は、使用する布等からの汚染にも十分注意することとし、必要に応じて有機溶媒等で十分に洗浄する。

注(6)秤量して、水分の減少がなくなったことを確かめる。

注(7)空気を入れ換えるための、試料が吹き散らされないような緩やかな換気は行ってもよい。

注(8)遠心沈殿管（遠沈管）はダイオキシン類の吸着及び混入、妨害物質の溶出等がないガラス製又はこれと同等の材質を用いるものとする。遠心分離後に上澄み液を捨てるときは、底質が巻き上がらないよう注意すること。遠心条件例：3,000 rpm で 20 分間程度。

#### (2) ふるい操作

風乾した底質は、中小礫、木片、動植物片等を除き注(9)、土塊、団粒を破砕後、2 mm の目のふるいを通過させ、分析用の試料とする。その際、ふるい上の礫等の重量についても測定し、ふるい操作の歩留りを記録する。

注(9)腐植（動植物片等が分解し、組織が判然としなくなっているもの）等は、前もって除去しない。

### 4.4 その他の情報

採取試料の主な物理・化学的情報、特に乾燥減量、強熱減量を併せて分析する。

乾燥減量については、湿試料 5 g 以上をはかり取り、105 ℃～110 ℃で約 2 時間乾燥する。デシケーター内で放冷後、秤量する。その重量の差から、乾燥減量を算出する。また、強熱減量については乾燥試料 5 g 以上をはかり取り、600 ℃±25 ℃で約 2 時間強熱する。デシケーター内で放冷後、秤量し、その重量差から強熱減量を算出する。これらの操作の詳細は、「底質調査方法」の、乾燥減量及び強熱減量の測定方法に従う。乾燥減量、強熱減量に用いた分析試料はダイオキシン類分析に使用しない。

調査目的に応じて、粒度組成、有機炭素量、硫化物、酸化還元電位（ORP）を分析する。

## 5　測定分析方法

### 5.1 測定分析方法の概要

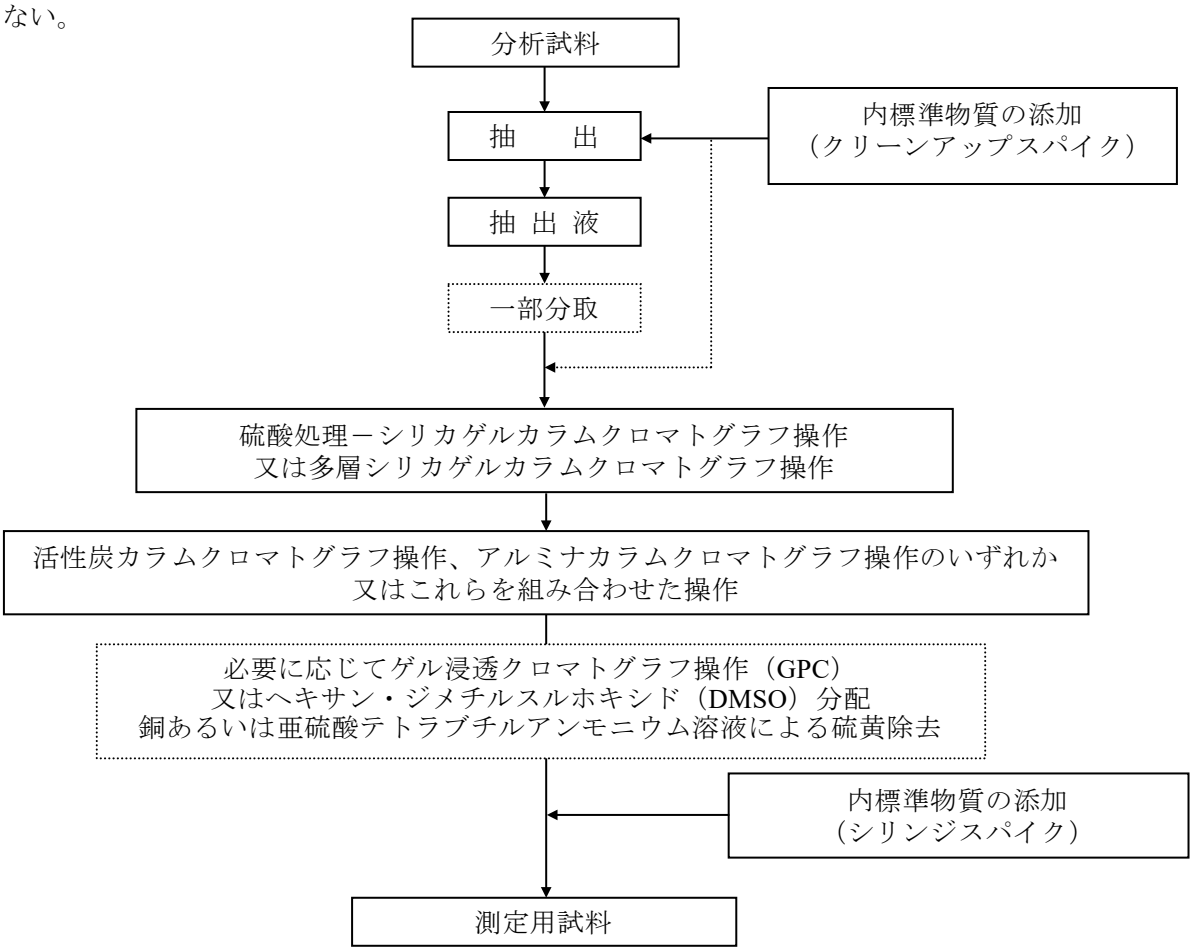
#### (1) 前処理方法

分析試料をはかり取り、内標準物質を添加した後、有機溶媒により抽出を行う。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、その後、活性炭カラムクロマトグラフ操作、アルミナカラムクロマトグラフ操作のいずれか又はこれらを組合せたクリーンアップを行う。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操作（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。また、硫黄分除去は銅あるいは亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液を使用することもできる。これらの操作によってクリーンアップされた試料を高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-HRMS）によって測定する。図－2 に試料の前処理から測定までのフローの例を示す。なお、ここに挙げた精製操作以外の操作であっても、次の全ての条件を満たすことが確認されれば、用いてもよい。この確認は、適用する試料媒体について、5 か所以上の採取地点の異なる試料を用いて、それぞれ 5 回以上の測定を繰り返し、計 25 点以上のデータを用いて行う。

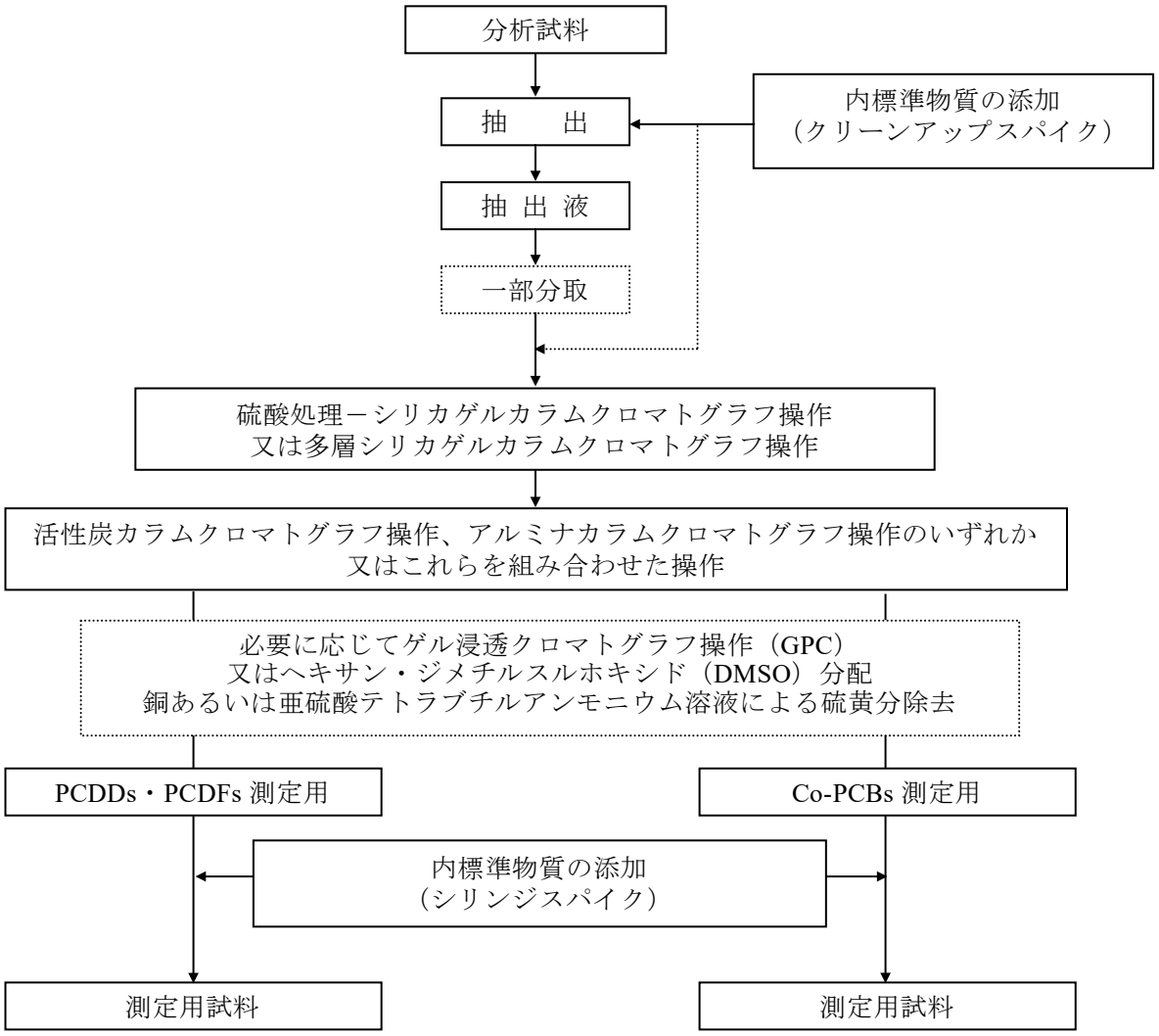
a) 対象とするダイオキシン類の回収率が 90 %以上。

b) 本マニュアル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って得られた試料液とを、四重極形などの低分解能の GC-MS を用いて 5.7(1)a)の GC の条件で *m/z* が 50～450 の範囲の全イオン検出法によって測定し、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、又は本マニュアルの精製操作と同等の効果が得られる。

c) 適用しようとする新規の操作方法によって得られた試料液について 5.7.1(1)d) によって測定を行い、分析対象成分によるピークの出現する付近において校正用標準試料のモニターイオンの応答に変動がない。




図－2.　（1）試料の前処理から測定までのフローの例 1




図－2.　（2）試料の前処理から測定までのフローの例 2

**(2) 同定及び定量の概要**

ダイオキシン類の同定及び定量は、キャピラリーカラムを用いるガスクロマトグラフ（GC）と二重収束型質量分析計（MS）を用いる高分解能ガスクロマトグラフ質量分析（GC-HRMS）法によって行う。分解能は 10,000 以上が要求されるが、使用する内標準物質によっては 12,000 が必要である。10,000 以上の高分解能での測定を維持するため、校正用標準試料を測定用試料と同時にイオン源に導いて測定イオンに近い質量のイオンをモニターして質量の微少な変動を補正するロックマス方式による選択イオンモニタリング（SIM 法）で検出し、保持時間及び *m/z* 強度比からダイオキシン類であることを確認した後、クロマトグラム上のピーク面積から内標準法によって定量を行う。

**5.2 試薬**

全ての試薬類にはダイオキシン類の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される[注(10)]。

**(1) 水**：JIS K 0557 に規定する A4（又は A3）の水。

**(2) メタノール**：JIS K 8891 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

**(3) アセトン**：JIS K 8040 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

**(4) ヘキサン**：JIS K 8825 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

**(5) トルエン**：JIS K 8680 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

**(6) ジクロロメタン**：JIS K 8117 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

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

**(8) シクロヘキサン**：JIS K 8464 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

**(9) デカン**：測定に支障のない品質のもの。

**(10) 2,2,4-トリメチルペンタン**：JIS K 9703 に規定するもの，又は同等の品質のもの。

**(11) ノナン**：測定に支障のない品質のもの。

**(12) 2-プロパノール**： JIS K 8951 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

**(13) 硫酸**：JIS K 8951 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

**(14) 硫酸ナトリウム**：JIS K 8987 に規定するもの、又は同等の品質のもの。使用前にヘキサンで洗浄するか、450 ℃にて数時間加熱処理する。

**(15) 水酸化カリウム**：JIS K 8574 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

**(16) 硝酸銀**：JIS K 8550 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

**(17) 硫酸水素テトラブチルアンモニウム**：JIS K 8951 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

**(18) 亜硫酸ナトリウム**：JIS K 8951 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

**(19) ヘキサン洗浄水**：(1)の水を(4)のヘキサンで十分洗浄したもの。

**(20) ジクロロメタン（体積分率 25 %）を含むヘキサン混合液**：ジクロロメタンとヘキサンを体積比 25:75 でよく混合したもの。

**(21) ジクロロメタン（体積分率 2 %）を含むヘキサン混合液**：ジクロロメタンとヘキサンを体積比 2:98 でよく混合したもの。

**(22) ジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むヘキサン混合液**：ジクロロメタンとヘキサンを体積比 50:50 でよく混合したもの。

**(23) ジクロロメタン（体積分率 5 %）を含むヘキサン混合液**：ジクロロメタンとヘキサンを体積比 5:95 でよく混合したもの。

**(24) トルエン（体積分率 30 %）を含むヘキサン混合液**：トルエンとヘキサンを体積比 30:70 でよく混合したもの。

**(25) ジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むシクロヘキサン混合液**：ジクロロメタンとシクロヘキサンを体積比 50:50 でよく混合したもの。

**(26) 活性化シリカゲル**：カラムクロマトグラフ用シリカゲル（粒子径 60 μm～220 μm）をビーカーに入れてメタノールで洗浄し、メタノールを十分揮散させる。これを層の厚さを 10 mm 以下になるように蒸発皿又はビーカーに入れ、一定の条件で活性化させる（例：130 ℃で約 18 時間加熱した後、デシケーター中で約 30 分間放冷等）。調製後、密閉できる容器に入れ、デシケーター中に保存する。シリカゲルの活性化条件及び保存条件はカラムクロマトグラフの分画パターンに影響するため、あらかじめ使用する活性化・保存条件にて分画試験を行うこと。

**(27) 水酸化カリウム（質量分率 2 %）を含むシリカゲル**：(26)の活性化シリカゲル 100 g に対して、(15)の水酸化カリウムで調製した水酸化カリウム溶液（50 g/L）40 mL を加えた後、ロータリエバポレータを用いて約 50 ℃で減圧脱水し、水分のほとんどを除去した後、温度を 50 ℃から 80 ℃に上げてさらに約 1 時間減圧脱水を続けて粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬ビンに入れ、デシケーター内で保存する。

**(28) 硫酸（質量分率 22 %）を含むシリカゲル**：(26)の活性化シリカゲル 100 g に対して、(13)の硫酸 28.2 g を添加後、十分振とうし粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬ビンに入れデシケーター内で保存する。

**(29) 硫酸（質量分率 44 %）を含むシリカゲル**：(26)の活性化シリカゲル 100 g に対して、(13)の硫酸 78.6 g を添加後、十分振とうし粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬ビンに入れデシケーター内で保存する。

**(30) 硝酸銀（質量分率 10 %）を含むシリカゲル**：(26)の活性化シリカゲル 100 g に対して、(16)の硝酸銀で調製した硝酸銀溶液（400 g/L）28 mL を加えた後、ロータリエバポレータで水分を完全に除去したもの。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製し、調製後は、密閉できる褐色ビンに入れ、デシケーター内で保存する。

**(31) 活性化アルミナ**：カラムクロマトグラフ用アルミナ（塩基性、活性度Ⅰ）は、あらかじめ活性化したものが入手できる場合はそのまま使用してもよい。活性化する必要がある場合には、ビーカーに層の厚さを 10 mm 以下にして入れ、一定の条件で活性化させる（例：130 ℃で約 18 時間乾燥、ペトリ皿に層の厚さを約 5 mm 程度にして入れて 500 ℃で約 8 時間加熱処理した後、デシケーター内で約 30 分間の放冷等）。活性化後は、速やかに使用する。

