

環境測定分析における ダイオキシン類測定について

目 次

1. ダイオキシン類の測定方法について

- (1) 概要
- (2) 大気に関する測定方法
- (3) 水質に関する測定方法
- (4) 土壌に関する測定方法
- (5) 底質に関する測定方法
- (6) 廃棄物に関する測定方法

2. 過去の調査結果例について

- (1) 概要
- (2) 標準液試料
- (3) 固形試料

3. ダイオキシン類分析における留意点 1

- (1) 概要
- (2) 試薬・器具および標準品の管理
- (3) サンプルング
- (4) 抽出操作
- (5) クリーンアップ操作
- (6) GC-MS測定
- (7) 同定・定量

3. ダイオキシン類分析における留意点 2

過去のQ & A等について

4. 参考(国で定めている主な基準と測定方法)

1. ダイオキシン類の測定方法について

(1) 概要 1

大気

環境基準：平成10年環境庁告示第68号

「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」

(ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル(平成13年))

排出基準：JIS K 0311

(排出ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法)

水質

環境基準：平成10年環境庁告示第68号

「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」

(JIS K 0312：工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法)

排水基準：JIS K 0312

(1) 概要2

土壌

環境基準：平成10年環境庁告示第68号

「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」

(ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル(平成12年))

底質

環境基準：平成10年環境庁告示第68号

「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」

(ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル(平成12年))

廃棄物

特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準：
平成4年厚生省告示第192号

「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の
検定方法」

その他

水生生物、血液、食事試料等

(2) 大気に関する測定方法 1

a. 環境大気

・試料採取

- ウレタンフォーム用ホルダーを装備したハイボリウムエアサンプラーに石英繊維ろ紙1枚及びポリウレタンフォーム2個を装着した採取装置
- サンプリングスパイクの添加
- 700リットル/分程度の一定流量、24時間 約1000m³(24時間法)
- 100リットル/分程度の一定流量、7日間 約1000m³(1週間法)
- トラベルブランクの実施

(2) 大気に関する測定方法 1

a. 環境大気

・前処理

・抽出操作

- 石英繊維ろ紙と及びポリウレタンフォームは、別々にソックスレー抽出
- クリーンアップスパイクの添加
- 操作ブランクの実施

・クリーンアップ操作

- 硫酸処理-シリカゲルカラムクロマトグラフィー
又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー
- 分画によるGC / MS測定用溶液の調製
例)
 - 液を二分してそれぞれをアルミナカラムクロマトグラフィー
 - 活性炭カラムクロマトグラフィー
 - 活性炭カラムHPLC

(2) 大気に関する測定方法 1

a. 環境大気

・GC / MS

- 装置
 - GC : 溶融シリカ製のキャピラリーカラム
 - MS : 二重収束方式、分解能10000以上、ロックマス方式によるSIM
- 検量線の作成
- 試料の測定
- 同定
- 定量
- 検出下限、定量下限(装置、測定方法、試料測定時)
- 毒性当量(TEQ)の算出

(2) 大気に関する測定方法 1

a. 環境大気

品質管理例

- スパイク サンプリングスパイクの回収率:70~130%
クリーンアップスパイクの回収率:50~120%
- 検出下限、定量下限の確認
 - 装置の検出下限 : 4、5塩素化物:0.1pg以下 6、7塩素化物:0.2pg以下
8塩素化物 :0.5pg以下 コプラナ-PCB :0.2pg以下
 - 試料測定時の検出下限・定量下限 :測定方法の検出下限・定量下限以下
- 空試験(操作ブランク、トラベルブランク)
各ケースにより、結果の算出方法が異なる
例) トラベルブランク 操作ブランク 通常に算出
トラベルブランク > 試料の測定結果 欠測 など
- 二重測定
個々の測定結果(定量下限以上の異性体) :平均値の $\pm 30\%$
全TEQ:2つの差が平均値の30%以下

(2) 大気に関する測定方法2

b. 排出ガス

・試料採取

- フィルター捕集部、液体捕集部、吸着捕集部、液体捕集部 を装着した採取装置
 - フィルター捕集部:ダスト捕集器(シリカ繊維ろ紙又はダストチューブ)
 - 液体捕集部 :吸収瓶(ヘキサン洗浄水2本、空瓶)
 - 吸着捕集部 :吸着剤カラム(スチレン-ジビニルベンゼン共重合体)
 - 液体捕集部 :吸収瓶(ジエチレングリコール、空瓶)
- サンプリングスパイクの添加
- 通常の操業状態、等速吸引、4時間以上の採取が原則
- トラベルブランクの実施

(2) 大気に関する測定方法2

b. 排出ガス

・前処理

・抽出操作

- フィルター捕集部： 塩酸処理後、ろ過材はソックスレー抽出、ろ液は液・液抽出
- 液体捕集部 及び ； 液・液抽出
- 吸着捕集部： ソックスレー抽出
- クリーンアップスパイクの添加
- 操作ブランクの実施

