

ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル

平成 1 2 年 1 月

環境庁水質保全局土壌農薬課

目 次

第 章 概論.....	1
1 対象物質.....	1
2 用語・略語の定義.....	1
3 調査の進め方.....	4
4 試料採取.....	4
5 分析方法.....	6
6 測定結果の表示.....	7
7 精度管理の概要.....	9
8 安全管理.....	9
第 章 各論.....	12
第 1 節 調査の進め方.....	12
1 地域概況調査.....	12
2 調査指標確認調査.....	14
3 範囲確定調査.....	15
4 対策効果確認調査.....	17
5 継続モニタリング調査.....	18
第 2 節 試料採取.....	19
1 試料採取.....	19
2 分析試料の調製.....	21
第 3 節 分析方法.....	22
1 試料及び材料.....	22
2 器具.....	23
3 抽出.....	25
4 クリーンアップ.....	26
5 ガスクロマトグラフ質量分析計による分析操作.....	29
6 数値の取扱い.....	34
第 4 節 調査精度の管理.....	37
1 標準作業手順（SOP）.....	37
2 メソッド・バリデーション.....	37
3 システム適合性試験（分析値の信頼性の評価）.....	42
4 データの管理及び評価.....	43
5 精度管理に関する報告.....	44
第 5 節 調査上の留意点.....	46
参考資料 1.....	49
参考資料 2.....	54
参考資料 3.....	57
参考資料 4.....	58

第 章 概 論

はじめに

本マニュアルは、「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁及び土壌汚染に係る環境基準について」（平成11年環境庁告示第68号。以下「告示」という。）により土壌汚染に係る環境基準（以下「環境基準」という。）及びその測定方法が示されたことを踏まえ、土壌中のダイオキシン類について調査測定を実施する場合に活用されるよう、既成の知見や実地調査結果等を踏まえ、調査の進め方（調査測定を行う地点の選定の考え方）と、試料採取及び分析の技術的手法を示したものである。

ダイオキシン類に係る土壌の調査は、まず土壌中のダイオキシン類の概況を地域概況調査により把握し、調査の結果を環境基準に照らして評価し、その結果に応じてさらに必要な調査を実施する。地域概況調査は、調査の目的に応じて、一般環境把握調査、発生源周辺状況把握調査及び対象地状況把握調査に分類できる。いずれの場合も、あらかじめ、土地利用状況等を資料等により調査したうえで土壌の調査地点を選定する。なお、調査地点の選定に当たっては、対象地及びその周辺地の状況、汚染の程度や広がり、影響の態様等に応じて本マニュアルに示す以外の適当な方法を用いてもよい。

具体的に土壌の調査地点が選定されれば、試料を採取し、分析を行うことにより、土壌中のダイオキシン類の測定を行う。

土壌中ダイオキシン類の調査測定に当たっては、地域や対象地の状況に応じて、これら一連の作業について本マニュアルを基にあらかじめ調査計画を策定し、実施することが望ましい。

また、今後、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定があり得るものである。

1. 対象物質

本マニュアルでは、土壌中のダイオキシン類、すなわちポリ塩化ジベンゾ - パラ - ジオキシン（PCDDs）、ポリ塩化ジベンゾフラン（PCDFs）及びコプラナーPCB（コプラナーPCBs）を対象物質とする。

2. 用語・略語の定義

2.1 調査の分類

本マニュアルでは、「ダイオキシン類に係る土壌の常時監視について」（平成12年1月14日付け環水土第11号環境庁水質保全局長通知）に基づき、土壌中のダイオキシン類の調査を、目的に応じて、次のように分類する。

(1) 地域概況調査：土壌中のダイオキシン類の概況を把握するためまず実施する調査。一般環境把握調査、発生源周辺状況把握調査、対象地状況把握調査に分類される。

ア 一般環境把握調査：一般環境における土壌中のダイオキシン類濃度の状況を把握するため、特定の発生源の影響をあらかじめ想定せずに実施する調査。

イ 発生源周辺状況把握調査：ダイオキシン類を発生し排出する施設が、一般環境の土壌に及ぼす影響を把握するため、発生源の周辺において実施する調査。

ウ 対象地状況把握調査：既存資料等の調査によりダイオキシン類による汚染のおそれが示唆される対象地における土壌中のダイオキシン類濃度の状況を把握するため、実施する

調査。

- (2) 調査指標確認調査：地域概況調査の結果、告示別表備考3に示す250pg-TEQ/g（以下「調査指標値」という。）以上の地点が判明した場合、その周辺における土壤中のダイオキシン類濃度を把握するため実施する調査。
- (3) 範囲確定調査：(1)又は(2)の調査の結果、告示に定める土壤の環境基準値を超える地点が判明した場合、環境基準を超える土壤の範囲及び深度を確定するため実施する調査。
- (4) 対策効果確認調査：汚染の除去等の対策を実施した場合、その効果を確認するため実施する調査。
- (5) 継続モニタリング調査：調査指標値以上の地点について、土壤中のダイオキシン類濃度の推移を把握するため、3～5年の期間をおいた後に実施する調査。

2.2 分析に係る用語、略語

- ダイオキシン類：PCDDs、PCDFs及びコプラナーPCBsを合わせた総称。
- 異性体：異性の関係にある化合物。ここでは、同一の化学式を持ち、塩素の置換位置が異なる化合物を指す。(Isomer)
- 同族体：塩素の置換だけを異にする一群の化合物の系列を指す。ここでは、塩素の置換数だけを異にする一群の化合物で、4～8塩化物を指す。(CongenerまたはHomologue)
- PCDDs：ポリ塩化ジベンゾ - パラ - ジオキシン(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins)
- PCDFs：ポリ塩化ジベンゾフラン(Polychlorinated dibenzofurans)
- TCDDs：四塩化ジベンゾ - パラ - ジオキシン(Tetrachlorodibenzo-p-dioxins)
- PeCDDs：五塩化ジベンゾ - パラ - ジオキシン(Pentachlorodibenzo-p-dioxins)
- HxCDDs：六塩化ジベンゾ - パラ - ジオキシン(Hexachlorodibenzo-p-dioxins)
- HpCDDs：七塩化ジベンゾ - パラ - ジオキシン(Heptachlorodibenzo-p-dioxins)
- OCDD：八塩化ジベンゾ - パラ - ジオキシン(Octachlorodibenzo-p-dioxin)
- TeCDFs：四塩化ジベンゾフラン(Tetrachlorodibenzofurans)
- PeCDFs：五塩化ジベンゾフラン(Pentachlorodibenzofurans)
- HxCDFs：六塩化ジベンゾフラン(Hexachlorodibenzofurans)
- HpCDFs：七塩化ジベンゾフラン(Heptachlorodibenzofurans)
- OCDF：八塩化ジベンゾフラン(Octachlorodibenzofuran)
- PCBs：ポリ塩化ビフェニル(Polychlorinated biphenyls)
- CBs：塩化ビフェニル(chlorinated biphenyls)
- Co-PCBs：コプラナーPCBs(coplaner PCBs)。共平面構造型塩化ビフェニル。ここでは塩化ビフェニルのオルト位に塩素が配位していないか、または1つあるいは2つ配位している化合物の内、14種を規定する。
- TeCB：四塩化ビフェニル(tetrachlorobiphenyl)
- PeCB：五塩化ビフェニル(pentachlorobiphenyl)
- HxCB：六塩化ビフェニル(hexachlorobiphenyl)
- HpCB：七塩化ビフェニル(heptachlorobiphenyl)
- ノオルトCBs：オルト位非塩素置換型塩化ビフェニル(non-ortho CBs)。ここでは塩化ビフェニルのオ

ルト位に塩素が配位していない化合物の内、4種を規定する。

モノorthoCBs : オルト位1塩素置換型塩化ビフェニル (mono-ortho CBs)。ここでは塩化ビフェニルのオルト位に塩素が1つ配位している化合物の内、8種を規定する。

ジorthoCBs : オルト位2塩素置換型塩化ビフェニル (di-ortho CBs)。ここでは塩化ビフェニルのオルト位に塩素が2つ配位している化合物の内、2種を規定する。

P F K : ペルフルオロケロセン (Perfluorokerosene)

T E F : 毒性等価係数 (2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Factor)

T E Q : 毒性等量 (2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Quantity)

G C - M S : ガスクロマトグラフ質量分析計

H R G C : 高分離能ガスクロマトグラフィ (High Resolution Gas Chromatography)
または高分離能ガスクロマトグラフ (High Resolution Gas Chromatograph)

H R M S : 高分解能質量分析法 (High Resolution Mass Spectrometry)
または高分解能質量分析計 (High Resolution Mass Spectrometer)

HRGC-HRMS : 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法、
または高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計

S I M : 選択イオン検出法 (Selected Ion Monitoring)。機器によってはS I R (Selected Ion Recording)、あるいはS I D (Selected Ion Detection) という呼称が用いられることがある。

R R F : 相対感度係数 (Relative Response Factor)

S O P : 標準操作手順 (Standard Operation Procedure)

Q A / Q C : 品質保証 / 品質管理 (Quality Assurance/Quality Control)

n g : ナノグラム (10億分の1g ; 10^{-9} g)

p g : ピコグラム (1兆分の1g ; 10^{-12} g)

c s : クリーンアップスパイク (Clean-up Spike)

s s : シリンジスパイク (Syringe Spike)

検出下限 : ブランク値ではないと識別できる最小値 (分析値の標準偏差の3倍)

定量下限 : 定量値が信頼できる最小値 (分析値の標準偏差の10倍)

本マニュアルにおいては、定量下限や操作ブランク値等の許容性を判断する基準として、「目標定量下限」を導入した。目標定量下限は、分析の目的等に照らして決定されるが、本マニュアルにおいては原則として、表1-1に示すとおりとした。

表1-1 ダイオキシン類の目標定量下限

	PCDDs+PCDFs			Co-PCBs
	四～五塩化物	六～七塩化物	八塩化物	
目標定量下限	1 pg/g	2 pg/g	5 pg/g	1 pg/g

また、本マニュアルに記載されている商品名は、マニュアル使用者の便宜のために、マニュアル作成にともない行われた実証試験等に使用し、かつ、一般に入手できるものを示したものであり、これを推奨するものではない。

3. 調査の進め方

土壌中のダイオキシン類の調査の進め方は次のとおりであり、その流れを図1-1に示す。

3.1 地域概況調査

ダイオキシン類に係る土壌の調査を行う場合には、まず、地域概況調査を行う。地域概況調査は、目的に応じて、一般環境把握調査、発生源周辺状況把握調査及び対象地状況把握調査に分類できる。いずれの場合も、あらかじめ、土地利用状況等を資料等により調査（「資料等調査」という。）したうえで測定地点を選定する。

3.2 調査指標確認調査

地域概況調査の結果、調査指標値以上のダイオキシン類濃度を示す地点の存在が判明した場合には、まず、ダイオキシン類が蓄積した原因の推定に係る資料等調査を実施する。また、周辺の土壌中のダイオキシン類濃度が環境基準を超えるおそれがあるので、資料等調査の結果や周辺の状況に応じて土壌の追加調査を行う。必要に応じて、他の環境媒体等に係るダイオキシン類の調査を実施する。

3.3 範囲確定調査

地域概況調査又は調査指標確認調査の結果、土壌の環境基準を超える地点が判明した場合は、汚染原因を推定するとともに、環境基準を超える土壌の平面範囲及び深度を確定するため、範囲確定調査を実施する。

3.4 対策効果確認調査

環境基準を超える土壌について対策を実施した場合に、その効果を確認するため、対策効果確認調査を実施する。

3.5 継続モニタリング調査

調査指標値以上のダイオキシン類濃度を示す地点の存在が判明した場合には、必要に応じて、土壌中のダイオキシン類の濃度の推移を把握するため、3～5年の期間をおいた後に継続モニタリング調査を実施する。

4. 試料採取

土壌試料の採取は、調査地点において、原則として、表層5cmの土壌について5地点混合方式で行う。なお、範囲確定調査で深度範囲の確定を行う場合には1地点の柱状試料を採取する。

また、採取した試料の性状として、含水率、強熱減量、土性等を調査する。

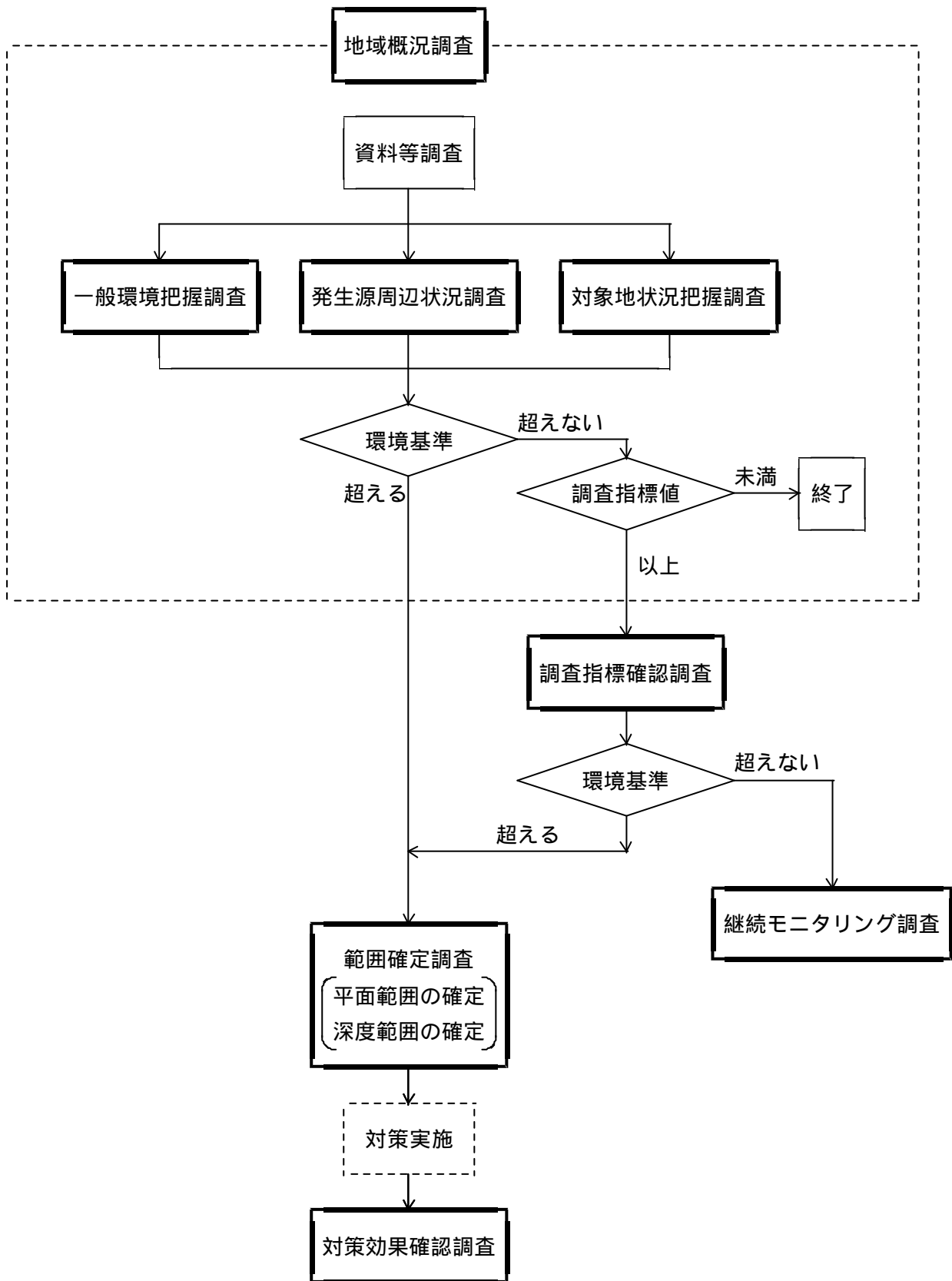


図 1 - 1 土壌中のダイオキシン類の調査の進め方

5. 分析方法

5.1 前処理方法

5.1.1 溶媒抽出法

風乾した分析用試料を16時間以上のトルエンソックスレー抽出による溶媒抽出を行う。

5.1.2 クリーンアップ法

抽出液は硫酸処理 / シリカゲルカラムクロマトグラフィまたは多層シリカゲルカラムクロマトグラフィで汚染物質を取り除いた後、いずれもアルミナカラムクロマトグラフィでPCBsと分画する。GC - MS分析で妨害があり更にクリーンアップが必要な時は、活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィまたは活性炭カラム高速液体クロマトグラフィ (HPLC) を行う。

(1) 硫酸処理

抽出液を濃縮後、ヘキサンに転溶し、濃硫酸で有機化合物の分配処理をして着色を取り除く。処理液についてシリカゲルカラムクロマトグラフィを行う。

(2) シリカゲルカラムクロマトグラフィ

強極性物質や色素成分の除去のために効果的であり、硫酸処理をした溶液のカラムクリーンアップの最初の段階に使用し、芳香族系や大きな分子量のものを取り除く等、アルミナカラムクロマトグラフィを行う前段階の処理として用いる。

(3) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ

硫酸処理 / シリカゲルカラムクロマトグラフィ処理の代わりに、シリカゲルと水酸化カリウム、硫酸、硝酸銀等を被覆したシリカゲルを順次積層したカラムで着色物を除去する。特に、硫黄分の多い試料には、硝酸銀シリカゲルが有効である。アルミナカラムクロマトグラフィ用の前段階の処理である。

(4) アルミナカラムクロマトグラフィ

着色物をクリーンアップした試料液を活性アルミナカラムによりPCBsとダイオキシン類に分画する。ダイオキシン類の含まれる第2画分を濃縮しそのままGC - MS分析する。

(5) 活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィ

アルミナカラムクロマトグラフィ処理液でGC - MS分析で妨害があり更にクリーンアップが必要な時、あるいはアルミナカラムクロマトグラフィの代わりに用いる。

(6) 活性炭カラム高速液体クロマトグラフィ (HPLC)

アルミナカラムクロマトグラフィ処理液でGC - MS分析で妨害があり更にクリーンアップが必要な時、またはアルミナカラムクロマトグラフィの代わりに用いる。

5.2 機器分析

ダイオキシン類の同定と定量は、キャピラリーカラムを用いる高分離能ガスクロマトグラフ (HRGC) と二重収束型の高分解能質量分析計 (HRMS) を用いる高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法 (HRGC-HRMS) によって行う。分解能 (M/ M) は10,000以上が要求されるが、内標準物質によっては12,000が必要である。検出法としては各同族体を区分するため、選択イオン検出法 (SIM法) を

