

昭和52年 2月18日 局長決定  
昭和57年 7月29日 一部改正  
平成7年 8月1日 一部改正  
平成15年 4月1日 一部改正  
平成15年12月17日 一部改正  
平成22年 4月1日 一部改正  
平成24年 4月1日 一部改正  
平成26年10月31日 一部改正  
令和7年10月1日 一部改正

# 東京港内における 水底土砂の調査要綱

令和7年10月

東京都港湾局

## 一部改正の主な概要

本要綱は、港湾工事等から発生する水底土砂の処分に際しての事前調査方法を定めたものであり、昭和52年2月18日策定以降、関係法令の改正等により8回の改正を重ね現在に至っている。

今回の主な改正は、「海洋汚染等及び海上災害の防止に関する法律施行令第五条第一項に規定する埋立場所等に排出しようとする金属等を含む廃棄物に係る判定基準を定める省令及び余水吐きから流出する海水の水質についての基準を定める省令の一部を改正する政令」（令和七年環境省令第八号）ならびに「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」（令和4年3月）などが改正されたことにより、記載について追記、変更を行ったものである。

# 目次

1 調査項目 .....	1
2 判定基準 .....	2
3 試験方法 .....	3
4 試験採取地点の選定方法 .....	3
5 試験の採取時期 .....	4
6 試験実施機関 .....	4
7 試験成果 .....	4
8 試料の保存期間 .....	4

資料番号	内 容	備 考	項
資料-1	海洋汚染防止法施行令の一部訂正に伴う港湾工事等から発生する土砂の処分について（通達）	51 港環第 3 号	6
資料-2	海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律施行令第 5 条 1 項に規定する埋立場所等に排出しようとする金属等を含む廃棄物に係る判定基準を定める省令	48 総理府令第 6 号	7
資料-3	底質の暫定除去基準について	環水大水発第 120725002 号	12
資料-4	ダイオキシン類に係る水底土砂の判定基準について	15 国港湾環計 65 号	15
資料-5	ダイオキシン類を含む水底土砂の取扱いに関する指針について（通知）	15 環地保発第 030926003 号 15 環水管発第 030926001 号	16
資料-6	東京港内における水銀を含む底質の暫定除去基準値の決定について	51 港企事第 29 号の 2	22
資料-7	ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水質の底質汚染を含む）及び土壌汚染に係る環境基準について	11 環告第 68 号	23
資料-8	廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令第 6 条第 1 項第 4 号に規定する油分を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める省令	51 総理府令第 5 号	25
資料-9	底泥評価基準	局長決定	26
資料-10	海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律施行令第 5 条第 1 項に規定する埋立場所等に排出しようとする廃棄物に含まれる金属等の検定方法	48 環告第 14 号	27
資料-11	底質調査方法について	環水大水第 120725002 号	39
資料-12	廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令第 6 条第 1 項第 4 号に規定する海洋投入処分を行うことができる産業廃棄物に含まれる油分の検定方法	51 環告第 3 号	40
資料-13	ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル	令和 4 年 3 月 環境省水・大気環境局 水環境課	43
資料-14	浚渫土砂に含まれる有害物質の確認等について（依頼）	51 東保警第 249 号	95
資料-15	「港湾における底質ダイオキシン類対策技術指針」の運用について（送付）	15 国港建第 261 号	96
資料-16	底質試験結果一覧表		97
資料-17	底質試験結果一覧表 記入例		99
資料-18	試料採取地点図例		101

## 1. 調査項目

(1) 港湾工事等に伴う水底土砂の処分について、港則法に基づく工事の施工申請を港長（東京海上保安部）に行う際、同時に提出する水底土砂の分析試験は、下表のとおりとする。

	物質名	試験内容	適用
1	アルキル水銀化合物	溶出試験	1)
2	水銀又はその化合物	〃	〃
		含有量試験	2)
3	カドミウム又はその化合物	溶出試験	1)
4	鉛又はその化合物	〃	〃
5	有機りん化合物	〃	〃
6	六価クロム化合物	〃	〃
7	ひ素又はその化合物	〃	〃
8	シアン化合物	〃	〃
9	ポリ塩化ビフェニル（PCB）	〃	〃
		含有量試験	2)
10	銅又はその化合物	溶出試験	1)
11	亜鉛又はその化合物	〃	〃
12	ふっ化物	〃	〃
13	トリクロロエチレン	〃	〃
14	テトラクロロエチレン	〃	〃
15	ベリリウム又はその化合物	〃	〃
16	クロム又はその化合物	〃	〃
17	ニッケル又はその化合物	〃	〃
18	バナジウム又はその化合物	〃	〃
19	有機塩素化合物	含有量試験	〃
20	ジクロロメタン	溶出試験	〃
21	四塩化炭素	〃	〃
22	1・2-ジクロロエタン	〃	〃
23	1・1-ジクロロエチレン	〃	〃
24	シス-1・2-ジクロロエチレン	〃	〃
25	1・1・1-トリクロロエタン	〃	〃
26	1・1・2-トリクロロエタン	〃	〃
27	1・3-ジクロロプロペン	〃	〃
28	チウラム	〃	〃
29	シマジン	〃	〃
30	チオベンカルブ	〃	〃
31	ベンゼン	〃	〃
32	セレン又はその化合物	〃	〃
33	1・4-ジオキサン	〃	〃
34	ダイオキシン類	〃	1)
		含有量試験	3)