・クリーンアップ操作 環境大気と概略同じ

・GC / MS

環境大気と概略同じ

・品質管理例

環境大気と概略同じ

(3) 水質に関する測定方法

・試料採取

ガラス製の容器に採取

・前処理

・抽出操作

- ・クリーンアップスパイクの添加
- ・事前にガラス繊維ろ紙でろ過(ろ液とろ過残留物に分ける)
- ・固相抽出又は液・液抽出
 - ・固相抽出: 固相抽出後の固相とろ過残留物は合わせてソックスレー抽出
 - ・液・液抽出: ろ液は液・液抽出、ろ過残留物はソックスレー抽出
- ・操作ブランクの実施

・クリーンアップ操作

環境大気と概略同じ

・GC / MS

環境大気と概略同じ

・品質管理例

環境大気と概略同じ

ただし、サンプリングスパイク、トラベルブランクなし

(4) 土壌に関する測定方法

・試料採取

- 5点混合方式(中心、中心から4方位5～10mの4点)
- 地表面から5cm程度
- ステンレス製の容器等に採取

・分析試料の調製

- 風乾
- 2mmふるい通過部分
- 異物等の除去
- 5点の試料を等量混合
- 水分、強熱減量の測定

(4) 土壤に関する測定方法

・前処理

・抽出操作

- ・クリーンアップスパイクの添加
- ・ソックスレー抽出
- ・操作ブランクの実施

・クリーンアップ操作

環境大気と概略同じ

ただし、必要に応じて硫黄分除去(硝酸銀シリカゲル又は銅処理)

・GC / MS

環境大気と概略同じ

・品質管理例

水質と概略同じ

(5) 底質に関する測定方法

・試料採取

- エクマンパージ型採泥器あるいはそれに準ずる採泥器
- 地層(表面から10cm程度)
- 3回以上採取し、混合
- 異物等の除去
- ガラス製の容器等に採取

・分析試料の調製

- 風乾
- 2mmふるい通過部分
- 粉碎均一化

(5) 底質に関する測定方法

・前処理

・抽出操作

- ・クリーンアップスパイクを添加
- ・ソックスレー抽出 ただし、以下の抽出法でも可
 1. 1 mol/l水酸化カリウムエタノール添加し、1夜放置
ろ過後、ろ液はヘキサンで液・液抽出
 2. エタノール又はアセトン添加後、ろ過し、ろ液は液・液抽出、
残渣はソックスレー抽出

・操作ブランク

- ・クリーンアップ操作
土壌と概略同じ

・GC / MS

土壌と概略同じ

・品質管理例

土壌と概略同じ

(6) 廃棄物に関する測定方法

・試料採取

- 排出ピット等から、シャベル、スコップ等で数箇所から採取
- 不燃物等の異物を除去、十分に均一化
- ガラス製等の保存容器に入れる

・分析試料の調製

- 灰試料 : 5 mmふるい通過部分 風乾後、均一にすりつぶす
- 固化物試料 : 粒径2 mm程度以下まで粉碎
- 汚泥 : 試料は湿状のまま

- 水分の測定

(6) 廃棄物に関する測定方法

・前処理

・抽出操作

- ・ クリーンアップスパイクを添加
- ・ 塩酸処理後、ろ液は液・液抽出、
残渣はソックスレー抽出
- ・ 操作ブランクの実施

・クリーンアップ操作 土壌と概略同じ

・GC / MS

土壌と概略同じ

・品質管理例

土壌と概略同じ

2. 過去の調査結果例について

(1) 概要

これまでの調査対象試料、対象項目、参加機関数

年度	試料	分析対象	回答機関数	参加機関数	備考
10年	ばいじん試料	ダイオキシン類(異性体、同族体)	61	75	
	底質試料(海域)	ダイオキシン類(異性体、同族体)	59		
11年	ノリ溶液調製試料	ダイオキシン類(異性体)	97	112	(標準液試料)
	土壌試料	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナー-PCB(異性体)	96		
12年	標準液試料 A B	ダイオキシン類(異性体)	62 64	140	A、Bのうち1試料を配布(ノリ溶液の試料)
	底質試料(湖沼)	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナー-PCB(異性体)	126		
13年	ばいじん試料	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナー-PCB(異性体)	153	165	
14年	ばいじん試料 A B C D	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナー-PCB(異性体)	77 81 83 73	176	A～Dのうち2試料を配布
15年	土壌試料 A B C D	ダイオキシン類(異性体、同族体) コプラナー-PCB(異性体)	87 88 88 87	175	A～Dのうち2試料を配布

(1) 概要

これまでの参加機関数（機関区分別）

年度	都道府県	市	民間	計
10年	4	2	69	75
11年	10	3	99	112
12年	19	4	117	140
13年	24	4	137	165
14年	26	7	143	176
15年	25	7	143	175

(2) 標準液試料

TEQに関する外れ値等を棄却後の平均値及び精度
(標準液試料)