用いて、ロックマス方式により行う。

分析感度として2,3,7,8-TeCDD 0.2pg 以下の分析が可能であることが要求される。

6. 測定結果の表示

6.1 濃度の表示

ダイオキシン類濃度の測定結果は、PCDDs及びPCDFsの2,3,7,8-位塩素置換の各異性体の濃度及び四塩化物から八塩化物の同族体濃度、Co-PCBsの各異性体の濃度、及びこれらの総和を表示する。また1,3,6,8-TeCDD、1,3,7,9-TeCDD等の濃度についても、汚染源の推定を行う場合の参考とするため定量し、表示する。表示の様式例を表1 - 2に示す。

各同族体濃度及びそれらの総和は、検出された異性体の濃度で算出する。有効数字は原則として2桁で表す。濃度はpg/gで表示する。

6.2 毒性等量への換算

定量された実測濃度にダイオキシン類の毒性等価係数(TEF。表1 - 3に示す。)を乗じて毒性等量(TEQ)を算出し、その合計を求め、pg-TEQ/gとして表示する。

毒性等量の算出の際の定量下限未満の数値の取扱いについては、定量下限未満の数値を0として各異性体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。

あわせて、定量下限未満検出下限以上の数値はそのままその値を用い、検出下限未満の数値は検出下限の1/2の値を用いて各異性体の毒性等量を算出し、それらを合計して求めた値を参考値として付記する。

表1 - 3 毒性等価係数(TEF)

PCDDs及びPCDFs			Co-PCBs		
	異性体	TEF		異性体	TEF
P	2,3,7,8-TeCDF	0.1	3,4,4',5-TeCB	3,4,4',5-TeCB	0.0001
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05		3,3',4,4',-TeCB	0.0001
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5		3,3',4,4',5-PeCB	0.1
C	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1		3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.01
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	2',3,4,4',5-PeCB	2',3,4,4',5-PeCB	0.0001
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1		2,3',4,4',5-PeCB	0.0001
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4'-PeCB		0.0001	
D	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	2,3,4,4',5-PeCB	0.0005	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00001	
	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.0001	2,3,3',4,4',5-HxCB	0.0005	
F	その他	0	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.0005	
	P	2,3,7,8-TeCDD	1	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.0001
		1,2,3,7,8-PeCDD	1		
C		1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1		
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1			
D	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1			
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01			
D	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.0001			
	その他	0			

表 1 - 2 ダイオキシン類に係る土壌の調査測定結果表 (例)

調査地点名 ()

ダイオキシン類		濃 度 (pg/g)	定量下限 (pg/g)	検出下限 (pg/g)	毒性等価 係数(TEF)	毒性等量 (pg-TEQ/g)	参考値 (pg-TEQ/g)
P C D D s	1,3,6,8-TeCDD				0		
	1,3,7,9-TeCDD				0		
	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		-	-	-		
	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD				0.0001		
	PCDDs		-	-	-		
P C D F s	1,2,7,8-TeCDF				0		
	2,3,7,8-TeCDF				0.1		
	TeCDFs		-	-	-		
	1,2,3,7,8-PeCDF				0.05		
	2,3,4,7,8-PeCDF				0.5		
	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		-	-	-		
	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF				0.0001		
	PCDFs		-	-	-		
PCDDs+PCDFs			-	-	-		
C o - P C B s	3,3',4,4'-TeCB				0.0001		
	3,4,4',5'-TeCB				0.0001		
	3,3',4,4',5'-PeCB				0.1		
	3,3',4,4',5,5'-HxCB				0.01		
	ノゾット CBs		-	-	-		
	2,3,3',4,4'-PeCB				0.0001		
	2,3,4,4',5'-PeCB				0.0005		
	2,3',4,4',5'-PeCB				0.0001		
	2',3,4,4',5'-PeCB				0.0001		
	2,3,3',4,4',5-HxCB				0.0005		
	2,3,3',4,4',5'-HxCB				0.0005		
	2,3',4,4',5,5'-HxCB				0.00001		
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB				0.0001		
	モノゾット CBs		-	-	-		
Co-PCBs		-	-	-			
Total		-	-	-	-		

備考 1. 濃度欄の括弧付きの数値は、検出下限以上定量下限未満の濃度であることを示す。

2. 濃度欄の“ND”は、検出下限未満であることを示す。

3. 毒性等量は定量下限未満の数値を0として毒性等量換算した値であり、参考値は定量下限未満検出下限以上の数値はそのままの値を用い、検出下限未満の数値は検出下限の1/2の値を用いて毒性等量換算した値である。

含水率 (%)

試料採取深度 (cm ~ cm)

強熱減量 (%)

試料採取方法 (5地点混合 ・ 1点採取)

土性 ()

土色 ()

7. 精度管理の概要

調査値の信頼性を確保するためには、適切な精度管理を行う必要がある。試料採取、前処理、各種装置等の事前評価およびSOPの作成、クリーンアップ回収率の評価、2重測定における分析値との比較および操作ブランクの管理等を行う必要がある。

8. 安全管理

ダイオキシン類は非常に有害性が高いので、分析操作は全て管理区域内で行い、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およ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、取り扱いには慎重に行い、かつ実験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。

8.1 施設

(1) 実験室

実験室は、専用の実験室とする。

高濃度の汚染試料を取扱う実験室は、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。

ア) 試料の分解、抽出、精製及び濃縮を行うエリア。

イ) ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS)による分析を行うエリア。

共用のGC-MS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実験を行う。

8.2 実験室等の立入規制

(1) 実験室への立入りは、関係者に限定する。

(2) 実験室のドアには、関係者以外立入らないよう表示を行う。

8.3 換気システム

(1) 実験室は、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、活性炭フィルター等の処理装置により処理したのち排出する。

8.4 その他の設備

(1) グローブボックス

多量のダイオキシン類を取扱う場合は、グローブボックス内で行う。

(2) 紫外線ランプ

ダイオキシン類の汚染部位を照射するために使用する。

(3) 排気

GC-MS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ー等の処理装置を通じて排気する。

8.5 実験室内での業務について

- (1) 実験室内では、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、すべてシリンジ等を使用し、ピペットを用い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実験においては、防じんマスクを着用する。

8.6 標準物質の取り扱い

- (1) すべての標準溶液の目録を作成する。
- (2) すべての標準溶液は、二重栓式試料ビンに入れ冷蔵庫に保管する。多量の標準物質及び標準溶液は、カギのかかる保管庫に保管する。

8.7 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場合は、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。

8.8 実験中の事故の場合

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、実験中の事故等の場合は、実験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実験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) 実験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。

8.9 廃棄物の保管処分等

- (1) 危険固形廃棄物（手袋、マスク、紙タオル、活性炭フィルター等）は、専用ポリバケツに入れて保管する。
- (2) 危険液体廃棄物（分析プロセスや器具の洗浄で生じた廃溶媒並びにガスクロマトグラフ質量分析装置の廃オイル等）は、専用の密閉容器に入れて保管する。
- (3) 上記により保管した物は、適切に処分する。
- (4) 廃水は、活性炭等により適切に処理した後、排水する。

8.10 作業記録

- (1) 実験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) 標準溶液は、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。

8.11 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こと。ダイオキシン類の影響については、血清中のトリグリセライド、コレステロール等が指標となる。

第 章 各 論

第 1 節 調査の進め方

土壌中のダイオキシン類の調査の進め方は次のとおりである（図 1 - 1 参照）。

1. 地域概況調査

ダイオキシン類に係る土壌の調査を行う場合には、まず、地域概況調査を行う。地域概況調査は、目的に応じて、一般環境把握調査、発生源周辺状況把握調査及び対象地状況把握調査に分類できる。いずれの場合も、あらかじめ、「資料等調査」を行ったうえで測定地点を選定する。

1.1 資料等調査

土壌中ダイオキシン類の調査の実施に当たっては、まず、対象地及びその周辺について、資料調査、聞き取り調査、現地調査等を必要に応じて行い、測定地点に係る概況を調査し、記録する。

調査は次の項目について実施する。

- (1) 土地利用及び管理状況の履歴（人為的攪乱、客土の実施、資材施用の可能性等）
- (2) 土地の起伏、想定される風の流路等の周辺状況
- (3) 土壌の種類（国土調査法に基づく土地分類調査等を参考）
- (4) 発生源近傍の場合は、発生源からの距離、発生源からの排出状況、排出経路（事故等の場合はダイオキシン類の漏出の可能性、時期、場所、漏出物質名及び漏出量 等）

1.2 一般環境把握調査

一般環境における土壌中のダイオキシン類濃度の状況を把握するため、特定の発生源の影響をあらかじめ想定せずに実施する調査である。

調査に当たっては、数年程度で都道府県の区域内の全市町村（政令市にあっては主要な地域）において調査が実施されるよう年次計画を立て、調査地点を選定する。また、人口や土地利用の状況等を勘案して、多数の人の健康に影響を及ぼす可能性がある地域及び汚染の可能性が高い地域を優先的に選定する。

具体的な試料採取地点は、あらかじめ資料等調査により地域全体の現在及び過去の土地利用状況、ダイオキシン類の発生源の状況等について把握し、土地の履歴等を明らかにする。

また、行政区分によらずに調査を行う場合には、調査対象となる地域を等間隔で方眼状に区分し、その各々の区画の中心付近において試料を採取する。また、区分の間隔は、対象範囲の広さや調査目的に応じて適切に設定することとする（図 2 - 2）。

試料の採取はいずれも表層において 5 地点混合方式により行う（第 2 節参照）。

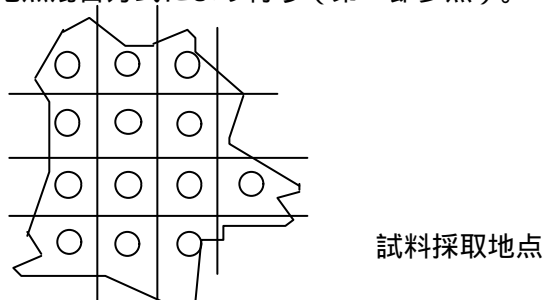


図 2 - 2 地域の区分による一般環境把握調査の例

1.3 発生源周辺状況把握調査

ダイオキシン類を発生し排出する施設が、一般環境の土壤に及ぼす影響を把握するため、発生源の周辺において実施する調査である。ここでは、大気に対する固定発生源を対象とする。

調査に当たっては、数年程度で区域内の主要な発生源が選定されるよう年次計画を立て、周辺の一般環境における土壤中のダイオキシン類濃度の概況が把握できるよう対象となる発生源を選定する。

それぞれの発生源に対する具体的な試料採取地点は、基本的に、気象データ等を基にシミュレーションを行い、発生源からの影響を最も受けると予想される場所（最大着地濃度発生地点）を求め、その地点及び周辺地域とする。

シミュレーションは不確実性を内包するものであることから、具体的には、以下の地点において試料採取を行うこととする（図2 - 3）。

- (1) 発生源とシミュレーションにより求めた（注）最大着地濃度発生地点を結ぶ直線上において、以下の4地点。
 - ア 最大着地濃度発生地点 A
 - イ 発生源と最大着地濃度発生地点の中間地点 B
 - ウ 発生源からの距離が最大着地濃度発生距離（発生源から最大着地濃度発生地点までの距離）の2倍の地点 C
 - エ 発生源からの距離が最大着地濃度発生距離の3倍の地点 D
- (2) 最大着地濃度発生地点を通り、発生源を中心とする円上で、最大着地濃度発生地点の近傍の地点（2地点） E、F
- (3) 発生源及び最大着地濃度発生地点を通る直線と、この直線と発生源において直交する直線上において、発生源からの距離が最大着地濃度発生距離にある3地点G、H、I

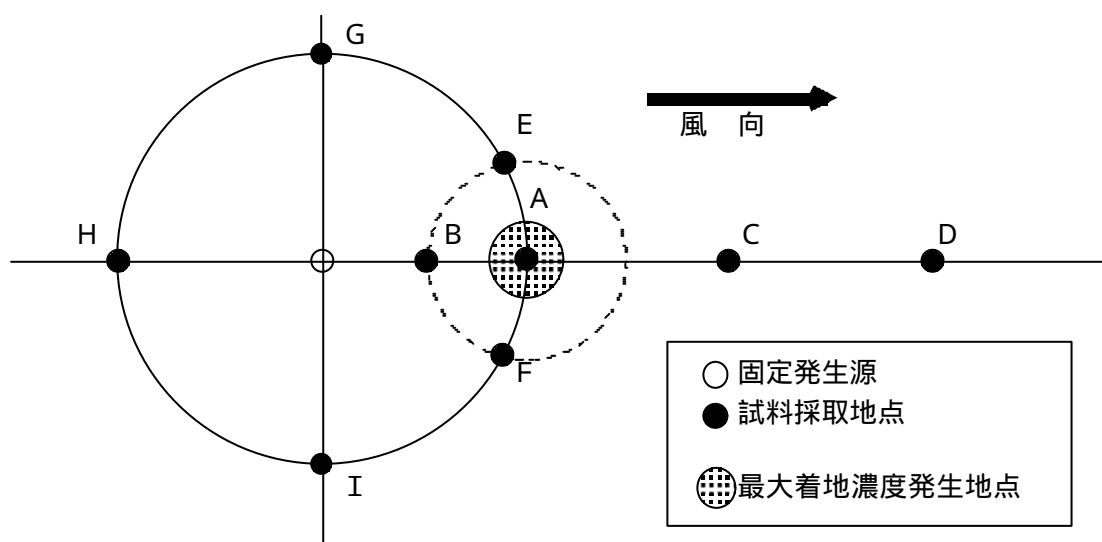


図2 - 3 発生源周辺状況把握調査における調査地点の設定

（注）簡便的に「ごみ焼却施設周辺環境におけるダイオキシン類濃度シミュレーション調査結果」（平成9年5月環境庁ダイオキシンリスク評価検討会報告）で算出した代表的なごみ焼却施設

より排出されるダイオキシン類の最大濃度発生距離（参考資料1）を参考として、年平均風向より試料採取地点を選定してもよい。

なお、農用地など、耕作等による攪拌を行い、人為的に資材等を施用する土地については、燃焼系発生源を主とする影響の調査地点とはしない。

また、山間部等でシミュレーションモデルの適用が困難な場合にあっては、人への影響を調査する目的で発生源近傍の集落等において試料採取を行う方法のほか、風向・風速等のデータを考慮し、風下方向において重点的に調査地点を選定する等により、効率的な試料採取を行う。

なお、樹木、建築物等により、大気からの降下物が遮られるおそれのある場所及び他の発生源の影響が懸念される場所は、目的とする発生源周辺の正確なモニタリングに障害があることも考えられることから、地点の設定に当たって可能な限り避ける。

1.4 対象地状況把握調査

既存資料等の調査により、過去に行われた廃棄物の野焼きや不法投棄の跡地、ダイオキシン類を発生するおそれのある事業場跡地等であること等により汚染の可能性が示唆される対象地における土壌中のダイオキシン類濃度の状況を把握するため実施する調査である。

調査に当たっては、既存資料等の調査によりダイオキシン類による汚染のおそれが高い対象地を優先的に選定し、その対象地における土壌中のダイオキシン類濃度の概況が把握できるよう調査地点を選定する。

具体的な試料採取地点は、対象地の現況や資料等調査並びに必要なに応じて行う聞き取り調査及び現地状況等から、対象地内において土壌汚染のおそれのある範囲が推定できる場合にあっては、汚染のおそれのある範囲及びその周辺地域において重点的に調査地点を設定する。

汚染の可能性が示唆される対象地ではあるが、当該対象地内の汚染のおそれのある範囲が明らかでない場合には、対象地を等間隔で方眼状に区分し、その各々の区画の中心付近において5地点混合方式により試料を採取し、分析試料とする。なお、対象地状況把握調査においては、試料採取地点の設定をあらかじめ3.汚染範囲確定調査と同様に設定し、これら2つの調査を兼ねることもできる。

1.5 地域概況調査の結果の評価

一般環境把握調査、発生源周辺状況把握調査及び対象地状況把握調査の結果、環境基準を超過する汚染が判明した場合には、当該汚染判明地点を中心に、さらに詳細な資料等調査（聞き取り調査及び現地調査を含む）を行い、汚染経路等を勘案して汚染源を推定する。その際、検出されたダイオキシン類の同族体又は異性体の構成比を参考とすることができる。

汚染源が推定できた場合には、当該汚染源を踏まえた範囲確定調査を行う。汚染源が推定できなかった場合には、汚染判明地点を中心に範囲確定調査を行う。

また、調査の結果、環境基準を満たしているが、調査指標値以上のダイオキシン類の蓄積が判明した場合には、調査指標確認調査を行う。

2. 調査指標確認調査

1.地域概況調査の結果、調査指標値以上のダイオキシン類濃度を示す地点の存在が判明した場合には、まず、ダイオキシン類が蓄積した原因の推定に係る資料等調査を実施する。また、周辺の土壌中

のダイオキシン類濃度が環境基準を超えるおそれがあるので、資料等調査の結果や周辺の状況に応じて土壌の追加調査を行う。周辺の大気、水等に係るダイオキシン類の資料等調査（必要に応じて調査測定）を実施し、当該地域におけるダイオキシン類による環境への影響を把握する。

2.1 土壌の追加調査を行う場合の調査地点の選定

原因の推定に係る資料等調査や周辺の大気、水等に係る調査の結果、調査指標値以上の地点の周辺において環境基準を超えるおそれがある場合には、発生源の立地や周辺の土地利用の状況等を勘案して土壌の追加調査の地点を選定する。

2.1.1 一般環境把握調査で調査指標値を超えた場合

原因が推定できない場合には、調査指標値を超過していることが判明した地点を中心に、25m～50mを目安にして適当な距離をおいた4方位に試料採取地点を設定する。距離は周辺の状況により変更してよい。測定の結果、いずれか1地点以上でなお調査指標値以上のダイオキシン類の蓄積が見られる場合には、調査指標値未滿となるまで等距離で試料採取地点を設定し、調査する。

原因が推定できた場合には、原因の種類に応じて、次の2.1.2に準じて試料採取地点を選定する。

2.1.2 発生源周辺状況把握調査又は対象地状況把握調査で調査指標値を超えた場合

あらかじめ選定されている発生源あるいは推定されている汚染の原因に対して試料採取地点が適当であったかどうかを確認する。調査指標値以上の地点の周辺において環境基準を超えるおそれがある場合には、発生源の立地や周辺の土地利用の状況等を勘案して土壌の追加調査地点を選定する。