- 1) 「海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律施行令第5条第1項に規定する埋立場所等に排出しようとする金属等を含む廃棄物に係る判定基準を定める省令」(昭和48年2月17日 総理府令第6号・・・資料2)
- 2) 「底質の暫定除去基準について」(平成24年8月8日 環水大水発第120725002号・・・資料3)に定める次の物質について行う。
- 3) 「ダイオキシン類に係る水底土砂の判定基準について」(平成15年9月25日 国港環計65号・・・資料4)
  - 「ダイオキシン類を含む水底土砂の取扱いに関する指針について(通知)」(平成15年9月26日 環地保発第030926003号 環水管発第030926001号・・・資料5)
- (2) 水底土砂を土砂受入先に搬出する場合は、上記(1)の物質のほか、以下のような受入先の要領等に定める物質について試験を行う。
  - 1) 油分
  - 2) 強熱減量
- (3) 「東京地域公害防止計画」に基づく運河部での汚泥しゅんせつを実施する際の汚泥判定にあたっては、「底泥評価基準」(東京都港湾局)に基づき以下の項目について試験を行う。
  - 1) 含水比
  - 2) T-N
  - 3) T-P
  - 4) COD

## 2 判定基準

- (1) 1(1)1)の判定基準
 

「海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律施行令第5条第1項に規定する埋立場所等に排出しようとする金属等を含む廃棄物に係る判定基準を定める省令」(昭和48年2月17日 総理府令第6号・・・資料2)
- (2) 1(1)2)におけるPCBの含有試験の判定基準
 

「底質の暫定除去基準について」の別紙2「PCBを含む底質の暫定除去基準」(平成24年8月8日 環水大水発第120725002号)・・・資料3
- (3) 1(1)2)における水銀又はその化合物の含有試験の判定基準
 

「東京港内における水銀を含む底質の暫定除去基準値の決定について」(昭和52年3月31日 51港企事第29号の2)・・・資料6
- (4) 1(1)3)の判定基準
 

「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁(水底の底質汚染を含む。)及び土壌汚染に係る環境基準について」(平成11年12月27日 環告第68号)・・・資料7
- (5) 1(2)1)の判定基準
 

「廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令第6条第1項第4号で規定する油分を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める省令」(昭和51年2月26日 総理府令第5号)・・・資料8
- (6) 1(3)の判定基準
 

「底泥評価基準」(昭和62年4月1日 東京都港湾局)・・・資料9

### 3 試験方法

#### (1) 1 (1) 1) の試験方法

「海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律施行令第5条第1項に規定する埋立場所等に排出しようとする廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(昭和48年2月17日 環境庁告示第14号・・・資料10)による。

#### (2) 1 (1) 2)、(2) 2) 及び (3) の試験方法

「底質調査方法について」((平成24年8月8日環水大水発第120725002号)・・・資料11)による。

#### (3) 1 (2) 1) の試験方法

「廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令第6条第1項第4号に規定する海洋投入処分を行うことができる産業廃棄物に含まれる油分の検定方法」(昭和51年2月27日 環境庁告示第3号・・・資料12)による。

#### (4) 1 (2) 3) の試験方法

「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(令和4年3月 環境庁 水・大気環境局水環境課・・・資料13)による。

### 4 試験採取地点の選定方法

#### (1) 水平方向試料採取地点

「浚渫海域に200～300mメッシュで採泥地点を設定するものとし、河口部等堆積汚泥の分布状況が変化しやすい場所においては、必要に応じ地点を増加するものとする。」(昭和51年9月1日 東保警第249号・・・資料14) (平成24年8月 環境省 水・大気環境局 底質調査方法)

#### (2) 深度方向試料採取位置及び分析試験位置

ア 深度方向の調査については、対象水域の中央部付近の1点(一方向に5メッシュ以上となる場合には、その両端付近の地点を、河口部がある場合は、その下流によって堆積されやすい地点を増加する。)については、しゅんせつ等の掘削深度までとし、また1 (1) (2) に掲げる調査項目についての分析試験実施位置は、掘削深度により、以下のとおり区分する。

