

ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及び ポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法

平成 14 年 10 月

環境省 環境管理局
総務課ダイオキシン対策室

マニュアル制定にあたって

臭素系ダイオキシンは、ダイオキシン類対策特別措置法附則第2条に調査研究を進めるよう規定されているが、塩素系ダイオキシン類と比較しても、光分解されやすい等の性質があり、高度な測定技術が必要な物質である。しかしながら、これまで測定方法の詳細について標準化されておらず、測定方法の確立に対する社会的要請が高かった。

本マニュアルは、環境省環境管理局が株式会社ニッテクリサーチに請け負わせて原案を作成し、臭素系ダイオキシンに関する検討委員会の委員及び国立環境研究所森田昌敏統括研究官にご助言をいただき、ポリプロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリプロモジベンゾフランの調査方法について、暫定マニュアルとして取りまとめたものである。なお、今後の科学的知見の集積等を踏まえ、逐次改定する予定である。

本マニュアルにより、臭素系ダイオキシンの調査研究が進み、環境保全活動の一助になれば幸いである。

平成14年10月

環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室

臭素系ダイオキシンに関する検討委員会委員名簿

(敬称略、五十音順)

- 太田 壮一 摂南大学薬学部衛生薬学科助教授
- 酒井 伸一 独立行政法人国立環境研究所循環型社会形成推進・廃棄物研究センター
センター長
- 鈴木 茂 独立行政法人国立環境研究所循環型社会形成推進・廃棄物研究センター
主任研究員
- 田辺 信介 愛媛大学沿岸環境科学研究センター教授
- 益永 茂樹 横浜国立大学大学院環境情報研究院教授
- 渡辺 功 大阪府立公衆衛生研究所公衆衛生部 環境衛生課長

目 次

	ページ
第1章 概論	
はじめに	1
1. 調査対象物質	1
2. 引用規格	2
3. 用語の定義	2
4. 測定方法の概要	4
第2章 各論	
第1節 試料採取方法	
1. 排ガス	6
2. 水質(排水, 環境水)	13
3. 環境大気	15
4. 土壌	18
5. 底質	26
6. 水生生物	27
第2節 試料の前処理	
1. 試料の前処理の概要	31
2. 試薬	32
3. 器具及び装置	34
4. 前処理操作	36
第3節 同定及び定量	
1. 同定と定量の概要	49
2. 試薬及び装置	49
3. 測定操作	50
4. 同定及び定量	55
5. 検出下限及び定量下限	57
6. クリーンアップスパイク回収率の確認	59
7. 結果の報告	59

目 次

	ページ
第4節 測定データの品質管理	
1. 測定データの信頼性の確保	61
2. 測定操作における留意事項	63
3. 精度管理に関する報告	68
付表 1 PBDDs 及び PBDFs のガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件の一例 (1)	69
付表 2 PBDDs 及び PBDFs のガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件の一例 (2)	70
付表 3 測定結果の記載例(1)	71
付表 4 測定結果の記載例(2)	72
参考資料 1 PBDDs 及び PBDFs (標準溶液) のクロマトグラムの一例 (1)	73
参考資料 2 PBDDs 及び PBDFs (標準溶液) のクロマトグラムの一例 (2)	74
参考資料 3 PBDDs 及び PBDFs (実試料) のクロマトグラムの一例 (3)	75
参考資料 4 PBDDs 及び PBDFs (実試料) のクロマトグラムの一例 (4)	76
参考資料 5 ヘプタ及びオクタブロモジベンゾ - パラ - ジオキシンと ヘプタ及びオクタブロモジベンゾフランの暫定調査方法	77

第1章 概論

はじめに

本調査方法は、排ガス、水質(排水・環境水)、環境大気、土壌、底質及び水生生物中のポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン(以下、PBDDsと称す。)とポリブロモジベンゾフラン(以下、PBDFsと称す。)の濃度に関して調査を行う場合に、参考として活用されることを目的として、一般的な技術手法を示したものである。調査に当たっては、本調査方法に示す手法を参考に、調査対象地域及びその周辺の状況・調査対象試料の種類などに応じて計画を策定することが望ましい。なお、調査対象地域及びその周辺の状況・調査対象試料の種類などによっては、本調査方法に示す以外の適当な手法を用いることは差し支えない。

また、今後の科学的知見の集積、標準試薬類の整備などによって、本調査方法の改訂が求められるものである。

PBDDs 及び PBDFs の調査に当たっては、入手可能な標準試薬類を用いた分析手法に限定されるため、サンプリングスパイクの内標準物質添加を省略することとした。

七、八臭素置換同族体濃度は、標準試薬類による定性・定量の確認が難しいと見込まれることから、参考法として扱った。

本調査方法で使用するガスクロマトグラフ質量分析計(以下、GC/MS と称す。)は、ガスクロマトグラフのカラムにキャピラリーを用い分解能が 10,000 以上の二重収束形質量分析計であり、GC/MS の検出下限は、装置及び測定条件により変動はあるが、四臭素化物で 0.5pg, 五臭素化物で 2.5pg, 六臭素化物で 10pg 以下である。

なお、PBDDs 及び PBDFs の調査全般の注意事項として、光分解の影響が著しいことから、十分な遮光を行うことが必要である。

1. 調査対象物質

本調査方法では、PBDDs 及び PBDFs のうち、テトラからヘキサブロモジベンゾ-パラ-ジオキシンの 2,3,7,8-位臭素置換異性体(5 種; 2,3,7,8- TeBDD, 1,2,3,7,8- PeBDD, 1,2,3,4,7,8- HxBDD, 1,2,3,6,7,8- HxBDD, 1,2,3,7,8,9- HxBDD)と、テトラからヘキサブロモジベンゾフランの 2,3,7,8-位臭素置換異性体(4 種; 2,3,7,8- TeBDF, 1,2,3,7,8- PeBDF, 2,3,4,7,8- PeBDF, 1,2,3,4,7,8- HxBDF)及びテトラからヘキサブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン・テトラからヘキサブロモジベンゾフランの各同族体を測定対象物質とした。

2. 引用規格

次に掲げる規格は、この調査方法に引用されることによって、この調査方法の一部を構成する。これらの引用規格は、その最新版（追補を含む）を適用する。

JIS K 0094	工業用水・工場排水の試料採取方法
JIS K 0095	排ガス試料採取方法
JIS K 0123	ガスクロマトグラフ質量分析通則
JIS K 0211	分析化学用語（基礎編）
JIS K 0215	分析化学用語（分析機器部門）
JIS K 0557	用水・排水の試験に用いる水
JIS K 0901	気体中のダスト試料捕集用ろ過材の形状、寸法並びに性能試験方法
JIS K 1107	高純度窒素
JIS K 8040	アセトン（残留農薬・PCB 試験用）（試薬）
JIS K 8093	エタノール(99.5)（残留農薬・PCB 試験用）（試薬）
JIS K 8117	ジクロロメタン（残留農薬・PCB 試験用）（試薬）
JIS K 8180	塩酸（試薬）
JIS K 8550	硝酸銀（試薬）
JIS K 8574	水酸化カリウム（試薬）
JIS K 8680	トルエン(試薬)
JIS K 8825	ヘキサン(残留農薬・PCB 試験用)(試薬)
JIS K 8891	メタノール(試薬)
JIS K 8951	硫酸(試薬)
JIS K 8987	硫酸ナトリウム(試薬)
JIS K 9703	2,2,4-トリメチルペンタン(試薬)
JIS R 3503	化学分析用ガラス器具
JIS R 3505	ガラス製体積計
JIS Z 8401	数値の丸め方
JIS Z 8808	排ガス中のダスト濃度の測定方法

3. 用語の定義

この調査方法で用いる用語の定義は、JIS K 0094, JIS K 0095, JIS K 0123, JIS K 0211 及び JIS K 0215 によるほか、次による。

- (1) 異性体 異性の関係にある化合物。ここでは、各個別の化合物。
- (2) 同族体 臭素の置換数が同じで置換位置だけを異にする一群の化合物。
- (3) PBDDs ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン(Polybrominated dibenzo-p-dioxins)
- (4) PBDFs ポリブロモジベンゾフラン(Polybrominated dibenzofurans)
- (5) TeBDDs テトラブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン(Tetrabromodibenzo-p-dioxins)
- (6) PeBDDs ペンタブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン(Pentabromodibenzo-p-dioxins)
- (7) HxBDDs ヘキサブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン(Hexabromodibenzo-p-dioxins)
- (8) HpBDDs ヘプタブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン(Heptabromodibenzo-p-dioxins)
- (9) OBDD オクタブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン(Octabromodibenzo-p-dioxin)

- (10) TeBDFs テトラブロモジベンゾフラン(Tetrabromodibenzofurans)
 (11) PeBDFs ペンタブロモジベンゾフラン(Pentabromodibenzofurans)
 (12) HxBDFs ヘキサブロモジベンゾフラン(Hexabromodibenzofurans)
 (13) HpBDFs ヘプタブロモジベンゾフラン(Heptabromodibenzofurans)
 (14) OBDF オクタブロモジベンゾフラン(Octabromodibenzofuran)
 (15) 2,3,7,8-位臭素置換異性体 2,3,7,8-位に置換臭素をもつテトラからヘキサブロモジベンゾ - パラ - ジオキシシ 5 種とテトラからヘキサブロモジベンゾフラン 4 種の計 9 異性体で、次に示すものである。

1) テトラからヘキサブロモジベンゾ - パラ - ジオキシシ

- 2,3,7,8-テトラブロモジベンゾ - パラ - ジオキシシ(2,3,7,8-TeBDD)
 1,2,3,7,8-ペンタブロモジベンゾ - パラ - ジオキシシ(1,2,3,7,8-PeBDD)
 1,2,3,4,7,8-ヘキサブロモジベンゾ - パラ - ジオキシシ(1,2,3,4,7,8-HxBDD)
 1,2,3,6,7,8-ヘキサブロモジベンゾ - パラ - ジオキシシ(1,2,3,6,7,8-HxBDD)
 1,2,3,7,8,9-ヘキサブロモジベンゾ - パラ - ジオキシシ(1,2,3,7,8,9-HxBDD)

2) テトラからヘキサブロモジベンゾフラン

- 2,3,7,8-テトラブロモジベンゾフラン(2,3,7,8-TeBDF)
 1,2,3,7,8-ペンタブロモジベンゾフラン(1,2,3,7,8-PeBDF)
 2,3,4,7,8-ペンタブロモジベンゾフラン(2,3,4,7,8-PeBDF)
 1,2,3,4,7,8-ヘキサブロモジベンゾフラン(1,2,3,4,7,8-HxBDF)

- (16) GC/MS ガスクロマトグラフ質量分析計(Gas Chromatography Mass Spectrometer)。
 (17) RRF 相対感度係数(Relative Response Factor)。
 (18) 装置の検出下限 測定に使用する GC/MS で検出できる最小量。
 (19) 測定方法の検出下限 前処理から GC/MS 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。
 (20) 試料における検出下限 検出できる各試料中の最小濃度。
 (21) 装置の定量下限 測定に使用する GC/MS で定量が可能な最小量。
 (22) 測定方法の定量下限 前処理から GC/MS 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。 一般には、この定量下限付近にくらべ、検出下限付近では 3 倍程度の誤差が見込まれている。
 (23) 試料における定量下限 定量が可能な試料中の最小濃度。
 (24) μ g 10^{-6} g
 (25) n g 10^{-9} g
 (26) p g 10^{-12} g

4. 測定方法の概要

対象媒体ごとに試料を採取し、PBDDs 及び PBDFs を抽出後、クリーンアップしてガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で同定、定量する。PBDDs 及び PBDFs は光分解が著しいことから、測定全般において可能な限り遮光する。この測定のフローを、図 1 に示す。

(参考)PBDDs 及び PBDFs は非常に有害性が高いので、吸入、誤飲、直接皮膚への接触などをできるだけ避け、前処理室及び分析室の換気並びに廃液や廃棄物の管理は十分に行うことが望ましい。また、その他の薬品、溶媒などでも吸入や誤飲によって測定者の健康を損なうものがあるので、取扱いはできるだけ慎重に行い、実験室の十分な換気に注意する。

4.1 排ガス

排ガス中の PBDDs 及び PBDFs を、JIS Z 8808 に準じたフィルターによる“ろ過捕集”，吸収瓶(インピンジャー)による“吸収捕集”及び吸着カラムによる“吸着捕集”で捕集し、各捕集部から抽出後、クリーンアップしてガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で同定、定量する。

4.2 水質(排水，環境水)

環境水(公共用水域，地下水)及び排水(工場排水など)中の PBDDs 及び PBDFs を、抽出後、クリーンアップしてガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で同定、定量する。

4.3 環境大気

環境大気中の PBDDs 及び PBDFs を、石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームに捕集し、抽出後、クリーンアップしてガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で同定、定量する。

4.4 土壌

土壌中の PBDDs 及び PBDFs を、抽出後、クリーンアップしてガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で同定、定量する。

4.5 底質

底質中の PBDDs 及び PBDFs を、抽出後、クリーンアップしてガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で同定、定量する。

4.6 水生生物

水生生物中の PBDDs 及び PBDFs を、抽出後、クリーンアップしてガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で同定、定量する。

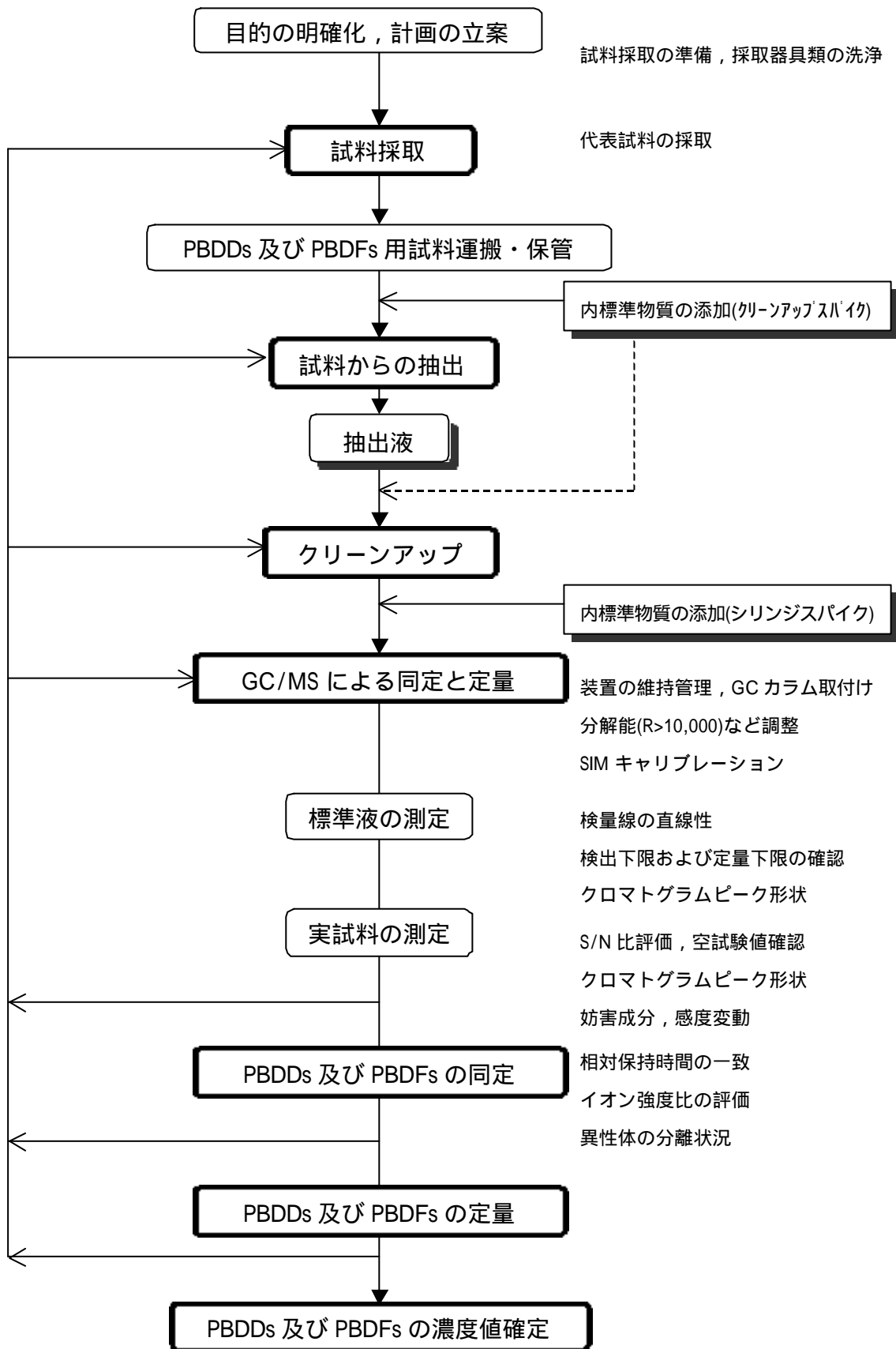


図 1 PBDDs 及び PBDFs 測定の流れ

第2章 各論

第1節 試料採取方法

1. 排ガス

試料ガス採取の一般的事項は JIS K 0095 による。

1.1 排ガス試料採取の概要

排ガス試料の採取手順の概略を図 2 に示す。

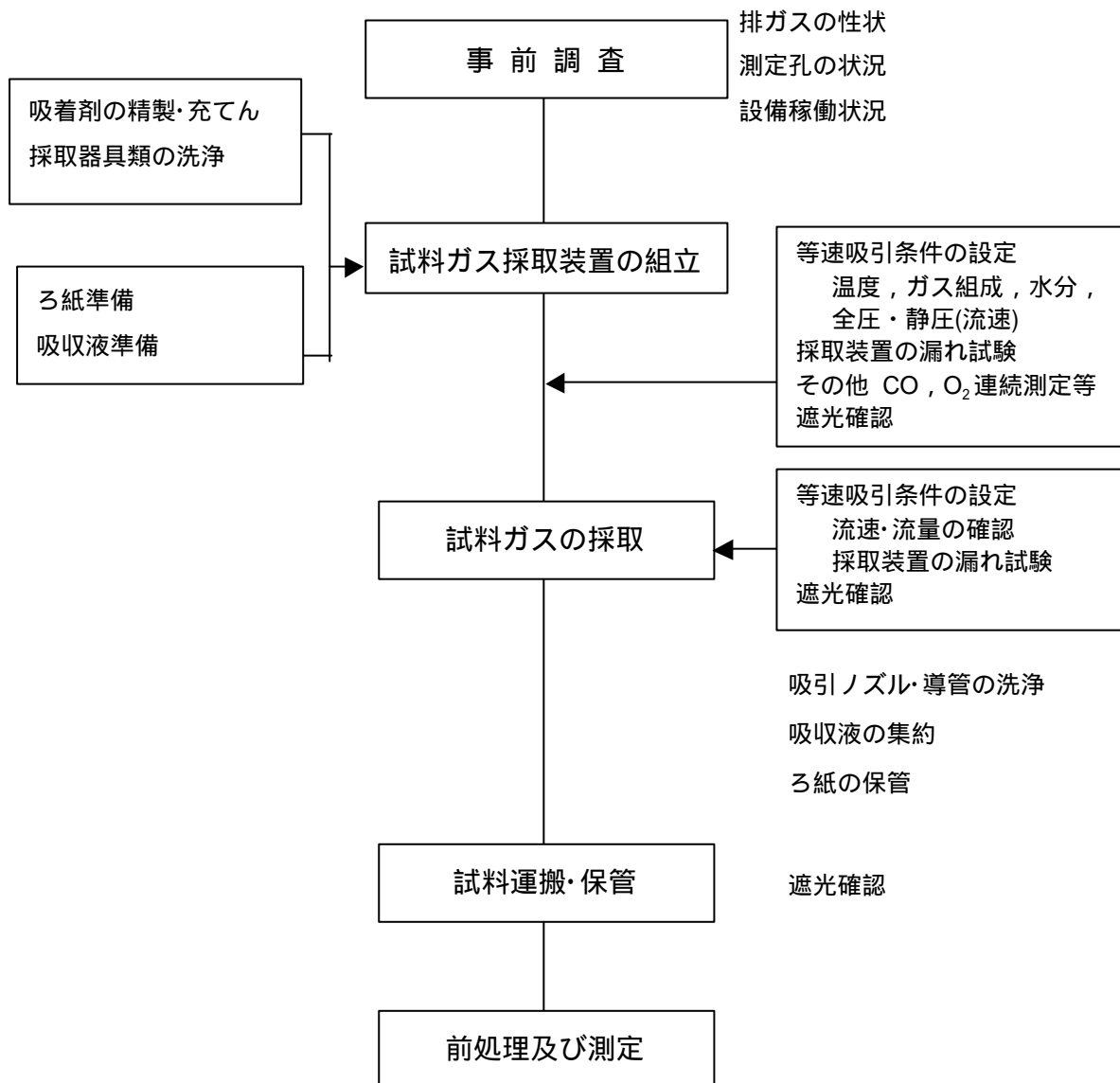


図 2 試料ガスの採取の作業手順

1.2 試薬

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

(1) 水

JIS K 0557 に規定する A4(又は A3)の水。

(2) ヘキサン

JIS K 8825 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(3) 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。

(4) アセトン

JIS K 8040 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) ジエチレングリコール(2,2-オキシビスエタノール)

測定に支障のない品質のもの。

(8) ヘキサン洗浄水

(1)の水を(2)のヘキサンで十分に洗浄したもの。

(9) ろ過材

ろ紙を用いる場合は円形又は円筒形で JIS K 0901 に規定するろ過材のうち、シリカ繊維製を用いる。ダストチューブを用いる場合は、ガラス繊維又はシリカ繊維を用いる。いずれも使用に先立ち、アセトン及びトルエンでそれぞれ 30 分間超音波洗浄を行い、真空乾燥する。又はシリカ繊維製のろ過材については、電気炉を用いて 600 で 6 時間程度加熱する。洗浄又は加熱したろ過材は PBDDs 及び PBDFs の空試験成分及び他の分析を妨害する成分を含まないことを確認してから使用する。

(10) 吸着剤

スチレン ジビニルベンゼン共重合体。この吸着剤は使用前に、アセトン(50vol%)含むヘキサン洗浄水及びアセトンで洗浄し、トルエンで 16 時間以上のソックスレー抽出による洗浄を行う。又は、アセトン、トルエン(2回)で順にそれぞれ30分間超音波洗浄を行う。その後、真空乾燥器中 50 以下で 8 時間加熱し、密閉容器中で保存する。洗浄した吸着剤は、排ガス試料からの抽出と同様の操作を行い、抽出液を濃縮し、PBDDs 及び PBDFs の空試験成分及び他の分析を妨害する成分を含まないことを確認してから使用する。

参考 吸着剤として“XAD-2”が一般に入手できるが、これを推奨するわけではない。同等以上の効果が得られることが証明されれば、他のものを用いてもよい。

1.3 試料採取装置

試料ガスの採取装置は、採取管部、フィルター捕集部、液体捕集部、吸着捕集部、吸引ポンプ及び流量測定部からなる。また、採取装置は、遮光できる装置または、アルミホイル等で遮光可能なものとする。図3に採取管部及びフィルター捕集部の例を、図4にフィルター捕集部以降の排ガス採取装置(液体捕集部及び吸着捕集部)の例をそれぞれ示す。ここに示した以外の装置であっても、本調査方法に示した装置と同等の性能を持つことについて十分な検討がなされて証明されれば、その方法を用いてもよい⁽¹⁾。

注⁽¹⁾ 試料ガス採取装置は、次の条件を備えていなければならない。

- 1) 測定点の排ガス流速に対して相対誤差 - 5 ~ + 10%の範囲内で等速吸引による試料ガスの採取が可能である。
- 2) PBDDs 及び PBDFs について十分な捕集率がある。これは、採取装置の後にもう一段 PBDDs 及び PBDFs を捕集できる部分を追加して試料を採取し、追加した捕集部から PBDDs 及び PBDFs が検出されないこと等により確認する。
- 3) PBDDs 及び PBDFs の二次生成、分解などの起こり得る可能性がない。特に、フィルタ捕集部では、120 以上になると捕集されたダストと排ガスの接触によって PBDDs 及び PBDFs が二次生成又は分解する可能性があるため、フィルタ捕集部の温度などを確認する。
- 4) 試料採取後から抽出操作を行うまでの操作において、PBDDs 及び PBDFs の損失がない。
- 5) 採取装置のダストなどによる汚染及び試料採取中に現場の大気の混入などが無い。