**(32) 銅粉又は銅チップ**：銅粉はあらかじめアセトン及びトルエンで洗浄する。銅チップは濃塩酸で表面の酸化皮膜を洗浄した後、水、アセトン、トルエンの順で洗浄する。

**(33) 液体クロマトグラフ用活性炭カラム**：液体クロマトグラフ用のグラファイトカーボンカラム。又はそれと同等の分離性能をもつもの。

**(34) 活性炭カラム充てん剤**：活性炭を含浸又は分散させたシリカゲル、又はこれと同等の分離性能をもつもの。

**(35) 校正用標準試料**：ペルフルオロケロセン（PFK）等の質量分析用高沸点成分を使用する。

**(36) 標準物質**：内標準法による同定及び定量に使用する標準物質を表－2 に示す。

**(37) 内標準物質**：炭素又は塩素原子が $^{13}C$ 又は $^{37}Cl$ でラベルされた PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs のうち適正な種類及び濃度のものを用いる。表－3 に内標準物質の一例を示す。内標準物質には、以下の 2 種類があり、それぞれ別の化合物を用いる。

**a) クリーンアップスパイク用内標準物質**：試料の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、PCDDs・PCDFs 及び Co-PCBs を定量するための基準となるために添加する内標準物質である。ノナン[注(11)]溶液のものを添加する。クリーンアップスパイク用内標準物質は、PCDDs・PCDFs については 2,3,7,8-位塩素置換異性体 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。内標準物質によっては、GC-HRMS の測定条件により測定に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては、十分に検討・確認をしておく。

**b) シリンジスパイク用内標準物質**：GC-HRMS への試料液の注入を確認するために添加する内標準物質である。ノナン[注(11)]溶液のものを添加する。

**(38) 検量線作成用標準液**：(36)の標準物質と(37)a)のクリーンアップスパイク及び(37)b)のシリンジスパイクの内標準物質（TeCDDs～HpCDDs、TeCDFs～HpCDFs 及び Co-PCBs を 50 ng/mL～100 ng/mL、OCDD 及び OCDF では 100 ng/mL～200 ng/mL の濃度程度になるように）を混合して、GC-HRMS の定量範囲内で、装置の定量下限程度となるような低濃度から 5 段階以上（範囲は機器の感度、測定対象の濃度範囲によるが、概ね 0.2 ng/mL～1,000 ng/mL 程度）をノナン注(11)で希釈して調製する。

注(10) 精製により PCDDs・PCDFs 及び Co-PCBs の測定分析に影響を及ぼす成分が含まれていないことが確認されれば使用できる。

注(11) デカン、トルエン又は 2,2,4-トリメチルペンタンでもよい。

表－2　測定に用いる標準物質

| | PCDDs | | PCDFs | |
|---|---|---|---|---|
| PCDDs, PCDFs | TeCDDs | 2,3,7,8-TeCDD | TeCDFs | 2,3,7,8-TeCDF |
| | PeCDDs | 1,2,3,7,8-PeCDD | PeCDFs | 1,2,3,7,8-PeCDF<br>2,3,4,7,8-PeCDF |
| | HxCDDs | 1,2,3,4,7,8-HxCDD<br>1,2,3,6,7,8-HxCDD<br>1,2,3,7,8,9-HxCDD | HxCDFs | 1,2,3,4,7,8-HxCDF<br>1,2,3,6,7,8-HxCDF<br>1,2,3,7,8,9-HxCDF<br>2,3,4,6,7,8-HxCDF |
| | HpCDDs | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | HpCDFs | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF<br>1,2,3,4,7,8,9-HpCDF |
| | OCDD | OCDD | OCDF | OCDF |
| | Co-PCBs | | | |
| Co-PCBs | TeCBs | 3,3’,4,4’-TeCB（#77）* | | |
| | | 3,4,4’,5-TeCB（#81）* | | |
| | PeCBs | 2,3,3’,4,4’-PeCB（#105）** | | |
| | | 2,3,4,4’,5-PeCB（#114）** | | |
| | | 2,3’,4,4’,5-PeCB（#118）** | | |
| | | 2’,3,4,4’,5-PeCB（#123）** | | |
| | | 3,3’,4,4’,5-PeCB（#126）* | | |
| | HxCBs | 2,3,3’,4,4’,5-HxCB（#156）** | | |
| | | 2,3,3’,4,4’,5’-HxCB（#157）** | | |
| | | 2,3’,4,4’,5,5’-HxCB（#167）** | | |
| | | 3,3’,4,4’,5,5’-HxCB（#169）* | | |
| | HpCBs | 2,3,3’,4,4’,5,5’-HpCB（#189）** | | |

注*　　ノンオルト体を示す。
注**　　モノオルト体を示す。

表－3　測定に用いる内標準物質の例

| | PCDDs | | PCDFs | |
|---|---|---|---|---|
| PCDDs, PCDFs | TeCDDs | $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TeCDD<br>$^{12}C_6{}^{13}C_6$-1,2,3,4-TeCDD<br>$^{13}C_{12}$-1,3,6,8-TeCDD<br>$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TeCDD<br>$^{37}Cl_4$-2,3,7,8-TeCDD | TeCDFs | $^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TeCDF<br>$^{12}C_6{}^{13}C_6$-2,3,7,8-TeCDF<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TeCDF<br>$^{13}C_{12}$-1,2,7,8-TeCDF<br>$^{13}C_{12}$-1,3,6,8-TeCDF |
| | PeCDDs | $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDD<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7-PeCDD | PeCDFs | $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDF<br>$^{13}C_{12}$-2,3,4,7,8-PeCDF<br>$^{12}C_6{}^{13}C_6$-2,3,4,7,8-PeCDF |
| | HxCDDs | $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDD<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDD<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDD<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7-HxCDD | HxCDFs | $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDF<br>$^{12}C_6{}^{13}C_6$-1,2,3,4,7,8-HxCDF<br>$^{13}C_{12}$- 1,2,3,6,7,8-HxCDF<br>$^{13}C_{12}$- 1,2,3,7,8,9-HxCDF<br>$^{13}C_{12}$-2,3,4,6,7,8-HxCDF |
| | HpCDDs | $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | HpCDFs | $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF<br>$^{12}C_6{}^{13}C_6$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF |
| | OCDD | $^{13}C_{12}$-OCDD | OCDF | $^{13}C_{12}$- OCDF |
| | Co-PCBs | | | |
| Co-PCBs | TeCBs | $^{13}C_{12}$-2,2’,5,5’-TeCB（#52） | | |
| | | $^{13}C_{12}$-2,3’,4’,5-TeCB（#70） | | |
| | | $^{13}C_{12}$-3,3’,4,4’-TeCB（#77） | | |
| | | $^{13}C_{12}$-3,4,4’,5-TeCB（#81） | | |
| | PeCBs | $^{13}C_{12}$-2,3,3’,4,4’-PeCB（#105） | | |
| | | $^{13}C_{12}$-2,3,4,4’,5-PeCB（#114） | | |
| | | $^{13}C_{12}$-2,3’,4,4’,5-PeCB（#118） | | |
| | | $^{13}C_{12}$-2’,3,4,4’,5-PeCB（#123） | | |
| | | $^{13}C_{12}$-3,3’,4,4’,5-PeCB（#126） | | |
| | HxCBs | $^{13}C_{12}$-2,3,3’,4,4’,5-HxCB（#156） | | |
| | | $^{13}C_{12}$-2,3,3’,4,4’,5’-HxCB（#157） | | |
| | | $^{13}C_{12}$-2,3’,4,4’,5,5’-HxCB（#167） | | |
| | | $^{13}C_{12}$-3,3’,4,4’,5,5’-HxCB（#169） | | |
| | HpCBs | $^{13}C_{12}$-2,3,3’,4,4’,5,5’-HpCB（#189） | | |

### 5.3 器具及び装置

試料の前処理に用いる器具及び装置は、メタノール（アセトン）及びトルエン（ヘキサン）で十分洗浄するか、さらに 450 ℃で数時間加熱処理し用いる。これらの手順は操作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。

**(1) 前処理用器具**

**a) ガラス器具：**JIS R 3503 及び JIS R 3505 に規定するもの又はそれと同等の性能のもの。コックの部分がフッ素樹脂製のものも用いてよい。

**b) ソックスレー抽出装置：**JIS R 3503 に規定するもの又はそれと同等の性能のもので、接続部にグリースを使用してはならない。必要な試料量が入るものを選択する。

**c) 濃縮器：**クデルナ-ダニッシュ（KD）濃縮器又はロータリエバポレータで、接続部にグリースを使用してはならない。

**d) 乾燥器：**ガラス器具及び試薬類を加熱処理する。450 ℃程度で連続使用可能なもの。

**e) 電気炉：**強熱減量の測定に用い、試薬類（アルミナ）及びセラミック製品（主に GC-HRMS のイオン源部品等）を加熱処理する。1,000 ℃程度で連続使用可能なもの。

**f) カラムクロマトグラフ管：**内径 10 mm～15 mm、長さ 100 mm～300 mm のカラムクロマトグラフ管、ダイオキシン類の吸着及び混入、妨害物質の溶出等がないガラス製又はこれと同等の材質を用いる。

**g) 活性炭カラムクロマトグラフ器具：**内径 10 mm～15 mm、長さ 100 mm の直管、及び管と溶離液の投入用分液ロートとその連結器具。ダイオキシン類の吸着及び混入、妨害物質の溶出等がないガラス製又はこれと同等の材質を用いる。溶液が流れやすいよう両端が斜めに切断されたものがよい。

市販されている活性炭シリカゲル及び硫酸ナトリウムを充てんしたものを用いてもよい。

**h) 高速液体クロマトグラフ：**流路切替えバルブを装備したもので、溶離液の捕集が可能なもの。

**i) 円筒ろ紙：**ガラス又は石英繊維製のものを使用する。使用に先立ってアセトン洗浄し、さらにトルエンでソックスレー抽出器を用いて、予備洗浄する。石英繊維製の場合は、450 ℃で数時間加熱処理し用いてもよい。

**(2) 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-HRMS）**

**a) ガスクロマトグラフ（GC）**

① **試料導入部：**スプリットレス方式、オンカラム方式又は大量注入方式（温度プログラム気化注入方式、カラムスイッチングークライオフォーカス方式等）注(12)で、250 ℃～300 ℃で使用可能なもの。

注(12) 大量注入方式の場合、GC 注入部の設定条件によっては、例えば OCDD と HpCDDs の濃度差が非常に大きい場合 OCDD の脱塩素が HpCDDs の定量値に影響を与えることがあるので GC 注入部の設定条件は十分に検討した上で設定する必要がある。

② **カラム：**内径 0.1 mm～0.52 mm、長さ 25 m～60 m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。

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-位塩素置換異性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を使用し、2,3,7,8-位塩素置換異性体すべてを単独に定量することが望ましい。すべての 2,3,7,8-位塩素置換異性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、溶出順位の異なる 2 種以上のカラムを併用することとする。単独に定量できない 2,3,7,8-位塩素置換異性体がある場合、重なっている異性体の影響が無視できず、測定結果に大きく影響することがあるので注意する。

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、四から十塩素化物のすべての 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を使用する。

③ **キャリヤーガス：**純度 99.999 %（v/v）以上の高純度ヘリウム。

④ **カラム恒温槽：**温度制御範囲が 50 ℃～350 ℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度に調節できるような昇温プログラムが可能なもの。

**b) 質量分析計（MS）**

① **方式：**二重収束方式

② **分解能：**10,000 以上（10 %谷）。ただし、内標準物質として $^{13}C_{12}$-OCDF を使用する場合、キャピラリーカラムの選択によっては 12,000 程度が必要となる。

③ **イオン検出方法：**校正用標準試料を用いたロックマス方式による選択イオンモニタリング（SIM）法

④ **イオン化法：**電子イオン化（EI）法

⑤ **イオン源温度：**250 ℃～340 ℃

⑥ **イオン化電流：**500 μA～1,000 μA

⑦ **電子加速電圧：**30 V～70 V

⑧ **イオン加速電圧：**5 kV～10 kV

### 5.4 抽出

#### (1) 内標準物質の添加（クリーンアップスパイク）

抽出前の試料に、クリーンアップスパイクとして内標準物質注(13)を一定量添加する。添加量は、通常、四から七塩素化物では 0.4 ng~2 ng、八塩素化物では 0.8 ng~4 ng、Co-PCBs では 0.4 ng~2 ng である。試料中の PCDDs・PCDFs 又は Co-PCBs の濃度が非常に高く、通常の内標準物質の添加量では定量範囲を超えてしまうことが予想される場合には、この範囲の上限以上に添加してもよい。

ただし、試料中の PCDDs・PCDFs 又は Co-PCBs の濃度が予想できず、内標準物質の添加から再度行う可能性が考えられる場合には、試料からの抽出操作によって得られた抽出液を一定量にした後、その適量を正確に分取してから注(14)、クリーンアップスパイク用内標準物質を添加してもよい。

注(13) クリーンアップスパイクで添加した内標準物質の回収率は、シリンジスパイクとした内標準物質を基準にして求め、50 %～120 %の範囲内でなければならない。その範囲内でない場合には、再度前処理をやり直す。

注(14) 残りの抽出液は、再測定をする場合に備えて一定期間冷暗所に保存する。

#### (2) 抽出

試料 10 g～50 g を円筒ろ紙にはかり取り、内標準物質を添加し、トルエンを用いて 16 時間（100 回転程度）以上ソックスレー抽出（原理的にソックスレー抽出と同等のものを含む）を行う。注(15)この抽出液を濃縮器で濃縮し、10 mL～50 mL の全量フラスコに入れ、トルエンを標線まで加えて一定量とする。

注(15) 風乾をせずに湿試料からの抽出を行う場合、次の方法を用いることもできる。

（A）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

湿試料を 4.3(2)に準じてふるい操作を行い、遠心分離注(8)する。上澄み液を捨て、残留物を十分混合した後 10 g～50 g（乾燥重量当たり）をフラスコにはかり取り、内標準物質を添加する。これにアセトン又はメタノールを適量加え、十分混合した後、ガラス繊維ろ紙でろ過する。ろ過残留物をソックスレー・ディーンスターク形抽出器に入れ、トルエンを用いて 16 時間（100

回転程度）以上抽出を行う。ろ液は、3 倍量～5 倍量のヘキサン洗浄水を加えてトルエンで 3 回以上液／液抽出操作を行い、溶液中の水分を硫酸ナトリウムで除去した後、ソックスレー抽出液と混合する。この抽出液を濃縮器で濃縮し、10 mL～50 mL の全量フラスコに入れ、トルエンを標線まで加えて一定量とする。

(B) 湿泥－ソックスレー抽出法

湿試料を 4.3(2)に準じてふるい操作を行い、十分混合した後 10 g～50 g（乾燥重量当たり）をフラスコにはかり取り、内標準物質を添加する。これにアセトン又はメタノールを適量加え、十分混合した後、ガラス繊維ろ紙でろ過する。ろ紙上の試料はろ紙と共に乾燥させ、乾燥後トルエンを用いて 16 時間（100 回転程度）以上ソックスレー抽出を行う。ろ液は、3 倍量～5 倍量のヘキサン洗浄水を加えてトルエンで 3 回以上液／液抽出操作を行い、溶液中の水分を硫酸ナトリウムで除去した後、ソックスレー抽出液と混合する。この抽出液を濃縮器で濃縮し、10 mL～50 mL の全量フラスコに入れ、トルエンを標線まで加えて一定量とする。

### 5.5 クリーンアップ

抽出液は (1) 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の後、(2) 活性炭カラムクロマトグラフ操作、アルミナカラムクロマトグラフ操作のいずれか又はこれらを組合せたクリーンアップを行う。必要に応じて、(3) ゲル浸透クロマトグラフ操作（GPC）又はヘキサン・ジメチルスルホキシド（DMSO）分配、銅あるいは亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液による硫黄分除去を加えてもよい。クリーンアップ法と期待される効果について表－4 に示す。