2.2 調査指標確認調査の結果の評価

調査指標値以上となった原因の推定や周辺の大気、水等の状況から発生源が把握できた場合には、状況に応じて所用の発生源対策等を講じる。

また、土壌の追加調査の結果、環境基準を超える地点が判明した場合には、範囲確定調査を行う。周辺の土壌で環境基準を超えるおそれがない、または土壌の追加調査の結果、環境基準を満たしている場合には継続モニタリング調査を行う。

3. 範囲確定調査

地域概況調査又は調査指標確認調査の結果、土壌の環境基準を超える地点が判明した場合は、汚染原因を推定するとともに、環境基準を超える土壌の平面範囲及び深度を確定するために実施する。

3.1 平面範囲の確定

3.1.1 調査地点の設定

環境基準を超過した地点を中心に、対象地の現況や資料等調査並びに必要なに応じて行う聞き取り調査及び現地状況等から、環境基準を超えるおそれのある範囲が推定できる場合にあっては、汚染のおそれのある範囲及びその周辺地域において重点的に調査地点を設定する。

環境基準を超えるおそれのある範囲が明らかでない場合には、環境基準を超過した地点を含む対象地を等間隔で方眼状に区分し、その各々の区画の中心付近において5地点混合方式により試料

を採取し、分析試料とする（図2 - 4）。

一般環境把握調査等の結果環境基準を超過した場合であって、原因が推定できない場合には、環境基準を超過していることが判明した地点を中心に、25m～50mを目安にして適当な距離をおいた4方位に試料採取地点を設定する。距離は周辺状況により変更してよい。調査の結果、いずれか1地点以上でなお環境基準を超過する汚染が見られる場合には、環境基準を満たすまで等距離で試料採取地点を設定し、調査する。逆に、いずれの地点でも汚染が見られない場合には、必要に応じ間隔をせばめて調査を実施する。

なお、試料採取地点は概ね1,000m²につき1地点程度、1,000m²未満の場合には中心及び4方位の5地点とすることを原則とするが、区分の間隔は対象地域の広さや調査目的に応じて適切に設定する。

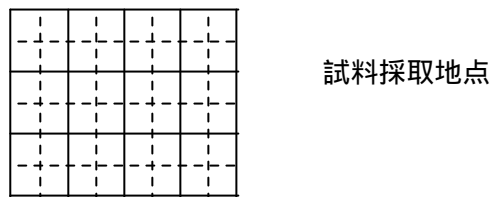


図2 - 4 汚染範囲確定調査の試料採取地点の設定例
(環境基準を超えるおそれのある範囲が明らかでない場合)

3.1.2 調査結果の評価と平面汚染範囲の確定

環境基準超過地点と近接する環境基準を満たす地点とを直線で結び、その中間点より垂線を引き、各垂線の交点で結ばれた多角形を汚染範囲とする。

平面汚染範囲の確定の考え方の例を図2 - 5に示す。

< 対策範囲の確定 >

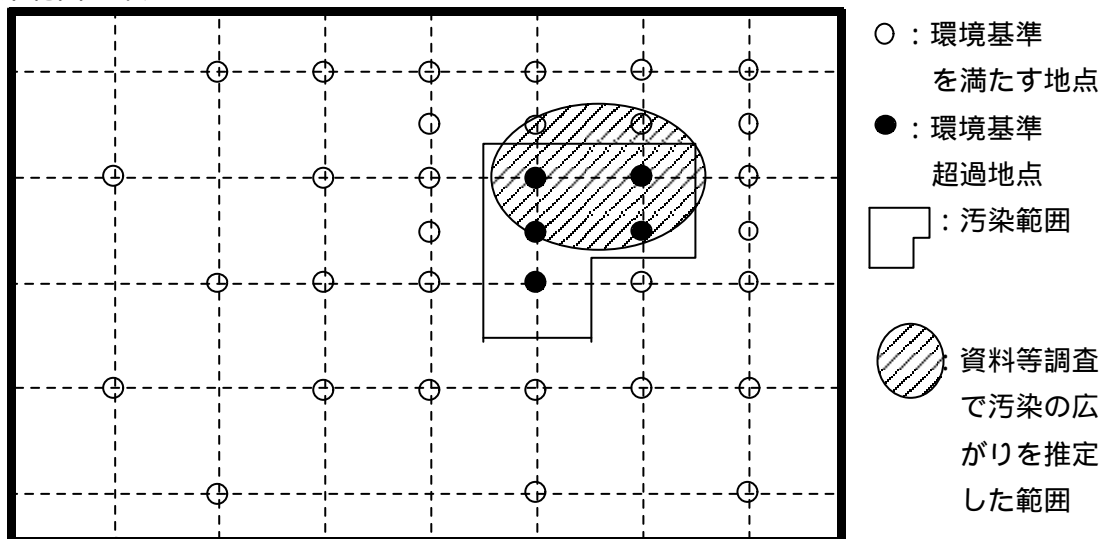


図2 - 5 汚染範囲確定のための調査の例

3.2 深度範囲の確定

3.2.1 調査深度

表層土壌で環境基準を超過していることが判明した場合には、汚染の原因の推定、対策手法の選定や対策を実施すべき土壌の深度の確定に資するため、基本的に地表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、土壌の深度別のダイオキシン類を測定する。なお、下層に汚染のおそれがあり、当該土壌を掘削するおそれがある場合等にも必要に応じて実施する。

調査の深度は、表層から5cmまでの調査に加え、5～10cm、10～15cm、15～20cmの深度で各々層別の試料の採取を行う。

また、15～20cmの深度でなお環境基準を超過している場合には、地中にダイオキシン類が意図的に排出された可能性について再度資料等調査を実施し、環境基準値以下になると予想される深度まで適当な間隔をおいて深度方向の調査を実施する。

なお、表層で汚染の見られた範囲のより多くの地点で深度調査を行えば、対策範囲をよりの確に設定することができる。

3.2.2 調査結果の評価と深度範囲の確定

調査の結果、環境基準を超過する層と近接する環境基準を満たす層の間を境界として設定する。

4. 対策効果確認調査

環境基準を超える土壌について対策を実施した場合に、その効果を確認するため、対策効果確認調査を実施する。

4.1 土壌の掘削除去対策を実施した場合

ダイオキシン類による汚染土壌の対策として当該土壌の掘削除去を実施した場合には、掘削除去の取り残しがないことを確認するため、掘削除去された後の底面及び側面の土壌について、対策の範囲を勘案しつつ土壌試料を採取する。底面については、中心及び4方位の5地点を基本とし、掘削除去を実施した範囲の広さに応じて適宜試料採取地点を追加して、環境基準を満たすことを確認する。

4.2 土壌の原位置浄化対策を実施した場合

ダイオキシン類による汚染土壌の対策として当該土壌の原位置浄化を実施した場合には、原位置浄化が適正に行われたことを確認するため、最も高濃度でダイオキシン類が検出されていた地点及び汚染範囲の外縁で、最も高濃度の深度及び深度範囲の最深部において試料を採取し、環境基準を満たすことを確認する。

4.3 覆土・植栽等による被覆対策を行った場合

ダイオキシン類による汚染土壌の対策として覆土・植栽等による被覆対策を実施した場合には、一般環境と汚染土壌を結ぶ曝露経路が適切に遮断されていることを確認するため、当該覆土等の表面の中心及び汚染範囲の外縁で土壌試料を採取し、環境基準を満たすことを確認する。なお、アスファルト等の土壌以外の材料による被覆の場合は必要ない。

4.4 結果の評価

環境基準を超過する土壌がなおみられる場合は、必要に応じて試料採取地点を増加し、環境基準を超過する範囲を確定した上で追加対策を行い、再度対策効果確認調査を行う。

5. 継続モニタリング調査

調査指標値以上のダイオキシン類濃度を示す地点の存在が判明した場合には、必要に応じて、土壌中のダイオキシン類の濃度の推移を把握するため、3～5年の期間をおいた後に継続モニタリング調査を実施する。

なお、複数の地点を一つの対象地と見なすことができるときは、適宜、その代表的な1地点を選定し、調査を実施することとしても差し支えない。

継続モニタリング調査の結果、土壌中の濃度が低減する傾向にあれば、調査を終了する。土壌中の濃度が横這い又は増加傾向にある場合は、その原因を資料等調査等により把握する。

第2節 試料採取

1. 試料採取

個別の調査地点における表層土壌の試料の採取は原則として次に示す5地点混合方式による。ただし、範囲確定調査で深度範囲の確定を行う場合には第1節3.2.1によるところとし、1地点の柱状試料を採取する。

- (1) 試料の採取に当たっては、既存資料等の調査により土地の履歴が明らかな場所を選定する。なお、廃棄物そのものの認められる場所からの採取は行わない。
- (2) 試料の採取に当たっては、10m四方程度の裸地で落ち葉等で覆われていない場所を選定することが望ましい。表層に落ち葉等の被覆物がある場合には、それらを除去する。やむを得ず草地等で採取する場合には、植物体の地上部を鎌等で刈り取り、除去した後、土壌を根茎を含んだ状態で採取する。
- (3) 原則として、5地点混合方式により試料採取を行う。すなわち、調査地点1地点につき、中心及び周辺の4方位の5m～10mまでの間からそれぞれ1箇所ずつ、合計5箇所（地点）で試料を採取し（図2-6参照）、これを等量混合する。

なお、調査地点の状況により、5地点混合方式の間隔が十分にとれない場合は、間隔を小さくして5箇所（地点）から採取する。

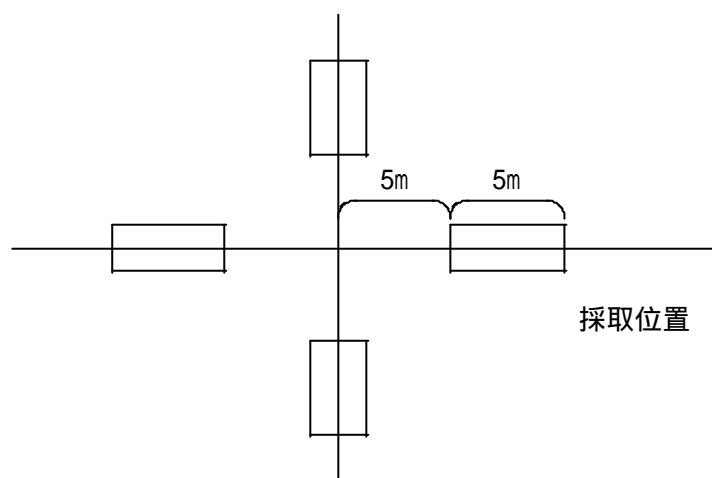


図2-6 5地点混合方式の参考例

- (4) 試料採取深度は、地域概況調査については、地表面から5cmまでの部分を採取する。（参考資料2）

なお、農用地など人為的な攪拌を伴う土地において調査する場合の試料採取深度は地表面から30cmまでの部分を採取する。

- (5) 試料採取は、原則として直径5cm程度、長さ5cm以上の柱状試料を採取し（図2-7参照）、そのうち上部（地表面）より5cmまでの部分を試料として採取する。農用地など、人為的な攪拌のある土壌については、同様に上部より30cmまでの部分を採取する。

その際、試料採取量は分析試料として必要な量、すなわち乾重で100g程度確保する（長さ5cm、

直径 5 cm以上の柱状試料を採取すると、試料採取量は概ね150g以上となる)。

なお、砂質土壌等で柱状の採取ができない場合は、シャベル、スコップ等を用いて、所定の深さの土壌を採取する。

採取に使用する採土用具は金属製のものとし、ダイオキシン類のクロスコンタミネーション(二次汚染)に十分注意し、採取に当たっては、他地点の採取時に付着した土壌等を完全に除去する(必要に応じて洗浄を行う)。

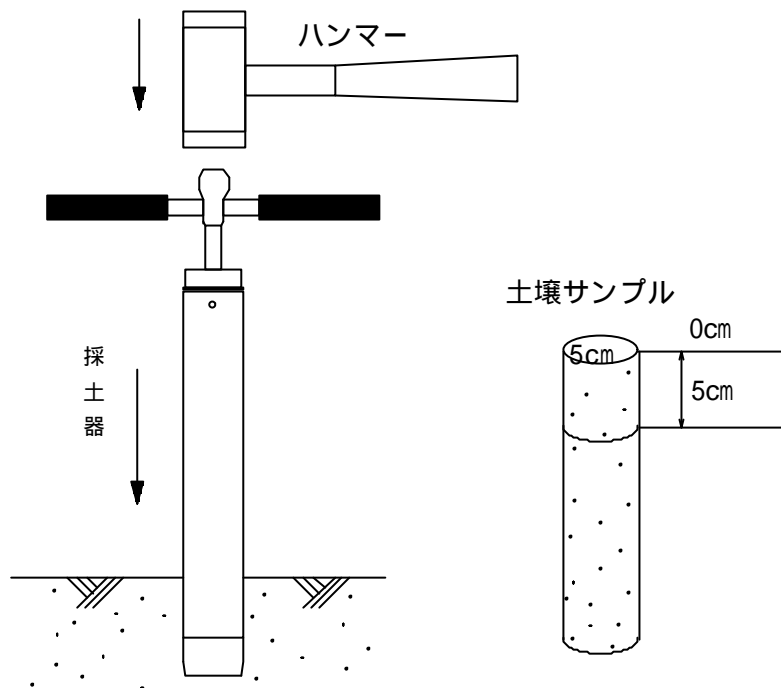


図 2 - 7 土壌採取の一例

- (6) 採取した土壌は、ステンレス製等でダイオキシン類が吸着しにくく、密封が可能で遮光性がある容器に収める。分析は試料採取後直ちに行う。分析を直ちに行えない場合には、冷暗所に保存し、できるだけ速やかに分析を行う。分析に用いた試料(等量混合したもの)の残りを長期保存する場合は冷凍保存する。
- (7) 採取した土壌の状況は、現地で土性の判定を行い、記録する。土性については、野外土性の判定方法(参考資料3)を参照し行う。また、土色についても、肉眼またはマンセル表色系等を用いて判定、記録することが望ましい。
- (8) 試料採取時の記録として、少なくとも下記の情報を記録し、整理・保管する。

試料採取に使用した器具の種類および状況

採取地点付近の建築物や立ち木などの有無と位置、日照等の周辺状況

採取地点上の枯れ葉などの被覆物の有無

採取方法、採取地点間の距離

採取試料の性状(土性等)

2. 分析試料の調製

2.1 採取試料の風乾

採取した土壌は、バットなどに入れて、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、ほこりなどが入らないようアルミホイル等で覆い、時々混ぜながら室内で数日間放置して風乾する。その後2～3日ごとに秤量して、水分の減少がなくなったことを確かめる。

2.2 ふるい操作

風乾した土壌は、中小礫、木片、植物残渣等を除き、土塊、団粒を破碎後、2mmの目のふるいを通過させる（参考資料4）。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。

2.3 等量混合

5地点混合方式により採取した5つの試料の等量混合に当たっては、上記の操作により得られた試料をそれぞれ等量（重量）ずつ十分混合し、分析用の試料とする。

保存する場合は、等量混合後のものとする。

2.4 含水率および強熱減量

採取した土壌から分析試料を調製し、その分析試料の含水率および強熱減量を求め、記録する。

含水率については、試料5g以上をはかり取り、105～110℃で約2時間乾燥する。デシケータ内で放冷後、秤量する。その重量の差から、含水率を算出する。

また、強熱減量については試料5g以上をはかり取り、600±25℃で約2時間強熱する。デシケータ内で放冷後、秤量し、その重量差から強熱減量を算出する。この分析方法は「底質調査方法」（昭和63年9月8日付環境庁水質保全局長通達）の、乾燥減量および強熱減量の測定方法に準じて行う。

第3節 分析方法

1. 試薬および材料

分析に用いる以下の試薬及び材料はブランク試験を行い、ダイオキシン類の分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことを確認してから使用する。

(1) ヘキサン、メタノール、アセトン、トルエン、ジクロロメタン

残留農薬試験用または残留PCB試験用に用いるもの。分析時の濃縮倍数に応じて濃縮したものの1 μ LをGC-MSに注入したとき、ダイオキシン類の標準物質および内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

(2) ノナン、デカン、イソオクタン

試薬特級。分析時の濃縮倍数に応じて濃縮したものの1 μ LをGC-MSに注入したとき、ダイオキシン類の標準物質および内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

(3) ヘキサン洗浄水

蒸留水をヘキサンで十分に洗浄したもの。

(4) 硫酸

試薬特級または同等以上のもの。

(5) 無水硫酸ナトリウム

残留農薬試験用または残留PCB試験用に用いるもの。

(6) 水酸化カリウム、硝酸銀

試薬特級または同等以上のもの。

(7) シリカゲル

カラムクロマトグラフィ用シリカゲル (PCB分析用、粒径0.063~0.200mm、70~100mesh) (注1) をメタノール洗浄後、ビーカーに入れ、層の厚さを10mm以下にして130 $^{\circ}$ で約18時間乾燥して活性化した後、デシケータ内で30分放冷したもの。

(8) 2%水酸化カリウム被覆シリカゲル (以後、水酸化カリウムシリカゲルと略称)

シリカゲルに1mol/L水酸化カリウム水溶液を2%(w/w)になるように加えロータリーエバポレータで約50 $^{\circ}$ で減圧脱水し、水分のほとんどが除去された後、80 $^{\circ}$ でさらに1時間続けて粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケータ中に保存する。

(9) 44%および22%硫酸被覆シリカゲル (以後、硫酸シリカゲルと略称)

シリカゲルに硫酸を44%および22%(w/w)になるように添加後、十分振とうし粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケータ中に保存する。

(10) 10%硝酸銀被覆シリカゲル (以後、硝酸銀シリカゲルと略称)

シリカゲル1gあたりに40%(w/w)硝酸銀(試薬特級)水溶液を0.25mL加えた後、ロータリーエバポレータで水分を完全に除去したもの。調製中は褐色フラスコを使用し、極力遮光すること。調製後、密閉できる褐色瓶に入れデシケータ中に保存する。

(11) アルミナ

カラムクロマトグラフィ用アルミナ (塩基性または中性、活性度1、70~230mesh) (注2) を使用する。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が、保存期間や保存状態により活性度が著しく異なるので、カラムからの溶出条件を調べる必要がある。活