(1) 採取管部

採取管は、排ガス温度に応じてほうけい酸ガラス製又は透明石英ガラス製のものを用いる。フィルター捕集部の温度を 120 以下に保てない場合は、水冷管を用いた冷却プローブを使用する。採取管は次の条件を満足するものとする。

- (a) 採取管内外のガスの流れが乱れないようにする。ノズルの内径は 4mm 以上とし、これを 0.1mm の単位まで正確に求めておく。
- (b) 先端は 30 度以下の鋭角に仕上げるか、滑らかな半球状とし、内外面は滑らかにならなければならない。
- (c) 採取管のノズルからダスト捕集部までの管内は滑らかで、急激な断面の変化及び曲がりがない。

(2) フィルター捕集部

フィルター捕集部には、JIS Z 8808 の 8.3(普通形試料採取装置)に規定する 2 形のダスト捕集器を用いる。ろ紙を用いる場合はシリカ繊維製の円形又は円筒形のものを用いる。ダストチューブの場合には、ガラス繊維又はシリカ繊維を詰める。いずれも使用に先立ち、空試験成分及び他の妨害成分がないことを確認しておく。

ダスト量が少なくサンプリング及び測定に支障を来さない場合は、フィルター捕集部を省略することができる。また燃焼装置の種類によっては、円筒ろ紙の前にシリカ繊維などの入ったダストチューブを用いる。

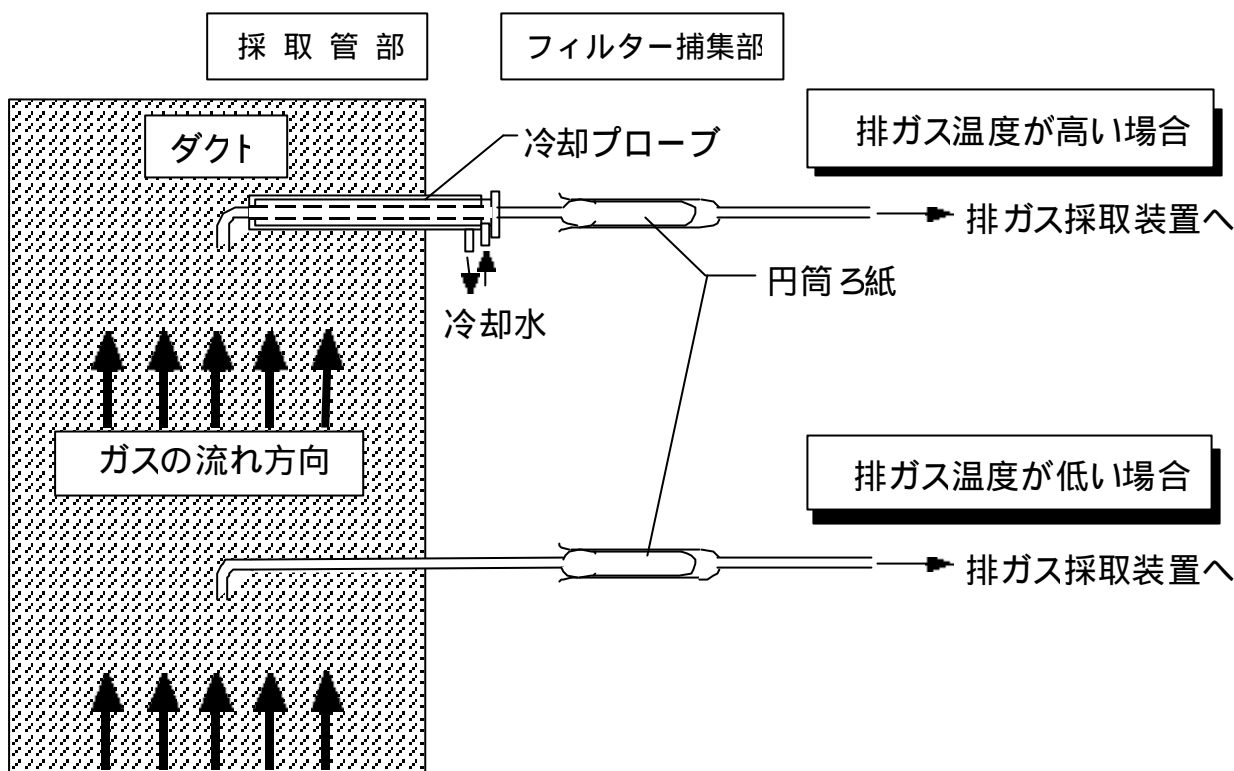


図3 採取管部及びフィルター捕集部の一例

(3) 液体捕集部

内容積 0.5～1L の吸収瓶を直列に連結し、ヘキサン洗浄水を 100～300mL 入れたものとジエチレングリコールを 100～300mL 入れたものの 2 種類を用いる。図 4 に示した例では、捕集部を()と()に分け、捕集部()では 1 本目と 2 本目の吸収瓶にヘキサン洗浄水を入れ、3 本目の吸収瓶は空とし、捕集部()では 1 本目にジエチレングリコールを入れ、2 本目は空とした。

(4) 吸着捕集部

洗浄、乾燥した吸着剤 40～70g 程度をガラス管(内径 30～50mm、長さ 70～200mm、容量 100～150mL)に充填し、両端をガラスウールなどによって、吸着剤が動かないように固定してカラムとし、液体捕集部()と液体捕集部()との間に縦型に連結して固定する。捕集部の構成によっては吸着剤カラムを 2 段で用いる。

(5) 連結部

フィルター捕集部から液体捕集部までの連結導管はできるだけ短くし、ガラス製又はふっ素樹脂製のものを用いる。各部の接続には、共通球面すり合わせ接手管、ふっ素樹脂製管継手などを用い、接続部にグリースは使用しない。

(6) 吸引ポンプ

フィルター装着時に、10～40L/min の流量で吸引できる能力を持ち、流量調整機能を持ち、24 時間以上連続的に使用できるもの。指示流量計の目盛は、定期的に製造者などに依頼して校正しておく。

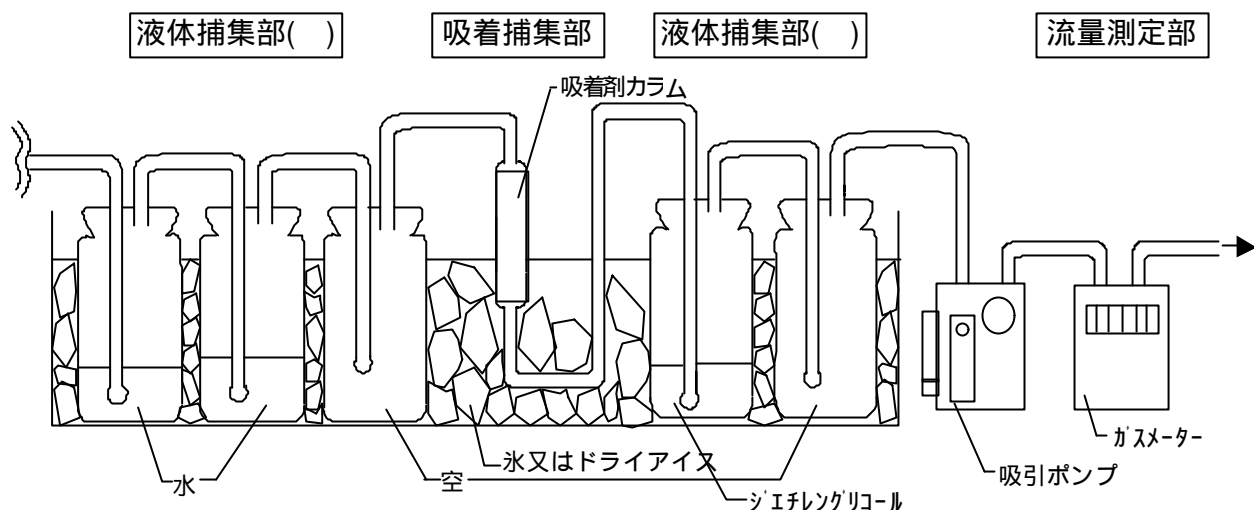


図4 液体捕集部，吸着捕集部，吸引ポンプ及び流量測定部の一例

(7) 流量測定部

指示流量計として湿式又は乾式ガスメーターを用いる。10～40L/minの範囲を0.1L/minまで測定できるもの。指示流量計の目盛りは、定期的にメーカーなどに依頼して校正しておく。

1.4 試料ガスの採取の準備

(1) 事前調査

測定する焼却処理施設は規模及び排ガスの処理方法などによって排ガスの性状が異なり、測定場所も作業する上で危険な場合が多い。このため、あらかじめ測定現場を調査して排ガスの性状及び作業上の安全性を確認しておく必要がある。この事前調査には次の項目が含まれる。なお、排ガスの採取位置は代表的な性状のガスが採取できる位置とし、JIS Z8808の4.(測定位置，測定孔及び測定点)に規定する流速測定点のうち、可能な限り平均流速に近い地点(等速吸引が可能な地点)とする。

- (a) 排ガスの性状： 排ガスの温度，流速，組成，圧力，水分量など
- (b) 測定位置： 地上からの高さ，測定孔の状況，送排風機の位置など
- (c) ダクト： ダクトの形状，大きさ(寸法)など
- (d) 作業の安全性： 測定ステージの広さ，はしごの状況など
- (e) 電源，水道： 電源，水道の有無
- (f) その他

(2) 器材の準備

事前調査の結果から、測定現場の実態に合わせて必要な測定器材を選定、整備するとともに、次の準備を行う。

- (a) 排ガス中のダスト捕集に必要な器材
- (b) 排ガス中の PBDDs 及び PBDFs を捕集する吸収瓶、吸着剤カラムなど
- (c) 吸収液(ヘキサン洗浄水、ジエチレングリコール)
- (d) 冷却用の氷又はドライアイス
- (e) 採取後の捕集系の洗浄に必要な試薬(メタノール⁽²⁾、ジクロロメタン⁽³⁾)
注⁽²⁾ アセトンを用いてもよい。
注⁽³⁾ トルエンを用いてもよい。
- (f) その他

1.5 試料ガスの採取量

試料ガスの採取量は、評価されるべき濃度に応じて決定する。その際、試料ガスにおける検出下限が評価しなければならない濃度の 1/30 以下になるようにする。採取時間については、その目的に応じて十分考慮しなければならない。

1.6 採取操作

試料ガス採取の操作は、次による。

- (1) JIS Z 8808 に準じて、排ガスの温度、流速、圧力、水分量などを測定し、等速吸引流量を計算する⁽⁴⁾。

注⁽⁴⁾ 一酸化炭素、酸素などの連続測定を同時に行う場合には、特に断らない限り試料採取時間帯の 1 時間以上前から終了まで連続で行い、運転状態の同時確認を行うこと。

- (2) 採取装置の漏れ試験を行う。漏れ試験は吸引ノズルの口をふさいで吸引ポンプを作動させ、ガスメーターの指針が停止していればよい。この試験結果を記録しておく。

- (3) 採取管のノズルを、排ガスの流れと逆向きして測定孔から測定点まで挿入し、ガスメーターの指示値を読み取っておく。吸引ポンプの作動とともに採取管のノズルの方向を排ガスの流れに正しく直面させ、等速吸引により排ガスを吸引する⁽⁵⁾。その際の注意点は以下による。

- (a) 採取管のノズルから吸引するガスの流速は、測定点の排ガス流速に対して相対誤差 - 5 ~ + 10% の範囲内とする。排ガスの流速を 60 分ごとに測定し、等速吸引量を調整することが望ましい。又、等速吸引を行っているうちにダスト捕集によるろ過材の抵抗が増加し、吸引流量が低下してくるため、等速吸引が困難な場合には、吸引を一時停止し、ろ過材を交換する。
- (b) 試料採取中も少なくとも 1 回は採取装置の漏れ試験を行う。この場合は、試料採取点の酸素の濃度と採取装置のポンプ出口の酸素の濃度に差が無いことで漏れがないことを確認する。この試験結果は記録しておく。

(c) 排ガスの温度が高温でフィルター捕集部が 120 を超える可能性のある場合には、採取管を空冷などで冷やし 120 以下にする。又、炉出口などで排ガス温度が高い場合(500 以上)は、図 3 のような冷却プローブなどを使用し、フィルター捕集部が 120 を超えないようにする。

(d) 液体捕集部は、排ガスの採取中各吸収瓶を 5~6 以下に保てるように、氷浴又はドライアイス浴に入れる。樹脂吸着部は必ず 30 以下に保つこと。ただし、雰囲気温度が高く 30 以下に保つことが困難である場合には、各吸収瓶と同様に氷などで冷却しても差し支えない。フィルター捕集部及び吸着捕集部などは遮光しておく。

注⁽⁵⁾ 排ガス中のダスト濃度が 1mg/m³(0 , 101.325kPa)以下の場合には、等速吸引を行わなくても良い。また、等速吸引が不可能な場合も同様である。

(4) ガスメーターの温度及び圧力を記録しておく。

(5) 必要量の試料ガスを吸引採取したなら、採取管のノズルを再び逆向きにし、吸引ポンプを停止し、ガスメーターの指示を読み取った後、採取管を取り出す。なお、ダクト内が負圧の場合は、吸引ポンプを作動させたまま速やかに採取管をダクト外に取り出し、ポンプを停止する。

1.7 試料の回収及び運搬・保管

試料ガスの採取が終了した後、試料ガス採取装置の分解は必要最小限とし、外気が混入しないようにして遮光し、試験室に運搬する。試料ガス採取装置の各部を注意深く外し、フィルター捕集部のろ過材を注意深く取り出し、容器に保存する。採取管及び導管はメタノール⁽²⁾、ジクロロメタン⁽³⁾などで十分に洗浄する。洗浄液は、吸収瓶中の捕集液とともに褐色瓶に洗い移して遮光保存する。吸着剤カラムは両端にふたをして遮光保存する。保存した試料は、速やかに前処理以降の操作を行う。

なお、試料の運搬中の容器の破損、溶媒及び試料成分の揮発などによる損失に注意しなければならない。

注⁽²⁾及び⁽³⁾は、1.4(2)(e)の注参照。

1.8 試料採取量の算出

標準状態における、吸引した乾きガス量は、次の式によって求める。

$$V_{SD} = V_m \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{101.325} \times 10^{-3}$$

ここに、 V_{SD} : 標準状態〔0 , 101.325kPa〕における試料ガス採取量(m³)

V_m : ガスメーターの読み(L)

t : ガスメーターにおける吸引ガスの温度()

P_a : 大気圧(k Pa)

P_m : ガスメーターにおける吸引ガスのゲージ圧(k Pa)

P_v : t における飽和水蒸気圧(k Pa)

ただし、乾式ガスメーターを使用し、その前でガスを乾燥させた場合は、式中の P_v の項を除いて計算する。

1.9 試料ガスの採取の記録

試料ガスの採取を行った場合は、通常、次の項目についてまとめて整理し、記録する。また、必要に応じて現場写真も撮る。

(1) 試料採取の日時

(2) 試料採取場所の状況

発生源の種類、使用状況、採取位置、付近の状況、概略図など。

(3) 採取対象の条件及び状況

温度、水分量、静圧、流速、湿り及び乾き流量、その他採取系の着色など。

(4) 試料採取の条件

試料採取装置の構成、漏れ試験の結果、等速吸引流量、吸引時間、吸引ガス量及び必要に応じ捕集ダスト量など。

2. 水質(排水，環境水)

2.1 試料採取に用いる試薬類

試料採取に用いる試薬類は、次による。

(1) 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。

(2) アセトン

JIS K 8040 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(3) トルエン

JIS K 8680 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(4) 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。

2.2 採取時期，採取地点の選定

試料の採取時期及び採取地点の選定は、JIS K 0094 による。

2.3 試料の採取

試料の採取は次による。ただし、ここに定められていない事項については、JIS K 0094 による。

(1) 器具

器具は、次による。

(a) 試料容器

試料容器は特に断らない限りガラス製のものを用い、使用前にメタノール(又はアセトン)及びトルエン(又はジクロロメタン)でよく洗浄したものを使用する。洗浄に用いた溶媒は容器内に残らないよう注意する。栓は、スクリューキャップなどで密栓できるものとし、ゴム製、コルク製のものは使用しない。

(b) 採水器

採水器は、ステンレス鋼など、測定対象物質が採水器内壁に吸着しないものを用いる。

(2) 採取方法

試料の採取方法は、JIS K 0094 による。

なお、地下水の採水の際には、土壌粒子等の混入を防ぐなど慎重に実施することが重要である。

(3) 採取操作

試料の採取は、JIS K 0094 による。採取した試料は試料容器に空間が残るように入れ、遮光・密栓する。

(4) 試料の採取量

試料の採取量は、次式によって算出した測定に必要な試料量に十分な量とする。その際、試料における検出下限が評価されるべき濃度の 1/30 以下になるようにする。

$$V = Q_{DL} \times \frac{y}{x} \times \frac{V_E}{V_E'} \times \frac{1}{C_{DL}}$$

ここに、V : 測定に必要な試料量 (L)

Q_{DL} : 測定方法の検出下限(pg)

y : 最終検液量(μL)

x : GC/MS 注入量(μL)

V_E : 抽出液量(mL)

V_E' : 抽出液分取量(mL)

C_{DL} : 必要となる試料における検出下限(pg/L)

2.4 試料採取の記録

試料採取時には、次の事項を記録する。

(a) 試料の名称及び試料番号

(b) 採取場所の名称及び採取位置

(c) 採取年月日，時刻

(d) 採取時の天候，前日の天候

(e) 採取者の氏名

(f) 採取場所の状況(試料の水質に影響を与えると思われる事項。例えば，採取現場の略図など。)

(g) 採取時の気温と水温

(h) 河川流量，排水量

(i) そのほか，試料の外観(試料の色，濁りなど)，臭気の有無など参考となる事項。

参考 このほかに必要に応じて，透視度，pH など採取時に実施する項目もある。また，採取場所の状況などの写真撮影も必要ならば行う。

2.5 試料の取り扱い

試料は、遮光して運搬し、直ちに測定を行う。直ちに測定できない場合は 0～10 の暗所に保存し、できるだけ早く測定する。

3. 環境大気

ポリウレタンフォーム 2 個を装着した採取筒をろ紙後段に取り付けたハイポリウムエアサンプラで行う。ハイポリウムエアサンプラ用のろ紙は石英繊維ろ紙を用いる。ここに定められていない事項については、「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」(環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室 大気環境課)に準じて行うこととする。

3.1 試料採取に用いる試薬類

試料採取に用いる試薬類は、次による。

(1) 水

JIS K 0557 に規定する A4(又は A3)の水，又は同等の品質に精製した水。

(2) アセトン

JIS K 8040 に規定するもの，又は同等の品質のもの。

(3) トルエン

JIS K 8680 に規定するもの，又は同等の品質のもの。

(4) 石英繊維ろ紙

約 20×25cm のものを使用。あらかじめ 600 で 6 時間程度加熱処理をしたもの。

(5) ポリウレタンフォーム

ポリエーテルタイプで、(密度：0.016g/cm³，大きさ：直径 9～10cm，厚さ：5cm)あらかじめ水及びアセトン洗浄後，約 16～24 時間アセトンソックスレー抽出又はアセトンを用いた超音波抽出(30 分×3 回)により洗浄し，十分に乾燥し⁽⁶⁾密閉して保存したもの。

注⁽⁶⁾ 減圧乾燥法を用いても良い。溶媒が残っているとポリウレタンフォームが柔らかくなり，ホルダに入れて吸引する時，圧力損失が大きくなり，所定の吸引量が得られなくなる恐れがある。

3.2 試料採取装置

図 5 に示すように，ポリウレタンフォーム採取筒を装着したハイポリウムエアサンプラに石英繊維ろ紙 1 枚及びポリウレタンフォーム 2 個を装着したもの。

ハイポリウムエアサンプラ(以後HVと略称)は，フィルタホルダ，ポンプ，流量測定部及び保護ケースよりなる。

(1) フィルタホルダ

約 20×25cm の寸法のフィルタを破損することなく，漏れの無いように装着でき，ポリウレタンフォーム用ホルダ(内径 84mm×長さ 200mm)を連結できるもの。

ポリウレタンフォームは 2 個充填する。

(2) ポンプ

フィルタ装着時に，0.5～1.0 m³/min または，0.1～0.7 m³/min の流量で吸引できる能力を持ち，流量調整機能を有し，24 時間以上連続的に使用できるもの。

(3) 流量測定部

指示流量計としてフロート型面積流量計，熱線方式流量計などを用いる。0.5～1.0 m³/min の範囲を 0.05 m³/min まで測定できるもの，または 0.1～0.7 m³/min の範囲を 0.01 m³/min まで測定できるもの。指示流量計の目盛は，HV の通常の使用状態のもとで基準流量計により校正しておく。

(4) 保護ケース

HV の捕集面を上にして水平に固定でき、風雨により捕集用フィルタが破損されない構造で耐蝕性の材質で作られているもの。

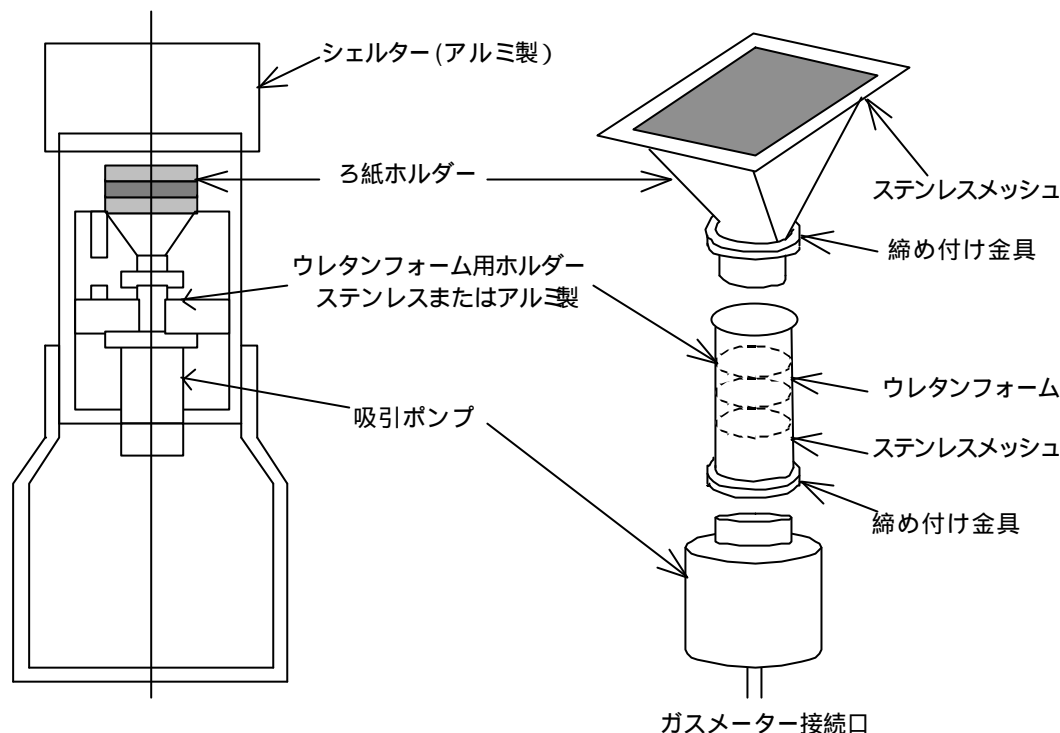


図5 環境大気試料採取装置の構成図

3.3 試料の捕集

- (1) 試料採取は、図5の装置により行う。24時間平均値を求める場合は、700L/min程度の高流量で24時間採取し、1,000m³程度を採取する。週平均値を求める場合は、700L/min程度の高流量で24時間採取する操作を7回繰り返して行うか、100L/min程度の中流量で7日間の連続採取を行い、総吸引量が1,000m³程度となるようにする。捕集開始5分後に再度流量(Fs)を調整して記録し、終了直前に流量(Fe)を読み取る。積算流量計が付属している場合は、その読みから捕集量(m³)を求める。
- (2) トラベルブランク試験用として試料採取に際して、試料採取用と同一ロットの石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームを試料採取用以外の試料として、試料採取用とまったく同様に扱い持ち運ぶ。この操作は一連の試料採取において、試料数の10%の頻度で、3試料以上について実施する。別に操作ブランク試験用に試料採取用と同一ロットの石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームを用意する⁽⁷⁾。
- (3) 二重測定用として、同一地点で2つ以上の試料を同時に捕集する。この試料採取は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う⁽⁸⁾。