##### (ア) 1m未満の場合

表層とする。

##### (イ) 1m以上2m未満の場合

表層及び1mとする。

##### (ウ) 2m以上の場合

2m以深については、掘削深度まで1mごと実施するものとする。ただし、表層と1mの試料の金属等の測定値が基準値をかなり下回る(10分の1以下)場合は、2m以深を省略することができる。

イ 1 (3) に掲げる調査項目についての試験は、原則として掘削深度まで1mごとに行うものとする。

ウ 特に掘削深度が大きい場合(4m以上のとき)には、この要綱の定めにかかわらず、東京海上保安部と協議のうえ、試料採取位置等について変更することができる。

## 5 試験試料の採取時期

東京海上保安部に対して、港則法に基づき海上工事の施工申請を行う際に、同時に提出する底質調査の成績成果表（正）は、申請日から起算して、概ね6ヶ月以内に採泥した試料をもとに作成したものとする。

## 6 試験実施機関

試験は、公的な試験所、大学又は計量法第107条の規程により、都道府県知事の登録を受けた試験機関（同条ただし書で登録を要しないとされた機関を含む。）で行うこと。

## 7 試験成果

- (1) 試験成果は、試験実施機関印及び試験担当者（環境計量士）の記名押印のあるものであること。また、試験は法定の検定方法により行い、これを底質試験結果一覧表に記入すること。
- (2) 試験成果には、しゅんせつ等の施工位置、施工範囲及び試料採取地点を明示した試料採取地点図を添付すること。
- (3) 試験成果の報告書及び観察用資料の様式、表示方法等については、特記仕様書に記載すること。
- (4) 試験成果の底質試験結果一覧表の様式は、資料16によること。（記入例参照・・・資料17）  
また、試料採取地点図の様式は特に定めないが、縮尺は1/2,500～1/5,000程度とすること。（作図例参照・・・資料18）

## 8 試料の保存期間

分析試験に供した試料は、分析試験終了後、試験実施機関に6ヶ月間保存させること。

### －参考文献－

- (1) 「底質調査方法とその解説」  
編集：環境庁水質保全局水質管理課  
発行：社団法人 日本環境測定分析協会
- (2) 「環境六法」  
編集：環境法令研究会  
発行：中央法規出版株式

# 資 料

## 資料-1.

海洋汚染防止法施行令の一部訂正に伴う港湾工事等から発生する土砂の処分について（通達）  
昭和51年5月17日 港環第3号  
運輸省港湾局長

海洋汚染防止法施行令第5条第2項の一部改正（昭和50年政令第360号）に伴い有害水底土砂に係る環境庁長官の水域指定制度が廃止されたので、港湾工事等の実施にあたっては下記に留意されたい。

なお、貴職管内における市町村が港湾管理者である地方港湾については、貴職より当該港湾管理者の長あて、この旨を周知されたい。

### 記

従来は廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令（以下「廃棄物処理令」という。）別表の下欄に掲げる物質を含む水底土砂（海洋又は海洋に接続する公共水域から除去された土砂（汚泥を含む。）をいい、総理府令で定める基準に適合しないものに限る。）のうち、環境庁長官が指定する水域から除去されたものが「有害水底土砂」とされていたが、今回の海洋汚染防止法施行令（以下「施行令」という。）の一部改正に伴い環境庁長官の水域指定制度が廃止されたため、その除去された水域がどこであるかを問わず総べて「有害水底土砂」とされることになった。

このため今後は、港湾工事等の施行に伴って発生する水底土砂を処分する場合は、港湾工事等を施行する場所の現状に応じ事前に所定の検定試験（施行令第5条第1項に規定する埋立場所等に排出しようとする廃棄物に含まれる有害物質の検定方法（昭和48年2月17日環境庁告示第14号）による溶出試験及び底質調査方法について（昭和50年10月28日環水管第120号・環境庁水質保全局長通達）による含有量試験という。）を行い、有害水底土砂又は暫定除去基準を上廻る土砂に該当するか否かを検討し施行令第5条、第6条及び第7条の規定に違反しないよう所定の措置を講じられたい。

なお、従来は廃棄物処理令別表には1の項から7の項までに施設及び物質が規定されていたが、今回の廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令及び海洋汚染防止法施行令の一部を改正する政令により、同別表に8の項及び9の項が追加され、このうち8の項が施行令第5条第2項第5号の「有害水底土砂」として新たに追加されたので念のため申し添える。

次に施行令第5条第1項に規定する指定水底土砂に係る環境庁長官の水域指定制度は従来通りであるので指定水域で港湾工事等を施行する場合には、前記のとおり「有害水底土砂」に該当するか否かを確認するほか、強熱減量に関する試験を実施されたい。