性化する場合には、ピーカーに層の厚さを10mm以下にして入れ 130 で18時間乾燥、もしくは、シャーレに層の厚さを5～10mmにして入れ 500～550 で約8時間加熱処理した後、デシケータ内で室温まで放冷する。調製後密閉できる試薬瓶中に保存する。なお、使用するアルミナによる汚染がないことを調べておくこと。

(12) 標準物質

ダイオキシン類の同定及び定量に使用する標準物質は第3節、表2-3のものを使用する。

(13) 標準溶液

市販の混合溶液を用いて検量線作成に応じてトルエンで希釈したものを用意する。

(14) 内標準物質

¹³Cまたは³⁷ClでラベルされたPCDDsまたはPCDFsを用いる(第3節、表2-4参照)(注3)。

(15) 内標準溶液

市販の混合溶液を用いて、内標準として添加する量および検量線作成に応じてトルエン等で希釈したものを用意する。

(注1) 市販のシリカゲルとしては、ワコーゲルS-1(和光純薬工業)がある。(備考1)

(注2) 市販のアルミナとしてはAluminium oxide 90(メルク社)がある。(備考1)

(注3) クリーンアップスパイク、シリンジスパイクはそれぞれ別の異性体を用いる。定量用の内標準物質としてすべての化合物に対してその安定同位体標識化合物を用いることが望ましいが、少なくとも各塩素数ごとに最低1種類ずつ添加する。しかし、これらの内標準物質は、質量分析計の設定分解能によっては分析に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては妨害しない条件を十分に検討・確認しておく。

(備考1) ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして掲げたが、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

2. 器具

分析に用いる器具はブランク試験を行い、ダイオキシン類の分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことを確認してから使用する。器具の組み立てにはグリースを使用してはならない。

2.1 前処理用器具

(1) シリカゲルカラムクロマト管

内径10mm、長さ300mmのカラムクロマト管に活性化したシリカゲル3gをヘキサンで湿式充てんし、その上に無水硫酸ナトリウムを約10mm積層したもの(注4)。ヘキサンで充てん物を十分洗浄する。

(2) 多層シリカゲルカラムクロマト管

図2-8のように内径15mm、長さ300mmのカラムクロマト管にシリカゲル0.9g、2%水酸化カリウムシリカゲル3g、シリカゲル0.9g、44%硫酸シリカゲル4.5g、22%硫酸シリカゲル6g、シリカゲル0.9g、10%硝酸銀シリカゲル3gおよび無水硫酸ナトリウム6gを順次充てんし、多層シリカゲルカラムを作製する(注4)(注5)(注6)。ヘキサンで充てん物を十分洗浄する。

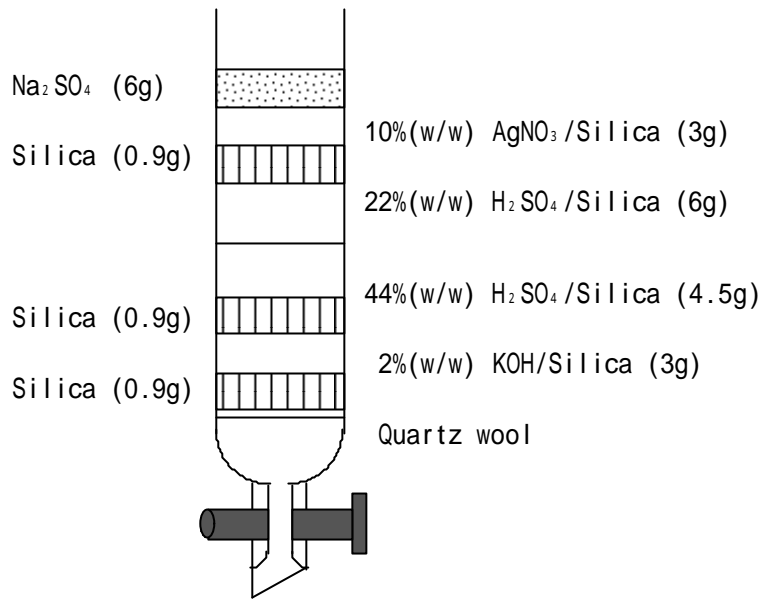


図 2 - 8 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー

(3) アルミナカラムクロマト管

内径10mm、長さ300mm のカラムクロマト管に活性化済みアルミナ10g をヘキサンで湿式充てんし、その上に無水硫酸ナトリウムを約10mm積層したもの（注4）。ヘキサンで充てん物を十分洗浄する。

(4) 濃縮器

クデルナ - ダニッシュ（KD）濃縮器またはロータリーエバポレータを使用する。

2.2 ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC - MS）

二重収束型の質量分析計を用いる高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（HRGC-HRMS）で、2,3,7,8-TeCDD 0.2pg 以下までの分析感度を有するものを使用する。

(1) カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が50～350 であり、分析対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムの可能なものを使用する。

(2) キャピラリーカラム

内径0.25～0.32mm、長さ25～60mの溶融シリカ製のものであって、内面にシアノプロピル系の強極性の物質をコーティングしたもの。またはこれと同等の分離性能を有するもの（注7）を使用する。

(3) 検出器（MS）

二重収束型のもので分解能（M/ M）10,000以上の高分解能で分析できるものを使用する。イオン源は、温度を 250～350 に保つことができ、電子衝撃イオン化法（以後EI法と略称）が可能で、イオン化電圧が35～70V程度のもを使用する。検出法として選択イオン検出法（以後SIM法と略称）で定量できるもので、SIM法における周期を最大1秒以下にでき、ロックマス

方式が可能なものを使用する。

(4) 試料導入部

試料の全量を再現性良く導入できるもの（スプリットレスまたはオンカラム方式）を使用する。

(5) キャリアーガス

高純度ヘリウム（純度99.999%以上）を使用する。

(注4) カラムクロマトグラフィにおいて使用する充てん剤や溶媒の種類および量はフライアッシュ抽出液等を用いて分画試験を行って決めなければならない。

(注5) 硝酸銀シリカゲルは、土壌試料のように硫黄（S）化合物が含まれる試料の硫黄（S）分を除去するのに有効である。

(注6) 硫酸シリカゲルは、有機化合物が多量に含まれる試料の有機化合物を除去するのに有効である。

(注7) 2,3,7,8-位塩素置換異性体を含む全ての異性体についてそれぞれ分離が良好で、それらの異性体のクロマトグラム上における溶出順位の判明しているカラムの使用を標準とする。様々な要因を考慮し、2種以上の極性の異なるキャピラリーカラムの併用が望ましい。SP-2331（スペルコ社製）、HP-5（HP社製）、DB-17（J&W社製）等がある。（備考1）

3. 抽出

分析試料10～50gを円筒ろ紙に入れ、16時間以上のトルエンソックスレー（注8）抽出を行う。この抽出液を定容して粗抽出液とし、その適量を分取し（注9）適正な種類及び量の内標準物質（クリーンアップスパイク）（注10）を加え、5mL程度に濃縮し、ついで窒素気流（注11）によりトルエンを除去し、約500 μ Lにし硫酸処理等の試料とする。

別に操作ブランク試験用、2重測定用試料も同様に操作して抽出する。

(注8) セルロース製の円筒ろ紙を使用する場合は、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。ガラスまたは石英繊維製のものを使用する場合は同様に予備洗浄するか、または400℃で数時間加熱処理を行う。抽出に用いるトルエンは残留農薬試験用または残留PCB試験用とする。

(注9) 通常1/2量。再分析の必要な場合もあるので、一定期間粗抽出液を保存する。

(注10) 少なくとも各塩化物ごとに1種以上の¹³C又は³⁷Clでラベルされた2,3,7,8-PCDDs、PCDFsを0.5～2ng加える。

(注11) 窒素気流による濃縮作業によって溶液が飛散しないように、また完全に乾固させないように注意する。

4. クリーンアップ

4.1 硫酸処理

本操作（及び4.2 の操作）の代わりに4.3 で記述する多層シリカゲルカラムクロマトグラフィを用いることができる。

- (1) 3で調製した抽出液を分液漏斗(300mL)にヘキサンで洗い込みながら移し入れ、50～150mLとする。濃硫酸を10～20mL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繰り返す（注12）。
- (2) ヘキサン層をヘキサン洗浄水50mLで3～4回洗浄し、ほぼ中性になったら、無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器で約3mLに濃縮する。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィの試料液とする。
- (3) 操作ブランク試験用、2重測定用の抽出液も同様に操作してシリカゲルカラムクロマトグラフィの試料液とする。
- (4) 必要な場合は、硫黄分除去の為に硝酸銀処理または銅チップ処理を行う。具体的には硝酸銀シリカゲル（後述）または銅チップ（塩酸処理した銅線を細かく切ったもの）をカラムにつめて、試料液を通過させる。

4.2 シリカゲルカラムクロマトグラフィ

- (1) シリカゲルクロマト管の液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げ、4.1で調製した試料液を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げ、ヘキサン150mLで滴下速度約2.5mL/min（毎秒1滴程度）の速度でゆっくり流し溶出する。
- (2) 溶出液は濃縮器で約3mLに濃縮し、アルミナカラムクロマトグラフィの試料液とする。
- (3) 4.1で調製した操作ブランク試験用、2重測定用の試料液も同様に操作してアルミナカラムクロマトグラフィの試料液とする。

4.3 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ

- (1) 多層シリカゲルカラムをヘキサンで洗浄後、液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げる。
- (2) 3で調製した抽出液をパスツールピペット等でカラムに静かに注ぎ入れ、液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げる。
- (3) ヘキサン5mLで濃縮器を洗浄し、洗液はカラム内壁を洗いながら入れる。この洗浄操作をもう一度繰り返す。
- (4) ヘキサン3mLをカラムに流入した後、ヘキサン120mLの入った滴下用分液ロートをクロマト管の上部に装着し、ヘキサンを滴下速度約2.5mL/min（毎秒1滴程度）の速度で流し溶出する。
- (5) 溶出液を濃縮器で濃縮し、アルミナカラムクロマトグラフィ用の試料液とする。充填部の着色がひどい場合は、同様の操作を繰り返す。
- (6) 操作ブランク試験用、2重測定用の抽出液も同様に操作してアルミナカラムクロマトグラフィ用の試料液とする。

4.4 アルミナカラムクロマトグラフィ（注13）（注14）

4.4.1 PCDDs及びPCDFs用

- (1) アルミナカラムクロマト管の液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げ、4.2 または4.3 で調製した試料液の2分の1量を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げ、2%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン100mLを滴下速度約2.5mL/min(毎秒1滴程度)で流して第1画分を得る。念のためこの画分を保管する。
- (2) さらに50%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン150mLを滴下速度約2.5mL/minで流して第2画分を得る。
- (3) 第2画分を濃縮器で約1mLに濃縮し、さらに窒素気流により溶媒を揮散除去する(注15)。次にノナン(注16)溶液のシリンジスパイクを検量線作成時と同量添加(注17)し、一定量(20~100 μ L)にする。これをGC-MS分析用溶液とする。
- (4) 4.2 または4.3 で調製した操作ブランク試験用、2重測定用の試料液も同様に操作してGC-MS分析用溶液とする。

4.4.2 Co-PCBs用

- (1) アルミナカラムクロマト管の液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げ、4.2 または4.3 で調製した試料液の2分の1量を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げ、ヘキサン約30~40mLで洗浄後(鎖状炭化水素等画分)、5%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン120mLを滴下速度約2.5mL/min(毎秒1滴程度)で流す(PCB画分)。
- (2) PCB画分を濃縮器で約1mLに濃縮し、さらに窒素気流により溶媒を揮散除去する(注15)。次にノナン(注16)溶液のシリンジスパイクを検量線作成時と同量添加(注17)し、一定量(20~100 μ L)にする。これをGC-MS分析用溶液とする。
- (4) 4.2 または4.3 で調製した操作ブランク試験用、2重測定用の試料液も同様に操作してGC-MS分析用溶液とする。

(注12) 濃硫酸の添加作業は硫酸と有機物の反応による発熱のため溶媒の突沸が起こることがあるので十分注意し、数mL程度の添加から始め、着色の度合いにより徐々に加える。また、必ず手袋やマスク等の保護具を使用すること。

(注13) アルミナカラムクロマトグラフィによる方法でGC-MS分析に妨害等の支障をきたす場合には、さらにクリーンアップを目的として活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィによる方法、または活性炭カラム高速液体クロマトグラフィによる方法、あるいは両法をアルミナカラムクロマトグラフィの代わりに用いてもよい。(備考2)

(注14) アルミナの極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および1,3,6,8-TeCDF等が第1画分に溶出する。また八塩化物が50%ジクロロメタン含有ヘキサンの規定量ではすべて第2画分に溶出しきれない場合もあり、これについても分画試験で確認する。

(注15) 窒素の吹き付けによりダイオキシン類が揮散する可能性があるため、窒素流量や残液量には十分注意する必要がある。

(注16) トルエン、デカンまたはイソオクタンを用いてもよい。

(注17) 注入量の補正を行うためシリンジスパイクを行う。シリンジスパイクには、クリーンアップ

スパイクで使用した以外の内標準物質を用いる。例えば、 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TeCDD、 $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TeCDD、 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF。

(備考2) 活性炭埋蔵シリカゲルクロマトグラフィ及び活性炭カラム高速液体クロマトグラフィ(HPLC)は以下のように行う。

A 活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィ

- (1) 内径10mm、長さ300mmのカラムクロマト管に無水硫酸ナトリウム10mm、活性炭埋蔵シリカゲル(注18) 1g、無水硫酸ナトリウム10mmを積層して乾式充填した活性炭カラムをトルエンで十分洗浄した後、ヘキサンで十分に置換する。
- (2) 4.2 または4.3 あるいは4.4.1 で得た第2画分の濃縮液を濃縮器で約1mLに濃縮し、パスツールピペット等でカラムに静かに注ぎ入れる。次に、25%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 150mL~200mLを滴下速度約2.5 mL/minで流して溶出する。
- (3) 次に、トルエン 200mLを流して溶出する。この画分にPCDDs及びPCDFsが含まれる。
- (4) トルエン画分を濃縮器で約1mLに濃縮し、さらに窒素気流により溶媒を揮散除去する(注15)。次にノナン(注16)溶液のシリンジスパイクを検量線作成時と同量添加(注17)し、一定量(20~100 μ L)にする。これをGC-MS分析用溶液とする。
- (5) 4.2 または4.3 あるいは4.4.1 で調製した操作ブランク試験用、2重測定用の試料液も同様に操作してGC-MS分析用溶液とする。

B 活性炭カラム高速液体クロマトグラフィ(HPLC)

B-1 PCDDs及びPCDFsのための精製方法

- (1) 流路切替バルブを装着したHPLCに活性炭カラム(例、内径4.6mm、長さ100mm)(注19)を移動相の流れの向きが切り替えられるように装着し、移動相流量を2mL/minに設定する。検出器として吸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) 移動相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、移動相をヘキサンに換えカラム及び装置の流路内を置換する。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) 4.2 または4.3 あるいは4.4.1 で得た第2画分を濃縮し、0.1~0.5mLのヘキサン溶液としておく。これを活性炭カラムに注入し、移動相を30%(v/v)トルエンを含むヘキサン溶液に換え20分間流し、溶出液40mLを分取して第1画分を得る。
- (4) 次に、オーブンを50℃に加熱し、カラムでの移動相の流れの向きを逆にしてトルエンを15分間流し、溶出液30mLを分取して第2画分を得る。ここには、PCDDs及びPCDFsが含まれている。
- (5) 第2画分を濃縮器で約1mLに濃縮し、さらに窒素気流により溶媒を揮散除去する(注15)。次にノナン(注16)溶液のシリンジスパイクを検量線作成時と同量添加(注17)

し、一定量（20～100 μ L）にする。これをGC-MS分析用溶液とする。

(6) 4.2 または4.3 あるいは4.4.1 で調製した操作ブランク試験用、2重測定用の試料液も同様に操作してGC-MS分析用溶液とする。

B - 2 PCDDs、PCDFs及びCo-PCBsのための精製方法

- (1) 流路切替バルブを装着したHPLCに活性炭カラム（例、内径4.6mm、長さ100mm）（注19）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2mL/minに設定する。検出器として吸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) 移動相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、移動相をヘキサンにし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) 4.2 または4.3 あるいは4.4.2 で得た第2画分を濃縮し、0.1～0.5mLのヘキサン溶液としておく。これを活性炭カラムに注入し、移動相をヘキサンのままで4分間流し、溶出液8mLを分取して第1画分とする。ここにはジオルトCBsが含まれている。
- (4) 次に、移動相を50%（v/v）ジクロロメタンを含むヘキサン溶液として20分間流し、溶出液40mLを分取して第2画分とする。ここにはモノルトCBsが含まれている。
- (5) さらに、移動相を30%（v/v）トルエンを含むヘキサン溶液として20分間流し、溶出液40mLを分取して第3画分とする。ここには、ノンルトCBsが含まれている。
- (6) 最後に、オーブンを50℃に加熱し、移動相の流れを逆にしてトルエンを15分間流し、溶出液30mL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1mLに濃縮し、さらに窒素気流により溶媒を揮散除去する（注15）。次にノナン（注16）溶液のシリンジスパイクを検量線作成時と同量添加（注17）し、一定量（20～100 μ L）にする。これをGC-MS分析用溶液とする。
- (8) 4.2 または4.3 あるいは4.4.2 で調製した操作ブランク試験用、2重測定用の試料液も同様に操作してGC-MS分析用溶液とする。

（注18）活性炭埋蔵シリカゲルとしては、和光純薬製のものとしてダイオキシン分析用がある。

（備考1）

（注19）HPLC用活性炭カラムとしては、Hypersil社製、Hypercarb（porousgraphitized carbon）がある。（備考1）

5. ガスクロマトグラフ質量分析計による分析操作

5.1 GC-MSの分析条件の設定と機器の調整

GC-MSの分析条件として、以下の例示は本マニュアル策定のための実証調査で用いられたものである。これを参考にして適宜設定する。

5.1.1 ガスクロマトグラフ (G C) の例

(1) 分析対象物質 : TeCDDs、TeCDFs、PeCDFsの同族体および2,3,7,8-位塩素置換異性体

使用カラム : SP-2331 0.32mm i.d. x 60m、0.2 μ m(film)

カラム温度 : 100 (1.5分保持) (20 /分昇温) 180 (3 /分昇温) 260
(25分保持)

注入口温度 : 260

注入方法 : スプリットレス (スプリット保持時間 : 90秒)

(2) 分析対象物質 : PeCDDs、HxCDDs、HxCDFsの同族体および2,3,7,8-位塩素置換異性体

使用カラム : SP-2331 0.32mm i.d. x 60m、0.2 μ m(film)