注⁽⁷⁾ 本試験は、操作ブランク値やトラベルブランク値を管理しておけば毎行わなくても良い。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、前もって操作ブランク値及びトラベルブランク値について十分検討しておき、必要に応じてそのデータが提示できるようにしておく。特にトラベルブランク試験は、年間を通じて3回位は測定し統計処理ができるように計画するが、移送中に汚染が考えられる場合(EP 灰などによる汚染)には、トラベルブランク試験を必ず実施する。

注⁽⁸⁾ 本試験は、大気試料の採取において二重測定用の試料採取が不可能な場合には、省略しても良い。又、毎回測定は困難であるため、試料採取法について管理しておけば毎行わなくても良い。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、前もって試料採取について十分検討しておき、必要に応じてそのデータが提示できるようにしておく。

3.4 運搬・保管

採取した試料は、周辺空気からの汚染や、周辺への漏洩を防ぐために密閉して遮光保存する。又、試料の運搬・保管も遮光する。

3.5 試料採取量の算出

20 における、試料採取量は、次の式によって求める。

$$V = V_r \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{P}{101.325}$$

ここに、V : 20 , 101.325kPa における試料採取量(m³)

V_r : 試料採取量(m³), 即ち (F_s + F_e) × St / 2

ここで、F_s : 開始時の流量(m³ / min)

F_e : 終了時の流量(m³ / min)

St : 捕集時間(min)

積算流量計を使用した時は、その読みを採取量とする。

t : 試料採取時の平均気温()⁽⁹⁾

P : 試料採取時の平均大気圧(kPa)⁽⁹⁾

注⁽⁹⁾ 最寄りの気象台など、適切な観測機関のデータを用いても良い。

4. 土壌

採取についてここに定められていない事項については、「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」(環境庁水質保全局土壌農薬課)に準じて行うこととする。

4.1 試料採取の概要

土壌試料の採取フローを図6に示す。

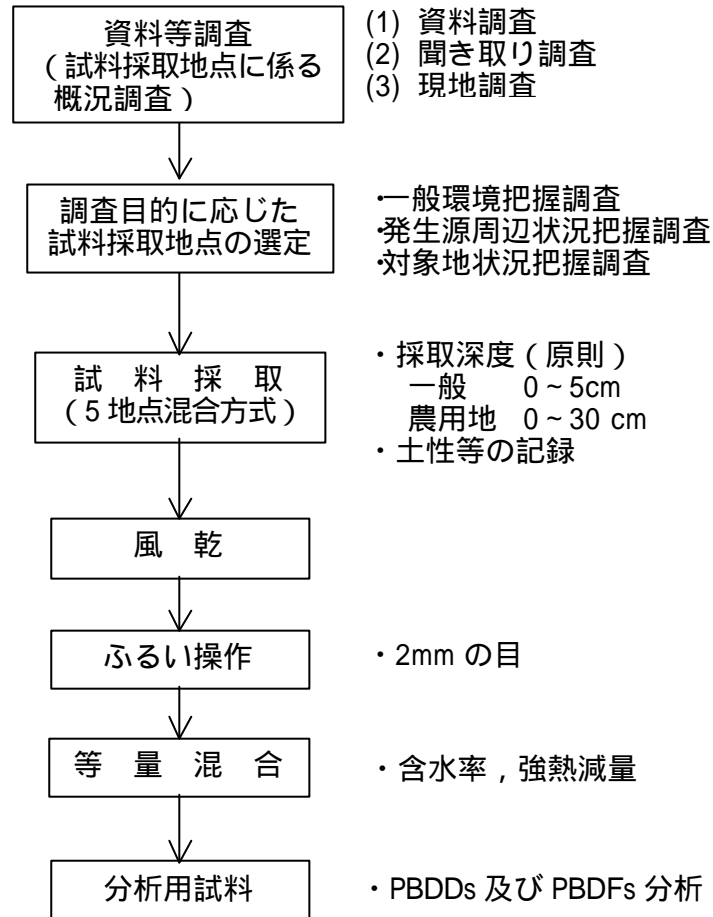


図6 試料採取のフロー

4.2 資料等調査

調査の実施に当たっては、まず、対象地およびその周辺について、資料調査、聞き取り調査、現地調査など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, 資材施用の可能性など)
- (2) 土地の起状, 想定される風の流路などの周辺状況
- (3) 土壌の種類(国土調査法に基づく土地分類調査などを参考)
- (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(事故などの場合はPBDDs及びPBDFsの漏出の可能性, 時期, 場所, 漏出物質名及び漏出量など)

4.3 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。

(1) 一般環境把握調査

特定の発生源の影響をあらかじめ想定せず、一定の地域内の土壤中PBDDs及びPBDFs濃度を調査する場合には、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5地点混合方式により試料を採取し、分析試料とする。(図7参照)。

なお、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。

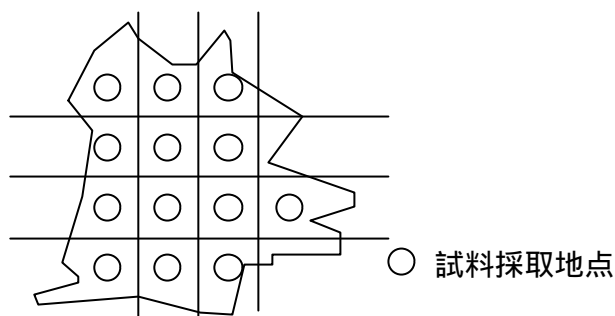


図7 一般環境把握調査における試料採取地点の設定

(2) 発生源周辺状況把握調査

PBDDs及びPBDFs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PBDDs及びPBDFs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。

〔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)で算出され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(表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。〕

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い、地域のPBDDs及びPBDFs濃度を調査することとする(図8)。

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	集合	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	集合	
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	集合	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
						集合	
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

発生源とシミュレーションにより求めた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

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

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

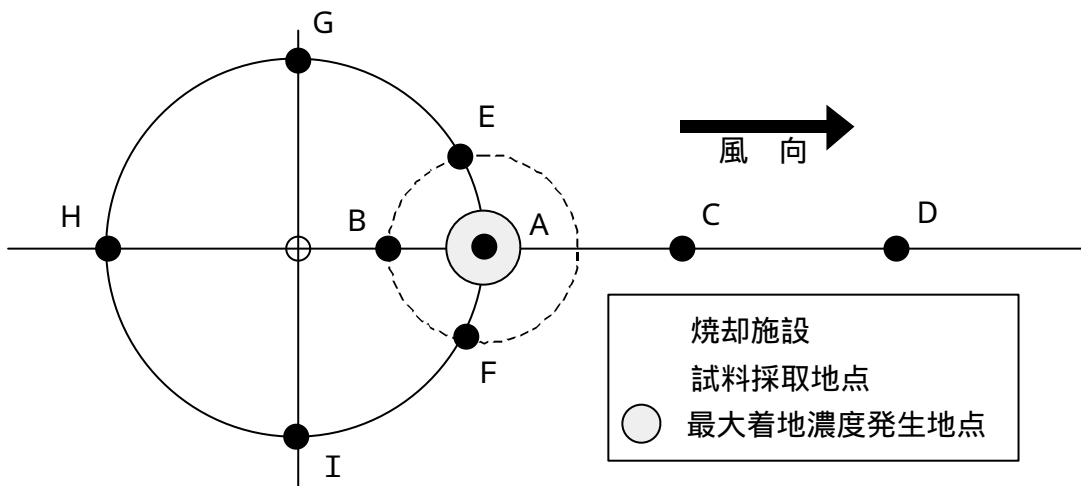


図8 焼却施設周辺における試料採取地点の設定

なお、農用地など、耕作などによる攪拌を行い、人為的に資材など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。

又、山間部など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、発生源近傍の集落などにおいて試料採取を行う方法のほか、風向・風速などのデータを考慮し、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、建築物などにより、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、目的とする焼却施設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。

(3) 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、PBDDs 及び PBDFs 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 PBDDs 及び PBDFs 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 PBDDs 及び PBDFs 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。

4.4 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。

- (1) 試料の採取に当たっては、既存資料など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。表層に落ち葉などの被覆物がある場合には、それらを除去する。また、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。草地等で採取する場合には、植物体の地上部を鎌などで刈り取り、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 9 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。

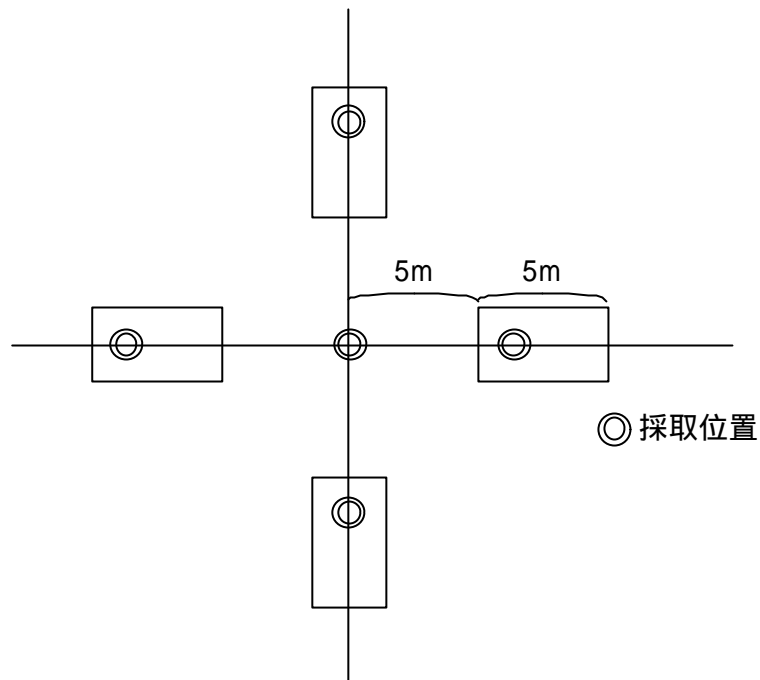


図9 5地点混合方式の参考例

- (4) 試料採取深度は、地域概況調査については、地表面から5 cmまでの部分を採用する。
 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30 cmまでの部分を採用する。
- (5) 試料採取は、原則として直径5 cm程度、長さ5 cm以上の柱状試料を採取し(図10)、そのうち上部(地表面)より5 cm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壤については、同様に上部より30 cmまでの部分を採用する。
 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5 cm、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、砂質土壤などで柱状の採取ができない場合は、シャベル、スコップなどを用いて、所定の深さの土壤を採取する。
 採取に使用する採土用具は金属製のものとし、PBDDs 及び PBDFs 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壤などを完全に除去する(必要に応じて洗浄を行う)。

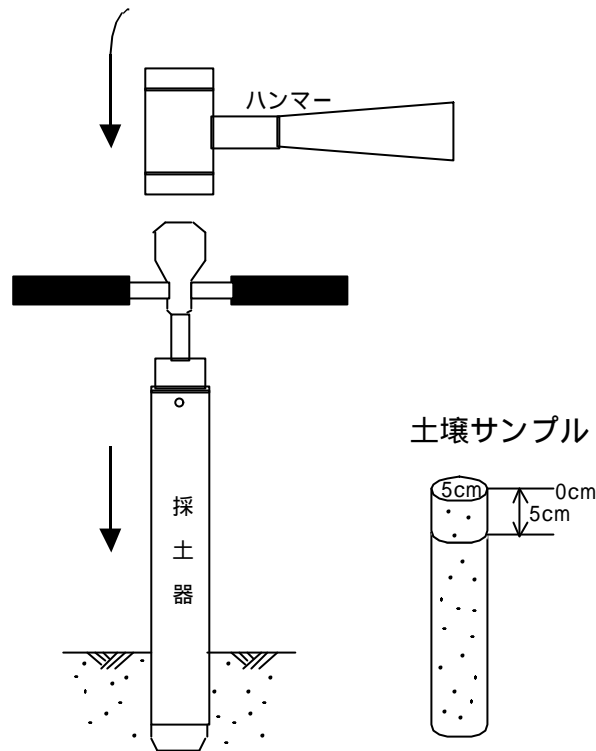


図 10 土壌採取の一例

- (6) 採取した土壌は、ステンレス製などで PBDDs 及び PBDFs 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、出来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を参照し行う。又、土色についても、肉眼又はマンセル表色系などを用いて判定、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。
- (a) 試料採取に使用した器具の種類及び状況
 - (b) 採取地点付近の建築物や立ち木などの有無と位置、日照などの周辺状況
 - (c) 採取地点上の枯れ葉などの被覆物の有無
 - (d) 採取方法、採取地点間の距離
 - (e) 採取試料の性状(土性など)

4.5 試料の運搬・保管

採取後の試料は、外部からの混入及び分解等を防ぐため、密封・遮光できる容器に入れ、保管・運搬する。

4.6 分析試料の調整

(1) 採取試料の風乾

採取した土壌は、バットなどに入れて、金属製のヘラなど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などで覆い遮光し、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) ふるい操作

風乾した土壌は、中小礫、木片、植物残渣などを除き、土塊、団粒を破砕後、2 mmの目のふるいを通させる。その際、ふるい上の礫など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。

(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。

4.7 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。

5. 底質

調査に当たっては、本調査方法に示す手法を参考に、調査対象域及びその周辺の状況・調査対象試料の性状などに応じて計画し、方法を策定することが望ましい。ここに定められていない事項については、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(環境庁水質保全局水質管理課)に準じて行うこととする。

5.1 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試料が採取できるように選定する。

5.2 採泥方法

5.1 の各採泥地点において、エクマンバージ型採泥器⁽¹⁰⁾によって、原則底質表面から 10cm 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⁽¹⁰⁾ 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、採泥層厚などの情報を記録する。

5.3 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、泥などの別、色、pH、臭気など)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、コアの深さを記録する。なお、調査の目的に応じてその他の項目を適宜追加する。

5.4 採泥時の試料の調整・運搬・保管

採泥試料を清浄なバットなど(PBDDs及びPBDFsの吸着、溶出などが無い材質(ステンレス製など)のものを使用する)に移し、小石、貝殻、動植物片などの異物を除いた後、均一に混合し、500~1,000gを密閉・遮光可能なガラス製容器に移し替え、ポリエチレン袋などで密封し、クーラーボックス等に入れ氷冷して実験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。

5.5 その他

採泥試料に関する主な物理化学的情報など(水分、強熱減量、粒度組成、有機炭素量、硫化物)などを併せて分析することが望ましい。

6. 水生生物

調査に当たっては、本調査方法に示す手法を参考に、調査対象域及びその周辺の状況・調査対象試料の種類などに応じて計画を策定することが望ましい。ここに定められていない事項については、「ダイオキシン類に係る水生生物調査暫定マニュアル」(平成 10 年 9 月 環境庁水質保全局水質管理課)に準じて行うこととする。

6.1 調査地点の選定

調査地点を設定する際には、工場又は下水処理場などの排水口付近のような人為的影響を強く受けると考えられるような場所は避けるものとする。又、地域によっては、河川、湖沼及び海域で生物を捕獲することは、都道府県別に定められた漁業調整規則で禁止されている場合があるため、調査を行う前に水産部局などの関係機関に特別採捕許可の申請を行う必要がある。なお、分析結果を評価するうえで、参考となるデータが把握できる地点を優先的に選定する。

6.2 調査対象生物

調査対象生物は、原則として表 2 及び表 3 に示す水生生物から選定する。ただし、表 2 及び表 3 に示す調査対象生物が採捕不可能な場合は、同じく表 2 及び表 3 に示す代替種をもって分析検体としてもよい。調査対象生物の生態的特徴を表 2 及び表 3 に合わせて示す。

6.3 調査時期

調査は、一般に水生生物の活動が活発である 4 月～11 月に行う。

6.4 採捕方法

魚類の採捕には投網及び刺網などを、甲殻類はタモ網(手網)やカニ籠などを用いる。ムラサキガイやマガキのような附着性の貝類は金属製のへらなどを用い、殻を壊さないよう注意しながら剥ぎ取る。その他の貝類はタモ網などを用いて採捕する。頭足類は釣り(イカ類)や専用漁具(タコ類)などを用いる。又、当該調査地点で採捕されたものであると確認できる場合に限り、漁業者が採捕したものを購入し、分析検体としてもよい。ただし、その際も 6.6. に示す事項を遵守するとともに採捕日時を必ず確認し、腐敗や組織に自己消化の形跡がみられるものは分析検体としない。

6.5 分析検体

分析部位は、魚類及び頭足類が筋肉部、甲殻類及び貝類は軟体部(=殻を除いた部分)とする。1 検体は同一地点で採捕されたもののうち、同程度の大きさのものを少なくとも 3 個体以上を混合し、分析に必要な量(250g 以上)を確保することとする。ただし、底生性の二枚貝(ヤマトシミ・アサリ)は、餌料とともに周辺の底質を取り込むため、これらの生物を分析検体とする場合は、3%程度の食塩水に一晩浸け置き、消化管中の底質を体外に排出させる。

なお、PBDDs 及び PBDFs は内分泌攪乱作用をもつことが懸念されており、併せてその影響を調査するため、魚類については表 2 及び表 3 を参考に成熟サイズの個体を確保し、必要に応じて組織学的検査などを行うことが望ましい。

6.6 測定及び運搬・保管

種を同定した後，採捕した生物は図11に示す項目をそれぞれ測定する（小数第一位まで）採捕した生物は調査日，調査地点，調査者及び標準和名などを明記した清潔な容器に入れ，氷又はドライアイスの入ったクーラーボックスに収容し，保冷した状態で速やかに分析機関に運搬する。搬入後は速やかに分析を行う。保冷の必要がある場合は - 20 以下で冷凍保管する。

表 2 河川及び湖沼の調査対象生物の生態的特徴

分類群	生物名	分布	生息域					食性	寿命	成熟サイズ	代替種
			河川				湖沼				
			上流	中流	下流	河口					
魚類	オイカワ	北海道・沖縄を除く日本各地						付着藻類，水生昆虫，底生動物	3年	12cm <	カワムツ
	ウグイ	沖縄を除く日本各地						水生昆虫，底生動物，魚類，付着藻類，生物遺骸	4年以上	12cm <	マルタウグイ エゾウグイ
	コイ	日本各地						底生動物，付着藻類，水生植物	20年	25cm <	
	フナ類	日本各地						底生動物，付着藻類，動物プランクトン	10年	15cm <	
	オオクチバス	日本各地						魚類，甲殻類	15年	30cm <	
	チチブ	日本各地						底生動物，付着藻類	1~2年	3cm <	ヌマチチブ ナガノゴリ
甲殻類	アメリカザリガニ	北海道を除く日本各地						底生動物，生物遺骸，魚類	2年以上	6cm <	ザリガニ
	スジエビ	日本各地						付着藻類，生物遺骸	1~2年	-	
貝類	カワニナ	日本各地						付着藻類	-	-	チリメンカワニナ クロダカワニナ
	ヤマトシジミ	日本各地						植物プランクトン	-	12cm <	マシジミ

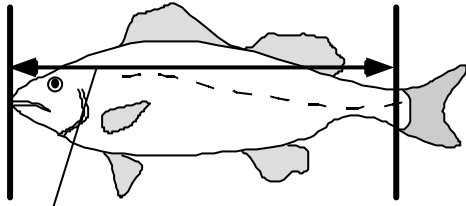
注) 成熟サイズの数値は，魚類は標準体長，甲殻類（ガザミを除く）は体長，ガザミは甲幅，貝類は殻長を示す。

表3 海域の調査対象生物の生態的特徴

分類群	生物名	分布	生息域				食性	寿命	成熟サイズ	代替種
			河口	内湾	外洋	潮間帯				
魚類	コノシロ	北海道, 沖縄を除く日本各地					動物プランクトン	3年	15cm <	サツバ, ドロクイ, リュウキュウドロクイ
	ボラ	日本各地					底生藻類, 底生動物	6年	50cm <	セスジボラメナダ, フウライボラ, タイワンメナダ
	スズキ	日本各地					魚類, 甲殻類, 底生動物	8年以上	40cm <	ヒラスズキ
	マハゼ	沖縄を除く日本各地					底生動物, 甲殻類	2年以上	8cm <	
	マコガレイ	沖縄を除く日本各地					底生動物, 甲殻類	3年以上	20cm <	マガレイ, イシガレイ
甲殻類	ガザミ	日本各地					生物遺骸, 魚類	2~3年	13cm <	ノキリガザミ, ジャノメガザミ, タイワンガザミ, イシガニ
	シャコ	日本各地					生物遺骸, 底生動物	2~3年	10cm <	セスジシャコ, スジオシャコ, オキナワシャコ
貝類	ムラサキイガイ	沖縄を除く日本各地					植物プランクトン	5年以上	18mm <	
	マガキ	沖縄を除く日本各地					植物プランクトン	-	-	イワガキ, オハグロガキ
	アサリ	沖縄を除く日本各地					植物プランクトン	-	15mm <	ヒメアサリ
頭足類	スルメイカ	沖縄を除く日本各地					動物プランクトン, 甲殻類, 魚類	1年	25cm <	ヤリイカ, アオリイカ
	マダコ	福島・富山以南					甲殻類, 魚類, 貝類	2~3年	-	ミズダコ

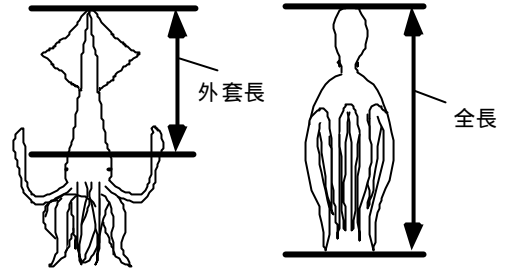
注) 成熟サイズの数値は、魚類は標準体長、甲殻類(ガザミを除く)は体長、ガザミは甲幅、貝類は殻長、頭足類は外套長を示す。

魚類 :標準体長、体重

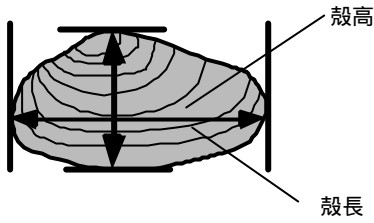


標準体長 :上あごの先端から尾びれを曲げた時にできるしわの所までの長さ

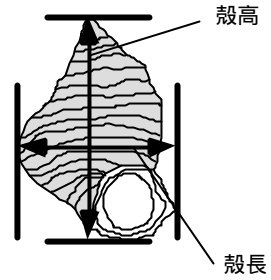
頭足類 :外套長 (カ)、全長 (ク)、体重



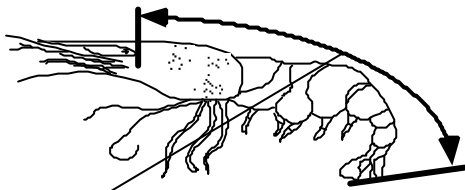
二枚貝 :殻高、殻長、重量



巻貝 :殻高、殻長、重量

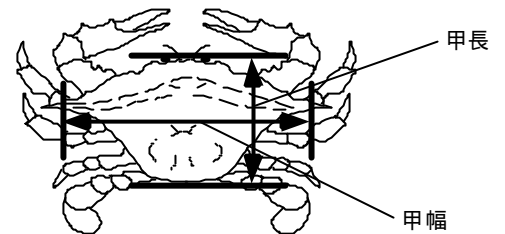


エビ・ザリガニ・シヤコ類 :体長、体重



体長 :体をまっすぐに伸ばした時の目の後ろから尾節の先端までの長さ

か類 :甲長、甲幅、重量



甲幅 :甲羅の左右にある、外側に大きく突出したとげの基部間の長さ

図 11 分析検体測定項目

第2節 試料の前処理

1. 試料の前処理の概要

採取した試料は、内標準物質を添加した(クリーンアップスパイク)後、対象媒体毎に抽出する。抽出液は必要に応じて分取し、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作または硫酸処理-カラムクロマトグラフ操作を行い、アルミナカラムクロマトグラフ操作または活性炭カラムクロマトグラフ操作を行って精製された試料をガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)法によって測定する。 図 12 に試料の分析フローの例を示す。