なお、「海洋汚染防止法施行令に規定する指定水底土砂及び有害水底土砂の指定について」（昭和48年3月29日港機第36号・港湾局長）は廃止する。

## 資料-2

海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律施行令第5条第1項に規定する埋立場所等に排出しようとする金属等を含む廃棄物に係る判定基準を定める省令

昭和48年2月17日

総理府令第6号

改正 昭49総令67 昭51総令7 昭52総令3 昭52総令37 昭55総令48  
平元 総令49 平4 総令39 平5 総令53 平6 総令3 平6 総令61  
平7 総令51 平10総令36 平12総令2 平12総令94 平13環令13  
平13環令26 平15環令14 平18環令33 平25環令3 平26環令19  
平29環令15 令7環令8

最終改正：令和7年3月3日

海洋汚染防止法施行令（昭和46年政令第201号）第5条第1項から第3項までの規定に基づき、海洋汚染防止法施行令第5条第1項に規定する埋立場所等に排出しようとする有害な廃棄物に係る判定基準を定める総理府令を次のように定める。

（水底土砂に係る判定基準）

第1条 海洋汚染等及び海上災害の防止に関する法律施行令（昭和46年政令第201号。以下「令」という。）第5条第1項第1号の環境省令で定める基準は、別表第1第10号から第12号まで及び第15号から第18号までの上欄に掲げる物質ごとにそれぞれ当該各号下欄に掲げるとおりとする。

2 令第5条第2項第4号の環境省令で定める基準は、別表第1第1号から第3号まで、第9号、第13号、第14号、第19号から第31号まで及び第33号の上欄に掲げる物質ごとにそれぞれ当該各号下欄に掲げるとおりとし、ダイオキシン類（ダイオキシン類対策特別措置法（平成11年法律第105号）第2条第1項に規定するダイオキシン類をいう。以下同じ。）にあつては検液1リットルにつきダイオキシン類10ピコグラム以下とする。

3 令第5条第2項第5号の環境省令で定める基準は、別表第1第4号から第8号まで及び第32号の上欄に掲げる物質ごとにそれぞれ当該各号下欄に掲げるとおりとする。

（ばいじん、燃え殻等に係る判定基準）

第1条の2 令第5条第1項第10号の括弧内の環境省令で定める基準及び当該環境省令で定める基準以外の同号の環境省令で定める基準は、試料1グラムにつきダイオキシン類3ナノグラム以下とする。

（汚泥等に係る判定基準）

第2条 令第5条第1項第11号の括弧内の環境省令で定める基準、当該環境省令で定める基準以外の同号の環境省令で定める基準及び同条第3項の表第1号下欄口の環境省令で定める基準は、廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令（昭和46年政令第300号。以下「廃棄物処理令」という。）第2条の4第8号及び第11号に掲げる廃棄物又は廃棄物処理令第6条の5第1項第3号 **ナ**に規定する汚泥若しくは当該汚泥を処分するために処理したもののうち廃棄物処理令 別表第5の25の項の下欄に掲げる物質を含むものにあつては試料1グラムに

つきダイオキシン類3ナノグラム以下とし、廃棄物処理令第6条第1項第3号ハ（5）若しくは第6条の5第1項第3号イ（5）に規定する汚泥又は当該汚泥を処分するために処理したものにあつては別表第1第8号上欄に掲げる物質について同号下欄に掲げるとおりとし、廃棄物処理令第6条第1項第3号ソ若しくは第6条の5第1項第3号ナに規定する汚泥又は当該汚泥を処分するために処理したものにあつては別表第1第13号、第14号、第20号から第31号まで及び第33号の上欄に掲げる物質ごとにそれぞれ当該各号下欄に掲げるとおりとする。

（廃酸又は廃アルカリに係る判定基準）

第3条 令第5条第1項第17号の括弧内の環境省令で定める基準及び当該環境省令で定める基準以外の同号の環境省令で定める基準は、船舶に積み込む際における別表第2の各号上欄に掲げる廃酸又は廃アルカリに含まれる当該各号中欄に掲げる物質ごとにそれぞれ当該各号下欄に掲げるとおりとする。

2 前項に規定する基準は、廃酸又は廃アルカリを排出しようとする埋立場所等に設けられている余水吐きから海水が流出する海洋において適用される水質汚濁防止法（昭和45年法律第138号）第3条第3項の規定に基づき定められた別表第2第1号から第24号までの中欄に掲げる物質に係る許容限度を定める排水基準又はダイオキシン類対策特別措置法第8条第3項の規定に基づき定められた別表第2第25号中欄に掲げる物質に係る許容限度を定める水質排出基準があるときは、当該基準に係る物質については、前項の規定にかかわらず、当該基準に係る許容限度（当該埋立場所等に設けられている余水吐きから海水が流出する海洋において適用される当該基準が2以上定められている場合にあつては、そのうち最も厳しい基準に係る許容限度）とする。