カラム温度 : 100 (1.5分保持) (20 /分昇温) 210 (3 /分昇温) 260
(25分保持)

注入口温度 : 260

注入方法 : スプリットレス (スプリット保持時間 : 90秒)

(3) 分析対象物質 : HpCDDs、HpCDFs、OCDD、OCDFの同族体および2,3,7,8-位塩素置換異性体

使用カラム : DB-17 0.32mm i.d. x 30m、0.15 μ m(film)

カラム温度 : 100 (1.5分保持) (20 /分昇温) 200 (10 /分昇温) 280
(5分保持)

注入口温度 : 280

注入方法 : スプリットレス (スプリット保持時間 : 90秒)

(4) 分析対象物質 : コプラナーPCBs

使用カラム : 溶融シリカキャピラリーカラム : DB-5, HT8等
内径 : 0.22mm, 長さ : 50m, 液層膜厚 0.25 μ m等

カラム温度 : 130 (1.0分間保持) (20 /分昇温) 220 (5 /分昇温) 300
(保持)

注入口温度 : 280

注入方法 : スプリットレス(スプリット保持時間 : 60-90秒)

5.1.2 質量分析計 (M S)

分解能 (M/ M):10,000 以上

イオン化電圧 : 40 ~ 70 V

イオン化電流 : 300-1,000 μ A

イオン源温度 : 260

5.1.3 検出法

質量校正 (ロックマス) に当たっては、MS に質量校正用標準物質 (P F K) を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能 (M/ M 10,000以上、10% Valley) 等を分析目的に

応じて所定の値に校正する。質量校正結果は保存する必要がある。

5.2 試料の分析 (SIM法)

(1) 試料と内標準物質の各塩化物毎のモニターイオンおよびロックマス用の質量数を設定する (表 2 - 1 参照)。

表 2 - 1 設定質量数 (モニターイオン) の例

(1) PCDDs 及び PCDFs

	塩素置換体	M ⁺	(M + 2) ⁺	(M + 4) ⁺
試料	TeCDDs	319.8965	321.8936	
	PeCDDs	353.8576	355.8546	357.8516 *
	HxCDDs	387.8186	389.8157	391.8127 *
	HpCDDs		423.7766	425.7737
	OCDD		457.7377	459.7348
	TeCDFs	303.9016	305.8987	
	PeCDFs		339.8597	341.8567
	HxCDFs		373.8208	375.8178
	HpCDFs		407.7818	409.7789
	OCDF	439.7457	441.7428	443.7399
内標準物質	¹³ C ₁₂ -TeCDDs	331.9368	333.9339	
	¹³ C ₁₂ -PeCDDs	365.8978	367.8949	369.8919
	¹³ C ₁₂ -HxCDDs	399.8589	401.8559	403.8530
	¹³ C ₁₂ -HpCDDs	433.8199	435.8169	437.8140
	¹³ C ₁₂ -OCDD	467.7809	469.7779	471.7750
	¹³ C ₁₂ -TeCDFs	315.9419	317.9389	
	¹³ C ₁₂ -PeCDFs	349.9029	351.9000	353.8970
	¹³ C ₁₂ -HxCDFs	383.8639	385.8610	387.8580
	¹³ C ₁₂ -HpCDFs	417.8250	419.8220	421.8191
	¹³ C ₁₂ -OCDF	451.7860	453.7830	455.7801
ロックマス用		330.9792	(4,5-塩化物定量用)	
		380.9760	(5,6-塩化物定量用)	
		430.9729	(7,8-塩化物定量用)	
		442.9729	(7,8-塩化物定量用)	

* PCB の妨害を受ける可能性あり

(2) Co-PCBs

	塩素置換体	M	M+2	M+4
試料	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**
内標準物質	¹³ C ₁₂ -TeCBs	301.9626**	303.9597*	305.9567
	¹³ C ₁₂ -PeCBs	335.9236	337.9207*	339.9177**
	¹³ C ₁₂ -HxCBs	369.8847	371.8817*	373.8788**
	¹³ C ₁₂ -HpCBs	403.8457	405.8428*	407.8398**
ロックマス用		304.9824		
		330.9792		
		380.9760		

* : 存在比が最も高い塩素同位体の質量数

** : 存在比が 2 番目に高い塩素同位体の質量数

- (2) P F K ガスを流しながらロックマスの応答が安定したら、4 で調製した G C - M S 分析用溶液の 1 ~ 2 μ L を G C - M S に注入して、分析を行う。
- (3) (1) で設定した各塩化物の質量数についてクロマトグラムを記録し、2 つのモニターイオンのピーク面積の比を計算する (注 20)。
- (4) 分析終了後、定量作業に入る前に個々の試料毎にロックマスのモニターチャンネルの確認を行う (注 21)。
- (5) 各塩化物の質量数とそれに対応する内標準物質 (クリーンアップスパイク ; c s) の質量数のイオンのピーク面積の比を計算し、5.3 で求めた対応する相対感度係数 (RRFcs) を用いて次式により試料抽出液全量中の各対象塩化物の量 (Q s : n g) を算出する (注 22)。

$$Q_s = \frac{A_s}{A_i(cs)} \times \frac{Q_i(cs)}{RRFcs}$$

Q s : 試料抽出液全量中の各分析対象塩化物の量 (ng)

A s : 試料液中の分析対象塩化物のピーク面積

A i (cs) : 試料液中の内標準物質 (クリーンアップスパイク) のピーク面積

Q i (cs) : 内標準物質 (クリーンアップスパイク) の添加量 (ng)

RRFcs : 検量線作成時に求めた相対感度係数 (クリーンアップスパイク)

- (6) 内標準物質 (クリーンアップスパイク) のピーク面積と内標準物質 (シリンジスパイク : ss) のピーク面積の比および対応する相対感度係数 (RRFss) を用いて次式により回収率を計算し、クリーンアップの回収率を確認する (注 23)。

$$\text{回収率 (\%)} = \frac{A_i(cs)}{A_i(ss)} \times \frac{Q_i(ss)}{RRFss} \times \frac{100}{Q_i(cs)}$$

A i (ss) : 試料液中の内標準物質 (シリンジスパイク) のピーク面積

Q i (ss) : 内標準物質 (シリンジスパイク) の添加量 (ng)

RRFss : 検量線作成時に求めた相対感度係数 (シリンジスパイク)

5.3 検量線の作成

- (1) PCDDs 及び PCDFs については、各塩化物に対して 0.2 ng/mL ~ 1 μ g/mL の濃度範囲で 0 を含めて 5 段階程度の標準濃度系列を調製する (注 24)。この標準濃度系列には定容前にあらかじめクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクとして内標準物質を TeCDDs ~ HpCDDs および TeCDFs ~ HpCDFs では 0.2 ~ 1 ng、OCDD および OCDF では 0.4 ~ 2 ng 添加しておく。

Co-PCBs についても、各塩化物に対して 0.2 ng/mL ~ 1 μ g/mL の濃度範囲で 0 を含めて 5 段階程度の標準濃度系列を調製し、定容前にあらかじめクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクとして Co-PCBs の内標準物質の一定量 (20 ~ 100 ng/mL の濃度になる量) を添加しておく。

- (2) 1 で調製した標準濃度系列の 1 μ L を G C - M S に注入し、5.2 の操作を行って、各塩化物のクロマトグラムを記録する。
- (3) 標準濃度系列毎に各塩化物の 2 つの質量数のイオンのピーク面積の強度比を求め、天然存在比とほぼ一致することを確認する (注 20)。
- (4) 各塩化物の質量数及び内標準物質の質量数のイオンのピーク面積を求め、各塩化物の対応する内標準物質 (クリーンアップスパイク) に対するピーク面積の比と注入した標準溶液中の各塩化

物と内標準物質（クリーンアップスパイク）の濃度の比を用いて検量線を作成し、相対感度係数（RRFcs）（第4節 3.2参照）を算出する（注25）。

また、内標準物質（クリーンアップスパイク）の内標準物質（シリンジスパイク）に対する濃度の比とピーク面積の比を用いて相対感度係数（RRFss）を算出する。

5.4 操作ブランク試験用の試料液の分析

4の操作によりクリーンアップを行った操作ブランク試験用の試料液について5.2の分析操作を行って、各塩化物の操作ブランク値を分析する（注26）（注27）。

5.5 2重測定用の試料液の分析

4の操作によりクリーンアップした2重測定用の試料液について5.2の分析操作を行って、各塩化物の2重測定値を分析する（注28）。

なお、2重測定は、一連の試料において試料数の10%程度の頻度で行う。

5.6 GC - MS装置の感度試験

標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、5.2の分析操作を行って相対感度係数（RRF）の変動を確認する。この確認は一日に一回以上行う（注29）。

（注20）SIMクロマトグラム上の2つ以上のモニターイオンのピーク面積比が標準物質のものと同様であり、同位体の天然存在比に対して±15%（定量下限付近の濃度によっては±25%）以内であれば定量する（表2 - 2参照）。

特に2,3,7,8-位塩素置換異性体は、得られたSIMクロマトグラム上のピークの良い分離とともに保持時間が標準物質と同様であり、対応する内標準物質との相対保持時間も標準物質と一致することで同定を行う。また標準物質のない異性体の同定については、文献などを参照して同定する。

表2 - 2 塩素原子数による同位体ピークの天然存在比

	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	0.01		
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		

Mは最低質量数の同位体を示す。

各塩素数毎にそれぞれ最大強度を示すイオンを100%とした値である。

- (注21) ロックマスチャンネルのクロマトグラムが波を打つなどの変動があった場合で、特に分析対象物質の出現位置においてこの現象が認められた場合には、正確にピークを捕らえていない可能性があり大きな精度低下が生じているため、その成分については定量してはならない。主な要因として、試料の前処理が不十分であることが考えられるので、試料の前処理を再度十分に行い、ロックマスの変動を最小限に抑える必要がある。
- (注22) 2,3,7,8-位塩素置換異性体の定量は、対応する標準物質を用いて行う。その他の異性体の定量については、各塩化物毎に存在する2,3,7,8-位塩素置換体と同じ感度を持つものとして計算する。
- (注23) クリーンアップスパイクの回収率が50%以上 120%以下の範囲から外れるときは再度粗抽出液から前処理を行い再分析する。
- (注24) この濃度範囲は検出下限の値に近い低濃度を含み、GC - MSのダイナミックレンジ内であればならない。
- (注25) 検量線作成時の試料を分析して、第3節 3.2で得られたRRFとの比較を行うとともに、濃度既知の標準試料を同時に分析して検量線の検定を行う。
- (注26) この操作は試料分析に先立って行い、操作ブランク値を土壤中ダイオキシン類濃度に換算した値が目標定量下限(表1-1)を超える場合には、再洗浄や機器の調整を行った後、再度分析し、操作ブランク値を十分低減してから試料を分析する。
- (注27) 特定のピークが妨害を受けた時、原則としてそのデータは使用できないが、そのピークの分析値に対して操作ブランク値が30%以下であれば、そのデータを使用してもよい。
- (注28) 2つ以上の分析値(ダイオキシン類のtotal濃度のTEQ換算値)について平均値を求め、各々の値の差が平均値に比べて30%以内であることを確認する。これより差が大きい場合には、原則として欠測扱いとし、その原因をチェックするとともに、必要に応じて再度試料を調製し、すべての試料について分析を再度行う。
- (注29) 内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して $\pm 20\%$ 以内の変動であることを確認し、これを超えて感度が変動する場合はその原因を取り除き、それ以前の試料の再分析を行う。さらに保持時間については、比較的短い間に変動(通常、一日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上)する場合には、その原因を取り除き、それ以前の再分析を行う。

6. 数値の取扱い

6.1 検出下限、定量下限

定量下限付近の標準溶液(0.2~0.5ng/mL)の1 μ LをGC - MSに注入し、5.2の操作を行って分析値(Qs : ng)を求め、6.2.1の濃度の算出式のQsに代入して土壤中ダイオキシン類濃度を算出する(ただし、濃度算出に用いる数値は試料と同じものを使用)。同一試料を5回以上分析して求めた標準偏差(s)から、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。ただし、操作ブランク値のある場合には操作ブランク値を分析し、標準溶液と操作ブランク値分析のうち、大きい方の標準偏差を用いて算出する(注30)。

この分析は装置の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

(注30) ダイオキシン類の定量下限が目標定量下限(表1-1参照)より大きい時には、器具、装置

等をチェックして、目標定量下限以下になるように調整する。

6.2 測定結果の表示

6.2.1 濃度の算出

5.2で得られた各異性体の量から、次式を用いて試料中の濃度を算出する。

$$C = \frac{(Q_s - Q_t) \times 1,000}{W}$$

C : 分析対象物質の濃度 (pg / g)

Q_s : 試料抽出液全量中の各分析対象塩化物の量 (ng)

Q_t : 操作ブランク試験用試料液中の各分析対象塩化物の量 (ng)

操作ブランク試験を行わない場合には前もって管理している操作ブランク値を用いる。

W : 試料採取量 (乾燥重量 : g)

ダイオキシン類濃度の測定結果は、PCDDs及びPCDFsについては2,3,7,8-位塩素置換の各異性体の濃度及び四塩化物から八塩化物の同族体濃度、Co-PCBsについては各異性体の濃度、それらの総和を表示する(注31)。また1,3,6,8-TeCDD、1,3,7,9-TeCDD、1,2,7,8-TeCDFの濃度についても、汚染源の推定を行う場合の参考とするため定量し、表示する(注31)(表1-2参照)。

各異性体の濃度は、試料における定量下限以上の値はそのまま表示し、試料における検出下限以上で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方法(例えば括弧付きにする等)で表示する。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表示する。また、試料における検出下限及び定量下限も明記する。

各同族体濃度及びそれらの総和は、検出された異性体の濃度で算出する。

濃度はpg/gで表示する。

6.2.2 毒性等量への換算

定量された実測濃度にダイオキシン類の毒性等価係数(表1-3参照)を乗じて毒性等量を算出し、その合計を求め、pg-TEQ/gとして表示する(注32)。

毒性等量の算出の際の定量下限未満の数値の取扱いについては、定量下限未満の数値を0として各異性体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。

あわせて、定量下限未満検出下限以上の数値はそのままその値を用い、検出下限未満の数値は検出下限の1/2の値を用いて各異性体の毒性等量を算出し、それらを合計して求めた値を参考値として付記する。

(注31) 濃度については有効数字は原則として2桁で表す。このとき有効数字の1桁以降を計算し、有効数字1桁下の数字を四捨五入によって丸める。数値の丸めの操作は最小限にする。

(注32) 毒性等量算出に当たっては、各異性体の毒性等量を計算し、その合計を以て有効数字2桁で上記と同様に数値を丸める。つまり個々の異性体の毒性等量については丸めの操作は行わない。

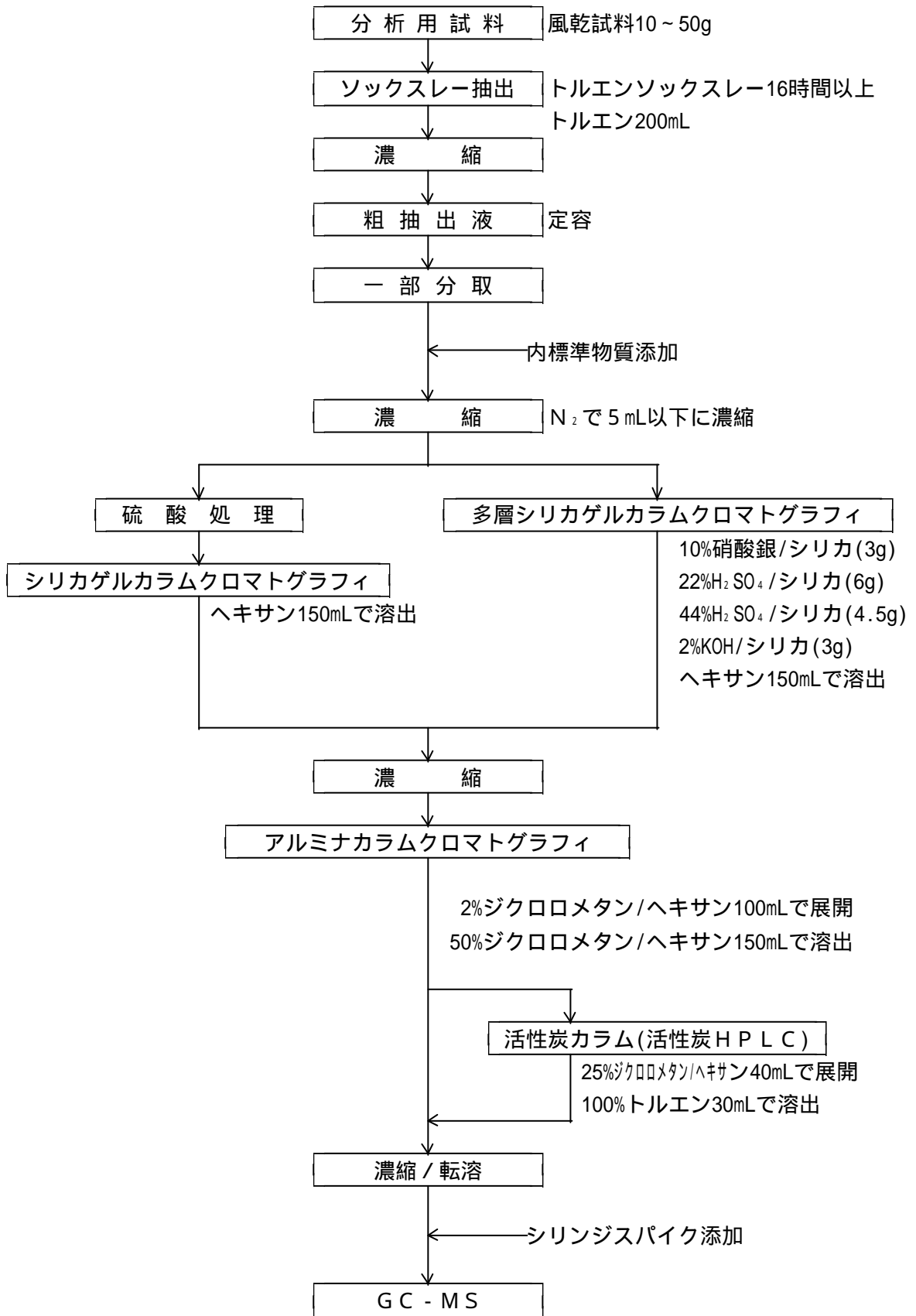


図2-9 土壌試料の分析フロー

第4節 調査精度の管理

本マニュアルで対象とするダイオキシン類の調査に当たっては、超高感度分析が要求されるばかりでなく、塩素置換異性体の多数の同族体を分離・定量するので、極めて高度な精度が要求されるため、精度の管理を十分に行う必要がある。