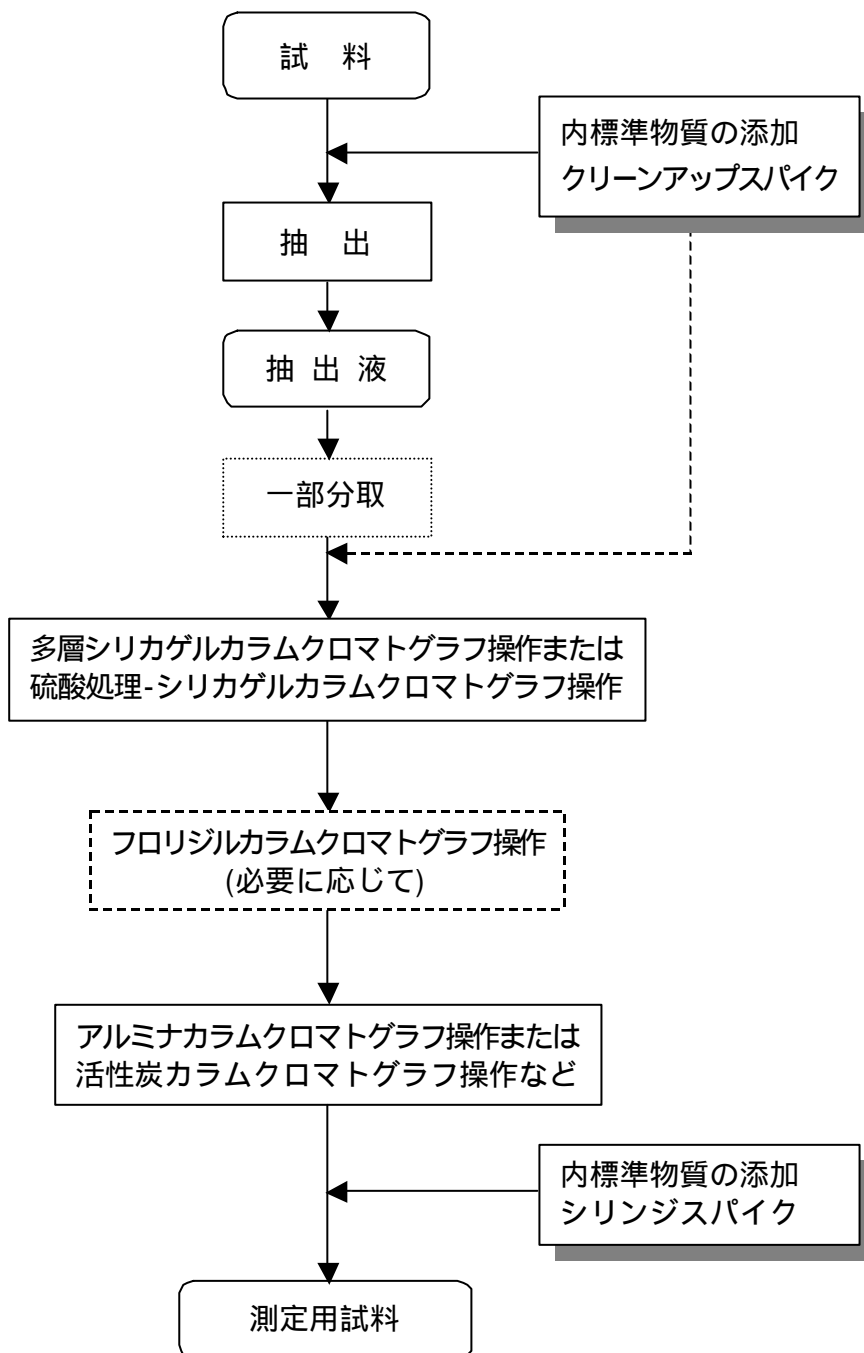


図 12 試料の前処理から測定までのフローの例

2. 試薬

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

2.1. 水

JIS K 0557 に規定する A4(又は A3)の水。

2.2. ヘキサン

JIS K 8825 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

2.3. 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。

2.4. アセトン

JIS K 8040 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

2.5. トルエン

JIS K 8680 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

2.6. 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。

2.7. エタノール

JIS K 8093 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

2.8. ノナン

測定に支障をきたさない品質のもの。

2.9. デカン

測定に支障をきたさない品質のもの。

2.10. 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。

2.11. ヘキサン洗浄水

2.1 の水を 2.2 のヘキサンで十分に洗浄したもの。

2.12. 硫酸

JIS K 8951 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

2.13. 塩酸

JIS K 8180 に規定する特級、又は同等の品質のもの。

2.14. 硫酸ナトリウム

JIS K 8987 に規定するもの。

2.15. 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。

2.16. 硝酸銀

JIS K 8550 に規定するもの。

2.17. シリカゲル

カラムクロマトグラフ用シリカゲル(粒径 63 ~ 212 μm)をビーカーに入れてメタノール洗浄し、メタノールを十分揮散させる。これを層の厚さを 10mm 以下になるように蒸発皿又はビーカーに入れ、130 で約 18 時間加熱した後、デシケータ内で 30 分放冷する。調製後、密閉できる試薬瓶に入れ、デシケータ中で保存する。

2.18. 水酸化カリウム(2mass%)シリカゲル

2.17 のシリカゲル 100g に対して水酸化カリウム溶液(50g/L)〔2.15 の水酸化カリウムで調製する〕 40mL を加えた後、ロータリーエバポレーターを用いて約 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 に上げて更に約 1 時間減圧脱水を続けて粉末状にする。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケータ中で保存する。

2.19. 硫酸(22mass%)シリカゲル

2.17 のシリカゲル100gに対して2.12の硫酸 28.2gを添加後、十分振とうし粉末状にする。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケータ中で保存する。

2.20. 硫酸(44mass%)シリカゲル

2.17 のシリカゲル100gに対して2.12の硫酸 78.6gを添加後、十分振とうし粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケータ中で保存する。

2.21. 硝酸銀(10mass%)シリカゲル

2.17 のシリカゲル 100g に対して硝酸銀溶液(400g/L)〔2.16 の硝酸銀で調製する。〕 28mL を加えた後、ロータリーエバポレーターで水分を完全に除去する。硝酸銀シリカゲルは褐色フラスコを使用して極力遮光して調製し、調製後は、密閉できる褐色瓶に入れデシケータ中で保存する。

2.22. 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)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。活性化の必要のある場合には、ペトリ皿に層の厚さを約 5mm 程度にして入れ 500 で約 8 時間加熱、又はビーカーに層の厚さを 10mm 以下に入れて 130 で約 18 時間加熱処理した後(加熱処理により活性化が十分であることを分画試験で確認しておく)、デシケータ内で約 30 分間の放冷後、密閉できる試薬瓶中で保存する。特に、活性化後は、速やかに使用する。

2.23. フロリジル(1%含水)

カラムクロマトグラフ用フロリジル 100g を 130 で 16 時間加熱し、デシケータ内で放冷する。このフロリジルを共栓付き三角フラスコにとり、精製水 1mL 加えて栓をし、十分振とう後、密閉可能な容器に入れ、デシケータ中で保存する。

2.24. 活性炭シリカゲル

活性炭を含浸させたシリカゲル(活性炭埋蔵シリカゲルなど)を必要に応じてトルエンで十分洗浄後、乾燥させ密閉可能な容器に入れデシケータ中で保存する。

2.25. ガラス繊維ろ紙

保留粒子径 0.5 μm 程度のもの。ブフナー漏斗に用いる。

2.26. 抽出用固相(水試料の前処理用)

オクタデシル基(ODS)を化学的に結合させたシリカゲルを固定したディスク型固相。又は、これと同等の抽出性能を持つもの。

2.27. 窒素

JIS K 1107 に規定する高純度窒素 2 級。

3. 器具及び装置

試料の前処理に用いる器具及び装置類は、メタノール(アセトン)及びトルエン(ジクロロメタン)で十分洗浄し、空試験によって測定に支障がないことを確認する。

3.1. ガラス器具

JIS R 3503 及び JIS R 3505 に規定するもの。

3.2. 固相抽出装置

装置は、ディスク型固相、ファンネル、サポートスクリーン、ガスケット、ベース、クランプ、ゴム栓、吸引瓶、吸引ポンプよりなる。固相抽出装置の例を図 13 および図 14 に示す。

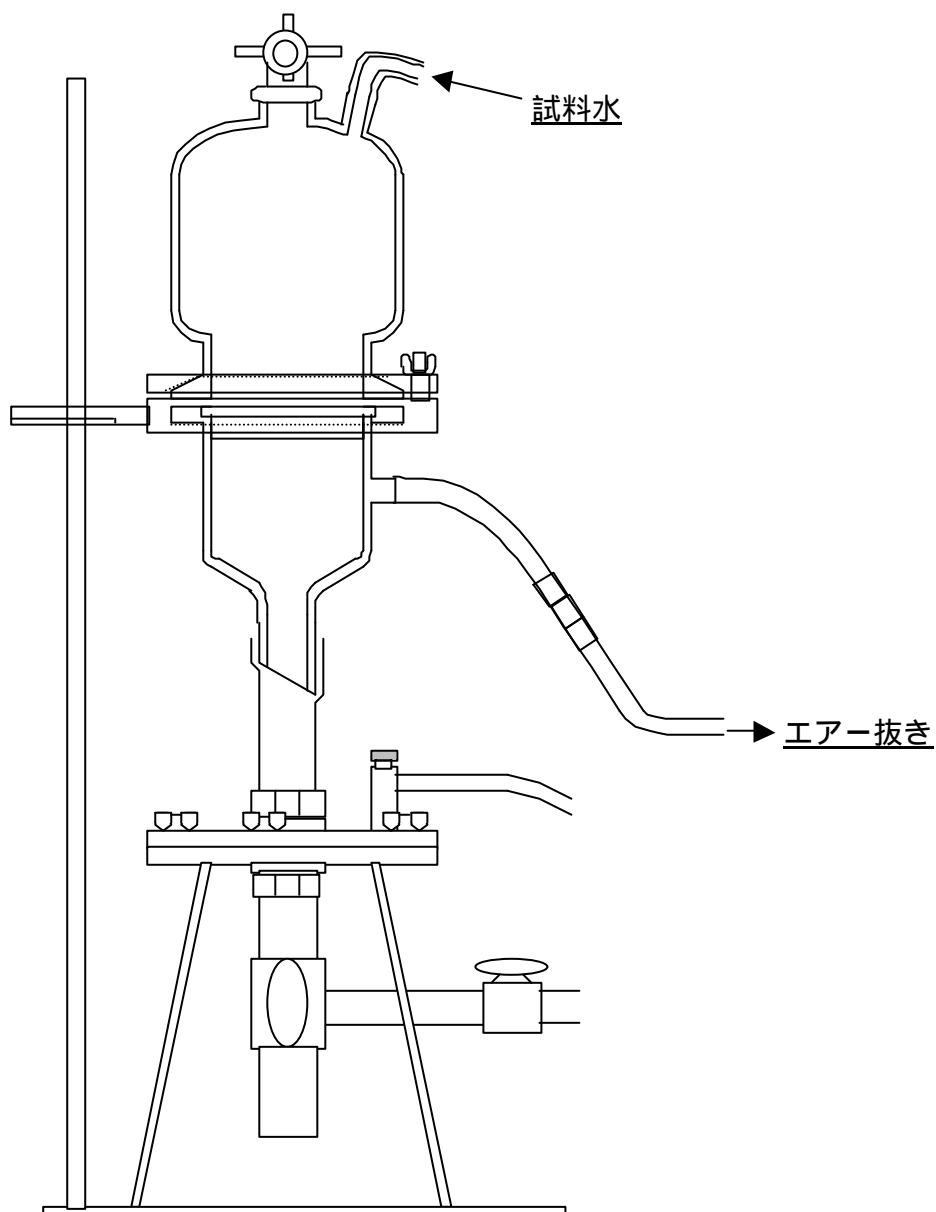


図 13 固相抽出装置(連続吸引型)の一例

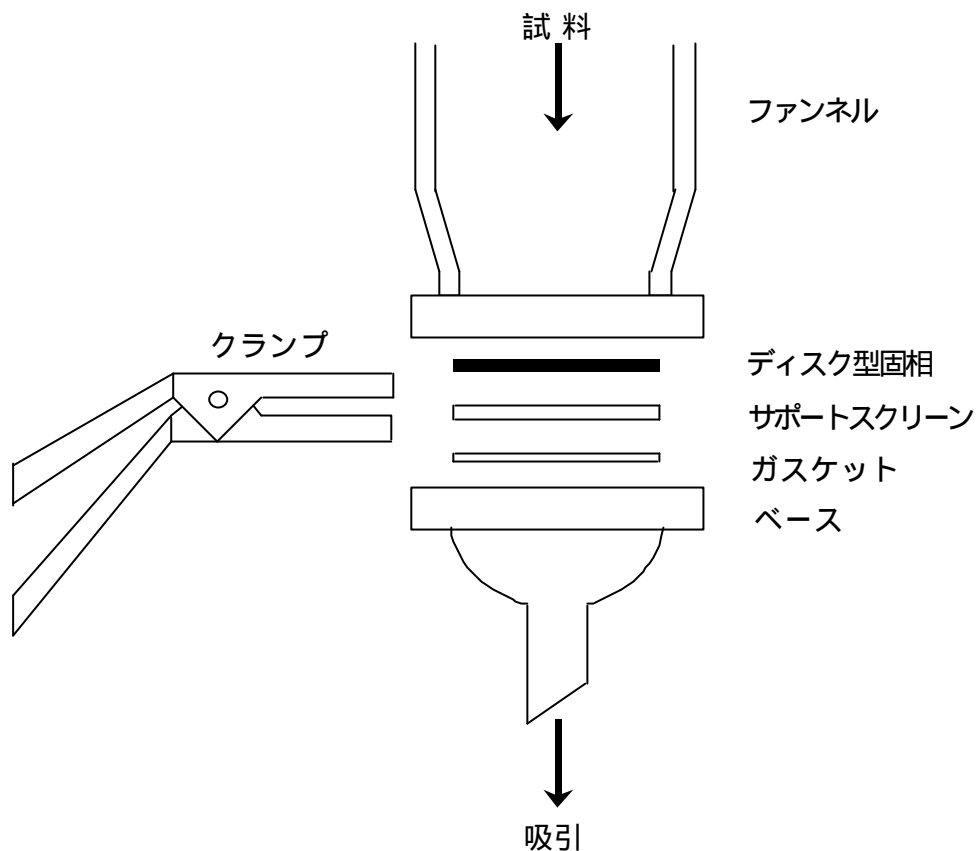


図 14 固相抽出装置(抽出部)の一例

3.3. ソックスレー抽出器

JIS R 3503 に規定するもの又はそれと同等の品質のもので、接続部にグリースを使用してはならない。

3.4. 濃縮器

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

3.5. カラムクロマトグラフ管

内径 10mm，長さ 300mm(又は内径 15mm，長さ 300mm)のガラス製カラムクロマトグラフ管。

3.6. ブフナー漏斗

4. 前処理操作

前処理操作にあたって、一切の試料の取り扱い及び操作は照明度の低い環境で実施することが望ましい。抽出及びクリーンアップ時に使用する容器は、褐色のガラス製容器などを用いて遮光する。

4.1. 試料量の記録

採取した試料は対象媒体毎に試料の量を記録する。

4.2. 内標準物質の添加 (クリーンアップスパイク)

抽出操作前の試料に、クリーンアップスパイクとして内標準物質⁽¹¹⁾を一定量添加する。添加量は通常、四～六臭素化物で0.1～10ngである。試料中のPBDDs及びPBDFs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などが予想される場合には、この範囲を超えて添加しても良い。又、試料を複数の試料容器に採取した場合は、各容器に濃度がほぼ均一となるように内標準物質を加え、合計した添加量を記録する。

但し、試料中のPBDDs及びPBDFs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、必要に応じてその1/2量を分取してから⁽¹²⁾、クリーンアップスパイク用内標準物質を添加する。

注⁽¹¹⁾ クリーンアップスパイクの内標準物質は、少なくとも各臭素数毎に2,3,7,8-位臭素置換体を最低1種類ずつ添加するのが望ましい。添加する内標準物質は、シリンジスパイクとは別の異性体を用いるが、内標準物質によってはGC/MS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。又現在は入手可能な標準物質が少ないが、市販されれば追加する。表4にPBDDs及びPBDFsの内標準物質の使用例を示す。

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した内標準物質を基準にして求め、基本的に50～120%の範囲とする。

注⁽¹²⁾ 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。

表4 PBDDs 及び PBDFs の内標準物質の使用例

内標準物質	クリーンアップスパイク	シリンジスパイク
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeBDF		
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeBDD		
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeBDF		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeBDD		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxBDF		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxBDD		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxBDD		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxBDD		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeBDF		

4.3. 抽出

(1) 排ガス

(a) 各捕集部からの抽出

各捕集部ごとに遮光下にて抽出操作を行い、それらの抽出液を混合して抽出液とする。排ガス試料の抽出液調製までのフローの例を図 15 に示す。

フィルタ捕集部

ろ過材に捕集されたダスト 1g に対して塩酸が 20mmol/L 以上となるように塩酸 (2mol/L) を加え、時々かき混ぜながら発泡を確認しつつ約 1 時間放置し、更に塩酸を加えても発泡が無いことを確認する。次に孔径 0.6 μm 程度のガラス繊維ろ紙を用いてブフナー漏斗などでろ過し、ヘキサン洗浄水で十分に洗浄後、水分を更に少量のメタノール又はアセトンで除き風乾する⁽¹³⁾。又、燃烧由来の固形物(主として灰)が入っている場合には、必ず塩酸による酸処理を行う。乾燥したろ過材は、トルエンで 16 時間以上ソックスレー抽出を行う⁽¹⁴⁾。塩酸溶液及びメタノール洗浄液は、ジクロロメタンによる液 - 液振とう抽出を行い、ソックスレー抽出液と合わせる。

注⁽¹³⁾ 風乾の操作においては、試料中の PBDDs 及び PBDFs の拡散や外部からの汚染を最小限に抑えるように注意深く行う。

注⁽¹⁴⁾ ソックスレー抽出においては試料中に残存する水分の影響で抽出効率が悪くなるおそれがあるので、水分の適切な除去を行い抽出する。又、ソックスレー / ディーンスターク形抽出器を用いる方法(EPA Method 1613 など参照)も推奨される。

液体捕集部()

吸収液と洗浄液は分液漏斗に入れ、溶液 1L に対してジクロロメタン 100mL で 3 回液 - 液振とう抽出を行い、硫酸ナトリウムを用いて脱水する。

吸着捕集部

トルエンで 16 時間以上ソックスレー抽出を行う⁽¹⁴⁾。

液体捕集部()

吸収液と洗浄液は分液漏斗に移し同量のヘキサン洗浄水を加え、1L に対してジクロロメタン 50mL で 3 回液 - 液振とう抽出を行い、硫酸ナトリウムを用いて脱水する。

(b) 抽出液の調製

各捕集部から得られた抽出液を合わせて一定量とし、抽出液とする。

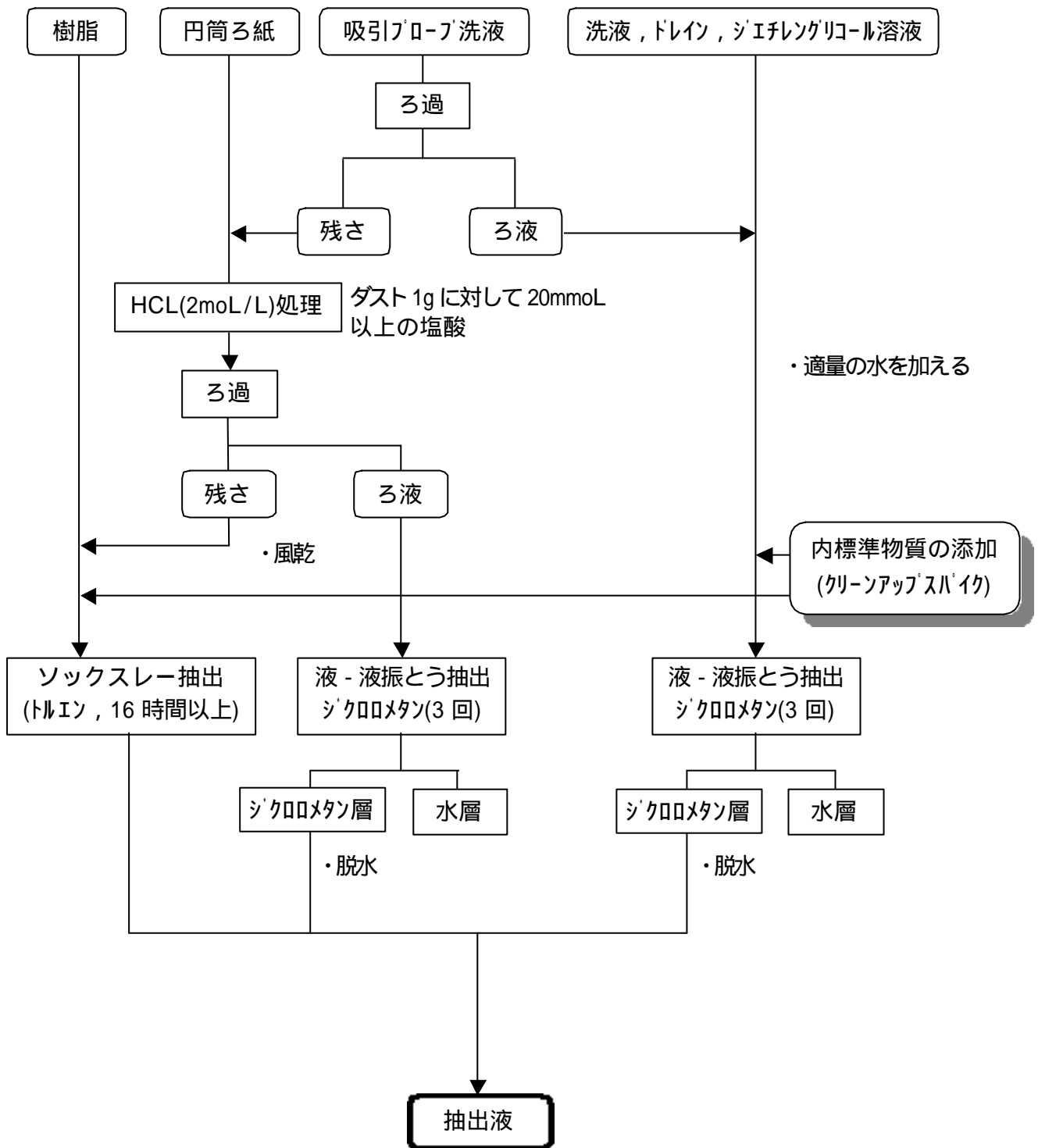


図 15 排ガス試料の抽出液調製までのフローの例

(2) 水質

水質試料の抽出操作は、試料の量、共存有機物の量などを考慮し、固相抽出法、液-液振とう抽出法から選択する。水質試料の抽出液調製までのフローの例を図 16 に示す。

(a) 固相抽出法

固相抽出法による抽出操作は、次による。全ての抽出操作を遮光下にて行う。

ろ過

試料をガラス繊維ろ紙(保留粒子径 0.5 μm 程度)⁽¹⁵⁾でろ過し、ろ過残留物とろ液に分ける。

抽出用固相の準備

抽出用固相をベース上のサポートスクリーンの上に置き、トルエンを浸潤させる。その上にファンネルを置き、クランプで固定して固相抽出装置をセットした後、トルエン約 15mL を注ぎ、液滴が落ち始めるまでしばらく吸引した後、1 分程度吸引を緩める。再び吸引してトルエンを除く。アセトン約 15mL を注ぎ、トルエンと同様の操作を行う。これを 2 回繰り返す。メタノール 15mL で抽出用固相を 1 分程度浸潤し、メタノールが抽出用固相に固相表面から 1mm 程度残るまで吸引する。以後、抽出操作終了まで抽出用固相を乾かさないように注意しながら、ヘキサン洗浄水を 50mL ずつ 2 回通水する。