（検定方法）

第4条 前3条に規定する基準は、環境大臣が定める方法により検定した場合における検出値によるものとする。

附 則（令和7年3月3日環境省令第8号）

この省令は、海洋汚染等及び海上災害の防止に関する法律施行令の一部を改正する政令の施行の日（令和7年10月1日）から施行する。

別表第1 (第1条、第2条関係)

1 アルキル水銀化合物	アルキル水銀化合物につき検出されないこと。
2 水銀又はその化合物	検液1ℓにつき水銀0・005mg以下
3 カドミウム又はその化合物	検液1ℓにつきカドミウム0・03mg以下
4 鉛又はその化合物	検液1ℓにつき鉛0・1mg以下
5 有機りん化合物	検液1ℓにつき有機りん化合物1mg以下
6 6価クロム化合物	検液1ℓにつき6価クロム0・2mg以下
7 ひ素又はその化合物	検液1ℓにつきひ素0・1mg以下
8 シアン化合物	検液1ℓにつきシアン1mg以下
9 ポリ塩化ビフェニル	検液1ℓにつきポリ塩化ビフェニル0・003mg以下
10 銅又はその化合物	検液1ℓにつき銅3mg以下
11 亜鉛又はその化合物	検液1ℓにつき亜鉛2mg以下
12 ふつ化物	検液1ℓにつきふつ素15mg以下
13 トリクロロエチレン	検液1ℓにつきトリクロロエチレン0・1mg以下
14 テトラクロロエチレン	検液1ℓにつきテトラクロロエチレン0・1mg以下
15 ベリリウム又はその化合物	検液1ℓにつきベリリウム2・5mg以下
16 クロム又はその化合物	検液1ℓにつきクロム2mg以下
17 ニッケル又はその化合物	検液1ℓにつきニッケル1・2mg以下
18 バナジウム又はその化合物	検液1ℓにつきバナジウム1・5mg以下
19 廃棄物処理令別表第3の3第24号に掲げる有機塩素化合物	試料1キログラムにつき塩素40mg以下
20 ジクロロメタン	検液1ℓにつきジクロロメタン0・2mg以下
21 四塩化炭素	検液1ℓにつき四塩化炭素0・02mg以下
22 1・2-ジクロロエタン	検液1ℓにつき1・2-ジクロロエタン0・04mg以下
23 1・1-ジクロロエチレン	検液1ℓにつき1・1-ジクロロエチレン1mg以下
24 シス-1・2-ジクロロエチレン	検液1ℓにつきシス-1・2-ジクロロエチレン0・4mg以下
25 1・1・1-トリクロロエタン	検液1ℓにつき1・1・1-トリクロロエタン3mg以下
26 1・1・2-トリクロロエタン	検液1ℓにつき1・1・2-トリクロロエタン0・06mg以下
27 1・3-ジクロロプロペン	検液1ℓにつき1・3-ジクロロプロペン0・02mg以下
28 テトラメチルチウラムジスルフィド(以下「チウラム」という。)	検液1ℓにつきチウラム0・06mg以下
29 2-クロロ-4・6-ビス(エチルアミノ)-s-トリアジン(以下「シマジン」という。)	検液1ℓにつきシマジン0・03mg以下
30 S-4-クロロベンジル=N・N-ジエチルチオカルバマート(以下「チオベンカルブ」という。)	検液1ℓにつきチオベンカルブ0・2mg以下
31 ベンゼン	検液1ℓにつきベンゼン0・1mg以下
32 セレン又はその化合物	検液1ℓにつきセレン0・1mg以下
33 1・4-ジオキサン	検液1ℓにつき1・4-ジオキサン0・5mg以下
備考	
1 この表に掲げる基準は、第4条の規定に基づき環境大臣が定める方法により廃棄物に含まれる各号上欄に掲げる物質を溶出させた場合における当該各号下欄に掲げる物質の濃度として表示されたものとする。	
2 「検出されないこと。」とは、第4条の規定に基づき環境大臣が定める方法により検定した場合において、その結果が当該検定方法の定量限界を下回ることをいう。	

別表第2 (第3条関係)