調査精度の管理は、標準作業手順（SOP：Standard Operation Procedure）の作成、メソッド・バリデーション（試料採取ならびに分析方法の妥当性、器具、装置の性能の評価と維持管理）およびシステム適合性試験（分析値の信頼性の評価）によって行われ、実際の調査に先立ってその妥当性について検証し、かつ、定期的（通常、毎日）に実施することが望まれる。

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、およ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、保管および取扱い方法。
- (2) 前処理用試薬類の準備、精製、保管および取扱い方法。
- (3) 分析用試薬、標準物質等の準備、標準溶液の調整、保管および取扱い方法。
- (4) 分析機器の分析条件の設定、調整、操作手順。
- (5) 分析方法全工程の記録（使用するコンピュータのハードおよびソフトを含む）。

2. メソッド・バリデーション

2.1 試料採取

試料採取に当たっては、常に同一の精度を維持するために、採取方法の妥当性の検討を行う。

2.1.1 試料採取用器具の準備と保管

使用する採取用器具は、必要に応じて有機溶媒等を用いて前もって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。

2.1.2 試料の保管・運搬

採取後の試料は、外部からの混入や分解等を防ぐため、密封・遮光できる容器にいれ、保管・運搬する。また、分析に用いた試料の残りを長期間保存する場合は冷凍保存する。

2.1.3 試料採取の信頼性の確保

試料採取に当たっては、目的とする調査対象に対して代表サンプルの採取が適切に行われなければならない。

(1) 採取地点の選定

調査目的に合致し、調査対象地域の環境を代表すると考えられる地点であること。

(2) 採取深度

調査対象地域での土壌中濃度の状況を代表し、かつ安定した採取が可能な深度であること。

2.2 前処理操作の信頼性の確保

前処理終了後、試料液に着色が無く不揮発性成分が目視で確認できない状態まで十分にクリーンアップを行う。着色していたり、残渣が認められる場合には、キャピラリーカラムにおける成分の分離能の低下、装置のイオン源の汚染に伴う感度変動等による精度の低下、さらにP F K等の校正物質による正確なチューニングの妨害等の原因となる。

2.2.1 分析用試料の調製

採取した土壌試料の風乾にあたっては、クロスコンタミネーションに十分に注意するとともに、2～3日ごとに秤量して水分の減少がなくなることを確認する。また、ふるい分けにあたっては、土塊、団粒を十分に粗砕する。土壌試料の等量混合にあたっては、混合を十分に行う。

2.2.2 ソックスレー抽出

分析用試料は十分に乾いていることを確認する。

2.2.3 液・液抽出

目的の溶媒層への抽出が十分に行われるように溶媒の選択や抽出条件を検討しておく。

2.2.4 硫酸処理

抽出液の着色がないことを確認する。

2.2.5 シリカゲルカラムクロマトグラフィ

シリカゲルカラムクロマトグラフィにおいて、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および量によって異なるので、あらかじめフライアッシュ抽出液等の全同族体を含むものを用いて分画試験を行って条件を決めておく。

2.2.6 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ

フライアッシュ抽出液等を用いて、分画試験を行って溶出位置を確認しておく。

2.2.7 アルミナカラムクロマトグラフィ

アルミナの極性は製造ロットや開封後の保存状態および保存機関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 および1,3,6,8-TeCDF 等が第1分画に溶出する場合がある。また八塩化物が50%(v/v) ジクロロメタン含有ヘキサンの規定量ではすべて溶出しきれない場合もあり、これらについても分画試験で確認する。

2.3 機器分析

ダイオキシン類の分析にあたっては、多数の異性体を分離する必要があることから、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC-HRMS)を用いる。

2.3.1 標準物質

分析値は、採取試料と標準物質の分析結果を比較することによって得られるため、分析値の信頼

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。

ダイオキシン類を内標準法により同定および定量する標準物質としては表2 - 3、内標準物質については表2 - 4のものから目的に応じて使用する（注33）。

表2 - 3 ダイオキシン類の標準物質

(1) PCDDs及びPCDFs

	PCDDs	PCDFs
四塩化物	2,3,7,8-TeCDD	2,3,7,8-TeCDF
五塩化物	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-PeCDF
六塩化物	1,2,3,4,7,8-HxCDD 1,2,3,6,7,8-HxCDD 1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDF 1,2,3,6,7,8-HxCDF 1,2,3,7,8,9-HxCDF 2,3,4,6,7,8-HxCDF
七塩化物	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
八塩化物	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF

(2) Co-PCBs

ortho 位置	PCBs 化合物名	IUPAC No. (BZ No.)
ノンオルトCBs	^{1,2} C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB	77
	^{1,2} C ₁₂ -3,4,4',5-TeCB	81
	^{1,2} C ₁₂ -3,3',4,4',5-PeCB	126
	^{1,2} C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB	169
モノオルトCBs	^{1,2} C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB	105
	^{1,2} C ₁₂ -2,3,4,4',5-PeCB	114
	^{1,2} C ₁₂ -2,3',4,4',5-PeCB	118
	^{1,2} C ₁₂ -2',3,4,4',5-PeCB	123
	^{1,2} C ₁₂ -2,3,3',4,4',5-HxCB	156
	^{1,2} C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB	157
	^{1,2} C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB	167
	^{1,2} C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	189
ジオルトCBs	^{1,2} C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5-HpCB	170
	^{1,2} C ₁₂ -2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	180

表 2 - 4 ダイオキシン類の内標準物質の例

(1) PCDDs及びPCDFs

	PCDDs	PCDFs
四塩化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TeCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDD $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDF
五塩化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF
六塩化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF
七塩化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
八塩化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF

(2) Co-PCBs

ortho 位置	PCBs 化合物名
ノンオルトCBs	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-TeCB $^{13}\text{C}_{12}$ -3,4,4',5-TeCB $^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5-PeCB $^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5,5'-HxCB
モノオルトCBs	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4'-PeCB $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4',5-PeCB $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5-PeCB $^{13}\text{C}_{12}$ -2',3,4,4',5-PeCB $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5-HxCB $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5,5'-HxCB $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB
ジオルトCBs	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,3',4,4',5-HpCB $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5,5'-HpCB

注) ノンオルトCBsについては4種全てを用いること。モノオルトCBs、ジオルトCBsについては各塩素数毎に1種類以上を選択すること。

内標準物質は以下の操作を確認するために用いる。

前処理操作の結果を確認するために用いるクリーンアップスパイク。

GC - MS への試料液の注入を確認するために用いるシリンジスパイク。

したがって、クリーンアップスパイク、シリンジスパイクはそれぞれ別の異性体を用いる。

クリーンアップ用の内標準物質としてすべての化合物に対してその安定同位体標識化合物を用いることが望ましいが、少なくとも各塩素数ごとに最低1種類ずつ添加する。しかし、これらの内標準物質は、質量分析計の設定分解能によっては分析に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては妨害しない条件を十分に検討・確認しておく。

2.3.2 分析機器の調整

使用する分析機器は目的に応じて分析条件を設定し、試料の分析が可能ないように機器を調整する。この際、感度の直線性、安定性等のほか、分析の誤差となる干渉の有無の大きさ、その補正法等、十分信頼できる分析ができるかどうか確認しておく。

(1) MSのチューニング

MSに質量校正用標準物質（ペルフルオロケロセン；PFK）を導入し、MSの質量校正用プログラム等によりマスパターンおよび分解能（M/M 10,000以上、10% Valley）等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。この際、チューニング結果を記録して保管する。

(2) GCの調整

カラム槽温度、注入口温度、キャリア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の劣化により、分析対象物質と他物質との分離が十分でない場合には新品と交換する。ただし、キャピラリーカラムを300mm程度切断（両端または片端）する事により分析対象物質と他物質との分離に問題がなければ交換しなくてもよい。

(3) GC-MS装置の操作条件

キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は、5～10秒程度であるが、ピークを構成するデータポイントを確保するためにはSIM法における周期は最大でも1秒以下にしなければならない。1回の分析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分析しても良いが、この場合には各グループ毎に、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。

（注33）標準溶液や内標準溶液として市販の混合溶液がある。

例えば、Cambridge Isotope Laboratories社（CILジャパン）から、
混合標準溶液（ $50 \pm 5 \mu\text{g/mL}$ ノナン溶液）として、

EDF-949 Native Quantifying Cocktail (2,3,7,8-PCDD/PCDF isomers)

内標準溶液（ $50 \pm 5 \mu\text{g/mL}$ ノナン溶液）として、

EDF-957 Carbon-13 Quantifying Cocktail (2,3,7,8-PCDD/PCDF isomers)

あるいは、Wellington Laboratories（関東化学）から

混合標準溶液（CILのEDF-957相当）

NK-LCS-H; Labeled Compound Solution H (Labeled PCDDs & PCDFs)

が入手できる。(備考1)

3. システム適合性試験(分析値の信頼性の評価)

3.1 装置の安定性

1日1回以上、定期的に検量線の間程度濃度の標準溶液を分析して、ダイオキシン類の各塩素置換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に比べて±20%以内であることを確認し、この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再分析を行う。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%以上、内標準物質との相対保持比が±2%以上)する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再分析を行う。

3.2 検量線の検定

各塩化物標準物質の濃度とピーク面積について内標準物質との比の関係から検量線を作成し、次式により相対感度係数(RRF: Relative Response Factor)を算出する。

$$RRF = \frac{C_{is}}{C_s} \times \frac{A_s}{A_{is}}$$

C_{is} : 標準溶液中の内標準物質の濃度

C_s : 標準溶液中の分析対象物質の濃度

A_s : 標準溶液中の分析対象物質のピーク面積

A_{is} : 標準溶液中の内標準物質のピーク面積

検定用の検量線の作成では、通常5段階以上の濃度を設定し、1つの濃度に対して最低3回の分析を繰り返して行い、全濃度領域では合計で15点以上のデータを得る。これらのデータから算出されるRRFは、分析したすべての濃度でばらつきがない、すなわち、変動係数が±5%以内に収まるように、装置等の設定条件をあらかじめ検討する必要がある。

最小二乗法による一次直線回帰式の切片が限りなく0となるようにする。

定常的な検量線の検定は、検量線作成時に実試料を同時に分析して得た試料を標準として常に同時に分析して行う。もしその定量結果に誤差が生じるときには装置の調整に問題があるので検討し、再度検量線の検定および試料を分析する。

3.3 GCのピークの検出下限と定量下限

定量に際しては、ピークの検出下限を $S/N = 3$ 、定量下限を $S/N = 8$ 、又はそれ以上とし、定量下限以上のピークについてのみを定量する。その時の有効桁数は、 $S/N = 20$ 程度までは1桁、それ以上の強度のピークについては2桁とする。

3.4 検出下限、定量下限の分析

検量線作成時の最低濃度(定量下限付近)の標準溶液を用いて、所定の操作により分析し、得られた分析値を濃度算出式により各試料中のダイオキシン類の濃度に換算する。5回以上分析を行い、その時の標準偏差(s)を算出し、次式のように標準偏差の3倍を検出下限、10倍を定量下限とする。

操作ブランク値のある場合には、操作ブランク試験用試料液を同様に分析して標準偏差を計算し、両方の標準偏差のうち、大きい方を検出下限、および定量下限の計算に用いる。

$$\text{検出下限} = 3s \text{ (pg/g)}$$

$$\text{定量下限} = 10s \text{ (pg/g)}$$

検出下限や定量下限は使用する分析機器や分析条件により異なるため、機器の分析条件を設定した場合等、必要に応じて1回以上分析し、検出下限が目標定量下限（表1 - 1参照）以下であることを確認する。

3.5 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、試験液の調製または分析機器への導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない分析環境を設定し、分析値の信頼性を確保するために行うものであり、前もって操作ブランク値について十分把握しておき、必要に応じてそのデータが提示できるようにしておく（注26）。

操作ブランク値が大きいと分析感度が悪くなるばかりでなく、定量下限が大きくなって分析値の信頼性が低下する。したがって、操作ブランク値は極力低減を図らなければならない。

操作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行わなくてもよいが、重要な変更があった場合には、その都度操作ブランク値を確認する。

3.6 2重測定

試料採取後、試料調製した分析用試料について前処理操作および機器分析における総合的な信頼性を確保するために、風乾・ふるい分け後等量混合して調製した分析用試料について抽出以降の操作を同一条件で2回以上反復して行い、定量下限以上の濃度の調査対象物質について両者の分析値（ダイオキシン類のtotal濃度のTEQ換算値）について平均値を求め、各々の値の差が平均値に比べて

30%以下 $((C_1 - C_2) / \frac{(C_1 + C_2)}{2}) \times 100 \leq 30$)であることを確認する。差が大きい時には、分析値の信

頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。このような場合には、前処理操作および分析機器の安定性等、様々の必要事項についてチェックおよび改善した後、調査に係る全試料について再分析を行う。

2重測定は、一連の試料において試料数の10%程度の頻度で行う。

3.7 回収率確認

GC - MS分析の直前に回収率測定のためのシリジンスパイクを既知量添加し、これをもとに内標準法で使用したクリーンアップスパイクを定量し回収率を求める。

回収率が50～120%の範囲内でない場合には、再度粗抽出液からクリーンアップ以降の操作をやり直す必要がある。

4. データの管理および評価

4.1 異常値、欠測値の取り扱い

分析機器の感度の変動が大きい場合は、分析値の信頼性に問題があるため、再分析を行ったり、欠

測扱いとして再度試料の採取を行う必要がある。このような問題が起こると、多大な労力、時間、コストがかかるだけでなく、異常値や欠測値が多くなると、調査結果全体の評価に影響するため、事前のチェックを十分に行う等、異常値や欠測値を出さないように注意する。また、異常値や欠測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。

4.2 操作の記録

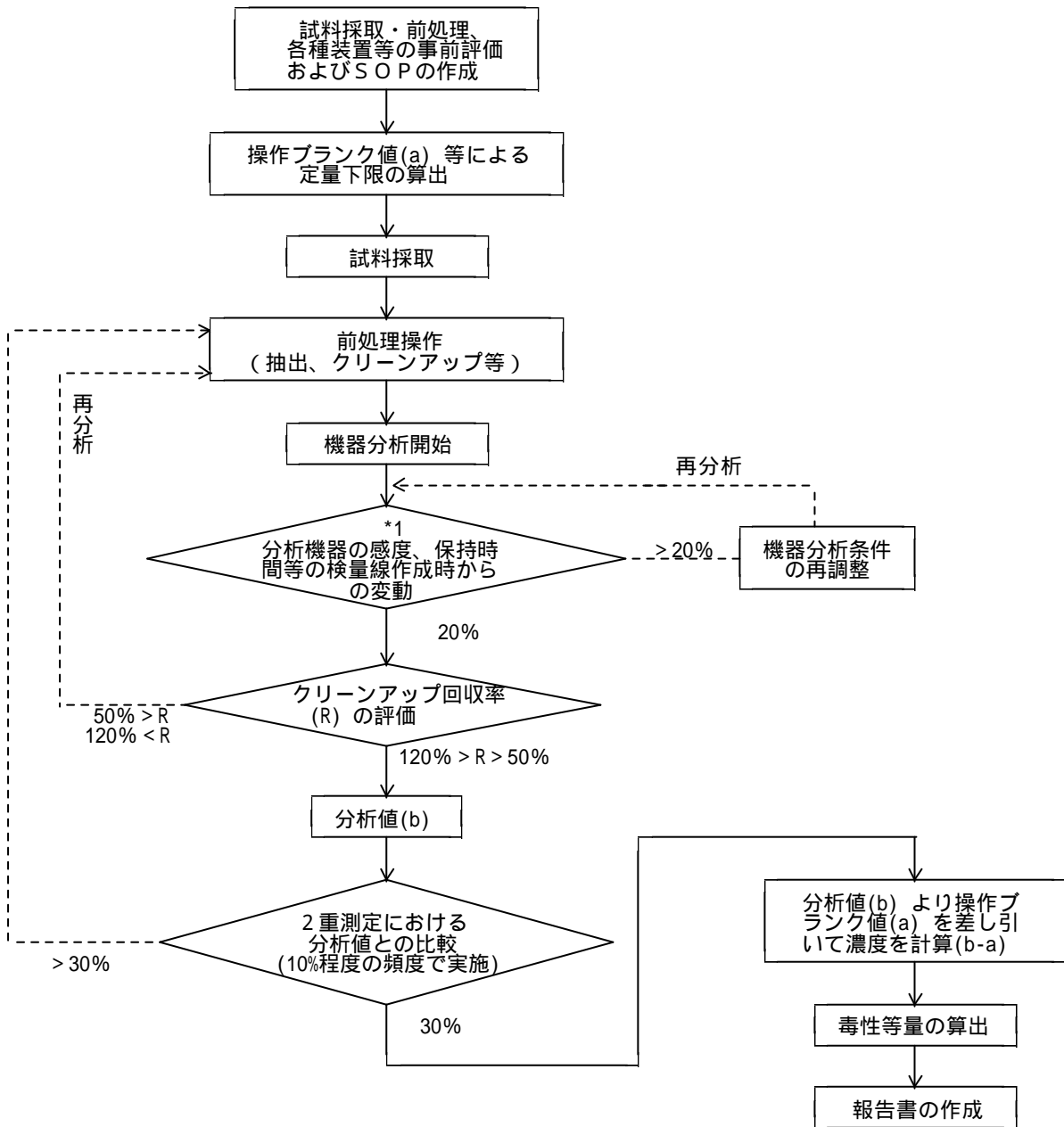
以下の情報を記録し、整理・保管しておく。

- (1) 試料採取に使用する器具の状況。
- (2) 採取地点の状況（土地利用及び管理状況の履歴、地形、発生源からの距離、建築物等の周辺状況）。
- (3) 採取方法、採取地点間の距離。
- (4) 採取試料の状況（含水率、強熱減量、土性等）。
- (5) 分析装置の校正および操作。
- (6) 分析値を得るまでの各種の数値。