抽出

で得たる液を、で準備した固相抽出装置のファンネルに注ぎ、吸引ろ過を行う⁽¹⁶⁾。通水量は、100mL/min 程度とする。

ファンネル内の試料がなくなる前に、試料容器の器壁を少量の水で洗い、ファンネルに注ぐ。同様に、ファンネルの内壁を少量の水で洗浄する。ファンネル内の水がなくなるまで吸引し、水切りを十分に行ってから、抽出用固相を取り外し、風乾を行う。

十分に乾燥させた後、で得たるろ過残留物と合わせて、トルエンを用いて 16 時間以上ソックスレー抽出を行う。

試料容器内壁をトルエン又はジクロロメタンで洗浄し、洗浄液を硫酸ナトリウムで脱水後、ソックスレー抽出液と合わせる。

この抽出液を濃縮器で濃縮し、全量フラスコ 10mL(又は 50mL)に入れ、トルエンを標線まで加える。

注⁽¹⁵⁾ 浮遊物が多く目詰まりしやすい試料では、保留粒子径の大きいろ紙を用いて多段階のろ過を行った後、保留粒子径 0.5 μm 程度のガラス繊維ろ紙でろ過を行っても良い。

注⁽¹⁶⁾ 吸着破過を起こす通水量の確認ができていない試料については、1 枚の抽出用固相(90mm ディスクの場合)への通水量を 5L 以下とする。

(b) 液-液振とう抽出法

液-液振とう抽出法による抽出操作は、次による。全ての抽出操作を遮光下にて行う。

ろ過

試料をガラス繊維ろ紙(保留粒子径 0.5 μm 程度)⁽¹⁵⁾でろ過し、ろ過残留物とろ液に分ける。

抽出

で得たろ液を分液漏斗に入れ、ろ液 1L に対してトルエン又はジクロロメタンを 100mL の割合で添加し、約 20 分間振り混ぜて抽出する。トルエンについては抽出を 10 回、ジクロロメタンについては抽出を 3 回行い、硫酸ナトリウムで脱水し、抽出液を合わせる。

で得たガラス繊維ろ紙上のろ過残留物は風乾後、トルエンを用いて 16 時間以上ソックスレー抽出を行い、この抽出液を上記抽出液と合わせる。

試料容器内壁をトルエン又はジクロロメタンで洗浄し、洗液を硫酸ナトリウムで脱水後、上記抽出液と合わせる。

この抽出液を濃縮器で濃縮し、全量フラスコ 10mL(又は 50mL)に入れ、トルエンを標線まで加える。

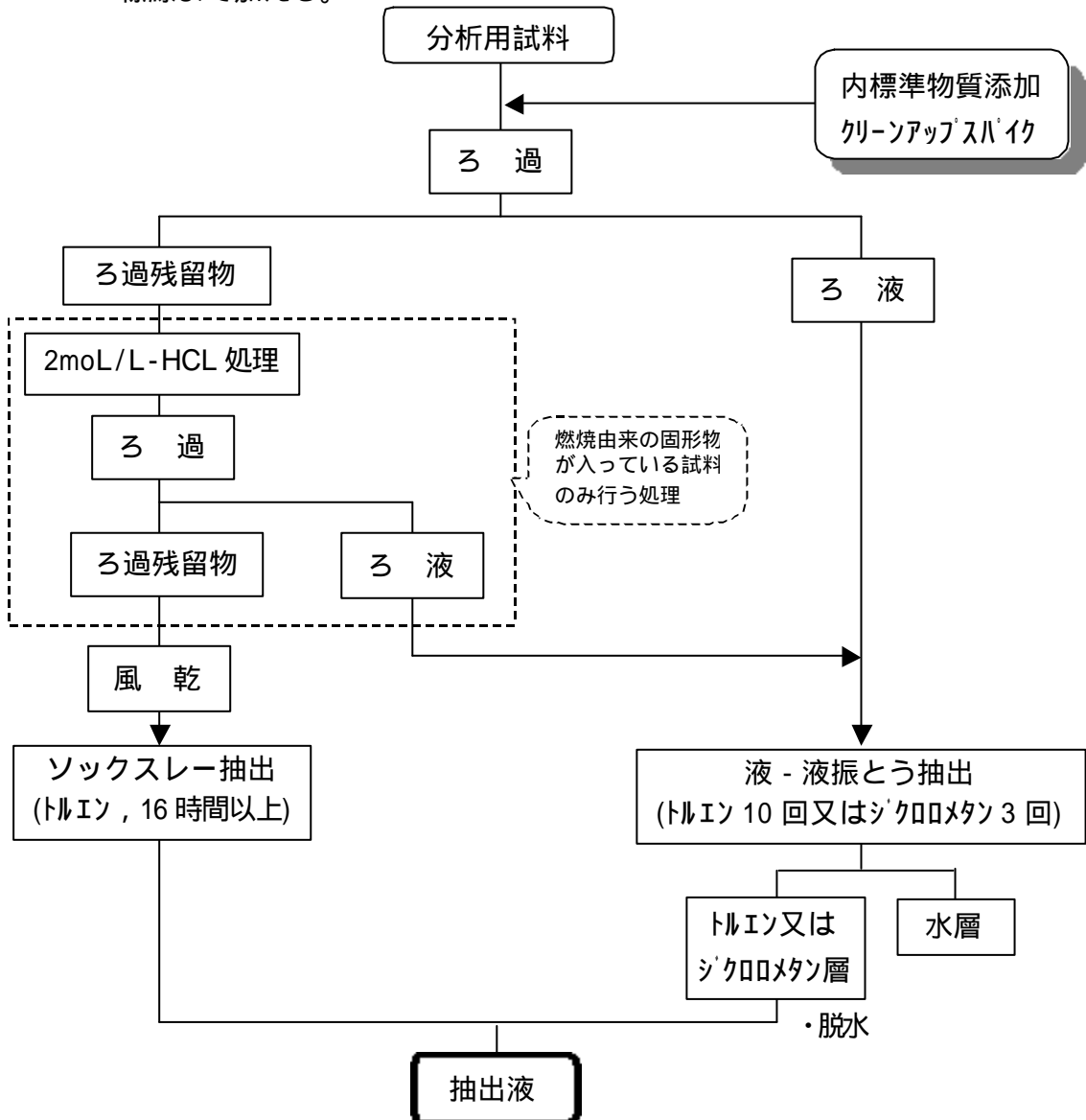


図 16 水質試料の抽出液調製までのフローの例

(3) 環境大気

クリーンアップスパイクとして内標準物質を添加したポリウレタンフォームと石英繊維ろ紙は、それぞれ別々に遮光下にて抽出操作を行う。環境大気試料の抽出液調製までのフローの例を図 17 に示す。

- (a) 石英繊維ろ紙は、16～24 時間トルエンソックスレー抽出を行う。
- (b) 試料採取したポリウレタンフォームは 16～24 時間アセトンソックスレー抽出を行う。
- (c) (a) と (b) から得られた抽出液を合わせて一定量まで溶媒を加え抽出液とする。
- (d) 別に操作ブランク試験用、トラベルブランク試験用、二重測定用のろ紙、ポリウレタンフォームも同様に操作して抽出する⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

注⁽⁷⁾は、第 1 節 3.3 (2) の注参照。

注⁽⁸⁾は、第 1 節 3.3 (3) の注参照。

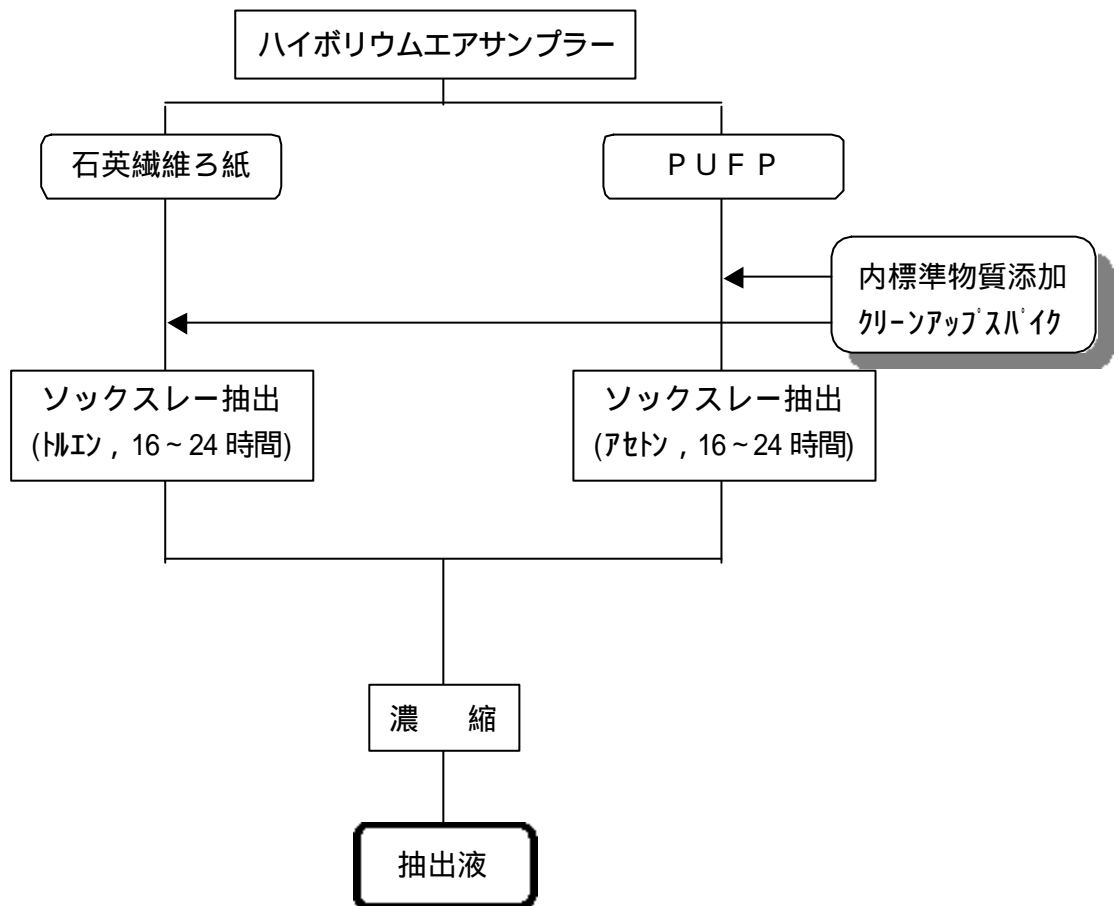


図 17 環境大気試料の抽出液調製までのフローの例

(4) 土壌

土壌試料の抽出操作は、全て遮光下にて行う。試料を円筒ろ紙に 10～50g 秤取り、16 時間以上のトルエンソックスレー⁽¹⁷⁾抽出を行う。得られた抽出液に一定量まで溶媒を加えて抽出液とする。別に操作ブランク試験用、二重測定用試料も同様に操作して抽出する。土壌試料の抽出液調製までのフローの例を図 18 に示す。

注⁽¹⁷⁾ 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。

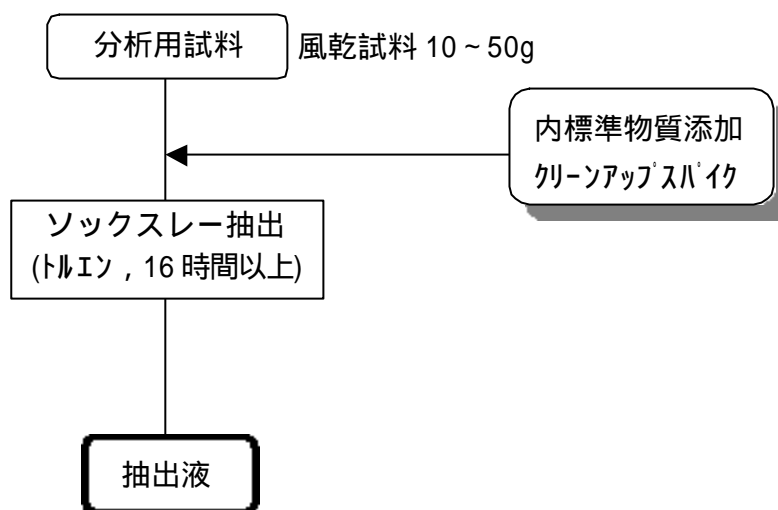


図 18 土壌試料の抽出液調製までのフローの例

(5) 底質

実験室に持ち帰った試料は、小石、貝類、動植物片などの異物を取り除く。その後、汚染を受けないような状態で遮光下で風乾する⁽¹³⁾。乾燥後、孔径 2mm のふるいを通し、さらに磁性乳鉢、ブレンダーなどで粉碎均一化する。これをデシケータ内で十分乾燥させた後、10～50g を円筒ろ紙に秤り取り、16 時間以上のトルエンソックスレー抽出⁽¹⁸⁾を行う⁽¹⁹⁾。別に操作ブランク試験用、二重測定用試料も同様に操作して抽出する。底質試料の抽出液調製までのフローの例を図 19 に示す。

注⁽¹³⁾は、4.3 (1) (a) の注参照。

注⁽¹⁸⁾ 硫黄分を除去するため、抽出液中に銅粉または銅チップを入れておく。

注⁽¹⁹⁾ 次の 2 方法を用いることもできる。また、遮光下で抽出操作を行う。

1) 湿泥 - n-ヘキサン抽出法

試料を孔径 2mm のふるいに通し、十分混合した後 10～50g をフラスコに秤り取る。これに 1mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を適量入れ、1 昼夜放置する。これをガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ液に対し n-ヘキサンによる液 - 液振とう抽出を行う。n-ヘキサン溶液中の水分を硫酸ナトリウムで除去する。

2) 湿泥 - ソックスレー抽出法

試料を孔径 2mm のふるいに通し、十分混合した後 10～50g をフラスコに秤り取る。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 24 時間以上ソックスレー抽出を行う。ろ液はトルエンで液 - 液振とう抽出操作を行い、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。

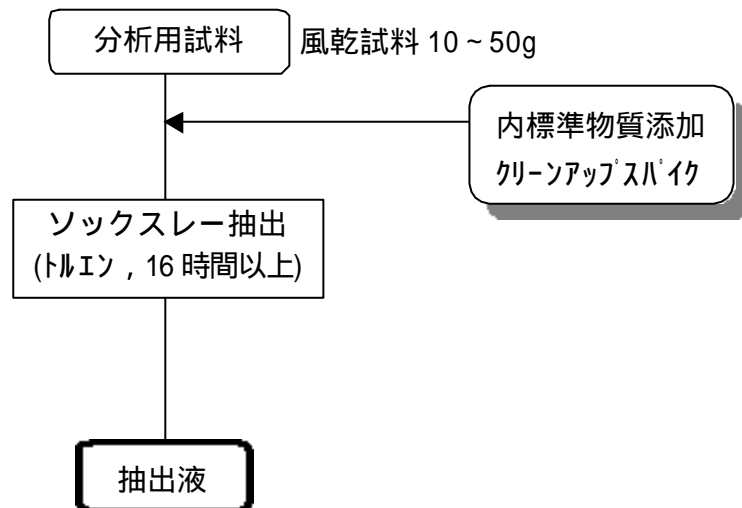


図 19 底質試料の抽出液調製までのフローの例

(6) 水生生物

試料をブレンダーなどで粉碎均一化し、100g程度をフラスコに秤り取り、これに1mol/L水酸化カリウムエタノール溶液を200mL加え、1夜室温で放置する。この溶液に水400mL添加し、n-ヘキサン100mLで10分間3回液-液振とう抽出を行う。生物の種類によってはアルカリで完全に分解不可能な部位があるので、この場合、ガラス繊維ろ紙でろ過を行う。ろ紙上の物質はヘキサンで洗浄し、洗浄液はろ液と合わせこれに対してn-ヘキサンによる液-液振とう抽出を行う。その後n-ヘキサン溶液中の水分を硫酸ナトリウムで除去する。そこへ一定量の溶媒を加えて抽出液とする。別に操作ブランク試験用、二重測定用試料も同様に操作して抽出する。抽出操作は、全て遮光下で行う。水生生物試料の抽出液調製までのフローの例を図20に示す。

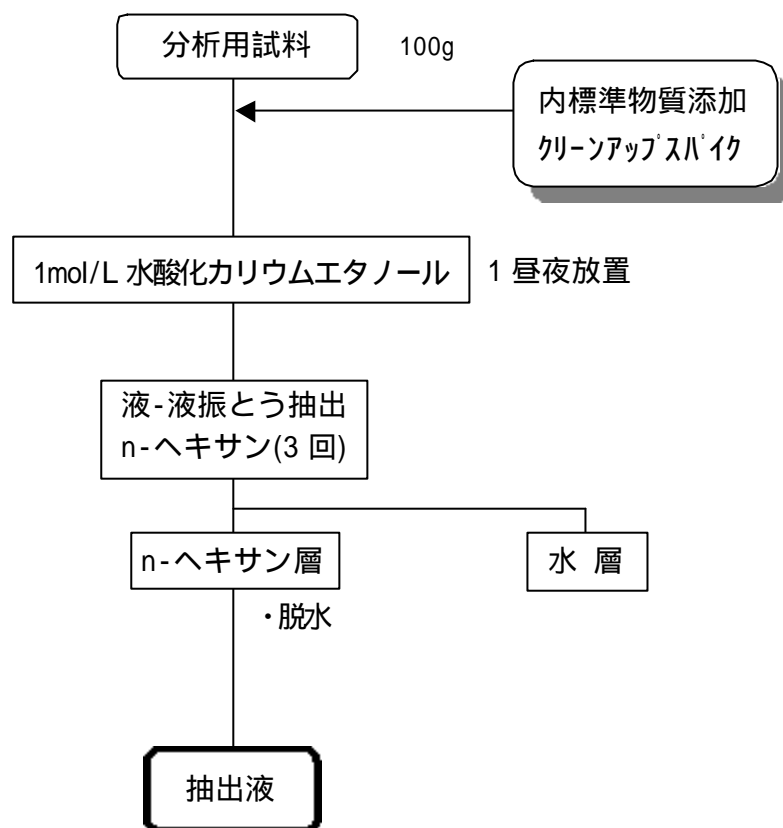


図 20 水生生物試料の抽出液調製までのフローの例

4.4. クリーンアップ

(1) 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-シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

4.3 で得られた抽出液を多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作, または硫酸処理-シリカゲルカラムクロマトグラフ操作のいずれかで妨害物質を取り除く。

(a) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作⁽²⁰⁾(²¹)

3.5 のカラムクロマトグラフ管(内径は 15mm のもの)の底部に石英ガラスウールを詰め, シリカゲル 0.9g, 水酸化カリウム(2mass%)シリカゲル 3g, シリカゲル 0.9g, 硫酸(44mass%)シリカゲル4.5g, 硫酸(22mass%)シリカゲル6g, シリカゲル0.9g, 硝酸銀(10mass%)シリカゲル3g及び硫酸ナトリウム 6gを順次ヘキサンで湿式充てんする。このカラムの一例を図 21 に示す。

ヘキサン 50mL を流下させた後, 液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げる。

4.3 で得られた抽出液の適量を必要に応じて分取し⁽²²⁾, 濃縮器で約 5mL に濃縮し, 次いで窒素気流によって抽出溶媒を除去し⁽²³⁾, 約 500 μ L とする。この液をカラムに静かに注ぎ入れ, 液面をカラム上端まで下げる。

ヘキサン 1mL 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 2~3 回繰り返す。

ヘキサン 200mL の入った滴下用分液漏斗をカラムクロマトグラフ管の上部に装着し, 約 2.5mL/min(毎秒 1 滴程度)の流量で流下させる⁽²⁴⁾。

溶出液を濃縮器で約 5mL に濃縮し, アルミナカラムクロマトグラフ操作または活性炭カラムクロマトグラフ操作の試料液とする。充てん部の着色が多い場合は, ~ の操作を繰り返す。

注⁽²⁰⁾ 硝酸銀(10mass%)シリカゲルは特に硫黄分が多い試料に対して用いると効果的である。

注⁽²¹⁾ 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作による方法で妨害成分を十分に除去できないと思われる場合は, 硫酸処理を行ってから多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行う。

注⁽²²⁾ 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。

注⁽²³⁾ 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付けたり, 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⁽²⁴⁾ カラムクロマトグラフ操作における PBDDs 及び PBDFs の溶出条件は, フライアッシュの抽出液や PBDDs, PBDFs の標準液を添加した液などを用いて分画試験を行って確認しなければならない。また, 標準物質の全てを入手する事が困難なため, 分画範囲は塩素化ダイオキシン類の出始めから OBDD の出終わりとする。なお, ヘキサンで溶出しない場合は, ジクロロメタン(2vol%)を含むヘキサン溶液などにより溶出する。

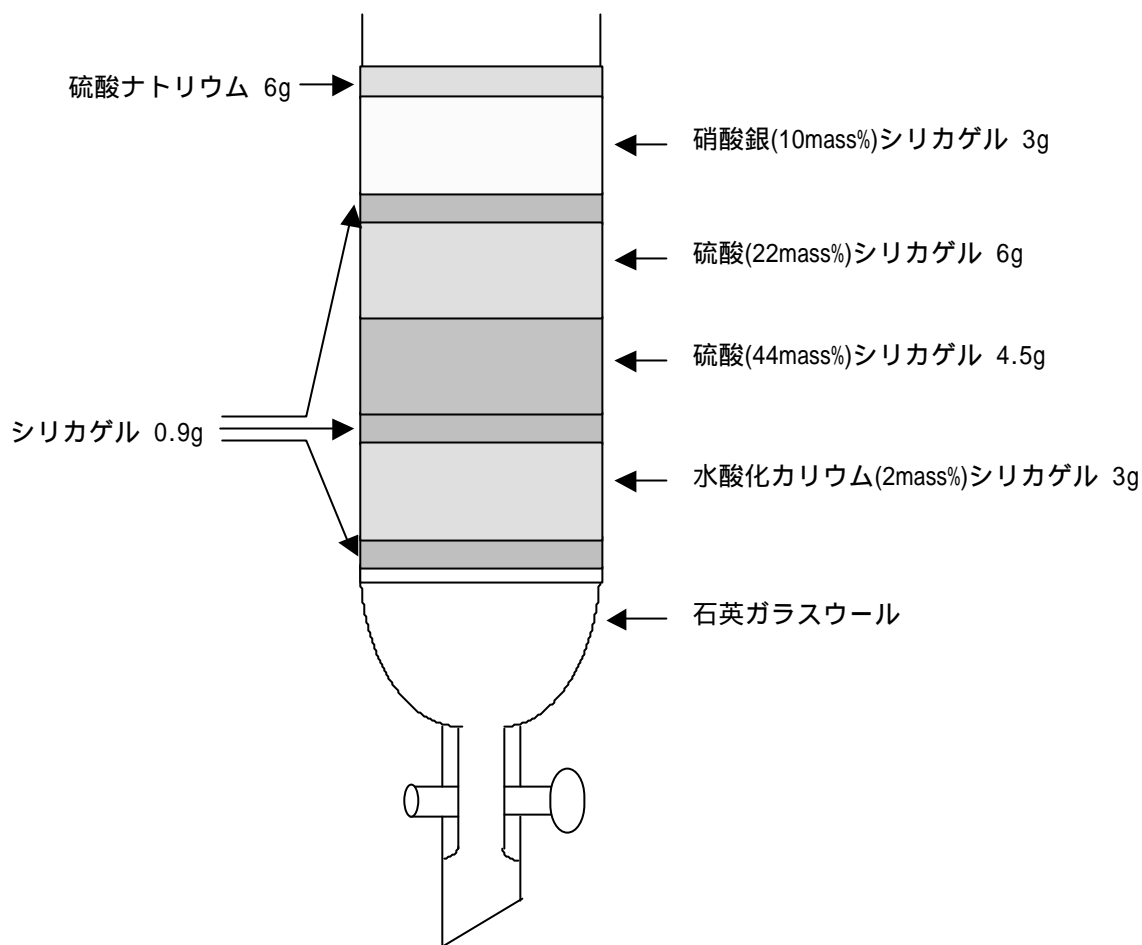


図 21 多層シリカゲルカラムの一例

(b) 硫酸処理-シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

4.3 で得られた抽出液の適量を必要に応じて分取し⁽²²⁾，濃硫酸 5mL 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繰り返す。