年度	試料	項目	回答数	平均値 (中央値)	室間精度 CV%
11年	メソ溶液調製試料	ダイキソ類	93	28.9 (29) ng/ml	11.8
12年	標準液試料 A	ダイキソ類	58	12.1 (12) ng/ml	10.3
	標準液試料 B	ダイキソ類	61	10.2 (10) ng/ml	9.7

(2) 標準液試料

PCDD & PCDF (17 異性体) に関する外れ値等を棄却後の平均値及び精度 (標準液試料)

年度	試料	項目	回答数	平均値 (中央値)	室間精度 CV %
11年	ノリ溶液調製試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	94	7.74 (7.6) ng/ml	20.5
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	-	-	13.1 ~ 20.5
12年	標準液試料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	60	1.91 (1.2) ng/ml	85.3
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	-	-	8.5 ~ 21.8
	標準液試料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	60	1.65 (1.2) ng/ml	64.9
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	-	-	8.1 ~ 14.9

(3) 固形試料

TEQ (ダイオキシン類) に関する外れ値等を棄却後の平均値及び精度 (固形試料)

年度	試料	回答数	平均値 (中央値) ng/g	室間精度 CV%
10	ばいじん 底質 (海域)	61 54	25.9 (26) 0.0946 (0.095)	22.7 19.2
11	土壌	93	0.0785 (0.081)	21.1
12	底質 (湖沼)	121	0.00839 (0.0084)	14.6
13	ばいじん	148	74.1 (74)	9.0
14	ばいじん 試料 A 試料 B 試料 C 試料 D	77	0.0278 (0.031)	32.4
		79	0.0200 (0.021)	24.1
		83	0.0144 (0.015)	28.5
		70	0.0129 (0.013)	20.2
15	土壌 試料 A 試料 B 試料 C 試料 D	87	0.0955 (0.094)	20.2
		88	0.0840 (0.083)	19.1
		88	0.0661 (0.066)	21.3
		84	0.0493 (0.050)	20.1

(3) 固形試料

T E Q (コ プ ラ ナ ー P C B) に 関 す る 外 れ 値 等 を 棄 却 後 の 平 均 値 及 び 精 度
(固 形 試 料)

年 度	試 料	回 答 数	平 均 値 (中 央 値) ng/g	室 間 精 度 CV%	
11	土 壤	74	0.00125 (0.0013)	27.3	
12	底 質 (湖 沼)	116	0.000474 (0.00047)	18.8	
13	ば い じ ん	151	0.467 (0.44)	12.9	
14	ば い じ ん 試 料 A	74	0.000758 (0.00079)	19.6	
		試 料 B	75	0.000486 (0.00048)	12.9
		試 料 C	80	0.000347 (0.00034)	20.3
		試 料 D	66	0.000284 (0.00028)	18.0
15	土 壤 試 料 A	85	0.00503 (0.0050)	19.6	
		試 料 B	87	0.00404 (0.0041)	17.1
		試 料 C	85	0.00239 (0.0024)	17.9
		試 料 D	86	0.00123 (0.0012)	19.6

(3) 固形試料

PCDD & PCDF (1,2,3,7,8,9-HxCDFを除く 16 異性体)
に関する外れ値等を棄却後の精度
(固形試料)

年度	試料	室間精度 CV%
10	ばいじん 底質 (海域)	20.8 ~ 33.6 18.9 ~ 38.2
11	土壌	21.4 ~ 31.6
12	底質 (湖沼)	10.2 ~ 26.2
13	ばいじん	11.8 ~ 22.8
14	ばいじん 試料 A 試料 B 試料 C 試料 D	22.4 ~ 68.0 22.0 ~ 57.1 18.1 ~ 57.7 17.7 ~ 50.1
15	土壌 試料 A 試料 B 試料 C 試料 D	12.9 ~ 25.9 10.8 ~ 24.2 10.6 ~ 26.3 13.8 ~ 29.5

(3) 固形試料

1,2,3,7,8,9-HxCDF異性体に関する外れ値等を棄却後の平均値及び精度
(固形試料)

年度	試料	回答数	平均値 (中央値) ng/g	室間精度 CV%
10	ばいじん 底質 (海域)	59 31	2.89 (2.3) 0.0202(0.011)	66.5 116.7
11	土壌	67	0.00870 (0.0060)	93.3
12	底質 (湖沼)	86	0.000989(0.00080)	60.3
13	ばいじん	136	3.18 (3.2)	30.1
14	ばいじん 試料 A 試料 B 試料 C 試料 D	60 60 49 52	0.00136 (0.0014) 0.000916 (0.00093) 0.000783 (0.00080) 0.000882 (0.00090)	47.0 41.9 39.7 33.4
15	土壌 試料 A 試料 B 試料 C 試料 D	83 84 81 76	0.00366 (0.0035) 0.00334 (0.0032) 0.00249 (0.0023) 0.00177 (0.0016)	25.0 26.2 34.4 32.2