5. 精度管理に関する報告

精度管理に関する以下の情報を記録し、データと共に報告する。

- (1) SOPに規定されている次の事項。
 - a) 日常的点検、調整の記録（装置の校正等）。
 - b) 標準物質等のメーカーおよびトレーサビリティ、分析機器の分析条件の設定と結果。
- (2) 検出下限および定量下限の分析結果。
- (3) 操作ブランク試験の結果。
- (4) 前処理操作等の回収試験の検証結果。
- (5) 分析機器の感度の変動。
- (6) 操作記録（試料採取から前処理・分析に関する記録）。



*1 分析機器の感度等の変動：
一連の分析における感度変動は検量線作成時の感度に対して20%以内であること。

図2 - 10 精度管理の概要

第4節 調査上の留意点

1. 試料採取地点の選定

試料採取地点の選定は、調査目的に応じて行うが、資料等調査による関連情報や現地での事前調査による情報を基に選定を行う。

2. 場所の選定

試料採取場所の選定は、裸地で落ち葉等で覆われていない場所を選定することが望ましいが、都市域等では、裸地の選定が難しいので、この場合には、草等で覆われている場所を選定することもやむを得ない。

3. 採取器具

採取器具は、土壌試料を柱状試料として採取することを基本として、市販のサンプラー等を使用して行う。砂質土等で柱状試料の採取が困難な場合は、シャベル、スコップ等を用いて、所定の深さの土壌を採取する。

4. 採取器具等からの汚染防止

採取器具等からの汚染を防ぐ為に、採取器具等は前もって、有機溶媒（残留農薬用試薬）、精製水等で十分洗浄すること。また、1ヶ所5地点混合方式で採取する場合は、同一器具を使用してもよいが、別の地点で採取する場合は、前の地点とのコンタミネーションに十分注意する必要がある、必要に応じて器具の交換や水等での十分な洗浄を行うとともに、手や指についても十分に洗浄を行うこと。

5. 採取器具での採取時

前もって検土杖（土壌が採取できるように先端部分を溝切加工した杖状の金属製器具）等により、小石、礫等の存在を検査し、採取可能かどうか確認するとよい。

6. 試料の保管・運搬

試料の保管・運搬に当たっては周辺空気からの異物混入や周囲への飛散、分解等を防ぐために密閉・遮光しなければならない。

7. 土壌試料の風乾時

土壌試料の風乾時において、試料の上にアルミホイル等を被せて、ほこり等が入らないようにするが、アルミホイルを使用する場合は、有機溶媒等で洗浄するとともに、直接試料の上に被せると、風乾しにくくなる為、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。乾燥時間を速める為に、凍結乾燥やデシケータを用いてもよい。その場合、損失等がない事を確認しておくこと。

8. 土壌試料のふるい分け

土壌試料を2mmのふるいでふるい分ける時、大きな植物残渣（草木の根茎等）は、前もって除くこ

と。ただし腐植となっている落葉（分解の進行により変色し、植物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。

9. 分析用試料の水分含量

分析用試料に水分が多く残っていると、ソックスレー抽出時に抽出効率の低下の原因となるので、十分に風乾すること。

10. 分析全般

分析に必要な器具類、材料及び試薬については、あらかじめ分析に妨害を及ぼす成分が認められないことを確認するとともに、分析対象となる物質についても可能な限りブランクから妨害物質を排除する必要がある。なお、妨害物質がどうしても排除し得ない場合は、ブランクを確実に評価しておくこと。

11. 分析試料量

分析に供する土壌試料の量は、抽出に用いる円筒ろ紙の容量、抽出後の分取率、第2節4.4の操作により調製したGC-MS分析用溶液の最終液量とGC-MSへのインジェクション量の量比、GC-MSの感度を考慮し、適当な値を定める。また、土壌試料の代表性を確保する観点から、なるべく多めの試料を用いることが望ましい。

本マニュアル策定のための実証調査では、GC-MS分析用溶液の最終液量50 μ Lのうち1 μ Lをインジェクションする場合、20g程度の土壌試料を使用した。

12. 内標準物質

定量用の内標準物質はすべてを用いることが望ましいが、一般的には各塩素数ごとに最低1種類ずつ追加することによって定量性及びその再現性が維持される。これらすべての内標準物質は、質量分析計の設定分解能によっては分析に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては妨害しない条件を十分に検討・確認しておく。

13. 前処理

前処理終了後、試料に着色がなく不揮発性成分が目視で確認できない状態まで十分にクリーンアップを行う。着色していたり、残渣が認められる場合には、キャピラリーカラムにおける成分の分離能の低下のみならず、装置のイオン化室内の汚染に伴う感度変動等の精度の低下が生じたり、PFK等の校正用試料のモニターに妨害し、正確なm/zのモニターができなくなる場合があるので注意する必要がある

14. 装置の維持管理

GC-MSの性能を維持するには、日常的なメンテナンスを欠かしてはならない。特に、GCとのインターフェイスやイオン化室内の汚れは、感度や分解能、定量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。

15. 装置の操作条件

キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は、5～10秒程度であるが、ピークを構成するデータポイントを確保するためにSIM法における周期は最大でも1秒以下にしなければならない。1回の分析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分析してもよいが、この場合には各グループごとに、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。

16. キャピラリーカラムの劣化

キャピラリーカラムは、分析対象物質と他物質との分離が十分でない場合には新品と交換すること。ただし、キャピラリーカラムを300mm程度切断（両端又は片端）することにより、分析対象物質と他物質との分離に問題がなければこの限りではない。

17. 検量線

作成した検量線から得られる相対感度係数（RRF）は、分析したすべての濃度領域でバラツキがないものでなければならない。検量線を作成する場合、通常5段階以上の濃度を設定し、1つの濃度に対して最低3回の分析を繰り返し行い、全濃度領域合計で15点以上のデータを得る。これらのデータから算出されるRRFの変動係数が5%以内に収まるように、装置等の設定条件をあらかじめ検討する必要がある。最小二乗法によって一次直線回帰を行い、濃度比/ピーク面積比の関係線を作成した場合、切片が限りなく0となるようなものでなければならない。

定常的な検量線の検定は、検量線作成時に併せて実試料の分析を行い、その分析結果をもとに標準試料をあらかじめ調製しておき、その標準試料を常に一緒に分析することによって行う。このとき標準試料の定量結果に誤差が生じるようであれば装置の調整等に問題があるので、全体を再度見直し、改めて検量線の検定及び試料の分析を行う。

18. ロックマス

分析終了後、定量作業に入る前に個々の試料ごとにロックマスのモニターチャンネルの確認を行う。ロックマスチャンネルのクロマトグラムが波を打つなどの変動があった場合で、特に、分析対象物質の出現位置においてこの現象が認められた場合には、正確に捕らえていない可能性があり大きな精度低下が生じているため、その物質については定量してはならない。

主な要因として、試料の前処理が不十分であることが考えられるので、試料の前処理を再度十分に行い、ロックマスの変動を最小限に抑える必要がある。

19. 回収率

GC-MS分析の直前に回収率測定のためのシリジンスパイクを既知量添加し、これをもとに内標準法でクリーンアップスパイクを定量し回収率を求める。

回収率が50～120%の範囲内でない場合には、再度粗抽出液からクリーンアップ以降の操作をやり直さなければならない。

参考資料1 大気拡散シミュレーションモデルを利用した試料採取地点の選定に関する検討

1. 主旨

焼却施設を発生源とした場合の土壌試料採取地点の選定は、煙突から排出されたダイオキシン類の拡散状況を、気象データ等をもとにシミュレーションすることにより、発生源からの影響を最も受けると予想される場所（最大着地濃度発生地点）を求め、その地点及び周辺地域において重点的な採取を行うことによって、効率的に行うことが可能である。

焼却施設からのガス状物質の拡散のシミュレーションは、ブルーム・パフモデル（平均化モデル）（「窒素酸化物総量規制マニュアル」〔改訂版〕（環境庁））を用いて行うのが一般的である。ダイオキシン類が粒子状物質に吸着して拡散すると仮定した場合のシミュレーションは、このモデルに粒子の重力沈降を考慮した拡散モデルを使用する必要があるが、粒子の粒径及び密度を求めることが困難であるとともに、重力沈降を考慮した場合でも最大着地濃度発生距離（発生源から最大着地濃度発生地点までの距離）は、考慮しない場合と数パーセントしか変わらないことから、煙突からのダイオキシン類の拡散のシミュレーションは、ブルーム・パフモデルを用いて行うことが妥当であると考えられる。

2. 実証試験による検討

焼却施設を発生源とした場合の土壌試料採取地点の効率的な選定に、ブルーム・パフモデルを用いた大気拡散シミュレーションを利用することの妥当性について、検討するため、2地域の焼却施設において、実証試験を実施した。

実証に当たって、焼却施設からのダイオキシン類の拡散について、シミュレーションを実施し、最大着地濃度発生地点を予測するとともに、施設周辺の任意の地点における土壌中ダイオキシン類濃度の分析を行い、シミュレーション結果と実測値の比較検討を行った。

なお、ダイオキシン類の拡散シミュレーションの実施には、以下に示すデータが必要であり、気象データについては、極力、焼却施設に近い地点での測定データを使用した。

また、本参考資料1では、ダイオキシン類のうち、PCDDs及びPCDFsを対象としている。

< 発生源関連データ >

- 煙突実体高さ
- 単位時間当たりの排出ガス量
- 排出ガス密度
- 排出ガス温度

< 気象データ >

- 時間別風向の年間データ
- 時間別風速の年間データ
- 、 の測定点の地表面からの高さ
- 時間別気温の年間データ
- 時間別日射量の年間データ
- 時間別放射収支量の年間データ

3．検討結果

(1) 平面図における検討

2地域でのシミュレーション結果及び実測値を平面図（図A）に示す。シミュレーション結果をもとに、予想されるダイオキシン類濃度を等高線で表した。図中の斜線部分が最大着地濃度発生地点である。また、実測値については、TEQ換算した濃度を、最大濃度の地点を100とする相対値で表した。

シミュレーションの結果は、A地域、B地域とも、主風向の風下方向に最大着地濃度発生地点が予想された。

実測値の結果についても主風向の風下方向において最大値の発生が確認されたが、発生源からの距離は、予想された最大着地濃度発生距離とは若干のズレがみられた。

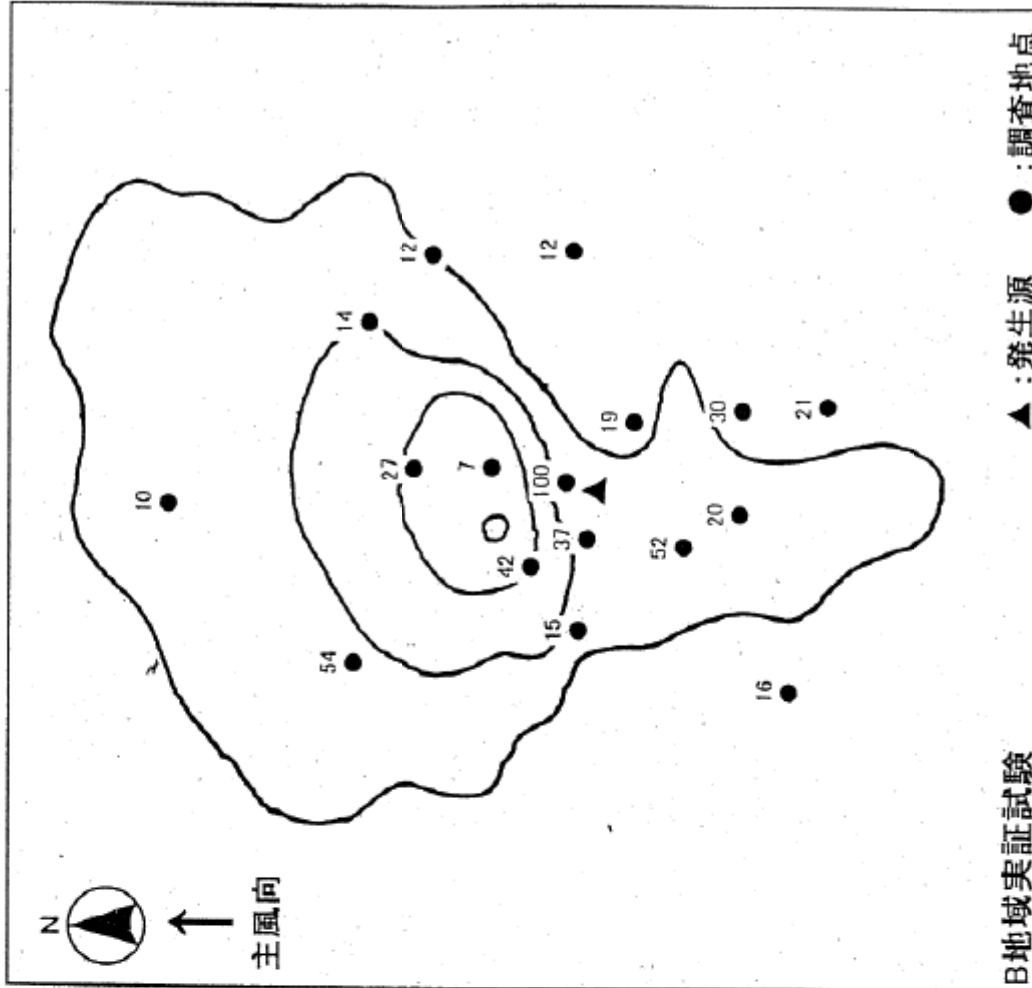
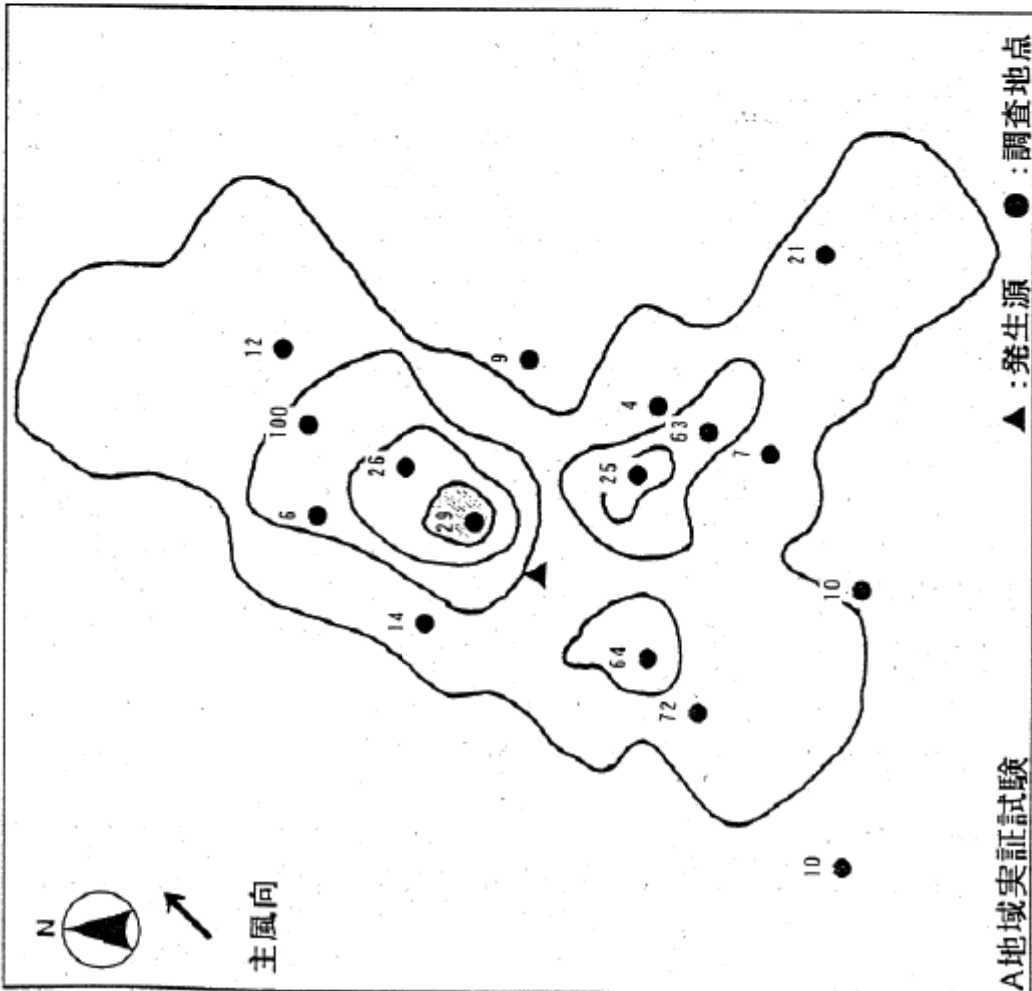
(2) 主風向における検討

シミュレーションによる最大着地濃度発生距離と実測値の最大値発生地点の発生源からの距離について検討を行うため、主風向方向のダイオキシン類濃度と発生源からの距離の関係について、シミュレーション結果、実測値とも、最大濃度を100とする相対値で表した（図B）。

この結果、シミュレーションによって求められた最大着地濃度発生地点の概ね1/2倍から3倍までの範囲に実測値の最大値が発生することから、この範囲において試料採取を行うことにより、施設周辺の最高値を捕捉することができると考えられている。