1 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の1の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	アルキル水銀化合物	アルキル水銀化合物につき検出されないこと。
	水銀又はその化合物	試料1ℓにつき水銀0・005mg以下
2 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の2の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	カドミウム又はその化合物	試料1ℓにつきカドミウム0・03mg以下
3 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の3の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	鉛又はその化合物	試料1ℓにつき鉛0・1mg以下
4 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の4の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	有機りん化合物	試料1ℓにつき有機りん化合物1mg以下
5 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の5の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	6価クロム化合物	試料1ℓにつき6価クロム0・5mg以下
6 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の6の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	ひ素又はその化合物	試料1ℓにつきひ素0・1mg以下
7 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の7の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	シアン化合物	試料1ℓにつきシアン1mg以下
8 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の8の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	ポリ塩化ビフェニル	試料1ℓにつきポリ塩化ビフェニル0・003mg以下
9 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の9の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	トリクロロエチレン	試料1ℓにつきトリクロロエチレン0・1mg以下
10 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の10の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	テトラクロロエチレン	試料1ℓにつきテトラクロロエチレン0・1mg以下
11 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の11の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	ジクロロメタン	試料1ℓにつきジクロロメタン0・2mg以下
12 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の12の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	四塩化炭素	試料1ℓにつき四塩化炭素0・02mg以下
13 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の13の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	1・2-ジクロロエタン	試料1ℓにつき1・2-ジクロロエタン0・04mg以下

14 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の14の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	1・1-ジクロロエチレン	試料1ℓにつき1・1-ジクロロエチレン1mg以下
15 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の15の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	シス-1・2-ジクロロエチレン	試料1ℓにつきシス-1・2-ジクロロエチレン0・4mg以下
16 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の16の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	1・1・1-トリクロロエタン	試料1ℓにつき1・1・1-トリクロロエタン3mg以下
17 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の17の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	1・1・2-トリクロロエタン	試料1ℓにつき1・1・2-トリクロロエタン0・06mg以下
18 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の18の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	1・3-ジクロロプロペン	試料1ℓにつき1・3-ジクロロプロペン0・02mg以下
19 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の19の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	チウラム	試料1ℓにつきチウラム0・06mg以下
20 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の20の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	シマジン	試料1ℓにつきシマジン0・03mg以下
21 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の21の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	チオベンカルブ	試料1ℓにつきチオベンカルブ0・2mg以下
22 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の22の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	ベンゼン	試料1ℓにつきベンゼン0・1mg以下
23 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の23の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	セレン又はその化合物	試料1ℓにつきセレン0・1mg以下
24 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の24の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業所において生じたものに限る。）	1・4-ジオキサン	試料1ℓにつき1・4-ジオキサン0・5mg以下
25 廃酸又は廃アルカリ（国内において生じたものにあつては、廃棄物処理令別表第5の25の項の中欄に掲げる施設を有する工場又は事業場において生じたものに限る。）	ダイオキシン類	試料1ℓにつきダイオキシン類10ピコグラム以下
備考		
1 この表に掲げる基準は、第4条の規定に基づき環境大臣が定める方法によりこの表の各号上欄に掲げる廃酸又は廃アルカリに含まれる当該各号中欄に掲げる物質を検定した場合における当該各号下欄に掲げる物質の濃度として表示されたものとする。		
2 別表第1の備考2の規定は、この表の第1号に掲げる基準について準用する。		

## 資料-3.

環水管第 119 号  
昭和 50 年 10 月 28 日  
改正 環水管第 127 号  
昭和 63 年 9 月 8 日  
最終改正 環水大発第 120725002 号  
平成 24 年 8 月 8 日

都道府県知事  
殿  
権限委任市長

環境庁水質保全局長

### 底質の暫定除去基準について

公共用水域の水質汚濁、魚介類汚染等の原因となる汚染底質の除去等の基準として、下記のとおり底質の暫定除去基準を定めたので、暫定除去基準値に該当する底質については、しゅんせつ、封じ込め等の所要の対策を講じるとともに、関係者についてもその旨御指導願いたい。なお、所要の対策を講じる際は、「底質の処理・処分等に関する暫定指針」（昭和 49 年 5 月 30 日付け環水管第 113 号）に基づき、2 次公害が発生しないように慎重に配慮することとされたい。

おって、「水銀を含む底質の暫定除去基準について」（昭和 48 年 8 月 31 日付け環水管第 177 号）及び「PCB を含む底質の暫定除去基準について」（昭和 50 年 2 月 28 日付け環水管第 18 号）は、廃止する。

#### 記

##### 1. 底質の暫定除去基準値

底質の暫定除去基準値は、別紙 1 及び 2 において定める物質ごとの基準値とする。

##### 2. 底質の分析方法等

底質の暫定除去基準に該当するか否かの判定は、「底質調査方法について」（平成 24 年 8 月 8 日付け環水大発第 120725002 号。以下「底質調査方法」という。）にのっとり実施する精密調査の結果に基づき、メッシュを設定している場合にあつてはそれぞれのメッシュの通常 4 つの交点の測定値の平均値をもって当該メッシュ内の平均濃度とし、その他の場合にあつては隣り合う 2 点の測定値の平均値をもって当該区間の平均濃度とし、それぞれの平均濃度において判定する。