なお、再測定の必要な場合があるため，抽出液の一部を保存しておくことが望ましい。

表－4　クリーンアップの概要

| クリーンアップ法 | 主な効果 |
|---|---|
| 硫酸処理―<br>シリカゲルカラムクロマトグラフ操作 | 大部分のマトリックスの分解除去。<br>着色物質、多環芳香族炭化水素、強極性物質の除去 |
| 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作 | フェノール類、酸性物質、脂質、タンパク質、<br>含硫黄化合物、脂肪族炭化水素類、強極性物質、<br>着色物質、多環芳香族炭化水素の除去 |
| アルミナカラムクロマトグラフ操作 | 低極性物質、有機塩素化合物の除去 |
| 高速液体クロマトグラフ操作 | PCDDs 及び PCDFs、Co-PCBs の分離精製 |
| 活性炭カラムクロマトグラフ操作 | PCDDs 及び PCDFs、Co-PCBs の分離精製 |
| ゲル浸透クロマトグラフ操作（GPC） | 脂質、鉱物油、その他高分子化合物の除去 |
| ヘキサン・ジメチルスルホキシド（DMSO）分配 | 脂肪族炭化水素等の低極性物質の除去 |
| 銅、亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液による操作 | 硫黄分の除去 |

#### (1) 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

硫酸処理－シリカゲルカラムクロマトグラフ操作の代わりに、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は硫酸処理－多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行ってもよい。なお、ここに示す手順は標準的なものを記載しており、カラムクロマトグラフ操作で十分な精製効果を得ることが可能であれば、本マニュアルの溶離条件通りにしなくてもよい。ただし、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ておく。

**a) 硫酸処理**[注(16)]

① 5.4 によって得られた抽出液の適量を分取して濃縮器で約 3 mL 以下程度に濃縮する。この溶液を分液ロート（300 mL）にヘキサン 50 mL～150 mL で洗い込みながら移し入れ、硫酸 10 mL～20 mL を加え、穏やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去する。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで 3 回～4 回繰り返す[注(17)][注(18)][注(19)]。

② ヘキサン層をヘキサン洗浄水 50 mL で洗浄後の洗浄水がほぼ中性になるまで繰り返し洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器で約 2 mL に濃縮し、シリカゲルカラム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に供する[注(19)]。

注(16) 試料に硫黄分が多量に含まれることが予想される場合（濃縮液に硫黄臭がしたり、硫黄の結晶が析出するなど）は、硫酸処理後または多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作前に、濃縮液（ヘキサン溶液）の硫黄分除去を行う。

硫黄分除去は、濃縮液に銅チップ（塩酸処理した銅線を細かく切ったもの）を黒色の硫化銅が生成しなくなるまで加え、ろ過して行う。あるいは硝酸銀シリカゲル又は銅チップをカラムに詰めて濃縮液を通過させる。カラム全体が着色した場合は、再度、この操作を繰り返す。この操作の代わりに亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液による硫黄除去を行ってもよい。

注(17) 硫酸処理と同様な効果は硫酸シリカゲルだけを用いた処理で得られるため、試料によっては硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を用いてもよい。

注(18) 濃硫酸の添加は、硫酸と有機物の反応による溶媒の突沸に十分注意し、数 mL 程度から始め、着色の度合いにより徐々に添加する。また、必ず手袋やマスク等の保護具を使用すること。

注(19) 濃縮液にトルエンが多く残留しているとカラムクロマトグラフ操作による精製に影響を及ぼす可能性があるため、濃縮時に、ヘキサンを加えて濃縮する操作を繰り返すことで、共沸によりトルエンを除去する。

**b) シリカゲルカラムクロマトグラフ操作**

① 内径 10 mm、長さ 300 mm のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め[注(20)]、ヘキサン 10 mL で管内を洗浄し、石英ガラスウール上部までヘキサンを残す。硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるようにのせ、少量のヘキサンで管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。硫酸ナトリウム層上部までヘキサンを入れ、カラムクロマトグラフ管を揺らす、弱くたたく等して硫酸ナトリウム層中の空気を除く。活性化シリカゲル 3 g をヘキサン 10 mL を入れたビーカーにはかり取り、ガラス棒でゆるやかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ヘキサンを流下させ、シリカゲル層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるようにのせ、ヘキサン数 mL で管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。

② ヘキサン 50 mL を流し、充てん物を洗浄し、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げ、5.5(1)a) で調製した溶液をカラムに静かに移し入れ、ヘキサン 1 mL で数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げる。ヘキサン 150 mL の入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の速度で展開溶出させる[注(21)]。

③ 溶出液を濃縮器で約 2 mL に濃縮し、活性炭カラムクロマトグラフ操作又はアルミナカラムクロマトグラフ操作に供する。充てん部の着色がひどい場合は、同様の操作を繰り返す。

注(20) 底部にガラスフィルタがあるカラムクロマトグラフ管の場合、石英ガラスウールを詰める必要はない。ガラスフィルタのあるカラムクロマトグラフ管を使用する場合、フィルタ部に試料液が残り、二次汚染を引き起こすことがあるので、アセトン及びヘキサン等で超音波洗浄を行う等、器具による操作ブランク値の上昇を起こさない洗浄を行うこと。

注(21) カラムクロマトグラフ操作における PCDDs・PCDFs 及び Co-PCBs の溶出条件は、飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行って確認しなければならない。

**c) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作**注(16)

① 5.4 によって得られた溶液の適量を分取して、濃縮器で約 2 mL 以下程度に濃縮する。次いでヘキサンを適量加えて、窒素気流又は濃縮器により濃縮する。この操作を数回行い、約 2 mL に濃縮する注(19)注(22)。

② 内径 12 mm～15 mm、長さ 300 mm のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰める注(19)。硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるようにのせ、シリカゲル 0.9 g、水酸化カリウム（質量分率 2 %）を含むシリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g、硫酸（質量分率 44 %）を含むシリカゲル 4.5 g、硫酸（質量分率 22 %）を含むシリカゲル 6 g、シリカゲル 0.9 g、硝酸銀（質量分率 10 %）を含むシリカゲル 3 g 及び硫酸ナトリウム 6 g、銅粉又は銅チップ 1 g を順次充てんする注(23)。このカラムの一例を図－3 に示す。

③ ヘキサン 50 mL を流し、充てん物を洗浄し、液面を銅粉の上面まで下げる。

④ ①あるいは 5.5 (1) a)で調製した溶液をカラムに静かに移し入れ、ヘキサン 1 mL で数回洗い込み、液面を銅粉面まで下げる。

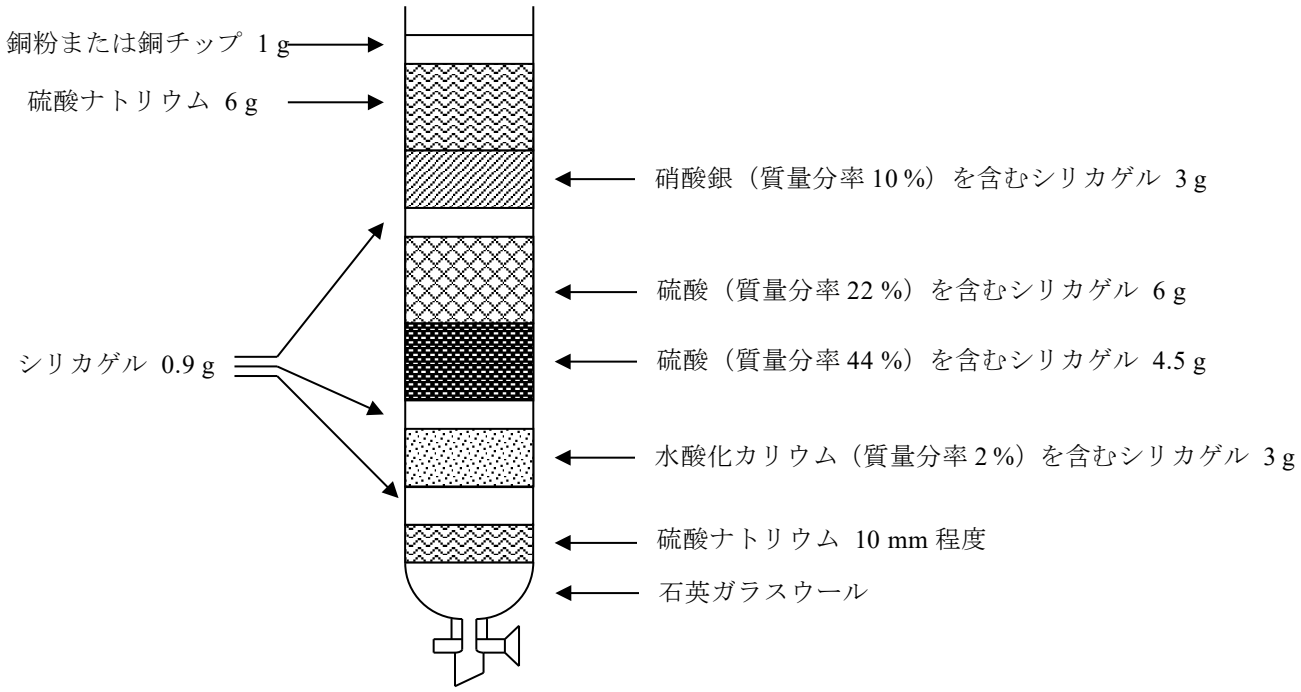
⑤ ヘキサン 1 mL で抽出液の容器を洗浄し、洗液はカラム内壁を洗いながら入れる。この洗浄操作を 2 回～3 回繰り返す。

⑥ ヘキサン 120 mL の入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、ヘキサンを約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の速度で展開溶出させる注(21)。

⑦ 溶出液を濃縮器で約 2 mL に濃縮し、活性炭カラムクロマトグラフ操作又はアルミナカラムクロマトグラフ操作に供する。充てん部の着色がひどい場合は、同様の操作を繰り返す。

注(22) 窒素気流による濃縮操作によって目的物質の損失を招かないように、溶液の表面が動いているのがようやく見える程度に窒素気流を調節して溶液が飛散しないように注意し、また、完全に乾固させてはならない。溶液に大きな渦ができるほど窒素を吹きつけたり、完全に乾固させると、目的物質の損失を招くことがある。

注(23) 硫黄分の多い試料に対しては硝酸銀シリカゲル、または、銅粉・銅チップを増量する。




図－3.　多層シリカゲルカラムの例

**(2) 活性炭カラムクロマトグラフ操作又はアルミナカラムクロマトグラフ操作**

5.5(1)で調製した試験溶液に対して活性炭シリカゲル、高速液体クロマトグラフ用活性炭カラムのいずれかを用いた活性炭カラムクロマトグラフ操作又はアルミナカラムクロマトグラフ操作あるいはそれらの組合せで精製を行い、PCDDs 及び PCDFs 測定用並びに Co-PCBs 測定用の濃縮液を調製する。なお、ここに示す手順は標準的なものを記載しており、カラムクロマトグラフ操作で十分な精製効果を得ることが可能であれば、本マニュアルの溶離条件通りにしなくてもよい。ただし、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ておく。

**a) 活性炭カラムクロマトグラフ操作**

**・活性炭シリカゲルを使用する場合注(24)**

① 内径 10 mm、長さ 100 mm のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め、その上に硫酸ナトリウムを 3 g、活性炭シリカゲルを 1 g、硫酸ナトリウム 3 g を積層し、上部に石英ガラスウールを充てんする。

② 5.5(1)で調製した試料をカラムに静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げた状態で約 15 分静置する。ヘキサン 30 mL の入った滴下用分液ロートとアダプターをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の速度で展開溶出させる(第 1 画分) 注(21)。この画分は測定が終了するまで保管する。

③ ジクロロメタン(体積分率 25 %)を含むヘキサン混合液 40 mL の入った滴下用分液ロートとアダプターをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の速度で展開溶出させる注(21)。この第 2 画分にはノンオルト体以外の PCBs が含まれる。
活性炭カラム及びアダプターの一例を図－4 に示す。

④ 滴下用分液ロート及びアダプターを取り外し、カラムの上下を逆転させる注(25)、トルエン 60 mL の入った滴下用分液ロート及びアダプターを装着し、溶出する注(21)。この第 3 画分には PCDDs・PCDFs 及びノンオルト体 PCBs が含まれる。

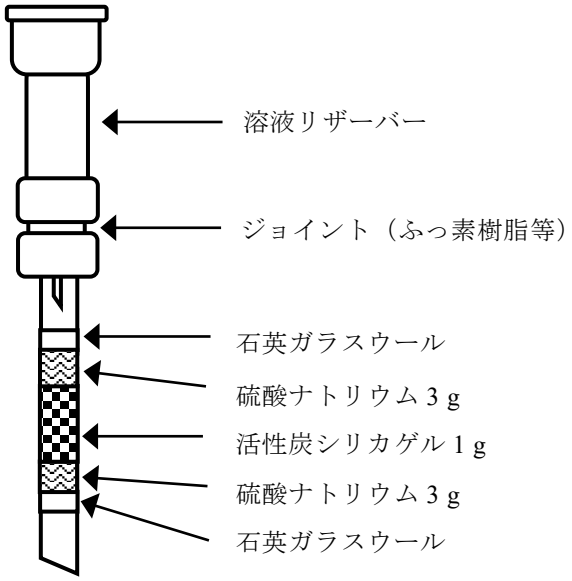
⑤ ジクロロメタン（体積分率 25 %）を含むヘキサン混合液（第 2 画分）を濃縮器で約 5 mL に濃縮し、更に窒素気流により溶媒を濃縮したものを、GC-HRMS 測定用溶液とする。

⑥ トルエン溶離液（第 3 画分）を濃縮器で約 5 mL に濃縮し、更に窒素気流により溶媒を濃縮したものを、GC-HRMS 測定用溶液とする。

⑦ 第 2 画分と第 3 画分の濃縮液の一部を正確に分取混合して Co-PCBs 測定用溶液とする。第 3 画分の濃縮液の一部を分取して PCDDs・PCDFs 測定用溶液とする。

注(24) 活性炭シリカゲルには、ブランクが含まれる場合があるため、使用前にブランクを確認し、必要に応じて使用前またはカラム充填後に活性炭をトルエンで洗浄することが望ましい。しかし、試料及び充填剤にトルエンが残留していると#114 等が活性炭に保持されず第 1 画分に流下してしまい、回収率が低下することがあるので、トルエンを十分除去する必要がある。

注(25) 適切に PCDDs、PCDFs、及び Co-PCBs の画分が得られるのであれば、カラムを逆転させなくてもよい。この場合、トルエン溶離液（第 3 画分）の量がより多く必要になることが多い。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ておく。カラムを逆転させないのであればカラム上部の石英ガラスウールは必要ない。




図－4.　活性炭シリカゲルカラムの例

・高速液体クロマトグラフ用活性炭カラムを使用する場合

高速液体クロマトグラフ操作は、次の手順による。ここで示す操作条件は、使用する機器、カラム等によって若干異なってくるので、あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行って確認しなければならない。

① 流路切替えバルブを装着した高速液体クロマトグラフに活性炭カラムを移動相の流れの向きが切り替えられるように装着し、溶離液流量を 2 mL/min に設定する。検出器として吸光光度検出器を接続し、検出器出口から溶出液を分取できるようにしておく。

② 溶離液をトルエンとして通常の流れの向きで流し、十分にカラムを洗浄した後、溶離液をヘキサンに代えてカラム及び装置の流路内をヘキサンで置換する。検出器の指示値の変化でヘキサンに置換したかどうかを判断するのがよい。

③ 5.5(1)で調製した試料を濃縮し、0.1 mL～0.5 mL のヘキサン溶液としておく。濃縮液を更に窒素気流によって 100 μL 程度に濃縮する。この液を高速液体クロマトグラフに注入し、溶離液をヘキサンのままで 4 分間流し、溶出液 8 mL を分取して第 1 画分とする。ここには、Co-PCBs 以外の PCBs が含まれている。

④ 次いで、溶離液をジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むヘキサン混合液として 20 分間流し、溶出液 40 mL を分取して第 2 画分とする。ここには、Co-PCBs のモノオルト体が含まれている。

⑤ さらに、溶離液をトルエン（体積分率 30 %）を含むヘキサン混合液として 20 分間流し、溶出液 40 mL を分取して第 3 画分とする。ここには、Co-PCBs のノンオルト体が含まれている。

⑥ 最後に、オーブンを 50 ℃に加熱し、カラムでの溶離液の流れの向きを逆にしてトルエンを 15 分間流し、溶出液 30 mL を分取して第 4 画分とする。ここには、PCDDs 及び PCDFs が含まれている。