(3) 固形試料

P C D D & P C D F (同族体) に関する
外れ値等を棄却後の精度
(固形試料)

年度	試料	室間精度 CV%
10	ばいじん	22.4 ~ 30.7
	底質 (海域)	18.2 ~ 30.4
11	土壌	22.1 ~ 34.5
12	底質 (湖沼)	8.9 ~ 18.9
13	ばいじん試料	11.4 ~ 22.8
14	ばいじん試料 A	22.6 ~ 68.0
	試料 B	15.6 ~ 58.0
	試料 C	20.1 ~ 57.7
	試料 D	18.7 ~ 50.7
15	土壌試料 A	12.9 ~ 22.6
	試料 B	10.8 ~ 21.7
	試料 C	11.1 ~ 23.1
	試料 D	13.8 ~ 28.4

(3) 固形試料

コプラナー PCB (1 2 異性体) に関する
外れ値等を棄却後の精度
(固形試料)

年度	試料	室間精度 CV%
11	土壌	21.1 ~ 64.8
12	底質 (湖沼)	13.6 ~ 29.9
13	ばいじん	12.2 ~ 21.6
14	ばいじん 試料 A 試料 B 試料 C 試料 D	19.8 ~ 32.3 13.1 ~ 43.9 17.5 ~ 40.2 15.8 ~ 50.3
15	土壌 試料 A 試料 B 試料 C 試料 D	10.6 ~ 22.2 12.0 ~ 21.1 13.3 ~ 23.9 13.2 ~ 23.1

3. ダイオキシン類分析における留意点1

(1) 概論

1. 測定のばらつきの原因

1. 人為的要因

- ケアレスミス(標準添加量の間違い、試料の取り違い、計算ミス、入力ミス、転記ミスなど)
- その他のミス、間違い(分画ミス、同定ミスなど)

確認により回避

2. その他の要因

- 標準品(濃度決定の基準)
- 装置(GC/MS)など

知識により回避

(1) 概論

2. ミスを避けるための体制

1. 無理のない計画

場所、器具、人員等を配慮する

無理はケアレスミスをまねく

2. スケジュール表(作業工程表)を作成

いつ、だれが、どこで、何の業務に

分担を明確化 追跡調査が容易に

3. 記録類の整備

4. 教育・訓練

十分な教育訓練を行ってから業務を担当

研修、講演会およびクロスチェック・ブラインドテスト
などに参加

(2) 試薬・器具および標準品の管理

1. 溶媒類

- 溶媒ブランクを調べておく
- 同一分析では、同一ロットの溶媒を使用

2. ろ紙、吸着剤

- あらかじめブランクを調べておく 必要ならば洗浄
- カラムの充填剤は分画試験を行い、記録しておく
分画以外にブランクにも注意

3. 器具・装置類

- 高濃度試料用と低濃度試料用に分ける
- ソックスレー抽出用器具及びロータリーエバポレーター等の濃縮用装置は使用前に空で運転して、洗浄する

(2) 試薬・器具および標準品の管理

4. 標準品

1. 調製時

- 購入濃度は正しいが、内容量は正確ではない
- 購入、希釈操作の記録をとっておく
- 内標準物質に混在するNative体の有無を確認しておく

2. 原液及び希釈液保管時

- 冷蔵、遮光して保存
- 蒸発しないように注意(重量管理)

3. 新しく標準品を切り替えたとき

- 以前の標準とクロスチェックし、差がないことを確認

(3) サンプリング

1. 採取地点の選定

- 調査目的に応じた採取地点
- 天候、時期および周辺の状況を考慮

2. 試料採取

- 代表試料の採取と調製
- 採取器具、容器の洗浄
- 適切なサンプリングスパイクの添加(大気、排ガス)
- 捕集剤の洗浄、漏れのチェック(大気、排ガス)

3. 運搬・保管

- クロスコンタミを避ける
- 分解、生成を避ける

(4) 抽出操作

1. 試料媒体別に定まった抽出法を採用
2. 状況に応じた抽出方法の採用
3. ソックスレー抽出時の考慮
 - 試料/溶媒量
 - 水分対策 - 抽出効率の低下につながる
 - 光分解
4. 塩酸処理の必要な試料
 - 灰及び灰を含む土壌など
5. アルカリ抽出時の注意 - 脱塩素
6. 抽出液の着色状況の確認

(5) クリーンアップ操作

1. 各クリーンアップ方法の効果に関する情報
2. 試料に応じたクリーンアップ方法の選択
(特に、硫黄化合物を含む試料)
3. 硫酸処理時の注意
 - 試料に対応した操作(振とうの度合いなど)
 - 着色の状態
4. 各種充填剤の管理と分画試験の実施
5. 適切な分画
 1. アルミナカラム
 - 1368TeCDD/Fの回収率とOCDDの回収率
 2. 活性炭カラム
 - モノオルソPCB(特に#114)の回収率とノンオルソPCB(#81,77)の回収率
 - OCDD/Fの回収率