なお、この測定値は「底質調査方法」により定める採泥及び分析方法により測定した値をいう。

## 水銀を含む底質の暫定除去基準

水銀を含む底質の暫定除去基準値（底質の乾燥重量当たり）は、海域においては次式により算出した値（C）以上とし、河川及び湖沼においては 25 p p m 以上とする。  
ただし、潮汐の影響を強く受ける河口部においては海域に準ずるものとし、沿岸流の強い海域においては河川及び湖沼に準ずるものとする。

$$C = 0.18 \times \frac{\Delta H}{J} \times \frac{1}{S} \quad (\text{p p m})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H = \text{平均潮差 (m)} \\ J = \text{溶出率} \\ S = \text{安全率} \end{array} \right.$$

- (1) 平均潮差（m）は、当該水域の平均潮差とする。ただし、潮汐の影響に比して副振動の影響を強く受ける海域においては、平均潮差に代えて次式によって算出した値とする。

$$\Delta H = \text{副振動の平均振幅 (m)} \times \frac{12 \times 60 \text{ (分)}}{\text{平均周期 (分)}}$$

- (2) 溶出率は、当該水域の比較的高濃度に汚染されていると考えられる 4 地点以上の底質について、「底質調査方法」の溶出試験により溶出率を求め、その平均値を当該水域の底質の溶出率とする。
- (3) 安全率は、当該水域及びその周辺の漁業の実態に応じて、次の区分により定めた数値とする。なお、地域の食習慣等の特殊事情に応じて安全率を更に見込むことは差し支えない。
- 1) 漁業が行われていない水域においては、10 とする。
  - 2) 漁業が行われている水域で、底質及び底質に付着している生物を摂取する魚介類（エビ、カニ、シャコ、ナマコ、ボラ、巻貝類等）の漁獲量の総漁獲量に対する割合がおおむね 1/2 以下である水域においては、50 とする。
  - 3) 2) の割合がおおむね 1/2 を越える水域においては、100 とする。

## 別紙2

### PCBを含む底質の暫定除去基準

PCBを含む底質の暫定除去基準値（底質の乾燥重量当たり）は、10ppm以上とする。

なお、魚介類のPCB汚染の推移をみて更に問題があるような水域においては、地域の実情に応じたより厳しい基準値を設定するよう配慮すること。

## 資料-4.

国 港 環 計 6 5 号

平成15年9月25日

東京都知事 殿

国土交通省 港湾局長

### ダイオキシン類に係る水底土砂の判定基準について

「海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律施行令の一部を改正する政令（平成15年政令第223号）」に伴い、埋立場所等に投入する水底土砂の判定基準にダイオキシン類に係るものが追加され、平成15年10月1日より施行されることとなった。このため、平成15年10月1日以降の港湾工事等による浚渫土砂の海域への排出については、ダイオキシン類についても判定基準に基づき安全を確認したうえで、これを行うよう留意されたい。なお、ダイオキシン類については、本政令に基づく埋立場所等への投入に係る溶出濃度基準のほか、含有濃度による環境基準があることに鑑み、安全確認の判定については、溶出濃度と含有濃度の両者により行う必要があるので、留意されたい。

なお、貴職管内における市町村が港湾管理者である地方港湾については、貴職より当該港湾管理者の長宛、この旨を周知されたい。

## 資料-5.

環地保発第 030926003 号  
環水管発第 030926001 号  
平成 15 年 9 月 26 日

都道府県知事  
政令指定都市市長 殿  
中核市市長

環境省地球環境局長  
環境省環境管理局水環境部長

### ダイオキシン類を含む水底土砂の取扱いに関する指針について（通知）

ダイオキシン類を含む水底土砂の取扱いに関する法的な措置については、「海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律施行令の一部を改正する政令等の施行について（通知）」（平成15年9月26日 環地保発第 03092002 号）において、当該水底土砂に含まれるダイオキシン類の溶出濃度が検液1リットルにつき10ピコグラム（TEQ換算値）を超過する場合は、当該水底土砂及び海水が海洋に流出し、又は浸出しないよう護岸、外周仕切施設等が設けられ、埋立場所等が埋立場所等以外の海域としや断された埋立場所等以外への排出を禁止するとともに、海洋投入処分を禁止する旨通知したところである。

一方、溶出濃度が検液1リットルにつき10ピコグラム（TEQ換算値）以下の水底土砂については、海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律（昭和45年法律第136号。以下「海防法」という。）上、海洋投入処分に際しては当該水底土砂が速やかに海底に沈降するよう船舶が運航していない状態から排出することとされているのみで、投入場所についての実質的な制約はなされていない。