⑦ 第 1～第 4 までの画分をそれぞれ濃縮器で約 1 mL に濃縮し、これを GC-HRMS 測定用溶液とする。第 2 画分と第 3 画分とを 1 つにし、Co-PCBs 測定用として濃縮器で約 2 mL に濃縮し、第 4 画分を PCDDs 及び PCDFs 測定用として同様に濃縮する。

**b) アルミナカラムクロマトグラフ操作**

5.5(1)で調製した試料を 2 分割し、PCDDs・PCDFs と Co-PCBs 用測定用溶液をそれぞれ調製する[注(26)]。

**① PCDDs・PCDFs 用測定用溶液**

i) 内径 10 mm、長さ 300 mm のガラス製カラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め[注(20)]、ヘキサン 10 mL で管内を洗浄し、石英ガラスウール上部までヘキサンを残す。硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるようにのせ、少量のヘキサンで管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。硫酸ナトリウム層上部までヘキサンを入れ、カラムクロマトグラフ管を揺らす、弱くたたく等して硫酸ナトリウム層中の空気を除く。活性化アルミナ[注(27)] 10 g をヘキサン 10 mL を入れたビーカーにはかり取り、ガラス棒でゆるやかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ヘキサンを流下させ、アルミナ層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるようにのせ、ヘキサン数 mL で管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。ヘキサン 50 mL を流し、充てん物を洗浄し、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げる。

ii) 5.5(1)で調製した試料液の適量を静かに移し入れ、ヘキサン 1 mL で数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げる。ジクロロメタン（体積分率 2 %）を含むヘキサン混合液 100 mL の入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の速度で展開溶出させ、第 1 画分を得る[注(21)]。この画分は測定が終了するまで保管する。

iii) さらに、ジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むヘキサン混合液 150 mL を約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）で流し、第 2 画分を得る[注(21)]。

iv) 第 2 画分を濃縮器で約 5 mL に濃縮し、GC-HRMS 測定用溶液とする。

**② Co-PCBs 用測定用溶液**

i) 内径 10 mm、長さ 300 mm のガラス製カラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め[注(20)]、ヘキサン 10 mL で管内を洗浄し、石英ガラスウール上部までヘキサンを残す。硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるようにのせ、少量のヘキサンで管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。硫酸ナトリウム層上部までヘキサンを入れ、カラムクロマトグラフ管を揺らす、弱くたたく等して硫酸ナトリウム層中の空気を除く。活性化アルミナ[注(27)] 10 g をヘキサン 10 mL を入れたビーカーにはかり取り、ガラス棒でゆるやかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ヘキサンを流下させ、アルミナ層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるようにのせ、ヘキサン数 mL で管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。ヘキサン 50 mL を流し、充てん物を洗浄し、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げる。

ii) 5.5(1)で調製した試料液の適量を静かに移し入れ、ヘキサン 1 mL で数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げる。ヘキサン 40 mL の入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の速度で展開溶出させ、鎖状炭化水素等を溶出させる[注(21)]。

iii) ジクロロメタン（体積分率 5 %）を含むヘキサン混合液 120 mL を約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度)で流し、第 1 画分を得る。第 1 画分に Co-PCBs が含まれる[注(21)]。

iv) 更にジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むヘキサン混合液 150 mL を約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度)で流し、第 2 画分を得る[注(21)]。第 2 画分に PCDDs・PCDFs が含まれる。原則としてこの画分は測定しないが、分析終了まで保管する。

v) 第 1 画分を濃縮器で約 5 mL に濃縮し、GC-HRMS 測定用溶液とする。

注(26) 同定及び定量の操作条件によっては、濃縮液を分けないで行うことも可能である。その場合の手順はこの限りではない。（ただし、飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行って確認する。）

注(27) アルミナの活性は製造ロットや開封後の保存期間によってかなり変化が認められる。活性の低下したものでは、1,3,6,8-TeCDD 及び 1,3,6,8-TeCDF 等が第 1 画分に溶出する。また、八塩素化物がジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むヘキサン混合液の規定量では第 2 画分に溶出しない場合もあるため、飛灰等の抽出液を用いた分画試験で活性度を確認する。

### (3) その他のクリーンアップ

#### a) ゲル浸透クロマトグラフ操作（GPC）

ゲル浸透クロマトグラフ操作（GPC）は、次の手順による。この操作は、脂質、鉱物油、その他高分子化合物の除去を目的として行うものであり、PCDDs 及び PCDFs 測定用、Co-PCBs 測定用に分けることはできないので、他の精製操作と組み合わせて行う。なお、ここに示す手順は標準的なものを記載しており、カラムクロマトグラフ操作で十分な精製効果を得ることが可能であれば、本マニュアルの溶離条件通りにしなくてもよい。ただし、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ておく。

① 内径 25 mm～30 mm、長さ 50 cm～70 cm のガラス製カラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め[注(20)]、ヘキサン 10 mL で管内を洗浄し、石英ガラスウール上部までヘキサンを残す。ゲル浸透クロマトグラフ用カラム充てん剤 50 g をジクロロメタン 100 mL を入れたビーカーにはかり取り、ガラス棒でゆるやかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ジクロロメタンを流下させ、ゲル浸透クロマトグラフ用カラム充てん剤を安定させた後、ジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むシクロヘキサン混合液 100 mL を流し、充てん物を洗浄し、液面をゲル浸透クロマトグラフ用カラム充てん剤の上面まで下げる[注(28)]。

② 試料液の適量を静かに移し入れ、ジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むシクロヘキサン混合液 20 mL で試料容器ならびにカラム壁面を洗い込み、液面をゲル浸透クロマトグラフ用カラム充てん剤の上面まで下げる。ジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むシクロヘキサン混合液 20 mL の入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約 5 mL/min（毎秒 2 滴程度）で流してカラムを洗う（溶離液は捨てる）。

③ ジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むシクロヘキサン混合液 150 mL を約 5 mL/min（毎秒 2 滴程度）で流し、溶離液を得る。溶離液を濃縮器で乾固させないよう注意しながら約 5 mL まで濃縮し前処理液とする。

以上の操作は市販の液体クロマトグラフ装置ならびに専用のカラムで行ってもよい。その場合、樹脂量やカラムの大きさ、溶離液の種類、確保する溶離液の溶出位置等は装置の付属品ならびに推薦条件に合わせるものとする。

注(28) 一度使ったゲル浸透クロマトグラフ用カラム充てん剤を再利用する際は、カラム上部の着色部分を除去後、ビーカーに取り出してジクロロメタン（樹脂全体を浸して薬さじ等で撹拌するのに足りる程度の量）を加え、樹脂を壊さないよう注意しながらゆっくり撹拌後、ブフナーロート等で溶媒を吸引ろ過する。その際吸引しすぎて樹脂を乾固させないよう注意すること。この操作を 5 回以上繰り返したあと、溶媒をジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むシクロヘキサン混合液にかえて懸濁、吸引ろ過を 2 回繰り返し、同じ溶媒に懸濁してカラムに充てんし、再びクリーンアップ操作に用いる。再使用の前に、懸濁、ろ過した液を濃縮して測定する、あるいは充てんしたカラムのブランク試験を行う等、充てん剤からの汚染がないことを確認する。

**b) ヘキサン・ジメチルスルホキシド（DMSO）分配**

ヘキサン・ジメチルスルホキシド（DMSO）分配は、次の手順による。この操作は、脂肪族炭化水素等の低極性物質の除去を目的として行うものであり、PCDDs 及び PCDFs 測定用、Co-PCBs 測定用に分けることはできないので、他の精製操作と組み合わせて行う。

① 分液漏斗にヘキサン飽和の DMSO 25 mL を入れ、これに濃縮液をヘキサンで洗浄しながら移し入れ、振とう抽出を 4 回行って得られた合計約 100 mL の DMSO 抽出液に、ヘキサン 40 mL を加え、洗浄する。

② 分液漏斗にヘキサン 75 mL 及びヘキサン洗浄水 100 mL を入れ、①の操作で得られた DMSO 抽出液約 100 mL を加え、振とう抽出を 3 回行う。ヘキサン抽出液約 225 mL を得る。

③ 得られた合計約 225 mL のヘキサン抽出液を分液漏斗に入れ、2 mol/L 水酸化カリウム水溶液 10 mL による洗浄を行う。さらに、水 25 mL で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水した後、濃縮器で 2 mL に濃縮する。

**c) 亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液による硫黄除去注(29)**

亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液による硫黄除去は、次の手順による。この操作は、PCDDs 及び PCDFs 測定用、Co-PCBs 測定用に分けることはできないので、他の精製操作と組み合わせて行う。

① 分液漏斗に 10 mL の亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液と 20 mL の 2-プロパノールを入れ、10 mL に定容した試料液を加え、5 分振とうする。もし一旦内部にできた結晶が再び溶解して消えるようであれば、0.1 g ずつ亜硫酸ナトリウムの結晶を加えて振とうし、加えた結晶が消えなくなるまで作業を繰り返す。その後、ヘキサン洗浄水 50 mL を加えて 5 分以上振とうし、10 分以上静置後、下部の水層を捨てる。

② ヘキサン抽出液にヘキサン 50 mL、純水 50 mL を加えて 1 分程度振とうし、下部の水層を捨てる。さらに水 50 mL を加えて 1 分程度振とうし、下部の水層を捨てた後、硫酸ナトリウムで脱水した後、濃縮器で 2 mL に濃縮する。

注(29) 硫酸水素テトラブチルアンモニウム 3.39 g を 100 mL のヘキサン洗浄水に溶解させ、20 mL のヘキサンを加えて振とうし、有機物を除去する工程を 3 回繰り返す。ヘキサンを除いた水層に亜硫酸ナトリウム 25 g を溶解し、この飽和溶液をねじ口キャップのついた褐色瓶で保存する。

### 5.6 シリンジスパイクの添加、GC-HRMS 測定用試料の調製

5.5 におけるクリーンアップ操作が終了したならば、シリンジスパイク用内標準物質を検量線作成用標準液と同濃度になるように添加して、ノナン注(11)を加え、窒素気流等で一定量（20 μL ~100 μL）になるまで濃縮する。濃縮したものを GC-HRMS 測定用容器に移し、GC-HRMS 測定用試料とする。

### 5.7 測定

**(1) GC-HRMS の分析条件の設定と機器の調整**

GC-HRMS 分析条件の一例を参考として示す。これを参考にして適宜設定する。

**a) ガスクロマトグラフ（GC）**

PCDDs 及び PCDFs、Co-PCBs のガスクロマトグラフの操作条件は、次による。

① PCDDs 及び PCDFs の測定においては、クロマトグラム上における 2,3,7,8-位塩素置換異性体のピークが他の化合物のものと良好な分離が得られ、各塩素化物の保持時間が適切な範囲にあり、

安定した応答が得られるようにガスクロマトグラフの条件を設定する。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しておく。

② Co-PCBs においては、Co-PCBs のクロマトグラム上でのピークが他の化合物のものと良好な分離が得られ、各塩素化物の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるようにガスクロマトグラフの条件を設定する。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しておく。

表－5 にガスクロマトグラフの測定条件設定例を示す。ここで記載する商品名は、このマニュアル使用者の便宜のために一般に入手できるものとして例示したが、これらを推奨するものではない。

**b) 質量分析計（HRMS）**

質量分析計は、次を満足するような条件に設定する。

① 分解能

分解能は 10,000 以上とする。ただし、内標準物質として $^{13}C_{12}$-OCDF を使用する場合、ガスクロマトグラフのカラムの選択によっては 12,000 程度が必要になる。

② 検出方法

校正用標準試料を用いたロックマス方式による選択イオンモニタリング（SIM）法を用いる。

③ *m/z*

標準物質及び内標準物質の塩素化物ごとに、2 つ以上の選択イオンの *m/z* とロックマス用の選択イオンの *m/z* を設定する[注(30)]。*m/z* の例を表－6 に示す。

注(30) キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は 5 秒～10 秒間程度であるが、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モニタリングのサンプリングの周期を設定しなければならない。1 回の測定で設定可能なモニターチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある。

クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグルーピング方式によって測定してもよいが、この場合にはグループごとに、適切な内標準物質ピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。

表－5　ダイオキシン類分析用ガスクロマトグラフ測定条件の例

| カラム | 長さ（m） | 内径（mm） | 膜厚（μm） | 昇温条件 | 測定対象物質 |
|---|---|---|---|---|---|
| BPX-DXN（SGE） | 60 | 0.25 | 非公開 | 130 ℃（1 min）→（15 ℃/min）→210 ℃→（3 ℃/min）→310 ℃→（5 ℃/min）→320 ℃ | TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, HpCDDs, OCDD, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs, HpCDFs, OCDF, TeCBs, PeCBs,HxCBs, HpCBs |
| CP-Sil 88（Chrompack） | 50 | 0.22 | 0.20 | 150 ℃（0 min）→（30 ℃/min）→180 ℃→（2 ℃/min）→230 ℃ | TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs |
| DB-17（J&W） | 30 | 0.32 | 0.25 | 120 ℃（1 min）→（20 ℃/min）→160 ℃→（3 ℃/min）→280 ℃ | TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs |
| DB-210（J&W） | 30 | 0.32 | 0.25 | 120 ℃（0 min）→（20 ℃/min）→160 ℃→（2 ℃/min）→240 ℃ | TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs |
| DB-225（J&W） | 30 | 0.32 | 0.25 | 120 ℃（0 min）→（20 ℃/min）→160 ℃→（2 ℃/min）→240 ℃ | TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs |
| DB-5（J&W） | 30 | 0.32 | 0.25 | 120 ℃（1 min）→（50 ℃/min）→180 ℃→（3 ℃/min）→280 ℃ | TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs |
| DB-5ms（J&W） | 60 | 0.32 | 0.25 | 150 ℃（1 min）→（20 ℃/min）→185 ℃（3 min）→（2 ℃/min）→245 ℃（3 min）→（6 ℃/min）→290 ℃ | TeCBs, PeCBs, HxCBs, HpCBs |
| HT8（SGE） | 50 | 0.22 | 0.25 | 130 ℃（1 min）→（20 ℃/min）→220 ℃→（5 ℃/min）→320 ℃ | TeCBs, PeCBs,HxCBs, HpCBs |
| HT8-PCB（SGE） | 60 | 0.25 | 非公開 | 130 ℃（1 min）→（20 ℃/min）→220 ℃→（5 ℃/min）→320 ℃ | TeCBs, PeCBs,HxCBs, HpCBs |
| RH-12ms（Inventx） | 60 | 0.25 | 非公開 | 130 ℃（1 min）→（15 ℃/min）→210 ℃→（3 ℃/min）→310 ℃→（5 ℃/min）→320 ℃ | TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, HpCDDs, OCDD, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs, HpCDFs, OCDF, TeCBs, PeCBs,HxCBs, HpCBs |
| SP-2331（Supelco） | 60 | 0.25 | 0.20 | 120 ℃（1 min）→（50 ℃/min）→200 ℃→（2 ℃/min）→260 ℃ | TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs |

表－6　設定 *m/z*（モニターイオン）*の例

| 測定対象物質 | $M^+$ | $(M+2)^+$ | $(M+4)^+$ |
|---|---|---|---|
| TeCDDs | 319.8965 | 321.8936 | |
| PeCDDs | 353.8576 | 355.8546 | 357.8517** |
| HxCDDs | 387.8186 | 389.8156 | 391.8127** |
| HpCDDs | | 423.7767 | 425.7737 |
| OCDD | | 457.7377 | 459.7348 |
| TeCDFs | 303.9016 | 305.8987 | |
| PeCDFs | | 339.8597 | 341.8568 |
| HxCDFs | | 373.8207 | 375.8178 |
| HpCDFs | | 407.7818 | 409.7788 |
| OCDF | 439.7457 | 441.7428 | 443.7398 |
| $^{13}C_{12}$-TeCDDs | 331.9368 | 333.9339 | |
| $^{37}Cl_4$-TeCDDs | 327.8847 | | |
| $^{13}C_{12}$-PeCDDs | 365.8978 | 367.8949 | 369.8919 |
| $^{13}C_{12}$-HxCDDs | 399.8589 | 401.8559 | 403.8530 |
| $^{13}C_{12}$-HpCDDs | | 435.8169 | 437.8140 |
| $^{13}C_{12}$-OCDD | | 469.7780 | 471.7750 |
| $^{13}C_{12}$-TeCDFs | 315.9419 | 317.9389 | |
| $^{13}C_{12}$-PeCDFs | | 351.9000 | 353.8970 |
| $^{13}C_{12}$-HxCDFs | | 385.8610 | 387.8580 |
| $^{13}C_{12}$-HpCDFs | | 419.8220 | 421.8191 |
| $^{13}C_{12}$-OCDF | 451.7860 | 453.7830 | 455.7801 |
| TeCBs | 289.9224 | 291.9194 | 293.9165 |
| PeCBs | 323.8834 | 325.8804 | 327.8775 |
| HxCBs | 357.8444 | 359.8415 | 361.8385 |
| HpCBs | 391.8054 | 393.8025 | 395.7995 |
| $^{13}C_{12}$-TeCBs | 301.9626 | 303.9597 | 305.9567 |
| $^{13}C_{12}$-PeCBs | 335.9237 | 337.9207 | 339.9178 |
| $^{13}C_{12}$-HxCBs | 369.8847 | 371.8817 | 373.8788 |
| $^{13}C_{12}$-HpCBs | 403.8457 | 405.8428 | 407.8398 |
| 校正用標準試料（PFK） | PCDDs 及び PCDFs<br>330.9792　（TeCDDs, TeCDFs,PeCDDs, PeCDFs 測定用）<br>380.9760　（PeCDDs, PeCDFs,HxCDDs, HxCDFs 測定用）<br>430.9729　（HpCDDs, HpCDFs,OCDD, OCDF 測定用）<br>442.9729　（HpCDDs, HpCDFs,OCDD, OCDF 測定用）<br>Co-PCBs<br>292.9824　（TeCBs 測定用）<br>304.9824　（TeCBs 測定用）<br>330.9792　（PeCBs 測定用）<br>380.9760　（HxCBs 測定用,HpCBs 測定用） | | |

*：*m/z* は、IUPAC, Element by element review of their atomic weight, Pure Appl Chem., 56, [6] p.695-768（1984）を基にして算出した。

**：この *m/z* は PCB による妨害を受ける。試料中の PCBs 濃度が高い場合で、カラムクロマトグラフ操作による GC-HRMS 測定用溶液の調製方法及びガスクロマトグラフのカラムの選択の組合せによってはこの *m/z* を用いてはならない。

**c) 質量分析計の調整**

質量分析計の調整は、装置が作動している状態で必要な項目の条件を設定した後、校正用標準試料（PFK 等）を導入し、質量校正用プログラムにより行う。質量目盛、分解能等を測定目的に応じて所定の値に校正する。特に、分解能は測定する全試料が測定質量範囲全域で所定の条件以上となるように調整しなければならない。通常、一連の測定の最初に行う。

**d) SIM 測定操作**

① GC-HRMS を所定の条件に設定する。

② 校正用標準試料を導入し、そのロックマスの応答を確認する。ロックマスは、ロックマスチャンネルとロックマスモニターチャンネル（精度確認チャンネル）を設定する注(31)。

③ ロックマスの応答が安定したら、標準物質を測定し、装置の感度、保持時間の範囲、測定対象物質の分離、ピーク形状等の基本的な確認を行う。確認条件に問題がなければ、試料の測定を行う。

④ 設定した各塩素化物の *m/z* についてクロマトグラムを記録する。

⑤ 測定終了後、データ処理作業に入る前に個々の試料ごとに校正用標準試料のモニターチャンネル、妨害成分の有無、2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs の分離の確認を行う注(32)。

注(31) 校正用標準試料は導入量が多いとノイズの原因になる。

注(32) 校正用標準試料のモニターチャンネルのクロマトグラム上で、定量対象化合物の出現時間において応答に±20 %以上の変動が認められた場合には、その化合物については定量してはならない。原因としては、試料の精製が不十分であったり、質量校正用標準物質のモニターチャンネルの *m/z* の選択が適切でないこと等が考えられる。試料の精製を再度行う、あるいは校正用標準試料のモニターチャンネルの *m/z* を変更する等して、校正用標準試料のモニターチャンネルのクロマトグラムの応答の変動を範囲内に抑える必要がある。

**(2) 検量線の作成**

**a) 標準液の測定**

各検量線作成用標準液を 1 濃度に対して最低 3 回 GC-HRMS に注入し、SIM 測定操作を行って、全濃度領域で合計 15 点以上のデータを得る。

**b) ノイズ幅に対するピーク高さの確認**

最も濃度の低い検量線作成用標準液のクロマトグラムにおいて、ベースラインのノイズ幅（N）に対する標準物質のピーク高さ（S）の比（S/N）が 10 以上であることを確認する注(33)。

注(33) ここで、ノイズ幅（N）及びピーク高さ（S）は、一般に次のようにして求める。まず、ピークの近傍（ピークの半値幅の 10 倍程度の範囲）のノイズを計測し、その標準偏差の 2 倍をノイズ幅（N）とするか、経験的にノイズの最大値と最小値との幅はおよそ標準偏差の 5 倍となるため、その幅の 2/5 をノイズ幅（N）とする。一方、ノイズの中央値をベースラインとし、ベースラインのノイズを基にピークトップを決めてこの幅をピーク高さ（S）とする。

**c) ピーク面積の強度比の確認**

得られたクロマトグラムから、各標準物質の対応する 2 つの *m/z* 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 *m/z* 強度比と±15 %以内で一致することを確認する。

**d) 相対感度の算出**

① 各標準物質及び内標準物質のピーク面積を求め、各標準物質の対応するクリーンアップスパイク用内標準物質に対するピーク面積の比及び注入した標準液中のその標準物質と内標準物質の濃度の比を用いて検量線を作成し、検量線が原点付近を通る直線になっていることを確認する。

相対感度（$RR_{cs}$）は、式（1）によって測定ごとに求め、得られた全濃度域合計 15 点以上のデータを平均する。この場合、データの変動係数が 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。変動係数が 10 %を超える場合は、GC-HRMS の状態を確認して必要ならば再調整し直したり、直線性のある範囲に定量範囲を狭める等の処置を行って検量線を作成し直す。

ここで用いるピーク面積は、一方の測定チャンネルのピーク面積、両測定チャンネルのピーク面積の合計値、又は両測定チャンネルのピーク面積の平均値のいずれかとし、試料の測定までのすべての測定において同じものを用いなければならない。

$$RR_{cs}=\frac{Q_{cs}}{Q_s}\times\frac{A_s}{A_{cs}} \cdots\cdots (1)$$

ここで、 $RR_{cs}$：測定対象物質のクリーンアップスパイク用内標準物質との相対感度

$Q_{cs}$：標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質の量（pg）

$Q_s$：標準液中の測定対象物質の量（pg）

$A_s$：標準液中の測定対象物質のピーク面積

$A_{cs}$：標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積

② 同様にして、クリーンアップスパイク用内標準物質のシリンジスパイク用内標準物質に対する相対感度（$RR_{rs}$）を式（2）により算出する。クリーンアップスパイク用内標準物質とシリンジスパイク用内標準物質との対応の例を表－7 に示す。この場合、データの変動係数が 10 %を目安に可能な限り小さくなるようにし、変動係数が 20 %を超える化合物があってはならない。変動係数が 20 %を超える場合は、GC-HRMS の状態を確認して、必要な場合，調整し直して検量線を作成し直す。

$$RR_{rs}=\frac{Q_{rs}}{Q_{cs}}\times\frac{A_{cs}}{A_{rs}} \cdots\cdots (2)$$

ここで、 $RR_{rs}$：クリーンアップスパイク用内標準物質のシリンジスパイク用内標準物質との相対感度

$Q_{rs}$：標準液中のシリンジスパイク用内標準物質の量（pg）

$Q_{cs}$：標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質の量（pg）

$A_{cs}$：標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積

$A_{rs}$：標準液中のシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積

表－7　クリーンアップスパイク用内標準物質とシリンジスパイク用内標準物質との対応の例

| クリーンアップスパイク用内標準物質 | 対応するシリンジスパイク用内標準物質 |
|---|---|
| $^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TeCDD<br>$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TeCDF<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDD<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDF<br>$^{13}C_{12}$-2,3,4,7,8-PeCDF | $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TeCDF<br>又は<br>$^{13}C_{12}$-1,3,6,8-TeCDF |
| $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDD<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDD<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDD<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDF<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDF<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDF<br>$^{13}C_{12}$-2,3,4,6,7,8-HxCDF<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF<br>$^{13}C_{12}$-OCDD<br>$^{13}C_{12}$-OCDF | $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7-HxCDD<br>又は<br>$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,8,9-HpCDF |
| $^{13}C_{12}$-3,3',4,4'-TeCB（#77）<br>$^{13}C_{12}$-3,4,4',5-TeCB（#81）<br>$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4'-PeCB（#105）<br>$^{13}C_{12}$-2,3,4,4',5-PeCB（#114）<br>$^{13}C_{12}$-2,3',4,4',5-PeCB（#118）<br>$^{13}C_{12}$-2',3,4,4',5-PeCB（#123）<br>$^{13}C_{12}$-3,3',4,4',5-PeCB（#126）<br>$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4',5-HxCB（#156）<br>$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4',5'-HxCB（#157）<br>$^{13}C_{12}$-2,3',4,4',5,5'-HxCB（#167）<br>$^{13}C_{12}$-3,3',4,4',5,5'-HxCB（#169）<br>$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4',5,5'-HpCB（#189） | $^{13}C_{12}$-2,2',5,5'-TeCB（#52）<br>又は<br>$^{13}C_{12}$-2,3',4',5-TeCB（#70） |

**(3) 試料の測定**

**a) 検量線の確認**

ある一定の周期（1 日に 1 回以上）で、検量線作成用標準液の中から中間程度の濃度のものを選び、5.7(1)d)の SIM 測定操作に従って測定し、5.7(2)と同様にして各化合物のそれに対応したクリーンアップスパイク用内標準物質に対する相対感度（$RR_{cs}$）を求める。さらに、クリーンアップスパイク用内標準物質のそれに対応したシリンジスパイク用内標準物質に対する相対感度（$RR_{rs}$）を求める。

これらの相対感度が、5.7(2)で求めた検量線作成時の相対感度（$RR_{cs}$ 及び $RR_{rs}$）に対して $RR_{cs}$ については±10 %以内、$RR_{rs}$ ±20 %以内であれば、5.7(2)d)で求めた相対感度を用いて測定を行う。これを超えて相対感度が変動する場合は、その原因を取り除き、試料の再測定を行うか、再度検量線を作成する。

さらに、保持時間についても、その変動を調べ、保持時間が一日に±5 %以上、内標準物質との相対保持時間が±2 %以上変動する場合には、その原因を取り除き、その直前に行った一連の試料の再測定を行う。

**b) 試料の測定**

5.6 で調製した GC-HRMS 測定用試料を 5.7(1)d)の SIM 測定操作に従って測定し、各塩素化物の *m/z* についてクロマトグラムを得る。

### 5.8 同定及び定量

#### (1) ピークの検出

**a) ピークの検出**

クロマトグラム上において、ベースラインのノイズ幅（N）に対して 3 倍以上のピーク高さ（S）であるピーク、すなわち、ピーク高さで S/N=3 以上となるピークについて、次の同定・定量の操作を行う。

なお、得られたクロマトグラムのベースラインは、必ず装置のゼロ点よりも高くならなければノイズを計測することはできないので、測定に先立ってベースラインを確認、必要に応じてオフセット等を適切に調節しなければならない。

**b) ピーク面積の算出**

a)で検出されたピークについて、そのピーク面積を求める。調製した測定用試料中のシリンジスパイク用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用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。この範囲から外れた場合は、原因を調査し、その原因を取り除いて再度測定する。

#### (2) PCDDs・PCDFs 及び Co-PCBs の同定

**a) PCDDs・PCDFs の同定**

モニターした 2 つ以上のイオンにおけるクロマトグラム上のピーク面積の比が標準物質のものとほぼ同じであり、表－8 に示す塩素原子の同位体存在比から推定される *m/z* 強度比に対して±15 %以内（定量下限以下の濃度では±25 %）であれば、そのピークは PCDDs・PCDFs によるものであるとする。2,3,7,8-位塩素置換異性体以外の化合物の同定は、文献等を参考にして行う。

**b) 2,3,7,8-位塩素置換異性体の同定**

2,3,7,8-位塩素置換異性体は、クロマトグラム上のピークの保持時間が標準物質とほぼ同じであり、対応する内標準物質との相対保持時間が標準物質と一致することで同定する。

**c) Co-PCBs の同定**

Co-PCBs の各化合物は、モニターした 2 つ以上のイオンにおけるクロマトグラム上のピーク面積の比が標準物質のものとほぼ同じであり、表－8 に示す塩素原子の同位体存在比から推定される *m/z* 強度比に対して±15 %以内（定量下限以下の濃度では±25 %）であり、さらにピークの保持時間が標準物質とほぼ同じであり、対応する内標準物質との相対保持時間が標準物質と一致することで同定する。

表－8　塩素原子の同位体存在比から推定される *m/z* 強度比

各塩素数毎に存在比が最も高い *m/z* の存在比を 100 として示してある。

| | M | M+2 | M+4 | M+6 | M+8 | M+10 | M+12 | M+14 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| TeCDDs | 77.43 | 100.00 | 48.74 | 10.72 | 0.94 | | | |
| PeCDDs | 62.06 | 100.00 | 64.69 | 21.08 | 3.50 | 0.25 | | |
| HxCDDs | 51.79 | 100.00 | 80.66 | 34.85 | 8.54 | 1.14 | 0.07 | |
| HpCDDs | 44.43 | 100.00 | 96.64 | 52.03 | 16.89 | 3.32 | 0.37 | 0.02 |
| OCDD | 34.54 | 88.80 | 100.00 | 64.48 | 26.07 | 6.78 | 1.11 | 0.11 |
| TeCDFs | 77.55 | 100.00 | 48.61 | 10.64 | 0.92 | | | |
| PeCDFs | 62.14 | 100.00 | 64.57 | 20.98 | 3.46 | 0.24 | | |
| HxCDFs | 51.84 | 100.00 | 80.54 | 34.72 | 8.48 | 1.12 | 0.07 | |
| HpCDFs | 44.47 | 100.00 | 96.52 | 51.88 | 16.80 | 3.29 | 0.37 | 0.02 |
| OCDF | 34.61 | 88.89 | 100.00 | 64.39 | 25.98 | 6.74 | 1.10 | 0.11 |
| TeCBs | 76.67 | 100.00 | 49.11 | 10.83 | 0.93 | | | |
| PeCBs | 61.42 | 100.00 | 65.29 | 21.43 | 3.56 | | | |
| HxCBs | 51.22 | 100.00 | 81.48 | 35.51 | 8.75 | 1.17 | | |
| HpCBs | 43.93 | 100.00 | 97.67 | 53.09 | 17.38 | 3.43 | | |

### (3) PCDDs・PCDFs 及び Co-PCBs の定量

**a) 検量線範囲の確認**

同定されたダイオキシン類のピーク面積（$A_i$）の対応するクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積（$A_{CSi}$）に対する比（$A_i/A_{CSi}$）が、検量線範囲の最も高い濃度比におけるピーク面積比の平均値以下であることを確認する。2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs 以外の化合物の場合で、各塩素化物に用いているクリーンアップスパイク用内標準物質が複数ある場合は、それらのピーク面積比の平均値と比較する。

これを超える場合は、予備試料の抽出からやり直す。抽出液にクリーンアップスパイク用内標準物質を添加した場合は抽出液のクリーンアップからやり直してもよい。

**b) 各化合物の定量**

2,3,7,8-位塩素置換異性体又は Co-PCBs の量（Qi）は、それに対応するクリーンアップスパイク用内標準物質の添加量を基準にして、内標準法で式（3）によって全抽出液中の量として求める。他の化合物についても同様にして求める。測定対象の標準物質とそれに対応する内標準物質の例を表－9 に示す。

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RR_{cs}} \cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

ここで、 $Q_i$：全抽出液中の化合物の量（pg）

$A_i$：クロマトグラム上の化合物のピーク面積

$A_{csi}$：対応するクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積

$Q_{csi}$：対応するクリーンアップスパイク用内標準物質の添加量[注(34)]（pg）

$RR_{cs}$：対応するクリーンアップスパイク用内標準物質との相対感度[注(35)]