(5) クリーンアップ操作

6. 窒素吹き付け濃縮時の注意

- 揮散
- ノズルからのコンタミ

7. 最終試料溶液 (GC-MS測定用試料) の粘性、着色度の確認

8. 試料の取り違い

- 大気試料のポリウレタンフォームの抽出液とろ紙の抽出液を別々の試料でクロスして組み合わせてしまうケース

9. 試料間の汚染

10. 抽出液の保存 (再測定のため)

(6) GC-MS測定

1. ガスクロマトグラフ (GC)

1. キャピラリーカラムの選択

- TEFを有する全ての異性体の分離が良好で、クロマトグラム上における溶出順位が判明しているもの
- 完全分離しないカラムの使用について

2. キャピラリーカラムの取り扱い

- 劣化(酸素や硫黄化合物などによる)とその判断
- プレカラムの使用

3. 注入口のメンテナンス

2. 質量分析計 (MS)

1. 整備点検

- イオン源の洗浄
- フィラメントの交換
- エアーリークの確認

2. 分解能10,000以上の測定とその記録

(6) GC-MS測定

3. GC-MS測定時

1. 装置の絶対感度およびRRFの変動の確認と記録
2. インジェクションリストの作成
 - メモリーに対する配慮
 - 最後に飛灰試料(濃度調製済み)をインジェクションする
3. シリンジの洗浄溶媒の種類と量
 - 洗浄溶媒切れに注意
4. ロックマスの変動
5. 測定レンジ内におさまっているか
6. クロマトグラムの形状は正常か
7. 妨害ピークの確認と除去
8. GC-MS測定用試料液の保存

(7) 同定・定量

1. 自動定量ソフトを過信しない
 - 同定の確認
 - 濃度及び量の入力ミスはないか
2. キャピラリーカラムの分離に関する情報
3. 妨害ピークに関する情報
 - 高塩素側からのフラグメント
 - ダイオキシンとPCB (PCDDとHeCBなど)
 - 他の妨害物質
4. ケアレスミスを防ぐための確認
 - 1、2本のピークを手計算してみる
 - コブナラーPCBのIUPAC Noと名称

3. ダイオキシン類分析における 留意点2

過去のQ & A等について

(1) 分離カラムについて(H11:土壌、H13:ばいじん)

[質問] 分離の良いカラムはありますか。

コプラナーPCBの#118の良好な分離が得られるGCカラムはありますか。使用しているカラムはHT-8、DB-5msであり、分離が良くないです。

[回答] コプラナーPCBの#123と#118のピークの良好な分離が得られるキャピラリーカラムは今のところないようです。

マニュアルには、DB-1、DB-5、DB-5ms(J&W社)、Ultra #1、Ultra #2(HP社)、SPB-1、SPB-5(SUPELCO社)、CP-SIL8CB(Chrompack社)、HT-8(SGE社)などこれと同等以上のものを使うことを奨励しています。同じ品のものでも、より長いものを使用したり、また適切な昇温条件により良好な分離が得られることが考えられるのでそれぞれ工夫して定量します。