ヘキサン層をヘキサン洗浄水 50mL で洗浄し，洗液がほぼ中性になるまで繰り返し洗浄し，ガラス製漏斗下部にガラスウールを詰め，硫酸ナトリウムを積層したもので脱水後，ロータリーエバポレーターを用いて約 2mL まで濃縮する。

3.5 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，ヘキサン 10mL 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。シリカゲル 3g をヘキサン 10mL を入れたビーカーにはかりとり，ガラス棒で緩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 10mm の厚さになるように載せ，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 50mL を流下させた後，液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げる。

で調製した試験液を静かに移し入れ，ヘキサン 1mL で数回洗い込み，液面を硫酸ナトリウムまで下げた後，ヘキサン 200mL を約 2.5mL/min(毎秒 1 滴程度)で流下させる。

溶出液は、ロータリーエバポレーターを用いて約2mLまで濃縮し、アルミナカラムクロマトグラフ操作または活性炭カラムクロマトグラフ操作に供する。

(2) フロリジルカラムクロマトグラフ操作

- (a) 3.5 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、ヘキサン 10mL 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。フロリジル(1%含水) 5g をヘキサン 10mL を入れたビーカーにはかりとり、ガラス棒で緩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、フロリジル層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約 10mm の厚さになるように載せ、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 50mL を流下させた後、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げる。
- (b) (1)で調製した試験液を静かに移し入れ、ヘキサン 1mL で数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウムまで下げた後、ヘキサン 150mL を約 2.5mL/min(毎秒 1 滴程度)で流下する。
- (c) 更にジクロロメタン(50vol%)含むヘキサン溶液 200mL を約 2.5mL/min で流して第 2 画分を得る。この画分には PBDDs 及び PBDFs が含まれる。
- (d) 第 2 画分をロータリーエバポレーターを用いて約 2mL まで濃縮し、アルミナカラムクロマトグラフ操作または活性炭カラムクロマトグラフ操作に供する。

(3) アルミナカラムクロマトグラフ操作または活性炭カラムクロマトグラフ操作⁽²⁵⁾

(1)または(2)で調製した試料液について、アルミナカラムクロマトグラフ操作または活性炭カラムクロマトグラフ操作を行い、測定用試料とする。

(a) アルミナカラムクロマトグラフ操作

3.5 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、ヘキサン 10mL 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。アルミナ 10g⁽²⁶⁾をヘキサン 10mL を入れたビーカーにはかりとり、ガラス棒で緩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 10mm の厚さになるように載せ、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 50mL を流下させた後、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げる。

(1)で得た第 2 画分の濃縮液(または(2)で得た第 2 画分の濃縮液)を静かに移し入れ、ヘキサン 1mL で数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウムまで下げた後、ジクロロメタン(2vol%)含むヘキサン溶液 100mL を約 2.5mL/min (毎秒 1 滴程度)で流して第 1 画分を得る。この画分は測定が終了するまで保管する。

更にジクロロメタン(50vol%)含むヘキサン溶液 150mL を約 2.5mL/min で流して第 2 画分を得る。この画分には PBDDs 及び PBDFs が含まれる⁽²⁴⁾。

第 2 画分をロータリーエバポレーターを用いて約 5mL まで濃縮し、更に窒素気流によって溶媒を揮散除去し⁽²³⁾、シリジンスパイク用内標準物質を検量線作成用標準液と同等となるように添加し、ノナン⁽²⁷⁾を加え、再度窒素気流で⁽²³⁾一定液量(20 ~ 100 μ L)にしたものを測定用試料とする。

注⁽²⁵⁾ 場合によっては、アルミナカラムクロマトグラフ操作及び活性炭カラムクロマトグラフ操作の二つの方法を用いてもよい。

注⁽²⁶⁾ アルミナの活性は製造ロット及び開封後の保存期間によってかなり変化が認められるため、フライアッシュの抽出液や PBDDs 及び PBDFs の標準液を添加した液などを用いた分画試験で活性度を確認する必要がある。

注⁽²⁷⁾ トルエン，デカン又は 2,2,4-トリメチルペンタンを用いても良い。

(b) 活性炭カラムクロマトグラフ操作

3.5 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厚さ約 10mm，活性炭を含浸させたシリカゲルを 1g，硫酸ナトリウムを厚さ約 10mm に積層して充填する。トルエンを流下させて十分洗浄した後，ヘキサンを流下させてカラム内をヘキサンに置換する。

参考 活性炭を含浸させたシリカゲルとして，例えば，活性炭埋蔵シリカゲル(和光純薬工業株)，活性炭分散シリカゲル(関東化学株)などがある。

(1) で得た第 2 画分の濃縮液(または(2) で得た第 2 画分の濃縮液)をカラムに注入し，ジクロロメタン(25vol%)含むヘキサン溶液 150～200mL を約 2.5 mL/min で流下させ，第 1 画分を得る。

(c) 次いで，トルエン 300mL で溶出し，第 2 画分を得る。この画分に PBDDs 及び PBDFs が含まれる⁽²⁴⁾。

(d) 第 2 画分を濃縮器で約 5mL に濃縮し，更に窒素気流によって溶媒を揮散除去し⁽²³⁾，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等となるように添加し，ノナン⁽²⁷⁾を加え，一定液量(20～100 μL)にしたものを測定用試料とする。

第3節 同定及び定量

1. 同定と定量の概要

PBDDs 及び PBDFs の同定と定量は、キャピラリーカラムを用いるガスクロマトグラフ(GC)と二重収束形質量分析計(MS)を用いるガスクロマトグラフ質量分析法によって行う。分解能は10,000以上が必要である。各同族体を区分するため、質量校正用標準物質を測定用試料と同時にイオン源に導いて選択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検出法(SIM 法)で検出し、保持時間及びイオン強度比からPBDDs 及び PBDFs 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。

本調査方法における GC/MS の検出下限は、装置、測定条件によって変動はあるが、四臭素化物で 0.5pg、五臭素化物で 2.5pg、六臭素化物で 10pg 以下である。

2. 試薬及び装置

2.1 試薬

定量と同定に用いる試薬は、次による。

(1) 質量校正用標準物質

ペルフルオロケロセン(PFK)などの質量分析用高沸点成分を使用する。

(2) 標準物質

内標準法による PBDDs 及び PBDFs の同定及び定量に使用する標準物質の一例を表 5 に示す。

(3) 内標準物質

クリーンアップスパイク及びシリンジスパイクに用いた内標準物質〔第2節 4.2の注⁽¹⁾及び表 4 参照〕。

(4) 検量線作成用標準液

(2)の標準物質とクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクの内標準物質を混合して、GC/MS の定量範囲内で GC/MS の検出下限の 3 倍程度の低濃度から 5 段階程度をノナン⁽²⁷⁾で希釈して調製する。

注⁽²⁷⁾は、第 2 節 4.4 (3) の注参照。

表 5 PBDDs 及び PBDFs の標準物質

	PBDDs	PBDFs
四臭素化物	2,3,7,8-TeBDD	2,3,7,8-TeBDF
五臭素化物	1,2,3,7,8-PeBDD	1,2,3,7,8-PeBDF 2,3,4,7,8-PeBDF
六臭素化物	1,2,3,4,7,8-HxBDD 1,2,3,6,7,8-HxBDD 1,2,3,7,8,9-HxBDD	1,2,3,4,7,8-HxBDF

2.2 ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC / MS)

定量と同定に用いるガスクロマトグラフ質量分析計は、次による。

(1) ガスクロマトグラフ(GC)

(a) 試料導入部

スプリットレス方式又はオンカラム注入方式で最高使用温度が 240 ~ 300 であること⁽²⁸⁾。

注⁽²⁸⁾試料導入部でのポリ臭素化ジフェニルエーテルの分解により PBDDs 及び PBDFs に影響がないことを確認しておく。

(b) カラム

内径 0.25 ~ 0.32mm，長さ 25 ~ 60m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。

2,3,7,8- 位臭素置換異性体の分離が良好なカラムを使用する。また、さまざまな要因を考慮し、長さや極性の異なるカラムの併用が望ましい。

参考 PBDDs 及び PBDFs 測定用のカラムとしては、HP-5(HP 社製)，DB-17,DB-1(J&W 社製)，BPX-5(SGE 社製)，CP-SiL88(クロムパック社製)，DB-5MS(J&W 社製)，HT-8(SGE 社製)などがある。これらの商品は、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。

(c) キャリアーガス

純度 99.999% 以上の高純度ヘリウム。

(d) カラム恒温槽

温度制御範囲が 50 ~ 350 ⁽²⁹⁾であり、測定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。

注⁽²⁹⁾高臭素化物の分解に注意する。

(2) 質量分析計(MS)

(a) 方式 : 二重収束方式

(b) 分解能 : 10,000 以上

(c) イオン検出法 : 質量校正用標準物質を用いたロックマス方式による選択イオン検出(SIM)法

(d) イオン化方法 : 電子衝撃イオン化(EI)法

(e) イオン源温度 : 250 ~ 300

(f) イオン化電流 : 0.5 ~ 1mA

(g) 電子加速電圧 : 30 ~ 70eV

(h) イオン加速電圧: 5 ~ 10kV

3. 測定操作

3.1 ガスクロマトグラフ質量分析計の分析条件の設定

ガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件の設定は次による。

(1) ガスクロマトグラフ(GC)

PBDDs 及び PBDFs の測定においては、2,3,7,8- 位臭素置換異性体のクロマトグラム上でのピークが他の異性体のものと良好な分離が得られ、各臭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、カラム槽温度、注入口温度、キャリアーガス流量などを設定する。付表 1 及び付表 2 にその一例を示す。

参考 ここに示す条件は、参考として示したものである。

(2) 質量分析計(MS)

質量分析計は、次のことを満足するような条件に設定する。

(a) 分解能

分解能は、10,000 以上⁽³⁰⁾とする。

注⁽³⁰⁾ PBDFs 内標準物質のイオン質量の一部が分析対象物質である PBDDs の測定イオンと近接する。両イオンを分離するためには、理論的に分解能 15,000 以上が必要である。内標準物質イオンの妨害はスパイクする量や分解能及び選択した質量数により左右される。したがって、内標準物質の妨害が PBDDs 測定に妨害を及ぼさないことを確認しつつ、分解能 10,000 以上で測定を行う。なお、分解能を更に高くすることができれば妨害は低下するが、感度も低下する。

(b) 検出方法

質量校正用標準物質を用いたロックマス方式による選択イオン検出(SIM)法を用いる。

(c) 測定質量数

試料及び内標準物質の各臭素化物毎に二つ以上の選択イオンとロックマス用の選択イオンの質量数を設定する⁽³¹⁾⁽³²⁾。又 PBDDs の確認用として、-COBr, -Br₂ などを必要に応じて追加する。PBDDs 及び PBDFs の設定質量数の例を表 6 に示す。

注⁽³¹⁾ 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、一つのピークに対して十分な測定点を確保するためには選択イオン検出のサンプリングの周期は 1 秒以下にしなければならない。1 回の測定で設定可能なチャンネルの数は、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。

注⁽³²⁾ PBDFs はポリ臭化ジフェニルエーテル (M-2Br)⁺イオンの妨害を受けやすいので、HxBDE (643.5301), HpBDE(721.4406), OBDE(801.3491)などのモニターイオンを追加し、ポリ臭化ジフェニルエーテルの影響を確認しておく。

表 6 PBDDs 及び PBDFs 測定の設定質量数(モニターイオン)の例

	臭素置換体	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺	(M+8) ⁺
分析対象物質	TeBDDs	495.6945	497.6924	499.6904*	501.6884	503.6864
	PeBDDs	573.6050	575.6029	577.6009*	579.5989	581.5969
	HxBDDs	651.5155	653.5135	655.5114*	657.5094	659.5073
	TeBDFs	479.6996	481.6975	483.6955	485.6934	487.6914
	PeBDFs	557.6101	559.6080	561.6060	563.6039	565.6019
	HxBDFs	635.5206	637.5185	639.5165	641.5145	643.5124
内標準物質	¹³ C ₁₂ TeBDDs	507.7347	509.7327	511.7307	513.7286	515.7266
	¹³ C ₁₂ PeBDDs	585.6452	587.6432	589.6412	591.6391	593.6371
	¹³ C ₁₂ HxBDDs	663.5558	665.5537	667.5517	669.5496	671.5476
	¹³ C ₁₂ TeBDFs	491.7398	493.7378	495.7357	497.7337	499.7317
	¹³ C ₁₂ PeBDFs	569.6503	571.6483	573.6462	575.6442	577.6422
	¹³ C ₁₂ HxBDFs	647.5608	649.5588	651.5568	653.5547	655.5527
質量校正用標準物質 (PFK)		480.9696	580.9633	666.9601		

*¹³C₁₂ PBDFs の妨害を受けることがある。必要に応じて(M+6)⁺などを設定すること。

3.2 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、質量校正用標準物質を導入し、質量校正用プログラムによって行う。質量目盛、分解能 10,000 以上⁽³⁰⁾などを測定目的に応じて所定の値に校正する。特に、分解能は測定質量範囲全域で 10,000 以上⁽³⁰⁾に調整しなければならない。通常、一連の測定の最初に行い、質量校正結果は保存しておく。

3.3 SIM 測定操作

SIM 測定操作は次による。

- (1) GC / MS を所定の条件に設定する。
- (2) 質量校正用標準物質を導入しながらそのモニターチャンネルの応答が安定したら、測定試料の測定を行う。
- (3) 設定した各臭素化物の質量数についてクロマトグラムを記録する。
- (4) 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質量校正用標準物質のモニターチャンネル、妨害成分の有無、2,3,7,8-位臭素置換異性体の分離の確認を行う⁽³³⁾。

注⁽³³⁾ 質量校正用標準物質のモニターチャンネルのクロマトグラムが波をうつなどの変動があった場合で、特に測定対象成分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。

3.4 検量線の作成

検量線の作成は、次による。

(1) 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/MS に注入し、3.3 の 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。

(2) 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二つの質量数のイオンのピーク面積の強度比を求め、臭素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比とほぼ一致することを確認する。(4.2 (2) の表 8 参照)

(3) 相対感度の算出

相対感度の算出は、次による。

- (a) 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内標準物質に対するピーク面積の比と注入した標準溶液中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、相対感度 (RRFcs) を算出する。第 2 節・表 4 に示した内標準物質の使用におけ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 7 に示す。

表 7 標準物質と内標準物質の対応例

標準物質	対応するクリーンアップスパイク内標準物質
2,3,7,8-TeBDF	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeBDF
2,3,7,8-TeBDD	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeBDD
1,2,3,7,8-PeBDF	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeBDF
2,3,4,7,8-PeBDF	
1,2,3,7,8-PeBDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeBDD
1,2,3,4,7,8-HxBDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxBDF
1,2,3,4,7,8-HxBDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxBDD
1,2,3,6,7,8-HxBDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxBDD
1,2,3,7,8,9-HxBDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxBDD

RRFcs は、次式により各濃度毎に求めたものを平均する。この場合、データの変動係数が 5%以内でなければならない。また、最小二乗法で一次回帰直線を求め、その傾きを RRFcs としてもよい。この場合、直線性が十分であるとともに回帰式の切片がほぼ 0 でなければならない。

$$RRFcs = \frac{Qcs}{Qs} \times \frac{As}{Acs}$$

ここに、RRFcs :測定対象物質のクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度

Qcs :標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量(pg)

Qs :標準液中の測定対象物質の量(pg)

As :標準液中の測定対象物質のピーク面積

Acs :標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

(b) 同様に、クリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度(RRFrs)を以下の式によって算出する。第 2 節・表 4 に示した内標準物質の使用におけるクリーンアップスパイク内標準物質とシリンジスパイク内標準物質との対応例を表 8 に示す。

$$RRFrs = \frac{Qrs}{Qcs} \times \frac{Acs}{Ars}$$

ここに, RRFrs :クリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質との
相対感度

Qrs :標準液中のシリンジスパイク内標準物質の量(pg)

Qcs :標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量(pg)

Acs :標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

Ars :標準液中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積

表 8 クリーンアップスパイク内標準物質とシリンジスパイク内標準物質との対応例

クリーンアップスパイク内標準物質	対応するシリンジスパイク内標準物質
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDF
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeBDD	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeBDF	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDD	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxBDF	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxBDD	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxBDD	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxBDD	

3.5 試料の測定

第 2 節で調製した測定用試料の測定は、次による。

(1) 検量線の確認

検量線作成用標準溶液を標準溶液を 3.3 の SIM 測定操作に従って測定し、3.4 と同様に
して各異性体のそれに対応したクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度
(RRFcs)を求める。

さらに、クリーンアップスパイク内標準物質のそれぞれに対応したシリンジスパイク内標準
物質に対する相対感度(RRFrs)を求める。

これらの相対感度が 3.4 で求めた検量線作成時の相対感度(RRFcs 及び RRFrs)に対して
± 20%以内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、
再測定を行う。

(2) 試料の測定

第 2 節で調製した測定用試料を 3.3 の SIM 測定操作に従って測定し、各臭素化物の質量
数についてクロマトグラムを得る。

(3) 感度変動の確認

ある一定の周期(1日1回以上)で、検量線作成用標準溶液の中から中間程度の濃度のものを選び、3.3の測定操作に従って測定し、相対感度(RRFcs)を求める。この値が(1)で求めた値に対して±20%以内であることを確認し、これを超えて感度の変動する場合は、その原因を取り除き試料の再測定を行う。

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比が±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。

4. 同定及び定量

4.1 ピークの検出

3.5で得られたクロマトグラムにおけるピークの検出は、次による。

(1) シリンジスパイク内標準物質の確認

第2節で調製した測定用試料中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積が標準液のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積の70%以上であることを確認する。この範囲からはずれた場合は、原因を調査し、その原因を取り除いて再度測定する。

(2) 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、次の同定及び定量の操作を行う。

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の幅はおおよそ標準偏差の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。

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などを適切に調節しなければならない。

(3) ピーク面積の算出

(2)で検出されたピークについて、そのピーク面積を算出する。

4.2 試料の同定

試料の同定は、次による。

(1) PBDDs 及び PBDFs の同定

モニターした二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同様であり、表9に示す臭素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比に対して±15%以内(検出下限の3倍以下の濃度では±25%)であれば、そのピークはPBDDs及びPBDFsによるものであるとする。標準物質のない異性体の同定は、文献などを参考にして行う。

(2) 2,3,7,8-位臭素置換異性体の同定

同定された PBDDs 及び PBDFs の中の 2,3,7,8- 位臭素置換異性体は，クロマト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。

表 9 臭素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比

	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺	(M+8) ⁺	(M+10) ⁺	(M+12) ⁺
TeBDDs	17.56	68.41	100.00	65.07	15.99		
PeBDDs	10.55	51.34	100.00	97.48	47.61	9.38	
HxBDDs	5.41	31.63	76.99	100.00	73.13	28.59	4.70
TeBDFs	17.59	68.47	100.00	64.96	15.88		
PeBDFs	10.56	51.37	100.00	97.38	47.46	9.29	
HxBDFs	5.42	31.66	77.04	100.00	73.05	28.49	4.65

参考 1 Mは最低質量数のイオンを示す。

2 イオン強度比は，各臭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。

4.3 PBDDs 及び PBDFs の定量

(1) 各異性体の定量

抽出液全量中の同定された 2,3,7,8- 位臭素置換異性体の量(Qi)は，それに対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量を基準にして内標準法で次式により求める。他の異性体についても同様に求める。

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF_{cs}}$$

ここに，Qi :抽出液全量中の異性体の量(pg)

Ai :クロマト上の異性体のピーク面積

Acsi :対応するクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

Qcsi :対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量(pg)⁽³⁴⁾

RRFcs :対応するクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度

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。

(2) 濃度の算出

得られた各異性体の量から，試料中の濃度を次式によって算出し，特に指定がない場合は，JIS Z 8401 の規定によって数値を丸め，有効数字 2 けたとする。

$$C_i = (Q_i - Q_t) \times \frac{1}{V}$$

ここに, Ci :試料中の異性体の濃度(pg/各試料単位。 ng/各試料単位で算出する場合は1000倍。)
 Qi :抽出液全量中の異性体の量(pg)
 Qt :空試験での異性体の量(pg)
 トラベルブランク試験, 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トラベルブランク値又は操作ブランク値を用いる。
 V :試料量(各試料単位)

(参考) 排ガス試料で, 酸素濃度による補正が必要な場合には, 実測濃度を次式によって所定の酸素濃度に換算したものを濃度とする。

$$C = \frac{21 - O_n}{21 - O_s} \times C_s$$

ここに, C :酸素濃度 O_n における濃度(0, 101.325kPa) (ng/m³)
 O_n :換算する酸素の濃度(%)
 O_s :排ガス中の酸素の濃度⁽³⁵⁾ (%)
 C_s :排ガス中の実測濃度(0, 101.325kPa) (ng/m³)

注⁽³⁵⁾ 排ガス中の酸素の濃度が20%を超える場合は, $O_s = 20$ とする。

5. 検出下限及び定量下限

5.1 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臭素化物で0.5pg, 五臭素化物で2.5pg, 六臭素化物で10pg含む)の検量線作成用標準液をGC/MSで測定し, 各2,3,7,8-位臭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次式により標準偏差を求め, 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, 四臭素化物で0.5pg, 五臭素化物で2.5pg, 六臭素化物で10pgより大きい時には, 器具, 機器などを確認して, 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/MSの状態など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/MSや測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

$$S = \sqrt{\frac{(X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

ここに, 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

5.2 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を濃縮した抽出液に次式により算出した量の標準物質を添加し、前処理、GC/MSでの測定、同定及び定量を行う。これを5回以上行い、得られた測定値の標準偏差を5.1の式によって求め、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。

$$Q = QL' \times \frac{v}{v_i}$$

ここに、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/MS 注入量(μl)

さらに、次式より試料における検出下限及び定量下限を算出し、得られた試料における検出下限が評価しなければならない濃度の1/30以下になるようにする。

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、前処理操作及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

試料における検出下限及び定量下限は、試料採取量などにより異なってくるため、各試料ごとに求める。

$$C_{DL} = DL \times \frac{v}{v_i} \times \frac{V_E}{V'_E} \times \frac{1}{V}$$

$$C_{QL} = QL \times \frac{v}{v_i} \times \frac{V_E}{V'_E} \times \frac{1}{V}$$

ここに、C_{DL} : 試料における検出下限(pg/ 試料単位)
 C_{QL} : 試料における定量下限 (pg/ 試料単位)
 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/MS への注入量(μl)
 v : 測定用試料の液量(μl)
 V : 試料採取量
 V_E : 抽出液量(ml)
 V'_E : 抽出液分取量(ml)

5.3 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、少なくとも 2,3,7,8-位臭素置換異性体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、検出下限及び定量下限を次のように確認する。

まず、対象とする 2,3,7,8-位臭素置換異性体のピーク近傍のベースラインのノイズ幅を求め、ノイズ幅の3倍に相当する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より推定する。そのピーク面積を用いて検量線からその量を算出し、試料測定時の検出下限とする。同様にしてノイズ幅の10倍の高さに相当するピーク面積を推定し、検量線よりその量を算出し、試料測定時の定量下限とする。

ここで算出されたそれぞれの値は測定方法の検出下限及び定量下限以下でなければならない。それぞれの値が測定方法の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、再測定し、少なくとも試料測定時の検出下限及び定量下限から算出される試料における検出下限及び定量下限が、最初に設定した値以下になるようにする。

6. クリーンアップスパイク回収率の確認

クリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積とシリンジスパイク内標準物質のピーク面積の比及び対応する相対感度(RRFrs)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。

$$R_c = \frac{A_{csi}}{A_{rsi}} \times \frac{Q_{rsi}}{RRFrs} \times \frac{100}{Q_{rsi}}$$

ここに、 R_c : クリーンアップスパイク回収率(%)
 A_{csi} : クリーンアップスパイク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内標準物質の添加量(pg)
 $RRFrs$: 対応するシリンジスパイク内標準物質との相対感度
 Q_{csi} : クリーンアップスパイク内標準物質の添加量(pg)⁽³⁶⁾