注(34) 試料を抽出後、分取し、内標準物質を添加した場合はその補正をする。

注(35) 2,3,7,8-位塩素置換異性体以外の化合物については、各塩素化物毎に 2,3,7,8-位塩素置換異性体の相対感度の平均値を用いる。各塩素化物に用いているクリーンアップスパイク用内標準物質が複数ある場合は、それらのピーク面積の平均値を用いる。

表－9　各化合物の定量における測定対象物質、標準物質及びクリーンアップスパイク用内標準物質の対応例

| 測定対象物質 | 標準物質 | 対応するクリーンアップスパイク用内標準物質 |
|---|---|---|
| 2,3,7,8-TeCDD | 2,3,7,8-TeCDD | $^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TeCDD |
| その他の TeCDD | | |
| 2,3,7,8-TeCDF | 2,3,7,8-TeCDF | $^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TeCDF |
| その他の TeCDF | | |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 1,2,3,7,8-PeCDD | $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDD |
| その他の PeCDD | | |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 1,2,3,7,8-PeCDF | $^{13}C_{12}$-2,3,4,7,8-PeCDF |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 2,3,4,7,8-PeCDF | |
| その他の PeCDF | 1,2,3,7,8-PeCDF と 2,3,4,7,8-PeCDF の相対感度の平均値 | |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 1,2,3,4,7,8-HxCDD | $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDD |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 1,2,3,6,7,8-HxCDD | $^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDD |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 1,2,3,7,8,9-HxCDD | $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDD |
| その他の HxCDD | 1,2,3,4,7,8-HxCDD～1,2,3,7,8,9-HxCDD の相対感度の平均値 | |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 1,2,3,4,7,8-HxCDF | $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDF |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 1,2,3,6,7,8-HxCDF | $^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDF |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 1,2,3,7,8,9-HxCDF | $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDF |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 2,3,4,6,7,8-HxCDF | $^{13}C_{12}$-2,3,4,6,7,8-HxCDF |
| その他の HxCDF | 1,2,3,4,7,8-HxCDF～2,3,4,6,7,8-HxCDF の相対感度の平均値 | |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD |
| その他の HpCDD | | |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF |
| その他の HpCDF | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF と 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF の相対感度の平均値 | |
| OCDD | OCDD | $^{13}C_{12}$-OCDD |
| OCDF | OCDF | $^{13}C_{12}$-OCDF |
| 3,3’,4,4’-TeCB（#77） | 3,3’,4,4’-TeCB（#77） | $^{13}C_{12}$-3,3’,4,4’-TeCB(#77) |
| 3,4,4’,5-TeCB（#81） | 3,4,4’,5-TeCB（#81） | $^{13}C_{12}$-3,4,4’,5-TeCB（#81） |
| 2,3,3’,4,4’-PeCB（#105） | 2,3,3’,4,4’-PeCB（#105） | $^{13}C_{12}$-2,3,3’,4,4’-PeCB（#105） |
| 2,3,4,4’,5-PeCB（#114） | 2,3,4,4’,5-PeCB（#114） | $^{13}C_{12}$-2,3,4,4’,5-PeCB（#114） |
| 2,3’,4,4’,5-PeCB（#118） | 2,3’,4,4’,5-PeCB（#118） | $^{13}C_{12}$-2,3’,4,4’,5-PeCB（#118） |
| 2’,3,4,4’,5-PeCB（#123） | 2’,3,4,4’,5-PeCB（#123） | $^{13}C_{12}$-2’,3,4,4’,5-PeCB（#123） |
| 3,3’,4,4’,5-PeCB（#126） | 3,3’,4,4’,5-PeCB（#126） | $^{13}C_{12}$-3,3’,4,4’,5-PeCB（#126） |
| 2,3,3’,4,4’,5-HxCB（#156） | 2,3,3’,4,4’,5-HxCB（#156） | $^{13}C_{12}$-2,3,3’,4,4’,5-HxCB（#156） |
| 2,3,3’,4,4’,5’-HxCB（#157） | 2,3,3’,4,4’,5’-HxCB（#157） | $^{13}C_{12}$-2,3,3’,4,4’,5’-HxCB（#157） |
| 2,3’,4,4’,5,5’-HxCB（#167） | 2,3’,4,4’,5,5’-HxCB（#167） | $^{13}C_{12}$-2,3’,4,4’,5,5’-HxCB（#167） |
| 3,3,4,4’,5,5’-HxCB（#169） | 3,3,4,4’,5,5’-HxCB（#169） | $^{13}C_{12}$-3,3’,4,4’,5,5’-HxCB（#169） |
| 2,3,3’,4,4’,5,5’-HpCB（#189） | 2,3,3’,4,4’,5,5’-HpCB（#189） | $^{13}C_{12}$-2,3,3’,4,4’,5,5’-HpCB（#189） |

注）2,3,7,8-位塩素置換異性体以外の化合物の定量において、各塩素化物毎に 2,3,7,8-位塩素置換異性体の相対感度の平均値を用いる。

**c) 濃度の算出**

得られた各化合物の量から、試料中の濃度を式（4）によって算出する。

$$C_i = (Q_i - Q_t) \times \frac{1}{W} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

ここで、 $C_i$：試料中の化合物の濃度（pg/g）

$Q_i$：全抽出液中の化合物の量（pg）

$Q_t$：ブランク試験での化合物の量（pg）

W：試料量（4.4 で算出した乾燥減量で補正した量）（g）

**5.9 検出下限及び定量下限、回収率の確認**

**(1) 装置の検出下限及び定量下限**

最低濃度（各標準物質をそれぞれ四塩素化物及び五塩素化物で 0.1 pg～0.5 pg、六塩素化物及び七塩素化物で 0.2 pg～1.0 pg、八塩素化物で 0.5 pg～2.5 pg、Co-PCBs で 0.2 pg～1.0 pg 含む）の検量線作成用標準液を GC-HRMS で測定し、各 2,3,7,8-位塩素置換異性体を定量する。この操作を 5 回以上繰り返し、得られた測定値から式（5）によって標準偏差を求め、その 3 倍を装置の検出下限、10 倍を装置の定量下限とする。ここでは、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で丸める。

ここで得られた装置の検出下限が、四塩素化物及び五塩素化物で 0.1 pg、六塩素化物及び七塩素化物で 0.2 pg、八塩素化物で 0.5 pg、Co-PCBs で 0.2 pg より大きいときには、器具、機器等をチェックして、これらの値以下になるように調整する。

この装置の検出下限及び定量下限は、使用する GC-HRMS の状態等によって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、使用する GC-HRMS や測定条件を変更した場合等には必ず確認する。

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$

ここで、 s：標準偏差

$X_i$：個々の測定値（pg）

$\bar{X}$：測定値の平均値（pg）

n：測定回数

**(2) 測定方法の検出下限及び定量下限**

測定に用いるのと同量の抽出溶媒の濃縮液に式 (6) により算出した量の標準物質を添加し、前処理、GC-HRMS 測定及び同定・定量を行う。これを 5 回以上行い、得られた測定値の標準偏差を式（5）によって求め、その 3 倍を測定方法の検出下限、10 倍を測定方法の定量下限とする。ここでは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で丸める。

$$Q = QL' \times \frac{v}{v_i} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (6)$$

ここで、 Q：標準物質の添加量（pg）
QL’：装置の定量下限（pg）
v：測定用試料の液量（μL）
$v_i$：GC-HRMS 注入量（μL）

この測定方法の検出下限及び定量下限は、前処理操作や測定条件により変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、前処理操作や測定条件を変更した場合等には必ず確認する。

**(3) 試料における検出下限及び定量下限**

試料における検出下限及び定量下限は、試料量等により、異なってくるため、式（7）及び（8）によって試料ごとに求める。2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs 以外の化合物の試料における検出下限及び定量下限は、各塩素化物に用いている標準物質の丸める前の試料における検出下限及び定量下限を平均して求める。得られた検出下限は有効数字を 1 桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁までで丸める。

$$C_{DL} = DL \times \frac{v}{v_i} \times \frac{V_E}{V'_E} \times \frac{1}{W} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (7)$$

$$C_{QL} = QL \times \frac{v}{v_i} \times \frac{V_E}{V'_E} \times \frac{1}{W} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (8)$$

ここで、 $C_{DL}$：試料における検出下限（pg/g）
$C_{QL}$：試料における定量下限（pg/g）
DL：測定方法の検出下限（pg）
QL：測定方法の定量下限（pg）
$v_i$：GC-HRMS 注入量（μL）
v：測定用試料の液量（μL）
W：試料量（g）
$V_E$：抽出液量（mL）
$V'_E$：抽出液の分取量（mL）

**(4) 試料測定時の検出下限及び定量下限の確認**

実際の試料の測定において、2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs の中でピークが検出されなかったものについては、そのクロマトグラム上において、検出下限を以下の手順で求める。

ノイズ幅に対して 3 倍（S/N=3）の高さに相当するピークの面積を標準液のクロマトグラムから推定する。そのピーク面積を用いて定量式より Qi を求め、式（4）に代入して、試料測定時の検出下限を算出する（Qt=0 とする）。

同様にしてノイズ幅の 10 倍（S/N=10）の高さに相当するピークの面積を推定し、そのピーク面積から試料測定時の定量下限を算出する[注(33)]。

ここで算出されたそれぞれの値は、試料における検出下限及び定量下限以下でなければならない。それぞれの値が試料における検出下限及び定量下限を超える場合は、前処理操作、測定操作に問題がなかったかどうかを確認し、再測定する。

**(5) 回収率の確認**

クリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積とシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積の比及び対応する相対感度（$RR_{rs}$）を用いて式（9）によって回収率を計算し、クリーンアップの回収率を確認する。

このクリーンアップの回収率が 50 %以上 120 %以下の範囲からはずれるときは再度前処理を行い、再測定する。

$$R_c=\frac{A_{csi}}{A_{rsi}}\times\frac{Q_{rsi}}{RR_{rs}}\times\frac{100}{Q_{csi}} \cdots\cdots(9)$$

ここで、 Rc：クリーンアップ回収率（%）

$A_{csi}$：クリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積

$A_{rsi}$：対応するシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積

$Q_{rsi}$：対応するシリンジスパイク用内標準物質の添加量（pg）

$RR_{rs}$：対応するシリンジスパイク用内標準物質との相対感度

$Q_{csi}$：対応するクリーンアップスパイク用内標準物質の添加量[注(36)]（pg）

注(36) 内標準物質添加後の分取・分割の補正をする。

**5.10 結果の報告**

**(1) 結果の表示方法**

**a) PCDDs・PCDFs**

2,3,7,8-位塩素置換異性体の各化合物の濃度[注(37)]、四から八塩素化物（TeCDDs~OCDD 及び TeCDFs~OCDF）の各同族体濃度及びそれらの総和を記載する。

各化合物の濃度は、試料における定量下限以上の値はそのまま記載し、試料における検出下限以上定量下限未満のものは、定量下限以上の値と同等の精度が保証できない値であることがわかるような表示方法（例えば、括弧付きにする等）で記載する。試料における検出下限未満のものは、検出下限未満であったことがわかるように記載する。

単独で定量できなかった 2,3,7,8-位塩素置換異性体については、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-位塩素置換異性体の欄に重なっている異性体の名称を明記する。例えば、1,2,3,7,8-PeCDF に 1,2,3,4,8-PeCDF が重なっている場合、1,2,3,7,8-PeCDF の欄に“1,2,3,7,8 +1,2,3,4,8-PeCDF”と記載する。

各同族体濃度及びそれらの総和は、検出された化合物の濃度で算出する。

これらの表示方法は表－10 のとおりとし、試料における検出下限及び定量下限も明記する。また、5.10(3)の毒性等量（TEQ 濃度）を求めて結果をまとめる場合には、表－12 参考にするとよい。

注(37) 汚染源を推定する場合等、必要に応じて、1,3,6,8-TeCDD、1,3,7,9-TeCDD、1,2,7,8-TeCDF 等の化合物の濃度も定量し記載する。

**b) Co-PCBs**

Co-PCBs 各化合物の濃度とそれらの総和を a)と同様に記載する。表示方法は表－11 のとおりとし、試料における検出下限及び定量下限も明記する。また、5.10(3)の毒性等量（TEQ 濃度）を求めて結果をまとめる場合には、表－12 を参考にするとよい。

**(2) 濃度の単位**

PCDDs・PCDFs 及び Co-PCBs の実測値は 4.4 で算出した乾燥減量で補正した量当たりの pg/g で表示する。

**(3) 毒性等量（TEQ）への換算**

2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs の濃度を毒性等量に換算する場合は、測定濃度に毒性等価係数（TEF）を乗じて pg-TEQ/g として表示する。

**a) 毒性等価係数（TEF）**

2,3,7,8-位塩素置換異性体については表－13 に、Co-PCBs については表－14 に、それぞれ示す TEF を使用して毒性等量を求める（WHO-TEF2006 を採用）。

**b) 毒性等量（TEQ）の算出**

各化合物の毒性等量を算出し、その合計を毒性等量とする。その算出方法は、次のとおりとする。

① 定量下限以上の値と定量下限未満で検出下限以上の値はそのままその値を用い、検出下限未満のものは試料における検出下限の 1/2 の値を用いて各化合物の毒性等量を算出し、それらを合計して、毒性等量を算出する。

② 定量下限以上の値はそのままその値を用い、定量下限未満検出下限以上の値と検出下限未満のものは０（ゼロ）として各化合物の毒性等量を算出し、それらを合計して毒性等量を算出する。

環境基準を判断するための計算においては①に基づいて行う。

底質環境基準を超え、対策を行うための汚染範囲確定の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。

**(4) 数値の取り扱い**

濃度の表示における数値の取り扱いは、次による。

**a)** 5.10(1)の濃度が試料における検出下限以上か未満か及び定量下限以上か未満かの判断は、5.8 (3) c)で算出された丸めていない濃度と 5.9 (3)で求めた丸めた試料における検出下限及び定量下限とを比較して行う。

**b)** 各化合物の濃度については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 2 桁として、ただし、試料における検出下限の桁までで丸めて表示する。

**c)** 各同族体の濃度及び総和については、検出された化合物の丸めていない濃度を合計し、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 2 桁として、ただし、合計対象の検出された化合物の中で最も高い試料における検出下限の桁までで丸めて表示する。

**d)** 5.10(3)で TEF に乗じる濃度は、b)で丸めて表示された濃度とする。各化合物の TEQ は丸めの操作を行わずに表示する。合計の TEQ は、各化合物の丸めていない TEQ を合計して算出し，JIS Z 8401 によって数値を丸め，有効数字を 2 桁として表示する。

表－10　PCDDs・PCDFs の同族体及び化合物の表示方法例

| PCDDs | | PCDFs | |
|---|---|---|---|
| | 化合物 | | 化合物 |
| TeCDDs | 2,3,7,8-TeCDD<br>その他の TeCDDs | TeCDFs | 2,3,7,8-TeCDF<br>その他の TeCDFs |
| PeCDDs | 1,2,3,7,8-PeCDD<br>その他の PeCDDs | PeCDFs | 1,2,3,7,8-PeCDF<br>2,3,4,7,8-PeCDF<br>その他の PeCDFs |
| HxCDDs | 1,2,3,4,7,8-HxCDD<br>1,2,3,6,7,8-HxCDD<br>1,2,3,7,8,9-HxCDD<br>その他の HxCDDs | HxCDFs | 1,2,3,4,7,8-HxCDF<br>1,2,3,6,7,8-HxCDF<br>1,2,3,7,8,9-HxCDF<br>2,3,4,6,7,8-HxCDF<br>その他の HxCDFs |
| HpCDDs | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD<br>その他の HpCDDs | HpCDFs | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF<br>1,2,3,4,7,8,9-HpCDF<br>その他の HpCDFs |
| OCDD | OCDD | OCDF | OCDF |
| Total PCDDs | PCDDs | Total PCDFs | PCDFs |
| PCDDs + PCDFs | | | |