なお、最近ではRH-12ms、HT-8 PCBといった新しいカラムを使用する分析機関も増えています。

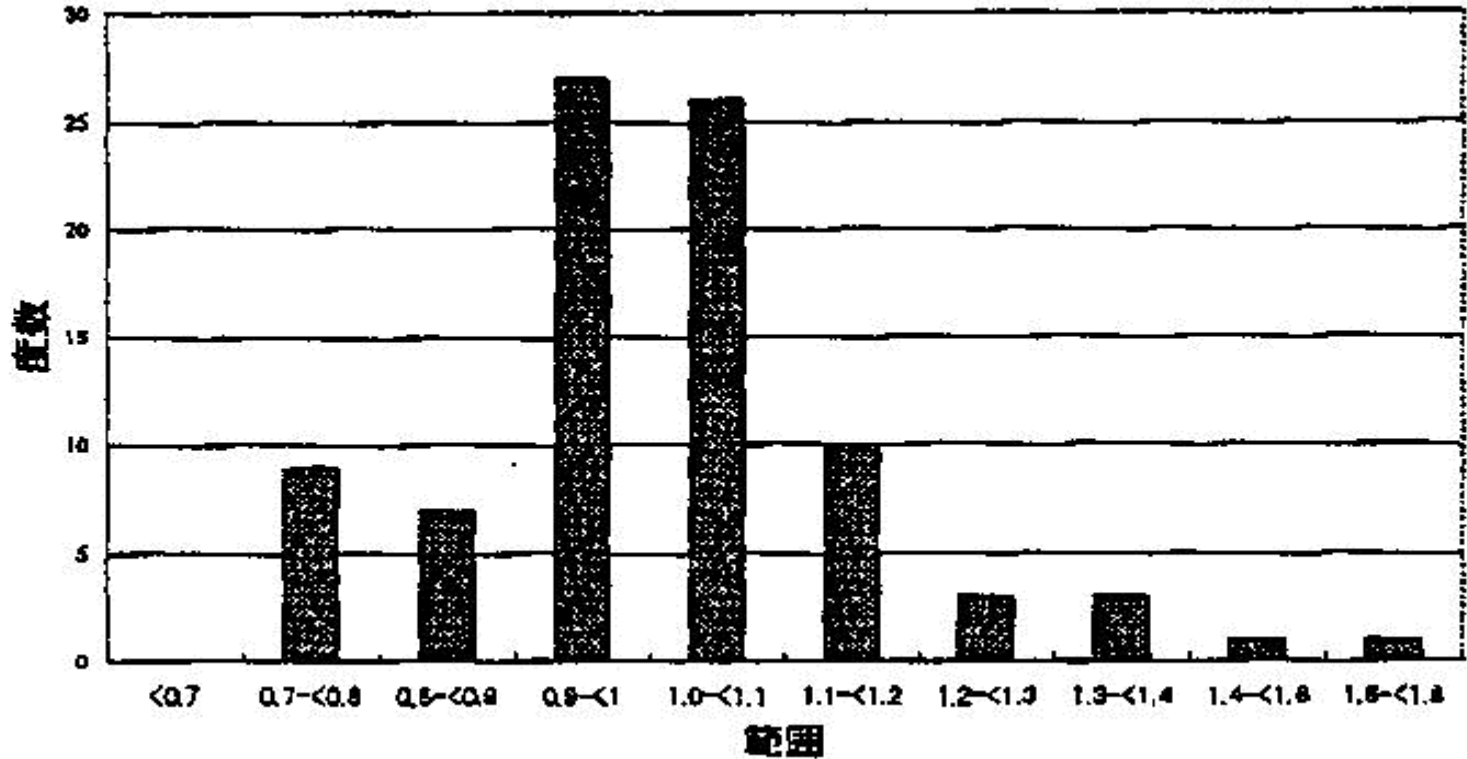
(2) RRFのばらつきについて(H11)

[質問] 参加機関から報告された相対感度係数RRFの範囲、ばらつきはどの程度でしょうか。

[回答] RRFは、内部標準として用いるチャンネル及び異性体の種類、測定対象の定量に用いるチャンネルの選択により変わりますので並列には比較できません。2,3,7,8-TeCDDのRRFcsについて調べてみると、図のような分布になっており、多くは0.9～1.1の範囲に入っています。0.7～0.8の値もかなりありますが、内部標準M+2、NativeにMを選択するとこのような値になります。

一方、RRFrsは、添加したシリンジスパイク、クリーンアップスパイクの種類に依存します。異なった化合物では一般的にイオン化効率が違うため、RRFrsが1付近になるとは限らず、ばらつきは大きくなります。

(2) RRFのばらつきについて(H11)



*RRFc*sの値(H11)

(2) RRFのばらつきについて(H11)

RRFsの例(H15)

区分	分析項目	回答数	平均値	最小値	最大値	中央値
P C D D	2,3,7,8-TeCDD	283	0.87	0.45	3.49	0.90
	1,2,3,7,8-PeCDD	281	0.73	0.25	2.38	0.72
	OCDD	283	0.69	0.20	2.39	0.66
P C D F	2,3,7,8-TeCDF	281	1.31	0.41	3.84	1.26
	1,2,3,7,8-PeCDF	261	1.15	0.43	3.76	1.15
	OCDF	273	0.87	0.24	1.99	0.83
ノ ン オ ル ト	3,4,4',5-TeCB	284	1.08	0.71	8.16	0.95
	3,3',4,4'-TeCB	288	1.07	0.66	8.48	0.93
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	284	1.04	0.33	4.03	0.94
モ ノ オ ル ト	2',3,4,4',5-PeCB	256	1.05	0.57	8.44	0.95
	2,3',4,4',5-PeCB	282	1.09	0.58	8.56	0.99
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	383	0.85	0.31	2.28	0.80

(3) クリーンアップスパイクの添加箇所について (H13:ばいじん、H14:ばいじん)

[質問] クリーンアップスパイクの添加箇所はどのようになっていましたか。また、添加箇所によって分析結果はどのようになっていましたか。

[回答]

添加位置については、抽出前は少なく、大部分は抽出後(クリーンアップ前)でした。分析結果との関係については、添加位置による大きな違いはみられませんでした。

クリーンアップスパイクに関する解析 (H13)

スパイクの添加箇所	T E Q (ダ イキシ類)				T E Q (コ ー ナ-PCB)			
	回答数	平均値 (ng/g)	室間精度		回答数	平均値 (ng/g)	室間精度	
			S.D. (ng/g)	CV %			S.D. (ng/g)	CV %
1. 抽出前	34	77.0	7.14	9.3	35	0.442	0.0664	15.0
2. 抽出後	112	73.4	6.19	8.4	114	0.436	0.0533	12.2
3. 両方	1	69.7	-	-	1	0.456	-	-