注⁽³⁶⁾ 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。

7. 結果の報告

7.1 結果の表示方法

PBDDs 及び PBDFs の濃度表示方法は、特に指定がない場合は2,3,7,8-位臭素置換の各異性体の濃度、四～六臭素化物(TeBDDs～HxBDDs 及び TeBDFs～HxBDFs)の同族体濃度、それらの総和を記載する。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。濃度表示方法の例を付表 3 及び付表 4 に示す。

表 10 PBDDs 及び PBDFs の同族体及び異性体の表示方法

臭素置換体	PBDDs		PBDFs	
	同族体	異性体	同族体	異性体
四臭素化物	TeBDDs	2,3,7,8- その他	TeBDFs	2,3,7,8- その他
五臭素化物	PeBDDs	1,2,3,7,8- その他	PeBDFs	1,2,3,7,8- 2,3,4,7,8- その他
六臭素化物	HxBDDs	1,2,3,4,7,8- 1,2,3,6,7,8- 1,2,3,7,8,9- その他	HxBDFs	1,2,3,4,7,8- その他
(四～六臭素化物)	PBDDs	————	PBDFs	————
	PBDDs + PBDFs			

1,2,3,4,7,8-HxBDD と 1,2,3,6,7,8-HxBDD は、GC カラム上で分離が難しいため、含量で表示する場合がある。

7.2 濃度の単位

各試料媒体の実測値は、表 11 に示す単位で表示する。

表 11 濃度の単位

排ガス	ng/m ³ (0 , 101.325kPa)
水質	pg/L
環境大気	pg/m ³
土壌	pg/g
底質	pg/g
水生生物	pg/g

7.3 数値の取り扱い

濃度の表示における数値の取り扱いは、特に指定がない場合には次による。

- (1) 濃度については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字 2 けたとして表し、検出下限未満の場合には検出下限未満であったことを表示する。ただし、試料における検出下限のけたまでとし、それより下のけたは表示しない。
- (2) 検出下限については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字 1 けたとして表示する。

第4節 測定データの品質管理

PBDDs 及び PBDFs 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。

1. 測定データの信頼性の確保

1.1 検出下限及び定量下限の確認

(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臭素化物で 0.5pg, 五臭素化物で 2.5pg, 六臭素化物で 10pg 含む)の検量線作成用標準液を GC/MS で測定し、各 2,3,7,8-位臭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、四臭素化物で 0.5pg, 五臭素化物で 2.5pg, 六臭素化物で 10pg より大きい時には、器具、機器などを確認して、これらの値以下になるように調節する。

この装置の検出下限及び定量下限は、使用する GC/MS の状態など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/MS 及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

(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を濃縮した液に GC/MS 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、同定及び定量を行う。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。

さらに、得られた結果より試料における検出下限及び定量下限を算出し、その試料における検出下限が評価されるべき濃度の 1/30 以下になるようにする。

この測定方法の検出下限及び定量下限は、前処理操作及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

試料における検出下限及び定量下限は、試料採取量などにより異なってくるため、各試料ごとに求める。

(3) 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、少なくとも 2,3,7,8-位臭素置換異性体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と標準液のクロマトグラムから、試料測定時の検出下限及び定量下限を算出し、算出されたそれぞれの値が測定方法の検出下限及び定量下限以下でなければならない。

それぞれの値が測定方法の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、再測定し、少なくとも試料測定時の検出下限及び定量下限から算出される試料における検出下限及び定量下限が、最初に設定した値以下になるようにする。

1.2 空試験

空試験は、試料採取、前処理時に使用する試薬などの汚染のレベルを確認する空試験(以下、操作ブランク試験という。)と、試料採取及び試料運搬における汚染を確認するための空試験(以下、トラベルブランク試験という。)の2種類とする。

参考 空試験値が大きいと測定感度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、空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内で前処理操作などを行うことが望ましい。

(1) 操作ブランク試験

操作ブランク試験は、測定用試料の調製又は分析機器への導入操作などに起因する汚染を確認し、試料の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ある。試料の採取及び前処理に用いるのと同じ試薬などを同じ量用いて第2節及び第3節の操作を試料と同様に行う。

この試験は、操作時の汚染に対して十分な管理がなされていれば毎行わなくてもよいが、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しておくことが望ましい。

- (a) 新しい試薬や機器を使用したり、修理した機器を使用するなど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。

(2) トラベルブランク試験

トラベルブランク試験は、排ガス及び環境大気試料について、試料採取準備時から試料分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものについて、第2節及び第3節の操作を試料と同様に行う。

この試験は、移送中に汚染が考えられる場合(電気集塵機で集められた灰などによる汚染)には必ず測定しなければならないが、それ以外の場合には、その管理を十分しておけば毎回測定しなくてもよい。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータが提示できるようにしておく。

トラベルブランク試験を行う場合は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上行い、その結果の平均値(e)を求めて以下のように測定値の補正を行う。

- (a) トラベルブランク試験の結果の平均値(e)(以下、トラベルブランク値という。)が操作ブランク試験の結果(a)(以下、操作ブランク値という。)と同等(等しいか、小さい)とみなせる(e = a)ときには、移送中の汚染は無視できるものとする。
- (b) トラベルブランク値(e)が操作ブランク値(a)より大きい(e > a)場合には、以下のようにする。

トラベルブランク値(e)が試料の測定値(d)以下であり、(d < e)、測定値(d)がトラベルブランク試験のときの測定値の標準偏差の10倍の値から算出した濃度値(f)以上(d > f)の場合には、測定値(d)からトラベルブランク値(e)を差し引いて濃度を計算する。

測定値(d)がトラベルブランク試験のときの測定値の標準偏差の 10 倍から算出した濃度値(f)より小さい($d < f$)、又はトラベルブランク値(e)が試料の測定値(d)より大きい($e > d$)場合には、測定値の信頼性に問題があるため、通常、欠測扱いとする。このような場合には、汚染の原因を発見して取り除いた後、再度試料採取を行う。

1.3 二重測定

(1) 排ガス・環境大気

二重測定用として、同一の試料を同時に 2 台の装置で採取する。この採取は一連の試料採取において 10%程度の頻度で行い、2,3,7,8-位臭素置換の各異性体の検出下限の 3 倍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 $\pm 30\%$ 以内であることを確認する。

ただし、二重測定用の試料採取が不可能な場合には、省略しても良い。また、試料採取の操作について十分な管理が行われれば、毎回二重測定用の試料採取を行わなくてもよいが、試料採取における信頼性について十分検討しておき、必要時にそのデータが提示できるようにしておく。

(2) 水質・土壌・底質・水生生物

試料採取、前処理操作及び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-位臭素置換の各異性体の検出下限の 3 倍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 $\pm 30\%$ 以内であることを確認する。差が大きいときには、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、特に断らない限り一連の試料採取において試料数の 10%程度の頻度で行わなければならない。しかし、二重測定用の試料採取が不可能な場合には、十分な検討をしておき、必要があればそのデータが提示できるようにしてあれば省略してもよい。

1.4 標準物質

測定値は、採取試料と標準物質の測定結果を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障された標準物質を用いる必要がある。また、これらの標準液は、溶媒の揮散や光分解などによる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。

2. 測定操作における留意事項

2.1 試料採取

試料採取方法は試料の形態によっても異なるため、試料採取に必要な器具類、材料及び試薬なども変わってくるが、いずれの場合にも、あらかじめ測定に妨害を及ぼすことがないことを確認するとともに、空試験値を可能な限り低減する。

(1) 試料採取用機材の準備と採取

(a) 排ガス

試料ガス採取用機材の準備と保管

使用する円筒ろ紙，吸着剤及び吸収液は，十分に洗浄して空試験値のないものを用いる。特に吸着剤は洗浄後から試料採取までの保管において，周辺空気からの汚染などがないように密閉して保管する。

試料ガスの採取装置

各試料ガスの採取装置に使用する器具及び部品などは洗浄し，器具などからの汚染を十分に低減する。試料ガスの採取に当たっては，採取装置の各部を固定し，機密性を点検し，装置の漏れがないことを確認する。液体捕集部は，5～6 以下にする。採取装置の遮光には十分注意する。

ガスメーター

ガスメーターの目盛は，試料ガス採取量の正確さに大きく影響することから，目盛の正確さについてトレーサビリティを取り，定期的に校正する。製造者などに依頼すれば，トレーサビリティの取れた検査が可能であるため，定期的にガスメーターを検査して目盛を校正しておく。

代表試料の採取

試料ガスの採取においては，目的とする試料に対して代表試料の採取が適切に行われるものでなければならない。一般に，連続運転の焼却炉などにおける排ガスの測定においては，4 時間平均を基準とし，炉の燃焼状態が安定した時点から，最低 1 時間以上経過した後に試料ガス採取を開始する。

間欠運転炉については，定常運転時の排ガスが代表試料と考えられる場合は，炉の立上げ及び停止時を除いた定常運転時に試料ガスを採取し，立上げ及び停止時が大きく影響すると考えられるような場合は，それらを含むように採取するなど，その運転状況に応じて試料ガスを採取する。

なお，そのような試料ガスの採取にあたっては，温度，一酸化炭素の濃度などを連続測定するなどして試料ガスの採取開始から終了までの運転状態の変化を記録し，報告書に添付することが望ましい。

試料ガスの採取操作

試料ガスの採取においては，採取時におけるフィルター捕集部での PBDDs 及び PBDFs の二次生成及び損失がないこと，更に採取後の試料から PBDDs 及び PBDFs が十分に回収できることが大切である。また，試料ガスの採取は，JIS Z 8808 に準じ，等速吸引しなければならない。そのための流量，温度，圧力，水分量，組成などを事前に測定し，等速吸引流量を計算して，適切な吸引ノズル(内径 4mm 以上)を取り付ける。

(b) 水質(排水，環境水)

使用する採水器は，必要に応じてメタノール(又はアセトン)及びトルエン(又はジクロロメタン)を用いて前もって十分に洗浄を行ってから使用する。又洗浄後，外部からの汚染を受けないように保管する。

(c) 環境大気

使用する石英繊維ろ紙やポリウレタンフォームは、それぞれ空試験値を低減してから使用する。

(d) 土壌

採取器具などは前もって有機溶媒(残留農薬用試薬)、精製水などで十分洗浄すること。又、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良いが、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など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。

(e) 底質

試料採取・調製用容器は原則としてガラス瓶を用い、使用前にメタノール及びジクロロメタンなどで十分洗浄したものを使用する。試料採取後、外部からの汚染を受けないような状態で保管・輸送する。

(f) 水生生物

試料採取・調製用容器は原則としてガラス瓶を用い、使用前にメタノール及びジクロロメタンなどで十分洗浄したものを使用する。試料採取後、外部からの汚染を受けないような状態で保管・輸送する。

(2) 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。

(3) 試料の保管・運搬

各試料採取・調製用に使用する器具・部品などは洗浄し、器具などからの汚染を十分に低減する。又、試料の保管・運搬時も冷蔵・遮光する。

試料調製に当たっては、器具などによる汚染や吸着を十分に小さくする。

2.2 前処理操作

前処理操作においては、次の点に注意する。

(1) 試料からの抽出

試料からの抽出には、次の点に注意する。

(a) 固相抽出においては、共存有機物の多い試料について破過が起こらないようディスク形固相への通水量を確認する。

(b) 液-液抽出においては、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及び抽出条件を確認する。

(c) ソックスレー抽出においては、抽出を行う試料は十分に乾いていることを確認する。

(2) 硫酸処理

硫酸処理においては、抽出液の着色が完全でないことを確認する。

- (3) シリカゲルカラムクロマトグラフ及び多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作
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及び活性度、又は溶媒の種類及び量によって異なるので、あらかじめフライアッシュの抽出液や PBDDs 及び PBDFs の標準液を添加した液などを用いて分画試験を行って確認しなければならない。なお、標準物質の全てを入手することが困難なため、分画範囲は塩素化ダイオキシン類の出始めから OBDD の出終わりとする。
- (4) アルミナカラムクロマトグラフ操作
使用するアルミナの種類や活性度によって溶出が異なるので、定期的に、又ロットが変わった場合には、標準物質などで分画試験を行う。
又ジクロロメタン - ヘキサンによる妨害物質の除去及び PBDDs 及び PBDFs の溶離が確実に行われているか確認する。
- (5) フロリジルカラムクロマトグラフ操作
使用するフロリジルの種類や活性度によって溶出が異なるので、定期的に、又ロットが変わった場合には、標準物質などで分画試験を行う。
- (6) 活性炭カラムクロマトグラフ操作
ジクロロメタン - ヘキサンによる妨害物質の除去及びトルエンによる PBDDs 及び PBDFs の溶離が確実に行われているか確認する。

2.3 同定及び定量

(1) ガスクロマトグラフ質量分析計

使用するガスクロマトグラフ質量分析計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、安定性などの他、測定の実差となる干渉の有無の大きさ、その補正法など、十分信頼できる測定ができるかどうか確認しておく。

(a) ガスクロマトグラフの調整

カラム槽温度、注入口温度、キャリアーガス流量などの条件を設定し、応答が安定していること、各臭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などを確認する。スプリットレスの時間、パージガス流量などを適切な値に設定する。

キャピラリーカラムは、測定対象物質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。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。

(b) 質量分析計のチューニング

質量分析計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などによりマスパターン及び分解能(10,000 以上)⁽³⁰⁾などの校正を行うとともに、装置の感度などの基本的な確認を行う。この調整の結果を記録して保管する。

注⁽³⁰⁾は、第 3 節 3.1(2) の注参照。

(c) ガスクロマトグラフ質量分析計の操作条件

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、一つのピーク当たりの測定点を十分確保するためには選択イオン検出のサンプリング周期は 1 秒以下に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。

(d) 装置の維持管理

ガスクロマトグラフ質量分析計の性能を維持するには、日常的な保守管理を欠かしではならない。特に、ガスクロマトグラフとのインタフェースやイオン化室内の汚れは、感度及び分解能、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。

(2) 装置の感度変動

1 日 1 回以上の割合で、検量線における中間程度の濃度の標準溶液を測定して、内標準物質の感度が検量線作成時に比べて大きく変動していないことを確認する。また、PBDDs 及び PBDFs の各臭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 $\pm 20\%$ 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測定を行う。さらに保持時間については、分離カラムの劣化などの場合など、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 $\pm 5\%$ 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、それ以前の試料の再測定を行う。

(3) 検量線の検定

定常的な検量線の検定は、幾つかの標準溶液を測定して相対感度を求め、検定用の検量線作成時に得られた相対感度と比較して行うか、検量線作成時に実試料を同時に測定して得た試料を標準試料として常に同時に測定して行う。そのときの相対感度が検定用の相対感度の $\pm 20\%$ 以内でなかったり、その標準試料の測定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、その原因を検討し、再度検量線の検定及び試料を測定する。

2.4 異常値、欠測値の取り扱い

測定機器の感度の変動が大きい、空試験値が大きい、二重測定の結果が大きく異なるなどの場合には、測定値の信頼性に問題があるため、再測定を行ったり、欠測扱いとして再度試料の採取を行わなければならない。このような問題が起こること、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するため、事前の確認などを十分に行い、異常値及び欠測値を出さないように注意しなければならない。また、異常値及び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。

2.5 測定操作の記録

次の情報を記録し，整理，保管しておく。

- (1) 試料採取に使用する装置及び器具の調節，校正及び操作
- (2) 試料容器，樹脂，吸収液，捕集用フィルターなどの準備，取り扱い及び保管の状況
- (3) 採取対象(又は地点)の条件及び状況
- (4) 試料採取方法
- (5) 試料の状況
- (6) 測定装置の校正及び操作
- (7) 前処理から測定に至るまでの操作の記録
- (8) 測定値を得るまでの各種の数値

3. 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) 試料採取装置などのトレーサビリティ，校正の記録。
- (2) ガスクロマトグラフ質量分析計の日常的点検，調整の記録(装置の校正など)。
- (3) 測定機器の測定条件の設定と結果。
- (4) 標準物質などの製造者及びトレーサビリティ。
- (5) 検出下限及び定量下限の測定結果。
- (6) 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験の結果。
- (7) 試料採取，前処理操作などの回収試験の検証結果。
- (8) 測定機器の感度の変動。
- (9) 測定操作の記録(試料採取から前処理及び測定に関する記録)。

付表 1 PBDDs 及び PBDFs のガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件の一例 (1)

ガ ス ク ロ マ ト グ ラ フ	<p>[30mGC カラム使用例]</p> <p>分析対象物質 TeBDDs/DFs, PeBDDs/DFs, HxBDDs/DFs 及び 2,3,7,8-位臭素置換異性体</p> <p>使用カラム : DB-17 (J&W 社製) 内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm</p> <p>カラム温度 : 90 (2min) (10 / min) 190 (5 / min) 280 (33min) (10 / min) 310</p> <p>注入口温度 : 240 ~ 260</p> <p>注入方法 : スプリットレス(60s)</p> <p>試料注入量 : 1 ~ 2 μL</p> <p>分析対象物質 TeBDDs/DFs, PeBDDs/DFs, HxBDDs/DFs 及び 2,3,7,8-位臭素置換異性体</p> <p>使用カラム : DB-5 (J&W 社製) 内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm</p> <p>カラム温度 : 130 (1min) (5 / min) 300</p> <p>注入口温度 : 240 ~ 260</p> <p>注入方法 : スプリットレス(60s)</p> <p>試料注入量 : 1 ~ 2 μL</p> <p>分析対象物質 TeBDDs/DFs, PeBDDs/DFs, HxBDDs/DFs 及び 2,3,7,8-位臭素置換異性体</p> <p>使用カラム : DB-5MS (J&W 社製) 内径 0.32 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm</p> <p>カラム温度 : 200 (1min) (10 / min) 300</p> <p>注入口温度 : 200</p> <p>注入方法 : オンカラム</p> <p>試料注入量 : 1 ~ 2 μL</p>
質 量 分 析 計	<p>分解能 : 10,000 以上</p> <p>電子加速電圧 : 35V</p> <p>イオン化電流 : 0.5mA</p> <p>イオン源温度 : 300</p> <p>検出方法 : ロックマス方式による SIM 法</p> <p>分解能 : 10,000 以上</p> <p>電子加速電圧 : 70V</p> <p>イオン化電流 : 0.6mA</p> <p>イオン源温度 : 300</p> <p>検出方法 : ロックマス方式による SIM 法</p>

付表2 PBDDs 及び PBDFs のガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件の一例(2)

ガ ス ク ロ マ ト グ ラ フ	<p>[60mGC カラム使用例]</p> <p>分析対象物質 TeBDDs/DFs, PeBDDs/DFs, HxBDDs/DFs 及び 2,3,7,8-位臭素置換異性体</p> <p>使用カラム : DB-17HT(J&W 社製) 内径 0.32 mm、長さ 60 m、膜厚 0.15 μm</p> <p>カラム温度 : 150 (2min) (15 / min) 190 (5 / min) 280 (36min) (10 / min) 310</p> <p>注入口温度 : 240~260</p> <p>注入方法 : スプリットレス(60s)</p> <p>試料注入量 : 1 μL</p> <p>分析対象物質 TeBDDs/DFs, PeBDDs/DFs, HxBDDs/DFs 及び 2,3,7,8-位臭素置換異性体</p> <p>使用カラム : DB-5 (J&W 社製) 内径 0.32 mm、長さ 60 m、膜厚 0.25 μm</p> <p>カラム温度 : 130 (1min) (15 / min) 300</p> <p>注入口温度 : 240~260</p> <p>注入方法 : スプリットレス(60s)</p> <p>試料注入量 : 1 μL</p> <p>分析対象物質 TeBDDs/DFs, PeBDDs/DFs, HxBDDs/DFs 及び 2,3,7,8-位臭素置換異性体</p> <p>使用カラム : DB-5MS (J&W 社製) 内径 0.32 mm、長さ 60 m、膜厚 0.25 μm</p> <p>カラム温度 : 200 (1min) (10 / min) 300</p> <p>注入口温度 : 200</p> <p>注入方法 : オンカラム</p> <p>試料注入量 : 1 μL</p>
質 量 分 析 計	<p>分解能 : 10,000 以上</p> <p>電子加速電圧 : 35V</p> <p>イオン化電流 : 0.5mA</p> <p>イオン源温度 : 300</p> <p>検出方法 : ロックマス方式による SIM 法</p> <p>分解能 : 10,000 以上</p> <p>電子加速電圧 : 70V</p> <p>イオン化電流 : 0.6mA</p> <p>イオン源温度 : 300</p> <p>検出方法 : ロックマス方式による SIM 法</p>

付表3 測定結果の記載例(1)

		実測濃度	試料における 定量下限	試料における 検出下限
臭素化ダイオキシン	2,3,7,8-TeBDD			
	1,2,3,7,8-PeBDD			
	1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxBDD			
	1,2,3,7,8,9-HxBDD			
臭素化ジベンゾフラン	2,3,7,8-TeBDF			
	1,2,3,7,8-PeBDF			
	2,3,4,7,8-PeBDF			
	1,2,3,4,7,8-HxBDF			

- 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“ND”は、検出下限未満であることを示す。

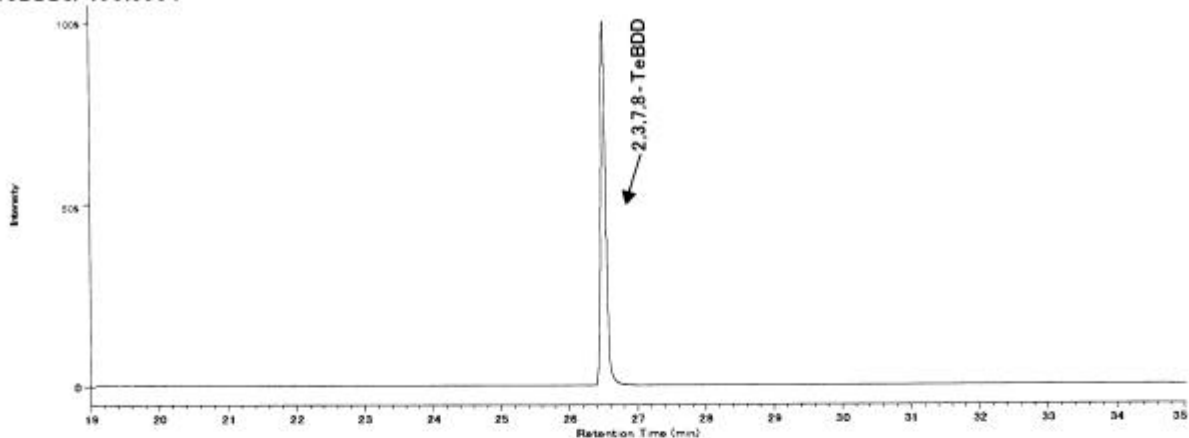
付表 4 測定結果の記載例(2)

		実測濃度	試料における 定量下限	試料における 検出下限
臭素化ダイオキシン	TeBDDs			
	PeBDDs			
	HxBDDs			
臭素化ジベンゾフラン	TeBDFs			
	PeBDFs			
	HxBDFs			

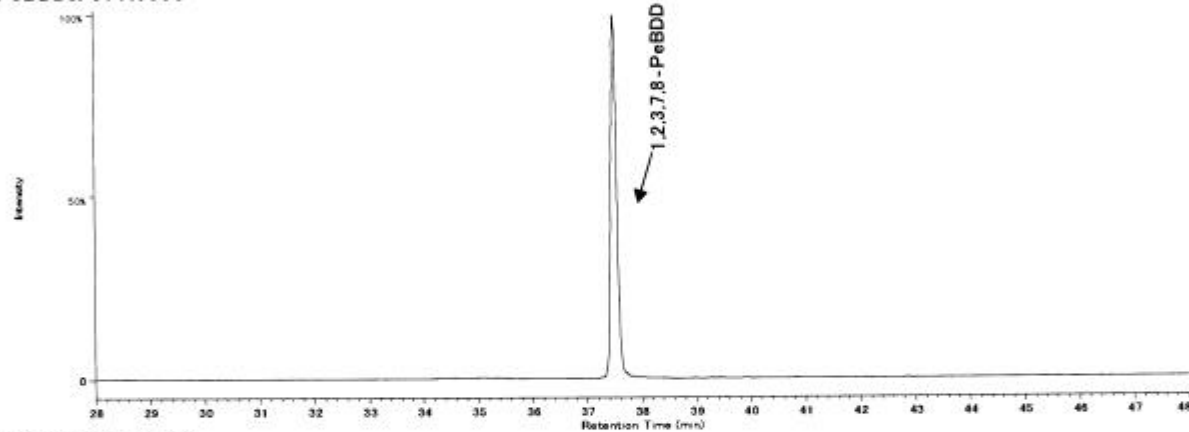
- 備考 1. 実測濃度中の括弧付の数値は，検出下限以上定量下限未満の濃度であることを示す。
2. 実測濃度中の“ND”は，検出下限未満であることを示す。