表－11　Co-PCBs の化合物の表示方法

| | ノンオルト体 | モノオルト体 |
|---|---|---|
| TeCBs | 3,3’,4,4’-TeCB（#77）<br>3,4,4’,5-TeCB　（#81） | |
| PeCBs | 3,3’,4,4’,5-PeCB　（#126） | 2,3,3’,4,4’-PeCB　（#105）<br>2,3,4,4’,5-PeCB　（#114）<br>2,3’,4,4’,5-PeCB　（#118）<br>2’,3,4,4’,5-PeCB　（#123） |
| HxCBs | 3,3’,4,4’,5,5’-HxCB　（#169） | 2,3,3’,4,4’,5-HxCB　（#156）<br>2,3,3’,4,4’,5’-HxCB　（#157）<br>2,3’,4,4’,5,5’ -HxCB　（#167） |
| HpCBs | | 2,3,3’,4,4’,5,5’-HpCB　（#189） |
| | ノンオルト体 | モノオルト体 |
| | Co-PCBs | |

表－12　ダイオキシン類測定分析結果の表記例.

| 化合物の名称等 | | 実測濃度（pg/g-dry） | 試料における定量下限（pg/g-dry） | 試料における検出下限（pg/g-dry） | 毒性等価係数（TEF） | 毒性等量①（pg-TEQ/g-dry） | 毒性等量②（pg-TEQ/g-dry） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PCDDs | （1,3,6,8-TeCDD）注(37) | | | | － | － | － |
| | （1,3,7,9-TeCDD）注(37) | | | | － | － | － |
| | 2,3,7,8-TeCDD | | | | × 1 | | |
| | TeCDDs | | | | － | － | － |
| | 1,2,3,7,8-PeCDD | | | | × 1 | | |
| | PeCDDs | | | | － | － | － |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDD | | | | × 0.1 | | |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDD | | | | × 0.1 | | |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDD | | | | × 0.1 | | |
| | HxCDDs | | | | － | － | － |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | | | | × 0.01 | | |
| | HpCDDs | | | | － | － | － |
| | OCDD | | | | × 0.0003 | | |
| | PCDDs | | － | － | － | | |
| PCDFs | （1,2,7,8-TeCDF）注(37) | | | | － | － | － |
| | 2,3,7,8-TeCDF | | | | × 0.1 | | |
| | TeCDFs | | | | － | － | － |
| | 1,2,3,7,8-PeCDF | | | | × 0.03 | | |
| | 2,3,4,7,8-PeCDF | | | | × 0.3 | | |
| | PeCDFs | | | | － | － | － |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDF | | | | × 0.1 | | |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDF | | | | × 0.1 | | |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDF | | | | × 0.1 | | |
| | 2,3,4,6,7,8-HxCDF | | | | × 0.1 | | |
| | HxCDFs | | | | － | － | － |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | | | | × 0.01 | | |
| | 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | | | | × 0.01 | | |
| | HpCDFs | | | | － | － | － |
| | OCDF | | | | × 0.0003 | | |
| | PCDFs | | － | － | － | | |
| PCDDs + PCDFs | | | － | － | － | | |
| Co-PCBs | 3,4,4',5-TeCB #81 | | | | × 0.0001 | | |
| | 3,3',4,4'-TeCB #77 | | | | × 0.0003 | | |
| | 3,3',4,4',5-PeCB #126 | | | | × 0.1 | | |
| | 3,3',4,4',5,5'-HxCB #169 | | | | × 0.03 | | |
| | ノンオルト体 | | － | － | － | | |
| | 2',3,4,4',5-PeCB #123 | | | | × 0.00003 | | |
| | 2,3',4,4',5-PeCB #118 | | | | × 0.00003 | | |
| | 2,3,3',4,4'-PeCB #105 | | | | × 0.00003 | | |
| | 2,3,4,4',5-PeCB #114 | | | | × 0.00003 | | |
| | 2,3',4,4',5,5'-HxCB #167 | | | | × 0.00003 | | |
| | 2,3,3',4,4',5-HxCB #156 | | | | × 0.00003 | | |
| | 2,3,3',4,4',5'-HxCB #157 | | | | × 0.00003 | | |
| | 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB #189 | | | | × 0.00003 | | |
| | モノオルト体 | | － | － | － | | |
| | Co-PCBs | | － | － | － | | |
| ダイオキシン類 | | | － | － | － | | |

備考　1. 実測濃度中の括弧付の数値は、検出下限以上定量下限未満の濃度であることを示す。
2. 実測濃度中の ”N.D.”は、検出下限未満であることを示す。
3. 毒性等価係数は、WHO-TEF2006 を適用した。
4.毒性等量①は検出下限未満のものは試料における検出下限の 1/2 の値を用いて算出したもの、毒性等量②は検出下限未満のものは０（ゼロ）として算出したものである。

乾燥減量　（　　%）　　試料採取深度　（　　）
強熱減量　（　　%）

表－13　PCDDs・PCDFs の毒性等価係数

| 化合物 | | WHO-TEF2006 |
|---|---|---|
| PCDDs | 2,3,7,8-TeCDD | 1 |
| | 1,2,3,7,8-PeCDD | 1 |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDD<br>1,2,3,6,7,8-HxCDD<br>1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0.1<br>0.1<br>0.1 |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0.01 |
| | OCDD | 0.0003 |
| | その他 | 0 |
| PCDFs | 2,3,7,8-TeCDF | 0.1 |
| | 1,2,3,7,8-PeCDF<br>2,3,4,7,8-PeCDF | 0.03<br>0.3 |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDF<br>1,2,3,6,7,8-HxCDF<br>1,2,3,7,8,9-HxCDF<br>2,3,4,6,7,8-HxCDF | 0.1<br>0.1<br>0.1<br>0.1 |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF<br>1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0.01<br>0.01 |
| | OCDF | 0.0003 |
| | その他 | 0 |

表－14　Co-PCBs の毒性等価係数

| 化合物 | | WHO-TEF2006 |
|---|---|---|
| ノンオルト体 | 3,3’,4,4’-TeCB（#77）<br>3,4,4’,5-TeCB（#81）<br>3,3’,4,4’,5-PeCB（#126）<br>3,3’,4,4’,5,5’-HxCB（#169） | 0.0001<br>0.0003<br>0.1<br>0.03 |
| モノオルト体 | 2,3,3’,4,4’-PeCB（#105）<br>2,3,4,4’,5-PeCB（#114）<br>2,3’,4,4’,5-PeCB（#118）<br>2’,3,4,4’,5-PeCB（#123）<br>2,3,3’,4,4’,5-HxCB（#156）<br>2,3,3’,4,4’,5’-HxCB（#157）<br>2,3’,4,4’,5,5’-HxCB（#167）<br>2,3,3’,4,4’,5,5’-HpCB（#189） | 0.00003<br>0.00003<br>0.00003<br>0.00003<br>0.00003<br>0.00003<br>0.00003<br>0.00003 |

## 6　測定精度の管理

ダイオキシン類の測定は、極めて低濃度の測定であるため、測定精度の管理を十分に行う必要がある。測定精度の管理は、次による。

### 6.1 標準作業手順（SOP）

試験機関においては以下の項目等について作業手順を設定しておく。この作業手順は具体的で分かりやすいこと、及び関係者に周知徹底しておくことが必要である。

**(1)** 試料採取用器具等の準備、メンテナンス、保管及び取扱い方法。
**(2)** 前処理用試薬類の準備、精製、保管及び取扱い方法。
**(3)** 分析用試薬、標準物質等の準備、標準液の調製、保管及び取扱い方法。
**(4)** 分析機器の分析条件の設定、調整、操作手順。
**(5)** 分析作業全工程の記録（使用するコンピュータのハード及びソフトを含む）。

### 6.2 測定データの信頼性の確保

**(1) 内標準物質の回収率**

クリーンアップスパイク用内標準物質の回収率を確認し、各クリーンアップスパイク用内標準物質の回収率が 50 %～120 %の範囲内でない場合には、再度抽出液からクリーンアップをやり直す、又は予備試料から抽出をやり直す。

**(2) 検出下限及び定量下限の確認**

**a)** 装置の検出下限及び定量下限

最低濃度（各標準物質をそれぞれ四塩素化物及び五塩素化物で 0.1 pg～0.5 pg、六塩素化物及び七塩素化物で 0.2 pg～1.0 pg、八塩素化物で 0.5 pg～2.5 pg、Co-PCBs で 0.2 pg～1.0 pg 含む）の検量線作成用標準液を GC-HRMS で測定し、各 2,3,7,8-位塩素置換異性体を定量する。この操作を 5 回以上繰り返し、得られた測定値から標準偏差を求め、その 3 倍を装置の検出下限、10 倍を装置の定量下限とする。

ここで得られた装置の検出下限が、四塩素化物及び五塩素化物で 0.1 pg、六塩素化物及び七塩素化物で 0.2 pg、八塩素化物で 0.5 pg、Co-PCBs で 0.2 pg より大きいときには、器具、機器等をチェックして、これらの値以下になるように調整する。

この装置の検出下限及び定量下限は、使用する GC-HRMS の状態等によって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、使用する GC-HRMS や測定条件を変更した場合等には必ず確認する。

**b)** 測定方法の検出下限及び定量下限

測定に用いるのと同量の抽出溶媒の濃縮液に GC-HRMS への注入量が装置の定量下限と同じ量になるように標準物質を添加し、前処理、測定及び同定・定量を行う。これを 5 回以上行い、得られた測定値の標準偏差を求め、その 3 倍を測定方法の検出下限、10 倍を測定方法の定量下限とする。

この測定方法の検出下限及び定量下限は、前処理操作や測定条件により変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、前処理操作や測定条件を変更した場合等には必ず確認する。

**c)** 試料における検出下限及び定量下限

試料における検出下限及び定量下限は、試料量等により、異なってくるため、試料ごとに求める。

**d)** 試料測定時の検出下限及び定量下限の確認

実際の試料の測定において、2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs の中でピークが検出されな

かったものについては、そのクロマトグラム上において、ピーク近傍のベースラインのノイズ幅から、試料測定時の検出下限を推定し、その値から算出された試料における濃度が試料における検出下限及び定量下限以下でなければならない。

その値が試料における検出下限及び定量下限を超える場合は、前処理操作、測定操作に問題がなかったかどうかを確認し、その原因を除いて再測定する。

**(3) 操作ブランク試験**

操作ブランク試験[注(38)]は、試料の前処理及び GC-HRMS への導入操作等に起因する汚染を確認し、測定に支障のない測定環境を設定するために行うもので、試料の前処理に用いるのと同じ試薬を同じ量用いて前処理操作及び GC-HRMS 測定を試料と同様に行う。

操作ブランク試験は、特に断らない限り試料数の 10 %程度の頻度で行う。

この試験は、試薬のロットが変わるとき等に行い、操作時の汚染等に対して十分に管理をしなければならない。さらに、次の場合には測定に先立って行い、操作ブランク試験の結果が十分低くなるようにする。

**a)** 新しい試薬又は機器を使用したり、修理した機器を使用する等の前処理操作に大きな変更があった場合。

**b)** 試料間汚染が予想されるような高い濃度の試料を測定した場合。

注(38) 操作ブランク試験値が大きいと測定方法の検出下限及び定量下限が悪くなるばかりでなく、測定値の信頼性が低下するため、操作ブランク試験値は極力低減を図らなければならない。そのため、必要に応じてクリーンドラフトの中で前処理操作を行う等、操作ブランク値の低減に努める。

**(4) 二重測定**

試料採取後、風乾した分析用試料について前処理操作及び GC-HRMS 測定操作における総合的な信頼性を確保するために、同一試料から 2 つ以上の測定試料について同様に測定し、2,3,7,8-位塩素置換異性体（17 化合物）及び Co-PCBs の定量下限以上の測定値について、その平均値を求め、個々の測定値が平均値の±30 %以内であることを確認する。

差が大きい場合には、測定操作を細かく確認して原因を究明し、改善した後、再度測定を行う。

二重測定は、特に断らない限り試料数の 10 %程度の頻度で行う。

**(5) 標準物質、内標準物質**

測定値は、採取試料と標準物質の測定結果を内標準物質を使用して比較することによって得られるため、測定値の信頼性を確保するためには、可能な限りトレーサビリティの保証された標準物質を用いる必要がある。また、これらの標準物質及び内標準物質は、溶媒の揮散等によって濃度変化がないようにガラス製の密閉容器に入れて冷暗所にて保管し、厳重な管理下で保管する。

### 6.3 測定操作における留意事項

**(1) 試料の採取：**試料の採取においては、次の点に注意する。

**a) 試料採取器具、試料容器の準備と保管：**使用する採取用器具、試料容器は、十分に洗浄を行ってから使用する。また、洗浄後、外部からの汚染を受けないよう保管する。

**b) 試料の代表性の確保：**目的とする調査対象に対して代表試料の採取が適切に行われなければならない。

**c) 試料の保管・運搬：**採取後の試料は、外部からの汚染や分解等を防ぐため、密封・遮光できる容器に入れ、保管・運搬する。また、測定に用いた試料の残りを長期間保存する場合は凍結保存する。

**d) 分析用試料の調製：**採取した底質試料の風乾にあたっては、他試料からの汚染に十分に注意するとともに、秤量して水分の減少がなくなることを確認する。また、ふるい分けに当たっては、土塊、団粒を十分に粗砕する。

**(2) 前処理操作：**前処理操作においては、次の点に注意する。

**a) 試料からの抽出：**試料からの抽出には、次の点に注意する。

① ソックスレー抽出においては、抽出を行う円筒ろ紙は十分に乾いていることを確認する。

② 光による分解を防ぐため、試料に強い光の当たることを避ける。特に、ソックスレー抽出等で光が長時間当たる場合には遮光して行う。

**b) 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 硫酸処理においては、抽出液の着色がうすくなったことを確認する。

② カラムクロマトグラフ操作においては、分画条件は使用する充てん剤の種類や活性度、あるいは溶媒の種類及び量によって異なるので、あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行って条件を確認しておく。

**c) アルミナカラムクロマトグラフ操作：**アルミナの活性は製造ロットや開封後の保存状態及び保存期間によってかなり変化が認められる。活性の低下したものでは、PCDDs・PCDFs の場合、1,3,6,8-TeCDD や 1,3,6,8-TeCDF 等が第 1 画分に溶出したり、八塩素化物がジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むヘキサン混合液の規定量では溶出しなかったりすることがあり、Co-PCBs の場合、一部がヘキサン溶出画分に溶出することがあるので、あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行って条件を確認しておく。

**d) 活性炭カラムクロマトグラフ操作：**あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行って条件を確認しておく。

**(3) 同定及び定量**

**a) 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-HRMS）：**使用する GC-HRMS は目的に応じて測定条件を設定し、試料の測定が可能なように機器を調整する。この際、応答の直線性、安定性等のほか、測定の誤差となる干渉の有無及びその大きさ、その補正法等、十分信頼できる測定ができるかどうか確認しておく。

① **MS の調整：**MS に校正用標準試料を導入し、MS の質量校正用プログラム等によってマスパターン及び分解能（10,000 以上、10 %谷）等の調整を行うとともに、装置の感度等の基本的な確認を行う。

② **GC の調整：**カラム槽温度、注入口温度、キャリヤーガス流量等の条件を設定し、応答が安定していること、各塩素化物の保持時間が適切な範囲にあり、かつ、ピークが十分に分離されていること等を確認する。スプリットレスの時間、パージガス流量等を適切な値に設定する。

キャピラリーカラムは、測定対象成分と他成分との分離が十分でない場合には新品と交換する[注(39)]。

③ **GC-HRMS の操作条件：**キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は、5 秒～10 秒程度であるが、1 つのピーク当たりの測定点を十分確保するため、クロマトグラムにおける単独成分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モニタリングのサンプリングの周期を設定しなければならない。1 回の測定で設定可能なモニターチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検

討した上で設定する必要がある。

クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグルーピング方式によって測定してもよいが、この場合にはグループごとに、適切な内標準物質ピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。

④ **装置の維持管理**：GC-HRMS の性能を維持するには、日常的な保守管理を欠かしてはならない。特に、GC とのインターフェイス及びイオン化室内の汚れは、感度及び分解能、測定精度の低下に大きく影響するので、適宜洗浄する必要がある。

**b) 装置の感度変動**：1 日 1 回以上、定期的に検量線の中間程度の濃度の標準液を測定して、内標準物質の感度が検量線作成時に比べ大きく変動していないことを確認する。

また、PCDDs・PCDFs 及び Co-PCBs の各塩素置換異性体と内標準物質の相対感度の変動が、検量線作成時の相対感度（RRcs 及び RRrs）に対して RRcs については±10 %以内、RRrs では±20 %以内であれば求めた相対感度を用いて測定を行う。これを超えて相対感度が変動する場合は、その原因を取り除き、試料の再測定を行うか、再度検量線を作成する。