(3) クリーンアップスパイクの添加箇所について (H13:ばいじん、H14:ばいじん)

クリーンアップスパイクに関する解析 (H14) (試料A)

スパイク の添加箇 所	T E Q (ダ イキソ類)				T E Q (コ ー ナ-PCB)			
	回答 数	平均値 (ng/g)	室間精度		回答 数	平均値 (ng/g)	室間精度	
			S.D. (ng/g)	CV %			S.D. (ng/g)	CV %
1. 抽出前	19	0.0310	0.00871	28.1	17	0.000762	0.000136	17.9
2. 抽出後	56	0.0267	0.00837	31.3	55	0.000760	0.000156	20.5

(4) クリーンアップスパイクの回収率について (H10:ばいじん&底質、H11:土壌)

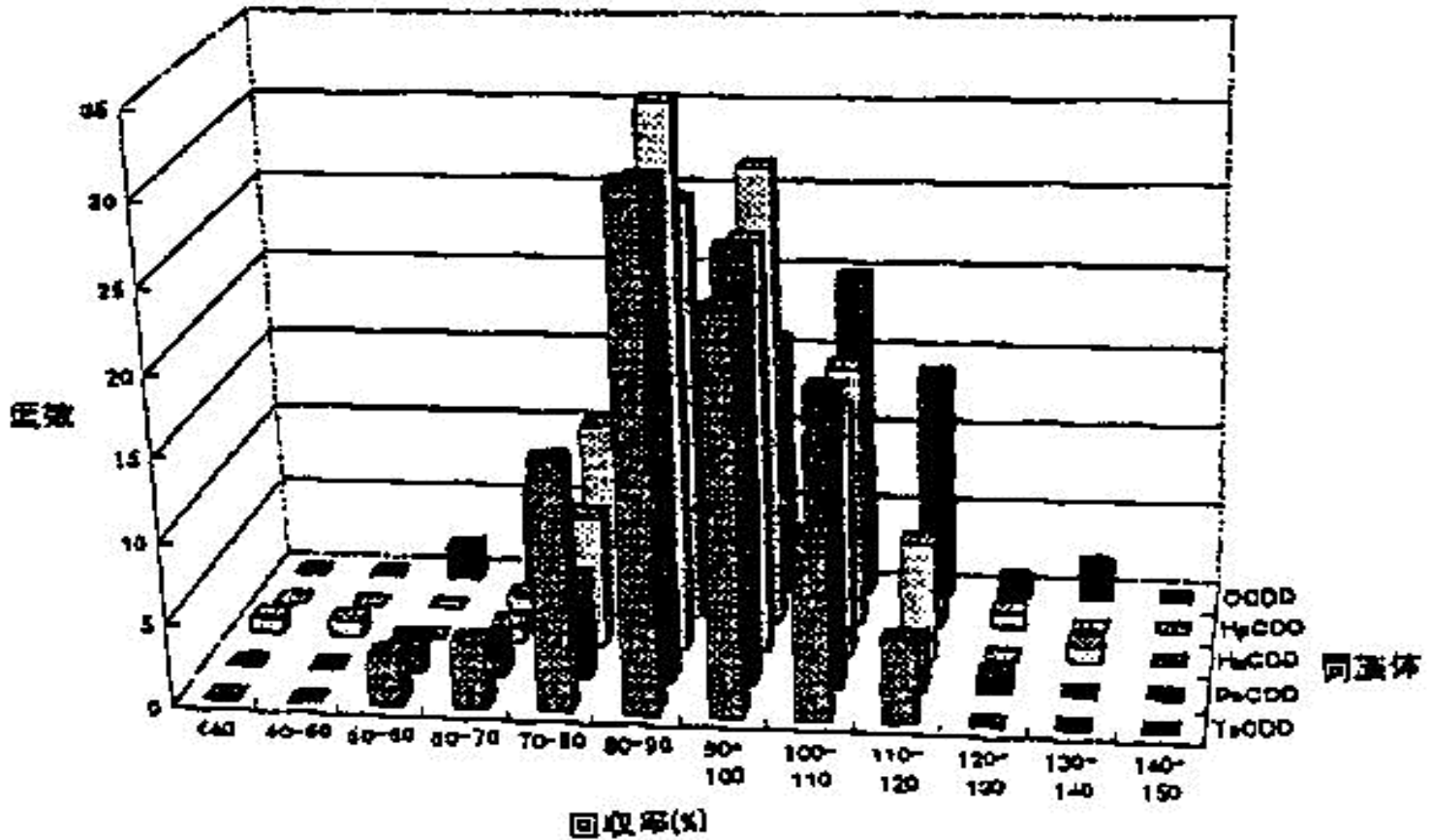
[質問] クリーンアップスパイクの回収率はどのようになっていましたか。また、回収率が50%と低く、再測定をせずに定量した場合、どのようになりますか。