参考資料1 PBDDs 及び PBDFs(標準溶液)のクロマトグラムの一例(1)

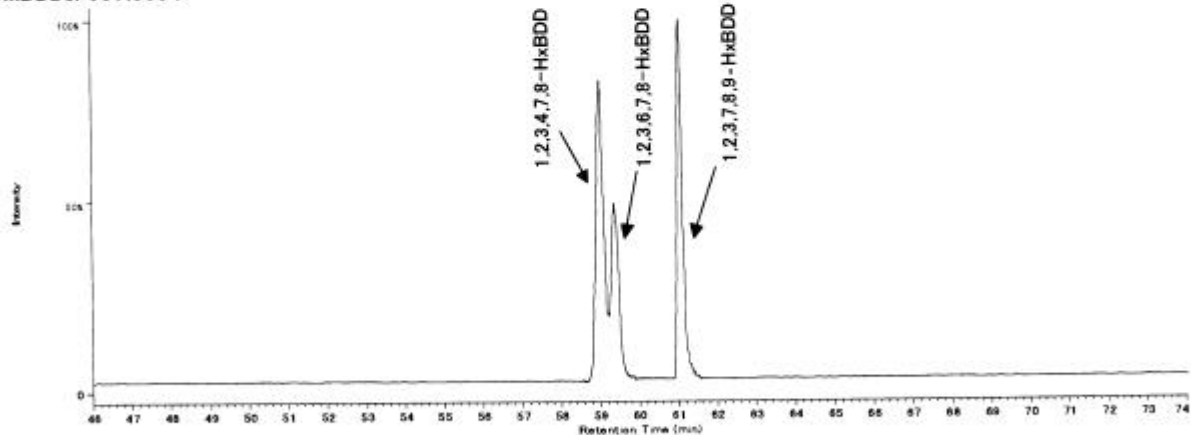
TeBDDs/499.6904



PeBDDs/577.6009



HxBDDs/657.5094



GC-MS 測定分析条件

使用カラム : DB17-HT(J&W 社)

内径 0.32mm、長さ 60m、膜厚 0.15 μ m

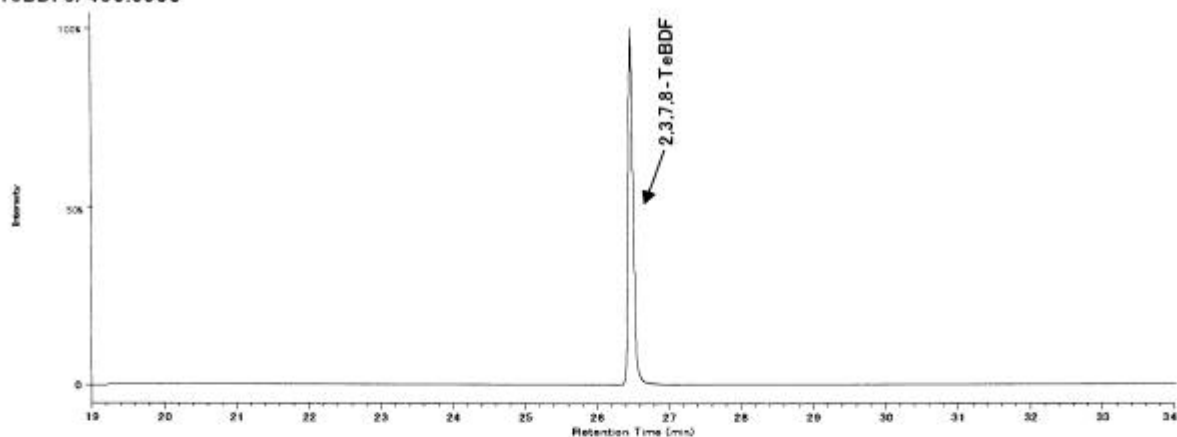
カラム温度 : 150°C(2min hold) \rightarrow 15°C/min \rightarrow 190°C \rightarrow 5°C/min \rightarrow 280°C(36min hold) \rightarrow 10°C/min \rightarrow 310°C(57min hold)

注入口温度 : 240°C

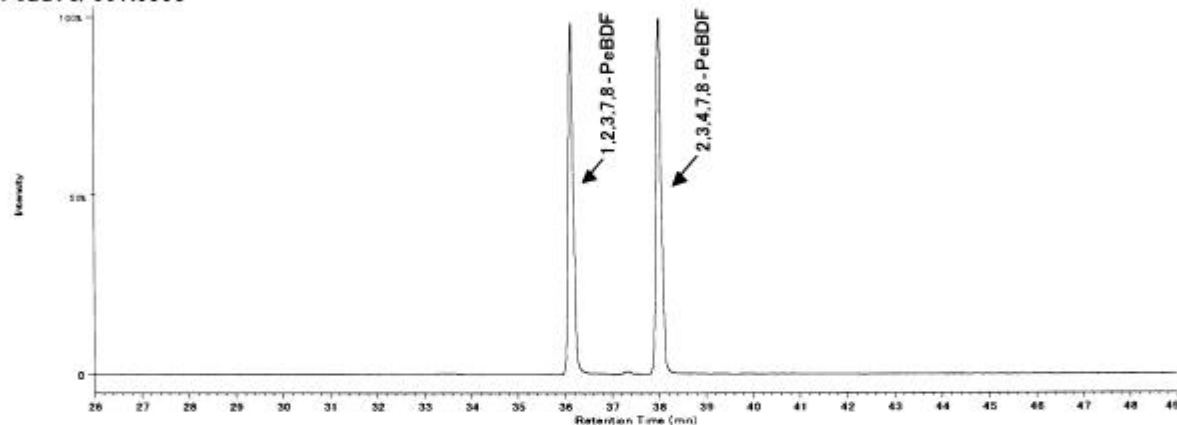
注入方法 : スプリットレス

参考資料2 PBDDs 及び PBDFs(標準溶液)のクロマトグラムの一例(2)

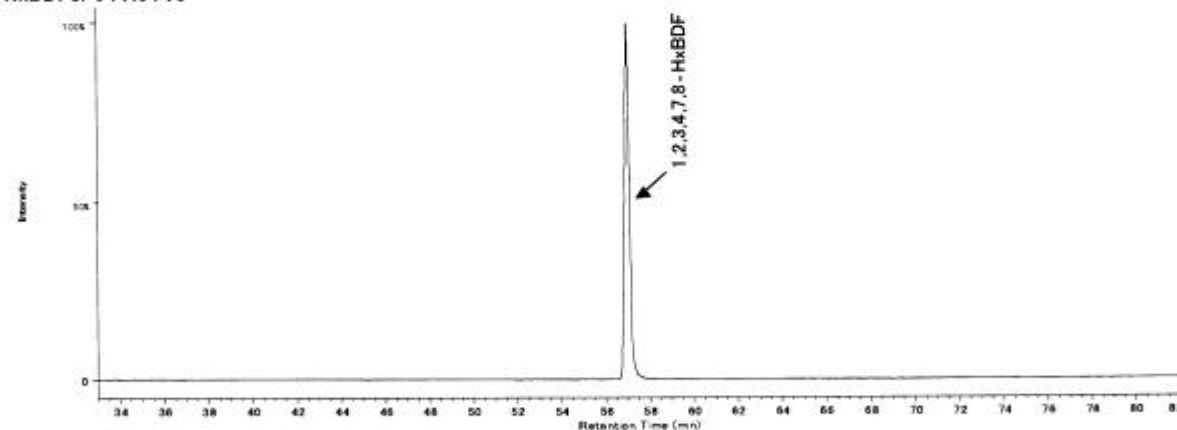
TeBDFs/483.6955



PeBDFs/561.6060



HxBDFs/641.5145



GC-MS 測定分析条件

使用カラム : DB17-HT(J&W 社)

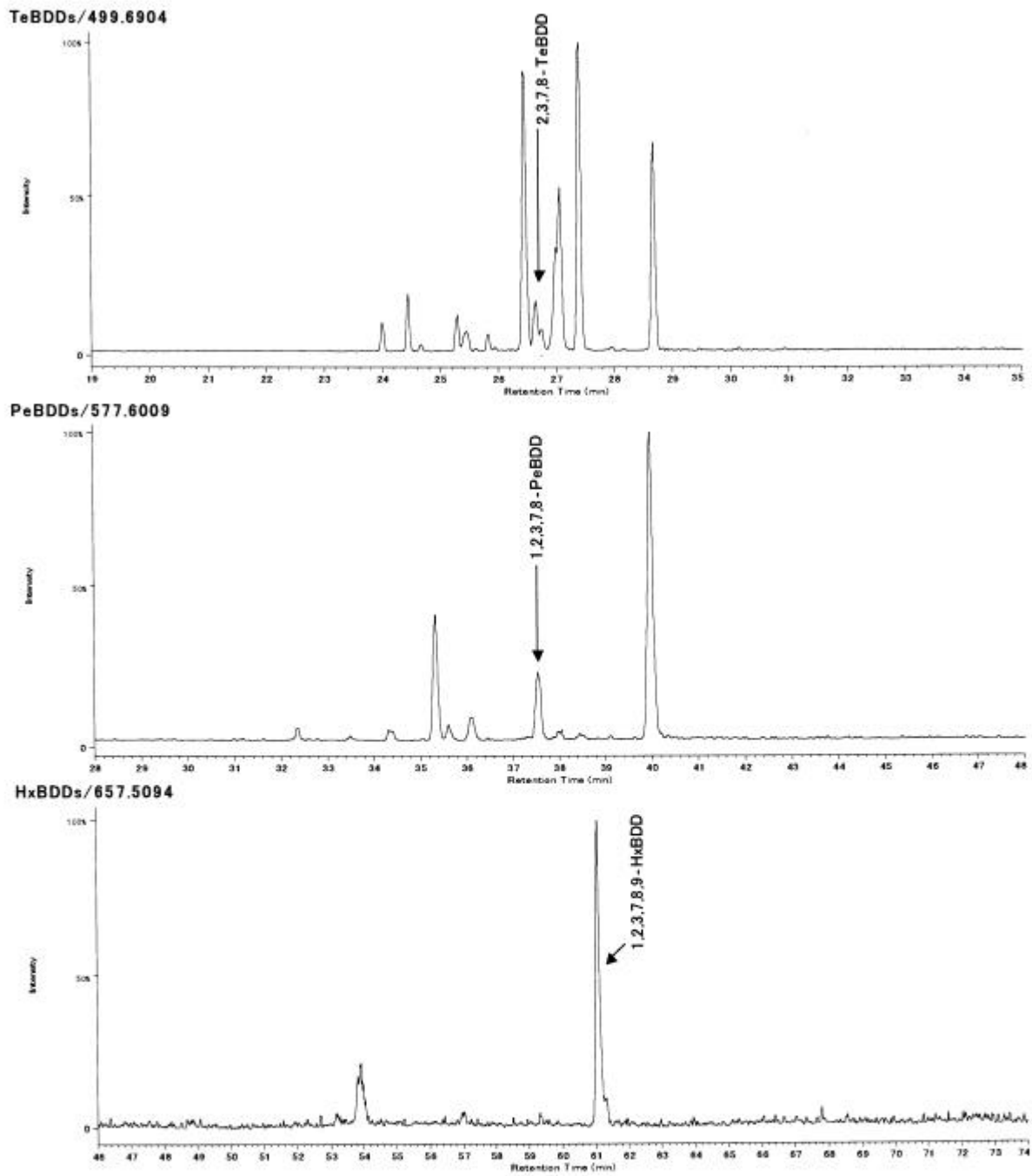
内径 0.32mm、長さ 60m、膜厚 0.15 μ m

カラム温度 : 150°C(2min hold) \rightarrow 15°C/min \rightarrow 190°C \rightarrow 5°C/min \rightarrow 280°C(36min hold) \rightarrow
10°C/min \rightarrow 310°C(57min hold)

注入口温度 : 240°C

注入方法 : スプリットレス

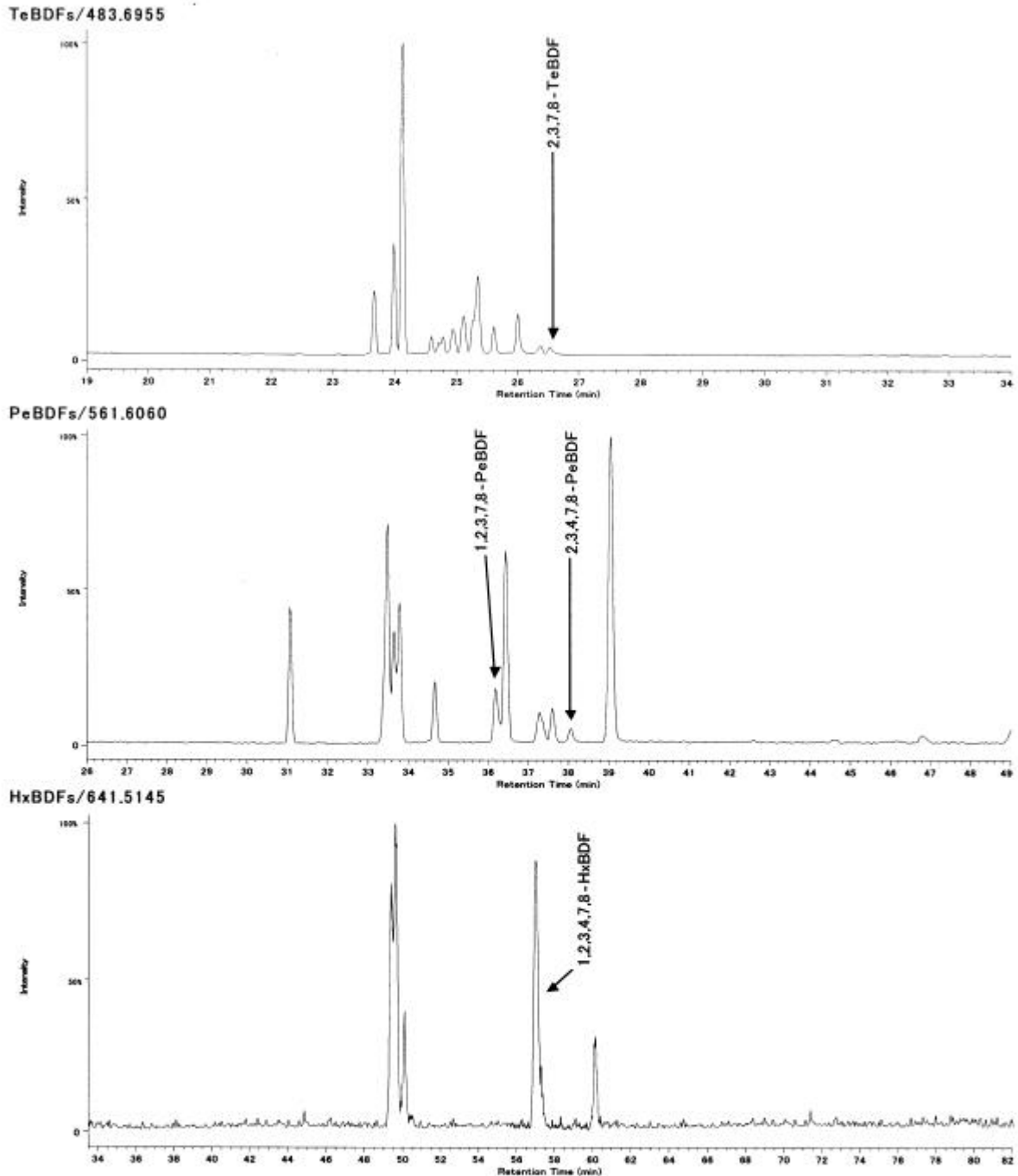
参考資料3 PBDDs 及び PBDFs(実試料)のクロマトグラムの一例(3)



GC-MS 測定分析条件

- 使用カラム : DB17-HT (J&W 社)
内径 0.32mm、長さ 60m、膜厚 0.15 μ m
- カラム温度 : 150°C (2min hold) \rightarrow 15°C/min \rightarrow 190°C \rightarrow 5°C/min \rightarrow 280°C (36min hold) \rightarrow 10°C/min \rightarrow 310°C (57min hold)
- 注入口温度 : 240°C
- 注入方法 : スプリットレス

参考資料 4 PBDDs 及び PBDFs のクロマトグラムの一例(4)



GC-MS 測定分析条件

- 使用カラム : DB17-HT (J&W 社)
内径 0.32mm、長さ 60m、膜厚 0.15 μ m
- カラム温度 : 150°C (2min hold) \rightarrow 15°C/min \rightarrow 190°C \rightarrow 5°C/min \rightarrow 280°C (36min hold) \rightarrow 10°C/min \rightarrow 310°C (57min hold)
- 注入口温度 : 240°C
- 注入方法 : スプリットレス

参考資料5 ヘプタ及びオクタブロモジベンゾ - パラ - ジオキシンと ヘプタ及びオクタブロモジベンゾフランの暫定調査方法

ヘプタ及びオクタブロモジベンゾ - パラ - ジオキシン及びヘプタ及びオクタブロモジベンゾフランの測定において、暫定調査方法の本文と異なる部分を以下に示す。

(以下、参考以外の本文の部分を「本文」と称する。)

1. 測定装置と検出下限(本文 第1章 はじめに に該当 P1)
本調査方法で使用する GC/MS は、ガスクロマトグラフのカラムにキャピラリーを用い、分解能が10,000以上の二重収束形質量分析計であり、GC/MSの検出下限は、装置・測定条件によって変動はあるが、七臭素化物で10pg、八臭素化物で50pg以下である。
2. 標準物質(本文 第2章 第3節 2.1 に該当 P49)
内標準法による HpBDDs, OBDD, HpBDFs 及び OBDF の同定及び定量に使用する標準物質の一例を表1に示す。

表1 HpBDDs, OBDD, HpBDFs 及び OBDF の標準物質

	PBDDs	PBDFs
七臭素化物	-	1,2,3,4,6,7,8-HpBDF
八臭素化物	1,2,3,4,6,7,8,9-OBDD	-

3. 内標準物質(本文 第2章 第2節 4.2 に該当 P36)
 $^{13}\text{C}_{12}$ でラベルされた内標準物質の一例は表2に示す。

表2 HpBDDs, OBDD, HpBDFs 及び OBDF の内標準物質

	クリーンアップスパイク		シリンジスパイク
	PBDDs	PBDFs	PBDDs・PBDFs
七臭素化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-Hx BDD		$^{13}\text{C}_{12}$ -PBDE
八臭素化物			

PBDE：ポリ臭化ジフェニルエーテル

備考 標準物質及び内標準物質の入手が可能であれば、各同族体毎に使用するのが望ましい。また、使用に際しては、GC/MSの測定条件により測定に妨害等を与える場合があるので、十分に検討・確認をしておく。

4. 測定質量数(本文 第2章 第3節 3.1 に該当 P51)

試料および内標準物質の各臭素化物毎に二つ以上の選択イオンとロックマス用の選択イオンの質量数を設定する⁽¹⁾⁽²⁾。PBDDs 及び PBDFs の設定質量数の例を表3に示す。また、表4に同位体存在比から推定されるイオン強度比を示す。

注⁽¹⁾ 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、一つのピークに対して十分な測定点を確保するためには選択イオン検出のサンプリングの周期は1秒以下にしなければならない。1回の測定で設定可能なチャンネルの数は、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、この場合には各グループごとに、適切な内標準物質が出現するように条件の設定を行う必要がある。

注⁽²⁾ PBDFs はポリ臭化ジフェニルエーテルの妨害を受けやすいので、NoBDEs (879.2596), DeBDE (959.1681) などのモニターイオンを追加し、HpBDFs, OBDF と NoBDEs, DeBDE の保持時間が重ならないことを確認しておく。

表3 HpBDDs, OBDD, HpBDFs 及び OBDF 測定の設定質量数(モニターイオン)の例

	臭素置換体	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺	(M+8) ⁺	(M+10) ⁺	
分析対象物質	HpBDDs	731.4240	733.4219	735.4199	737.4178	739.4158	
	OBDD	809.3345	811.3324	813.3304	815.3284	817.3263	
	HpBDFs	715.4290	717.4270	719.4250	721.4229	723.4209	
	OBDF	793.3396	795.3375	797.3355	799.3334	801.3314	
内標準物質	¹³ C ₁₂ -HxBDDs	665.5537	667.5517	669.5496	671.5476	673.5456	
質量校正用標準物質 (PFK)		666.9601	816.9504				

表4 臭素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比

	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺	(M+8) ⁺	(M+10) ⁺	(M+12) ⁺	(M+14) ⁺
HpBDDs	21.10	61.61	100.00	97.44	57.03	18.59	
OBDD	12.38	42.18	82.14	100.00	77.97	38.04	10.64
HpBDFs	21.12	61.65	100.00	97.36	56.90	18.50	
OBDF	12.40	42.23	82.19	100.00	77.89	37.95	10.58

備考 1. Mは最低質量数のイオンを示す。

2. イオン強度比は、各臭素数ごとにそれぞれ最大強度を示す同位体を100%とした値である。

5. GC/MS の分析条件の設定(本文 付表 1 及び 2 に該当 P69・70)

GC/MS の分析条件の設定例を、表 5 に示す。

表 5 HpBDDs, OBDD, HpBDFs 及び OBDF のガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件例

ガ ス ク ロ マ ト グ ラ フ	<p>分析対象物質 HpBDDs, OBDD, HpBDFs, OBDF の同族体</p> <p>使用カラム : DB-17 (J&W 社製) 内径 0.25 mm, 長さ 15 m, 膜厚 0.25 μm</p> <p>カラム温度 : 130 (1min) (5 / min) 320</p> <p>注入口温度 : 240~260</p> <p>注入方法 : スプリットレス(60s)</p> <p>試料注入量 : 1~2 μL</p>
	<p>分析対象物質 HpBDDs, OBDD, HpBDFs, OBDF の同族体</p> <p>使用カラム : DB-1 (J&W 社製) 内径 0.25 mm, 長さ 12 m, 膜厚 0.25 μm</p> <p>カラム温度 : 200 (1min) (5 / min) 320</p> <p>注入口温度 : 240~260</p> <p>注入方法 : スプリットレス(60s)</p> <p>試料注入量 : 1~2 μL</p>
	<p>分析対象物質 HpBDDs, OBDD, HpBDFs, OBDF の同族体</p> <p>使用カラム : HP-5(HP 社製) 内径 0.25 mm, 長さ 15 m, 膜厚 0.10 μm</p> <p>カラム温度 : 170 (1min hold) 20 /min 270 10 /min 310</p> <p>注入口温度 : 240~260</p> <p>注入方法 : スプリットレス(60s)</p> <p>試料注入量 : 1~2 μL</p>
	<p>分析対象物質 HpBDDs, OBDD, HpBDFs, OBDF の同族体</p> <p>使用カラム : DB-5MS (J&W 社製) 内径 0.18 mm, 長さ 20 m, 膜厚 0.18 μm</p> <p>カラム温度 : 200 (1min) (10 / min) 300</p> <p>注入口温度 : 200</p> <p>注入方法 : オンカラム</p> <p>試料注入量 : 1~2 μL</p>
質 量 分 析 計	<p>分解能 : 10,000 以上</p> <p>電子加速電圧 : 35V</p> <p>イオン化電流 : 0.5mA</p> <p>イオン源温度 : 300</p> <p>検出方法 : ロックマス方式による SIM 法</p>
	<p>分解能 : 10,000 以上</p> <p>電子加速電圧 : 70V</p> <p>イオン化電流 : 0.6mA</p> <p>イオン源温度 : 300</p> <p>検出方法 : ロックマス方式による SIM 法</p>

6. 結果の報告 (本文 付表 3 及び 4 に該当 P71・72)
測定結果の記載例を，表 6 に示す。

表 6 測定結果の記載例

		実測濃度	試料における 定量下限	試料における 検出下限
臭素化 ダイオキシン	HpBDDs			
	OBDD			
臭素化 ジベンゾフラン	HpBDFs			
	OBDF			