さらに、保持時間については、分離カラムの劣化等の場合のように徐々に保持時間が変動する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間に変動（通常、1 日に保持時間が±5 %の範囲外、内標準物質との相対保持時間が±2 %の範囲外）する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

**c) 検量線の作成**：検量線は、測定をはじめて開始するときに作成し、その後、標準液が更新されるとき、分析条件が変更されたとき等測定上の変更があった場合又は感度が大きく変動した場合に作成し直す。

測定の精度を維持するためには、上記以外のときでも定期的に更新する。どの程度の周期で更新するかは、測定条件、装置の稼動状況等によって異なってくるので、感度変動等の状況から一定の期間又は一定の測定試料数で決めておく。

注(39) キャピラリーカラムを 300 mm 程度切断（両端又は片端）することによって測定対象物質と他成分との分離に問題がなければ交換しなくてもよい。

**(4) 異常値の取扱い**：測定機器の感度の変動が大きい、操作ブランク値が大きい、二重測定の結果が大きく異なる等の場合には、測定値の信頼性に問題があるため、再測定を行わなければならない。このような問題が起こると、多大な労力、時間、経費がかかるだけでなく、調査結果全体の評価に影響を及ぼすことになるため、事前の確認等を十分に行い、異常値を出さないように注意しなければならない。また、異常値が出た経緯を十分に検討し、記録に残して、以後の再発防止に役立てることが重要である。

### 6.4 精度管理に関する記録保管・報告

精度管理に関する以下の情報を記録保管し、必要があれば測定分析結果表と共に報告する。

**(1) 現場調査**

**a) 現場使用調査機材等の記録**：使用した調査機材に関する情報を記録する。

① 器材の名称

② メーカー名

③ 品名、型式、製造番号等の識別

④ 洗浄記録

**b) 現場調査の記録**

① 現場調査の担当責任者の所属及び氏名

② 試料採取場所：試料を採取した場所の略図、緯度経度等

③ 調査日時：現場調査を行った日時

④ 試料採取日時：各試料に関して試料を採取した日時

⑤ 採取した試料媒体

⑥ 採取箇所の水深

⑦ 採取深度及び回数

⑧ 底質の状態（堆積物、砂、泥の区別、色、臭気等）

**c) 採取試料数：**各媒体に関する試料数。

**d) 試料採取時の写真：**印画紙の原本でなくてもよい（カラーコピーあるいはデジタル画像の印刷物でもよい）。

**(2) 試料確認の記録**

試料採取後、試験機関に試料が入る段階（試料の受付）における試料の確認を記録。これには次の内容が含まれていること。

**a)** 試料を確認した日時

**b)** 試料を確認した職員の所属と氏名

**c)** 試料が搬送された手段。

**d)** 試料が搬送された状態：例えば、遮光、冷蔵、冷凍等の情報。

**e)** 試料の媒体：元来の試料の媒体名称。

**f)** 試料の形状

**g)** 試料の入っていた容器の種類・性状・サイズ

**h)** 保管する場合、その保管場所・保管方法

**i)** 運送業者を利用した場合、その配送伝票の複製

**j)** 試料の測定分析検体としての識別

**(3) 測定分析**

**a) 分析室の管理記録：**どのような分析室環境で測定分析が行われたかが判明するように分析室の構造等を記載した書類を保管する。また、測定分析が行われた分析室環境を客観的に判断可能な記録、例えば、使用する分析室の清浄度や温度を、測定器を用い計測し記録したもの等。

**b) 使用器具：**測定分析に使用した器具（ガラス器具類等）に関して次の内容を記載する。

① 器具の精度のトレーサビリティに係わる内容（証明書、校正記録等）

② 洗浄方法等の準備方法

**c) 使用機器・装置：**測定分析に使用した機器・装置（天秤、乾燥器、濃縮器、GC-HRMS 等）に関して次の内容を記載する。

① メーカー名

② 品名、型式、製造番号等の識別

③ 仕様概略

**d) 使用試薬：**使用した試薬類（各種試薬、円筒ろ紙等）に関して次の内容を記載する。

① メーカー

② 製品名

③ 等級

④ 精製・調整等をおこなった場合はその方法

**e) 標準物質及び内標準物質：**使用した標準物質及び内標準物質に関して次の内容を記載する。

① メーカー名

② 製品名　（Product No.等）

③ 製造番号　（Lot No.等）

④ 希釈、混合の記録

**f) 分析前処理の記録：**行われた分析操作に関して次の内容を記載する。

① 試料の名称等の識別（管理番号等）

② 各前処理工程における担当分析者の所属・氏名

③ 分析の各段階における操作日時

④ 分析に供した量とその状態（湿重量か乾燥重量か）

⑤ 各使用試薬の量

⑥ 添加した内標準物質の種類、濃度及び量

**g) GC-HRMS の記録**

① **GC-HRMS 日常点検記録：**GC-HRMS の日常点検結果（冷却水、真空ポンプ、真空度、水漏れ、オイル漏れ、振動、臭い等の基本的な事項）の記録。

② **GC-HRMS 保守管理記録：**GC-HRMS に関して日常点検の範囲を超える点検・調整事項（修理、磁場調整等日常的には発生しない事柄）が存在すればその記録。

③ **GC-HRMS 測定分析条件の記録：**GC-HRMS の測定分析条件に関して次の内容を記録する。GC 昇温条件、*m/z*、イオン源温度、イオン化電流、電子加速電圧等

④ **使用 GC カラムの記録：**測定に使用した GC キャピラリーカラムに関して次の内容を記録する。メーカー名、製品名、液相の種類、カラム長さ、カラム内径、液相膜厚

⑤ **GC-HRMS 使用状況記録：**GC-HRMS の使用状態（各種消耗品の交換、イオン源の交換、GC カラムの交換、GC カラムエージング、フライトチューブベーキング、イオン源ベーキング、測定検体数等、どの様な状況で使用されたか）の記録。

⑥ **MS 分解能の記録：**測定時に必要な MS 分解能が得られていることを確認できる記録。

⑦ **GC 分離能の記録：**測定時に必要な GC カラム分離能が得られていることを確認できるクロマトグラムの記録を使用したキャピラリーカラム毎に保管する。分離を確認する化合物の組み合わせ、分離能等に関しては測定機関内で基準を決めておくこと。この基準と共にクロマトグラムを保管すること。

⑧ **GC-HRMS 感度の記録：**測定時に目標とする検出下限あるいは定量下限に対して必要な感度が得られていることを確認できる記録（クロマトグラム等）。

　装置の検出下限付近の濃度の標準液を 5 回以上測定し、その面積値の標準偏差から感度を確認する。又は、クロマトグラムから S/N 比を確認できること。ただし、各 *m/z* のレスポンスデータ取り込みに関してスムージング等の処理を行っている GC-HRMS の場合は、S/N 比を求めることができない。

⑨ **標準物質の塩素同位体比の確認：**測定した標準物質中の各化合物に関して、各標準物質の対応する 2 つの *m/z* 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 *m/z* 強度比とを比較・確認できる記録。塩素原子の同位体存在比から推定される *m/z* 強度比に対して±15 %以内（定量下限以下の濃度では±25 %）であること。

⑩ **測定順の記録（Injection List）：**GC-HRMS による測定の順番の記録。標準液、ブランク、操作ブランク、試料、二重測定等試料の測定順番の記録。同一の報告書に含まれない試料に関する測定が存在する場合、その測定に関しては示す必要はない。GC-HRMS に付属するソフトウェアから加工することなしに印刷したもの。

⑪ **クロマトグラムの記録：**標準液、操作ブランク、試料のクロマトグラムの保管。測定した全て

の *m/z* に関してクロマトグラムを保管する。

⑫ **ロックマスモニターの記録：**質量校正に用いるロックマスのモニタークロマトグラムの保管。校正用標準試料のモニターチャンネルのクロマトグラム上で、定量対象化合物の出現時間において応答に±20 %以上の変動が認められた場合には、その化合物については定量してはならない。原因としては、試料の精製が不十分であったり、校正用標準試料のモニターチャンネルの *m/z* の選択が適切でないこと等が考えられる。試料の精製を再度行う、あるいは校正用標準試料のモニターチャンネルの *m/z* を変更する等して、校正用標準試料のモニターチャンネルのクロマトグラムの応答の変動を範囲内に抑える必要がある。

⑬ **RR の記録：**検量線作成時の標準液濃度における RRcs 及び RRrs と試料測定時の標準液における RRcs 及び RRrs との比較結果を保管する。PCDDs・PCDFs 及び Co-PCBs の各塩素置換異性体と内標準物質の相対感度の変動が、検量線作成時の RRcs 及び RRrs に対して、RRcs については±10 %以内、RRrs では±20 %以内であることを確認する。

**(4) 計算**

**a) 計算工程の記録：**標準液の濃度、内標準物質の添加量、GC-HRMS 測定面積値、試料量から最終濃度までの計算過程がトレース可能である記録。

**b) 塩素原子の同位体比の確認記録：**試料中の各化合物に関して、2 つの *m/z* 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 *m/z* 強度比（あるいは同じ測定グループ内で測定された標準物質の 2 つの *m/z* のイオンのピーク面積の強度比）との差が判明する記録。上記計算の工程に含まれていてもよい。各化合物塩素同位体比が標準物質のものとほぼ同じであり、塩素原子の同位体存在比から推定される *m/z* 強度比に対して±15 %以内（定量下限以下の濃度では±25 %）であること。

**c) 回収率の確認記録：**シリンジスパイクを用いて補正したクリーンアップ回収率の計算結果を確認できる記録。上記計算の工程に含まれていてもよい。回収率は 17 種類の PCDDs・PCDFs の各 2,3,7,8-位塩素置換異性体及び 12 種類の Co-PCBs において各々50 %～120 %の範囲であること。

**(5) ブランク試験**

**a) 内標準物質に含まれるダイオキシン類ブランクレベルの検査記録：**使用する内標準物質中に存在するダイオキシン類が、用いる添加量で定量に影響を与えないことを確認した記録。使用する内標準物質全てについて行う。内標準物質を新たに調整した場合は新たに検査を行う。

**b) 操作ブランク試験の記録：**操作ブランクは試験分析検体数の 10 %程度の頻度で行う。

**(6) 二重測定**

前処理操作及び GC-HRMS 測定操作における総合的な信頼性を確保するために、同一試料から二つ以上の測定試料について同様に測定し、2,3,7,8-位塩素置換異性体の各化合物（17 化合物）及び Co-PCBs の定量下限以上の測定値について、その平均値を求め、個々の測定値が平均値の±30 %以内であることを確認する。

二重測定は、試験分析検体数の 10 %程度の頻度で行う。

## 7　安全管理

ダイオキシン類は非常に有害性が高いので、吸入や直接皮膚への接触を避け、かつ前処理室や分析室の換気及び廃液や廃棄物の管理は十分に行う。

ダイオキシン類だけでなく、分析に使用する薬品、溶媒等は吸入や飲み込みにより分析者の健康を損なうものがあるので、取り扱いは慎重に行い、かつ、分析室の十分な換気に注意する。

以下に当面の管理指針を示す。

### 7.1 試料採取

**(1)** 高濃度汚染の可能性のある地点では手袋、防塵マスクを使用し汚染試料の皮膚接触、吸入を防ぐ。必要に応じ保護衣等も着用し、また調査時に使用した器具、着用した衣類は分別してポリ袋等に入れ、洗浄する等、汚染土壌の拡散を防ぐ。また、調査地点によってはダイオキシン類以外の重金属、化学物質等によって汚染されている場合もある。土地の利用状況等からこれらの汚染が懸念される場合にも同様の防護措置を行う。

### 7.2 施設（分析室）

**(1)** 分析室は、専用の分析室とする。

**(2)** 高濃度の汚染試料を取扱う分析室は、可能であれば 2～3 のエリアに仕切った方がよい。その場合の各エリアの役割は下記の通りである。

**a)** 試料の調製、抽出、精製及び濃縮を行うエリア。

**b)** 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-HRMS）による分析を行うエリア。

**(3)** 共用の GC-HRMS を用いるときは、一定期間をダイオキシン類分析専用とするとともに、本体及び周辺の汚染のないように分析を行う。

### 7.3 分析室等の立入規制

**(1)** 分析室への立入りは、関係者に限定する。

**(2)** 分析室のドアには、関係者以外立入らないよう表示を行う。

### 7.4 換気システム

**(1)** 分析室は、ドラフトチャンバーにより排気を行う。

**(2)** 排気された空気は、活性炭フィルタ等の処理装置により処理したのち排出する。

### 7.5 その他の設備

**(1) 排気**

GC-HRMS に付属するすべてのポンプ排気は、ドラフトチャンバーのダクトのように活性炭フィルタ等の処理装置を通じて排気する。

### 7.6 分析室内での業務について

**(1)** 分析室内では、専用の実験衣及び靴を着用する。

**(2)** 作業中は、手袋を着用する。

**(3)** 液体の採取はシリンジ等を使用する。ピペットを用いる場合には、安全ピペッター等を用い、決して口で吸い上げてはならない。

**(4)** 高濃度汚染試料を取扱う分析においては、防じんマスクを着用する。

### 7.7 標準物質の取り扱い

**(1)** すべての標準液の目録を作成する。

**(2)** すべての標準液は、二重栓式試料ビン等に入れ冷蔵庫に保管する。高濃度の標準物質及び標準液は、カギのかかる保管庫に保管し、使用のたびごとに使用量及び残量を記録する。

### 7.8 試料の取扱い

**(1)** 濃縮した抽出液は、密閉できるミニサンプルビン等に入れ冷蔵庫に保管する。
**(2)** 長期間の保管が予想されるときは、褐色アンプル中に封入し、破損しないように保護したのち、冷蔵庫または冷凍庫中で保管する。
**(3)** 不必要になった試料液は、適切に処分する。
**(4)** ダイオキシン類を含む試料を運搬する場合は、密閉型のプラスチックコンテナに入れて運ぶ。

### 7.9 分析中の事故の場合

環境試料中のダイオキシン類の分析は、取扱量が微量であることから、特段危険が高いとは考えられないが、分析中の事故等の場合は、分析室を使用する者に連絡するとともに、以下に示す対処を行う。

**(1)** ダイオキシン類を含む抽出液等を分析中に浴びる等の皮膚接触が起きた時は、直ちに接触部位を石鹸で洗う。
**(2)** 分析室内でこぼし事故があった場合は、汚染した部位を、水でしめらせた紙タオルで拭き、ついでその部位をアルコールまたはトルエン等の有機溶媒で拭き取る。

### 7.10 廃棄物の保管処分等

**(1)** ダイオキシン類に汚染された廃棄物（手袋、マスク、紙タオル、測定済み試料溶液、GC-HRMS の真空ポンプの廃オイル等）は、専用密閉容器等で適切に保管し、処分する。
**(2)** 廃水は、活性炭等により適切に処理した後、排水する。

### 7.11 作業記録

**(1)** 分析室立入者の記録をする。
**(2)** 作業日報を作成し、分析従事者の作業時間等を記録する。
**(3)** 標準液は、物質名、数量、濃度及び入手先や、供与先等を記録し、使用状況も記録する。
**(4)** 廃棄物の保管状況や処理状況を記録する。
**(5)** その他必要と考えられる事項を記録する。

### 7.12 健康診断

本マニュアルに示した分析では、有機溶媒等も使用するため、労働安全衛生法に定められた特定化学物質に係る定期的健康診断を実施する。

ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル改訂検討会委員名簿

（五十音順、敬称略）

| 氏名 | 所属 |
|---|---|
| 大塚　宜寿 | 埼玉県環境科学国際センター　研究推進室<br>化学物質・環境放射能担当　担当部長 |
| 先山　孝則 | 大阪市立環境科学研究センター　研究主幹 |
| 四ノ宮　美保 | 埼玉県立大学共通教育科　准教授 |
| 橋本　俊次 | 国立研究開発法人　国立環境研究所<br>環境リスク・健康領域　応用計測化学研究室　室長 |
| 濵田　典明 | 国立大学法人愛媛大学大学院　農学研究科　研究員 |