[回答] クリーンアップスパイクの回収率について、図に示すようにH11では80~100%の範囲が非常に多く、70~80%、100~120%もかなりみられました。50%程度や120%以上の報告もありますが、少数でした。最近では50~120%の範囲外はほとんどありませんでした(H14の結果表参照)。

クリーンアップスパイクの回収率が50~120%を外れた場合、特に回収率が低いと分析結果は外れ値になりやすい傾向があります。

H14の結果表でわかるように、回収率70%未満では外れ値を含む回答の割合が多くなっています。

(4) クリーンアップスパイクの回収率について
(H10:ばいじん&底質、H11:土壌)



クリーンアップスパイクの回収率の例
PCDD(H11)

(4) クリーンアップスパイクの回収率について (H10:ばいじん&底質、H11:土壌)

クリーンアップスパイクに関する解析 (H 1 4) (ばいじん試料 A ~ D)

スパイクの添加箇所 平均的な回収率 (%)	ダイオキシン類			コプラ-PCB		
	全回答数	外れ値の回答数		全回答数	外れ値の回答数	
		異性体	TEQ		異性体	TEQ
1. 抽出前 (試料に添加)						
1-1. 70未満	15	5	0	6	4	1
1-2. 70以上80未満	25	3	0	10	1	1
1-3. 80以上90未満	26	3	2	22	5	5
1-4. 90以上100未満	5	0	0	17	2	0
1-5. 100以上110未満	2	0	0	13	3	0
1-6. 110以上	1	0	0	4	0	0
1. 全体	72	11	2	72	15	7
2. 抽出後 (抽出液に添加)						
2-1. 70未満	10	0	0	14	6	2
2-2. 70以上80未満	46	4	0	29	8	3
2-3. 80以上90未満	91	14	2	67	13	4
2-4. 90以上100未満	76	7	1	94	16	3
2-5. 100以上110未満	14	1	0	32	6	0
2-6. 110以上	1	0	0	2	0	0
2. 全体	238	26	3	238	49	12

注) 「異性体」は、外れ値である異性体を含む回答数を示す。

(5) 内標準物質添加による安全性、添加量について (H10:ばいじん&底質、H13:ばいじん)

[質問] 内標準物質添加においては、安全性、操作性、精度管理等であるが、分析マニュアルでは安全性は考えられていないと思います。サンプリングスパイク、クリーンアップスパイクとも、マニュアルに安全性を考慮されますか。

内標準物質の添加濃度は、試料中の濃度の何倍程度までならば許されますか。また、高濃度であることが多い八塩素化物では、どうでしょうか。

[回答] 安全性に対しては、日本人の感覚は薄いでしょう。これまでマニュアル等の作成に考慮は少なかったが、これから重要になることも考えられます。

スパイクは、試料濃度に対して100倍、1000倍等の多くを添加するものでなく、適切な量とすべきです。適切な量であれば、安全性は重要な問題とはならないと考えられます。ただし、スパイクは試薬であり、抵抗があるのはわかります。

内標準物質の添加は、試料濃度(定量濃度)の1000倍程度と多くなるのは、良くありません。この理由は、内標準物質に不純物があるためです。

八塩素化物は、特に試料中で高濃度のことがあります。このような場合には、定量濃度程度の内標準物質の添加が望ましいですが、多量の内標準物質の添加が難しいこともあります。

(6) 高速溶媒抽出(ASE)について(H12:底質)

[質問] ASEを用いた機関の結果が高い傾向を示しているが、良いのでしょうか。

[回答] H12の報告では2機関のみであり、良い悪いという詳細はわかりませんでした。

H15(土壌試料)も報告例は多くありませんが、**報告書の本編の127ページ以降**にまとめていますので、参照ください。ASEは、ソックスレー抽出よりも大きな分析結果になる傾向がうかがえます。

4 . 参考 (国で定めている主な基準と測定方法)

(1) 環境基準

ダイオキシン類による大気の汚染、水質の汚濁及び土壌の汚染に係る環境基準

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 0312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	1000pg-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

備 考

- 1 . 基準値は、2,3,7,8 - 四塩化ジベンゾ - パラ - ジオキシンの毒性に換算した値とする。
- 2 . 大気及び水質（水底の底質を除く。）の基準値は、年間平均値とする。
- 3 . 土壌にあっては、環境基準が達成されている場合であって、土壌中のダイオキシン類の量が250pg-TEQ / g 以上の場合には、必要な調査を実施することとする。

(2) 大気排出基準

- 排出基準

0.1 ~ 5 ng-TEQ / m³_N

(施設、規模により異なる)

廃棄物焼却の排出基準例

処理能力	排出基準 (残存酸素濃度12%換算値) ng-TEQ / m ³ _N
4 t / 時以上	0.1
2 ~ 4 t / 時	1
2 t / 時未満	5

- 分析方法

JIS K 0311

(3) 水質排出基準

- ・排出基準

1.0 pg-TEQ / l

- ・分析方法

JIS K 0312

(4) 特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準

・特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準

3ng-TEQ / g

・分析方法

特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法