4．簡便的な試料採取地点の選定

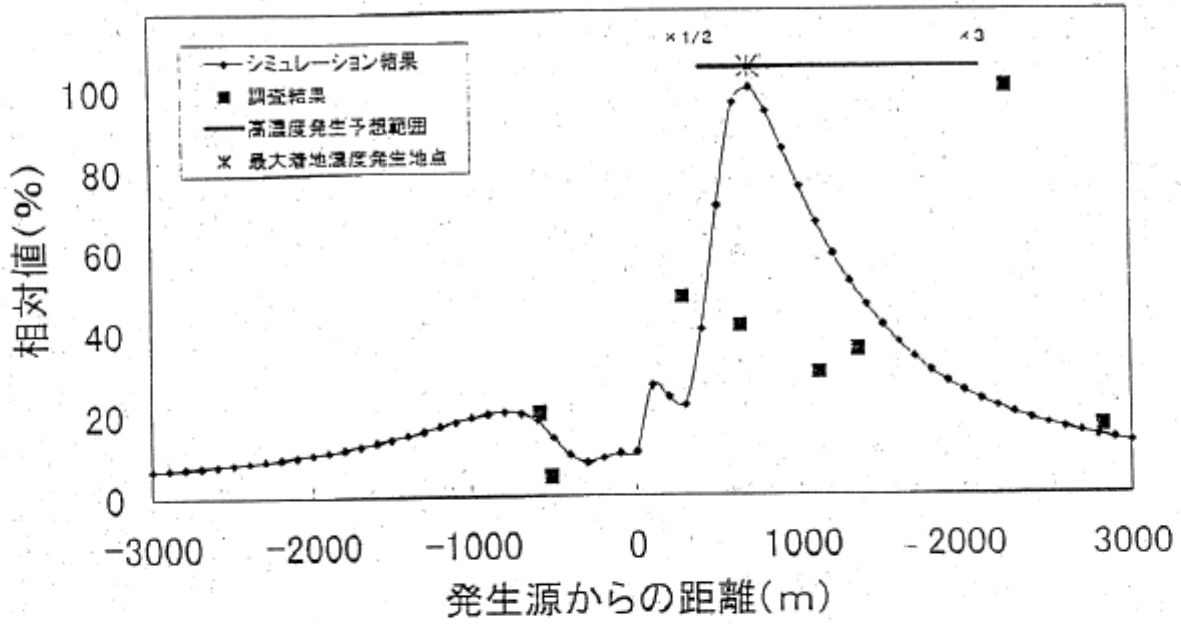
試料採取地点の選定には、シミュレーションモデルの適用が有効であることが示唆されたが、シミュレーションの実施には、気象条件や発生源に関するデータに基づく複雑な計算が必要であることから、簡便法として、「ダイオキシンリスク評価検討会報告書」（平成9年5月、環境庁）の「参考資料2：ごみ焼却施設周辺環境におけるダイオキシン類濃度シミュレーション調査結果」において示されている年平均最大着地濃度発生距離を参考として作成した別表1「代表的なごみ焼却施設より排出されるダイオキシン類の最大濃度発生距離」を参照し、簡便的に最大着地濃度発生距離を予測する方法もある。



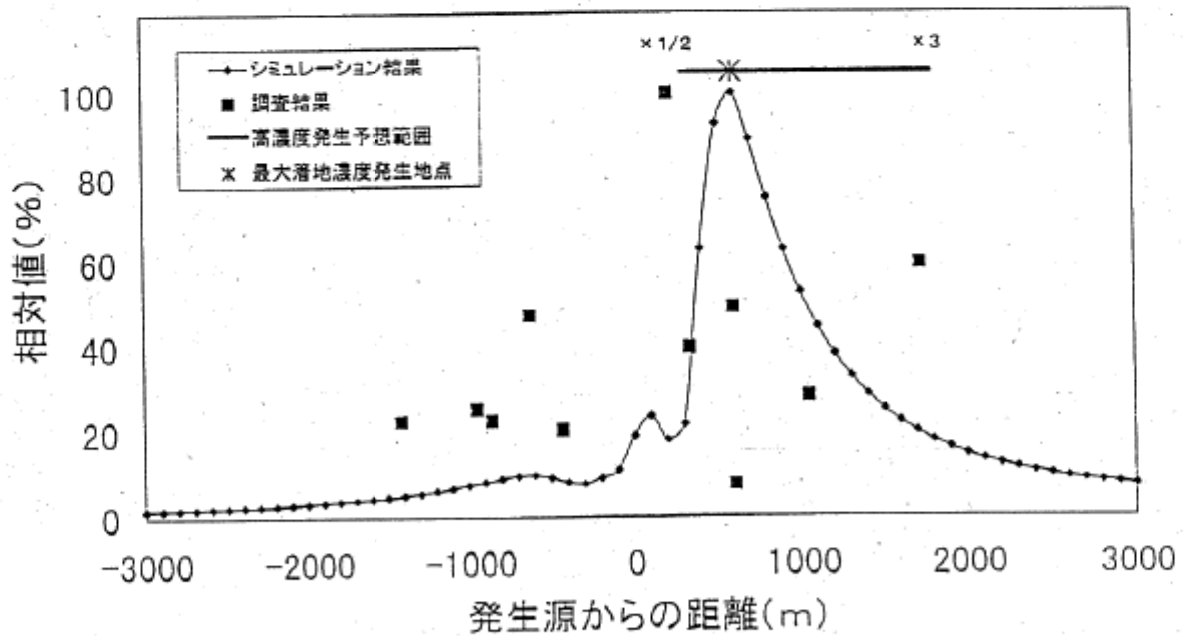
図A シミュレーション結果と実証調査の比較例

(注) 図中の数字は最高濃度を100とした時の調査地点における相対値(%、乾重当)。等高線は、大気拡散シミュレーションモデルによる大気降下物の推定濃度の分布を示したものの、斜線部分は推定される最大着地濃度発生地点のエリア。

A地域



B地域



図B シミュレーション結果と実測濃度(相対値)の比較

別表1 代表的なごみ焼却施設より排出されるダイオキシン類の最大濃度発生距離

処理量 (t/日)	焼却炉形式			排ガス 処理方式	煙 突		最大濃度 発生距離 (m)
					実体高 (m)	形式	
1200	全連続	ストーカ	ボイラー	電気集塵	100	独立	約 900
				バグフィルタ	100	独立	約 800
400	全連続	ストーカ	ボイラー	電気集塵	59	独立	約 600
				バグフィルタ	59	独立	
			水噴射	電気集塵	59	独立	約 600
				バグフィルタ	59	独立	約 700
300	全連続	流動床	ボイラー	電気集塵	59	独立	約 600
				バグフィルタ	59	独立	
			水噴射	電気集塵	59	独立	約 600
				バグフィルタ	59	独立	
200	准連続	ストーカ 又は 流動床	水噴射	電気集塵	59	独立	約 400
				バグフィルタ	59	独立	約 600
60	機械化 バッチ	ストーカ	水噴射	電気集塵	40	独立	約 400
				バグフィルタ	40	独立	
20 又は 10	固定 バッチ	ストーカ	水噴射	マルチサイクロン 又は 電気集塵	30	集合	約 400

- (備考) 1 最大濃度発生距離とは、発生源を起点として、拡散計算より算出した最大着地濃度が発生する地点までの距離をいう。
 2 本シミュレーションでは、排ガスの放出前に再加熱を行う施設を想定している。

(出典) 「ダイオキシンリスク評価検討会報告書」ダイオキシンリスク評価検討会、平成9年5月

参考資料 2 試料採取深度に関する検討

土壌中のダイオキシン類濃度の調査に当たっては、調査目的や採取地点の土地利用状況等を考慮し、適切な採取深度を設定する必要がある。

なお、本参考資料 2 で示している事例等は、ダイオキシン類のうち、PCDDs及びPCDFsを対象としている。

1 ダイオキシン類の土壌表層への蓄積

ダイオキシン類の土壌中への蓄積の最も典型的な例として、焼却場等に起因して大気拡散により広域的に発生する場合が想定されるが、大気経由で土壌中に蓄積するダイオキシン類は、一般には表層部分に多く存在し、米国ミシガン州及びグアムにおける調査では、全ての事例で、土壌中の全ダイオキシン類の80%以上が表層から深さ15cmまでの間に存在していた(図C)。

2 適切な採取深度

(1) 諸外国の例

焼却施設の影響を調査しようとする場合、表層部分の土壌中ダイオキシン類濃度を測定することが重要であると考えられる。諸外国の例を見ると、地表面から5cmまでの土壌を調査していることが多い(別表2)。

(2) 我が国の調査事例

我が国における過去の調査では、同一県内の複数地域で採取深度0~2cm及び0~5cmについてダイオキシン類濃度を調査した事例がある(図D)。この事例では0~2cmの測定結果が0~5cmの測定結果より高い傾向が認められるが、調査地点によっては逆のケースもある。

両者の平均値は、それぞれ4.4 TEQ-pg/g(0~2cm)、3.2 TEQ-pg/g(0~5cm)であり、その差は30%程度であった。この差は、分析の精度を考慮すると、あまり大きいものではないと考えられる。

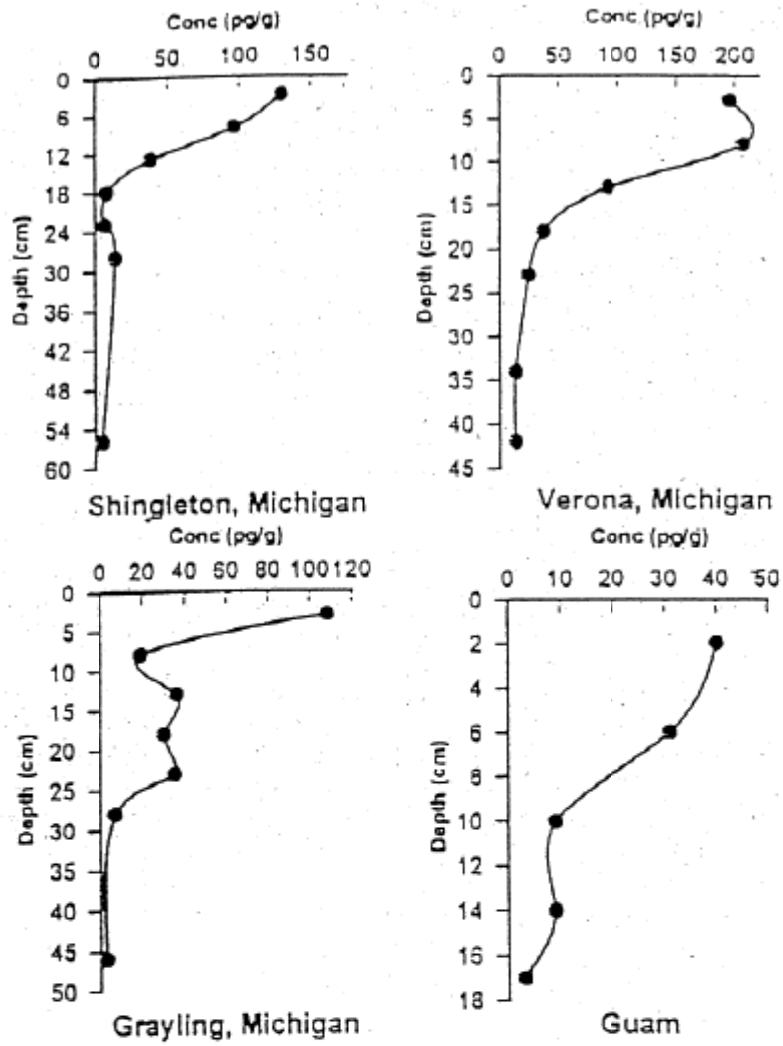
(3) 再現性・安定性

実際の試料採取に当たっては、精度管理の点から、再現性が高く、安定した採取が求められる。草地や芝地等から試料を採取する場合、植物体の存在により土壌表層が判然とせず、採取深度の測定誤差が生ずることがあるが、採取深度を浅く設定すると、採取深度に占める誤差の割合が大きくなることから、試料採取量の相対的なバラツキが大きくなり、再現性が担保されなくなることが懸念される。また、根茎の存在により、採取した柱状試料を地表面から安定的に浅い位置で切り取ることは容易ではない。

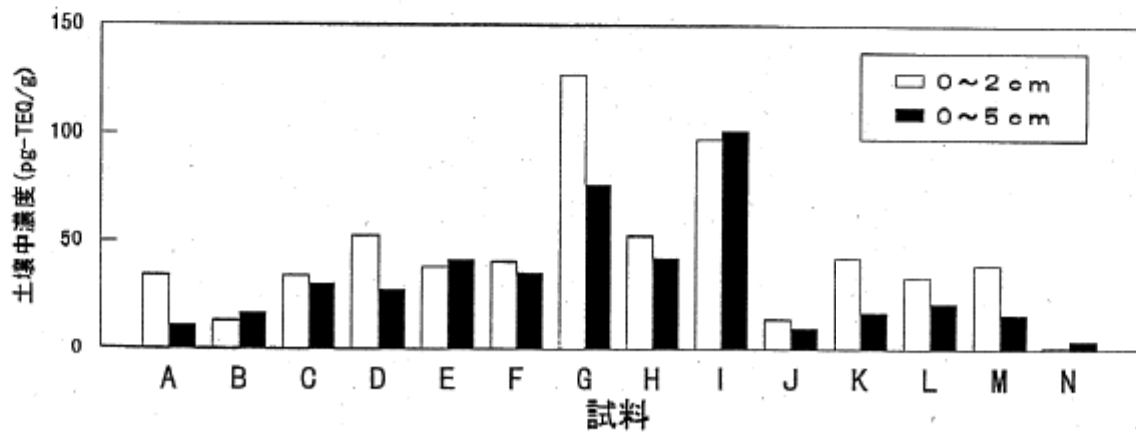
(4) 試料採取深度

以上の検討を踏まえ、一般的な土壌を調査する場合には、諸外国においても実績があり、表層付近と同程度の濃度を示すと考えられ、作業の安定性の高い、地表面から5cmまでの試料を採取することが妥当であると考えられる。

また、農耕地における採取深度は、ドイツでは地表面から30cmまでの土壌試料を採取して調査が行われており、我が国の一般的耕耘深度(耕作に伴う攪拌の範囲)及び作物の根圏等を考慮し、地表面から30cmまでの試料を採取することが妥当と考える。



図C 土壤表層部へのダイオキシン類の局在
(資料: Brzuzy, L.P., Hites, R.S. (1995), Environmental Science & Technology 29, No.8)



図D 試料採取深度と土壤中ダイオキシン類濃度の関係

別表2 土壌試料採取深度に関する海外の事例

国	場 所	サンプリングの深さ	出 典
ドイツ	<ul style="list-style-type: none"> ・耕地、攪乱された土地(基礎調査) ・牧草地、攪乱されていない土地(基礎調査) 	0～30cm 0～10cm	UBA(ドイツ環境庁,1992)
オランダ	<ul style="list-style-type: none"> ・オランダ全土に40kmの格子をかけ、交点近くで選定(バックグラウンド測定) ・20年間耕作されていない耕地 	0～5cm 及び 5～10cm	RIVM(オランダ国立公衆衛生環境研究所,1994)
アメリカ	ミシガン州、インディアナ州等(土地の用途不明)	0～30cm, 30～60cm 60～90cm	Brzuzy,L.P.,Hites,R.S.(1995)Environmental Science & Technology 29, No.8
	ミネソタ州内、非耕作地	0～2.5cm (1インチ)	Reed,L.ほか(1990)Chemosphere 21,No.1/2
イギリス	ドンカスター州(できるだけ土壌の攪乱のない地点)	0～5cm	Stenhouse,I.A.ほか(1990)Chemosphere 21,No.4/5

参考資料 3 野外土性の判定

土性は、粒径の異なる個々の土壌粒子の占める割合を表すものであるが、ダイオキシン類の土壌中での挙動が、土性によって影響されることも考えられることから、採取試料の土性を把握することは重要である。

正確な土性の判定に当たっては、実験室において粒径分析を行う必要があるが、現場で手ざわりや肉眼的観察によって、おおよその判定（野外土性という）を行うこともできる。

野外土性を判定するには、可塑性が最大になるように少量の水でしめらせたのち、親指と人差指の間や手のひらの上で人さし指を使ってこねて、砂の感触の程度、ねばり具合、付着の程度、またどの程度まで細く長くのばせるかなどを調べ、別表3に示した目安に従って判定する。

別表3 野外土性の判定の目安

判定法	土性と略号
ほとんど砂ばかり（砂85%以上）で、ねばり気を全く感じない。	砂土（S）
砂の感じが強く（砂65～85%）、ねばり気はわずかしかない。	砂壤土（SL）
ある程度砂を感じ（砂40～65%）、ねばり気もある。 砂と粘土が同じくらいに感じられる。	壤土（L）
砂はあまり感じないが、サラサラした小麦粉のような感触（シルト45%以上）がある。	シルト質壤土（SiL）
わずかに砂を感じるが、かなりねばる（粘土15～25%）。	埴壤土（CL）
ほとんど砂を感じないで、よくねばる（粘土45%以上）。	重埴土（HC）

（参考文献）ペドロジスト懇談会編：土壌調査ハンドブック、博友社

（参考）

野外土性の判定にはかなり熟練を要するため、粒径分析によって土性が明らかにされている数種類の標準試料（注）を携行し、これを参考にすればよい結果が得られる。

（注）日本土壌協会編：土性練習用土壌標本（富士平工業K.K.）。

参考資料4 試料調製時のふるいのサイズ

試料調製時のふるいは、土壌試料から小石や植物体等の夾雑物を除くために重要な工程であるが、ふるいのメッシュのサイズによって試料の粒径（すなわち単位重量あたりの土壌粒子の表面積）や分析試料の歩留りが変わることから、分析結果や試料の代表性に影響することもあると考えられる。このため、適切なふるいのメッシュのサイズについて検討を行うことは重要であると考えられる。

一般的な土壌試料を0.5mm、1.0mmおよび2.0mmのメッシュのふるいを用いてふるい分けを行った後、試料中のPCDDs及びPCDFs濃度を分析した結果、一般的な土壌では今回検討した3種類のメッシュのサイズでは、総ダイオキシン類濃度及び同族体の組成に明確な違いは見られなかった（別表4）。

ふるい分け後の試料重量を比較すると、ふるいをかける以前の試料重量を100とした場合、2.0mmメッシュでは、74%、1.0mmメッシュでは52%、0.5mmメッシュでは31%という結果が得られたことから、メッシュのサイズの小さいものでは、分析試料の歩留まりが低くなり、試料の代表性が損なわれることが懸念された。

また、一般的な土壌汚染を調査する場合の指針である「土壌の汚染に係る環境基準について（平成3年8月23日環境庁告示第46号）」では、ふるいの工程で2.0mmのメッシュのふるいを採用されていることから、ダイオキシン類の調査を行う場合も、2.0mmのメッシュのふるいを採用することが妥当と考えられる。

別表4 ダイオキシン類分析結果及び試料の歩留りに関するメッシュのサイズの影響

Mesh	0.5mm	1.0mm	2.0mm
TeCDDs	0.9	0.8	0.8
PeCDDs	1.0	0.8	1.0
HxCDDs	2.9	2.7	3.2
HpCDDs	8.5	8.2	8.3
OCDD	78.8	68.9	76.3
TeCDFs	1.4	1.3	2.2
PeCDFs	1.4	1.4	1.5
HxCDFs	3.3	3.0	2.7
HpCDFs	4.0	4.2	2.5
OCDF	1.8	1.6	1.6
PCDDs	92.2	81.4	89.5
PCDFs	11.9	11.4	10.5
PCDDs+PCDFs	104.1	92.9	100.0
試料重量	31	52	74

unit:%

- 注) 1 表中の同族体濃度は、2.0mmメッシュのふるいを用いた試料の総ダイオキシン類濃度を100とした時の各々の相対値。
 2 試料重量は、篩いをかける以前の試料重量を100とした時の各々の篩い後の重量の相対値。