しかしながら、「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質汚染を含む。）及び土壌汚染に係る環境基準について」（平成11年12月27日環境省告示第68号）により底質環境基準（試料1グラム中のダイオキシン類含有濃度150ピコグラム（TEQ換算値））が既に設定されていることを考慮すると、海洋投入処分においては、同基準の確保に留意した措置を講じることが必要であり、また、本改正で定めた溶出濃度基準を超過するダイオキシン類を含む水底土砂については、潜在的な環境リスクをできる限り低減していく必要性に鑑み、海防法に定める規制措置以外に追加的措置を考慮すべきである。

以上のことから、今般、ダイオキシン類を含む水底土砂の埋立処分等の措置に関し、別添のとおり指針として取りまとめたので、各自治体におかれては、本指針の適切な運用を図られたい。

## ダイオキシン類を含む水底土砂の取扱いに関する指針

### 第1. 総則

#### 1. 基本的な考え方

ダイオキシン類を含む水底土砂については、平成15年5月14日に「海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律（以下「海防法」という。）施行令の一部を改正する政令（平成15年政令第223号）」を公布し、海域における船舶からの排出に関して、環境省令で定める基準以上のものについては、一定の要件を備えた埋立場所等以外への排出を禁止するとともに、海洋投入処分を禁止する旨排出方故に関する基準を定めたところである。

しかしながら、ダイオキシン類については、既に底質環境基準が設定されていることを考慮すると、このような法的規制措置のみにとどまらず、底質環境基準の確保等に留意した追加的措置を配慮する必要がある。

本指針は、ダイオキシン類を含む水底土砂の適正な処理・処分の円滑な運用を図り、水底土砂の処分に起因する海洋汚染を未然に防止するため、現在の技術レベルを考慮して、埋立場所等への排出方法、埋立場所等からの外海域への流出防止措置並びにその監視等に関する基本的な条件及び留意事項等を一般的指針として示すこととしたものである。

#### 2. 用語

本指針で使用する用語は、次の例によるものとする。

##### (1) 埋立場所

埋立場所とは、次のいずれかに該当する水底土砂の排出先をいう。

- ① 埋立場所1：水底土砂以外の廃棄物が海洋に流出しないよう必要な措置が講じられていること（海防法施行令第5条第1項第1号）。
- ② 埋立場所2：廃棄物及び海水が海洋に流出しないよう必要な措置が講じられていること。余水吐きから流出する海水は、環境省令で定める基準に適合していること（海防法施行令第5条第1項第2号）。
- ③ 埋立場所3：廃棄物及び海水が海洋に流出し、又は浸出しないよう護岸、外周仕切施設等を設けることにより、当該埋立場所以外の海域と遮断されていること。余水吐きから流出する海水は、環境省令で定める基準に適合していること（海防法施行令第5条第2項）。
- ④ 水底土砂管理埋立場所：「埋立場所1」に分類される処理場所のうち、各種の措置を講じること等により、十分な環境汚染防止効果が確保されていること（本指針の第4）。

##### (2) 無害化

無害化とは、分解等の処理により、ダイオキシン類の含有量を相当程度低減することをいう。

### 第2. 水底土砂の事前調査等

底質については、しゅんせつ工事等の前に事前調査が行われる場合があるが、当該事前調査が含有濃度試験のみで実施されていた場合には、当該底質のしゅんせつ活動等により生じた水底土砂を処理・処分する際、改めて溶出濃度試験を実施する必要がある。ただし、事前調査においてダイオキシン類の含有濃度が最大値を示した試料を含む、適当な数の試料について、海防法で定める溶出濃度基準を満たしていることが確認できた場合には、当該水底土砂は基準を満足しているものと判断して差し支えない。

また、ダイオキシン類を含む底質のしゅんせつ工事等を実施する際には、工事等にもなう土砂の攪乱、拡散による二次汚染を防止し、周辺水域への影響を最小限に抑えるよう、慎重な工事計画等に基づいてこれを実施する必要がある。

工事及び監視の方法等に関しては、「底質の処理・処分等に関する指針」（平成14年8月30日、環水管第211号）に従うことが適当である。

### 第3. ダイオキシン類を含む水底土砂の取扱い

#### 1. ダイオキシン類を含む水底土砂に関する海防法上の取扱い

平成15年5月に海防法施行令を改正し、ダイオキシン類を環境省令で定める基準以上に含む水底土砂については、海防法施行令第5条第2項第4号に規定する埋立場所（埋立場所3）以外への排出を禁止した。

また、これを受け、「海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律施行令第5条第1項に規定する埋立場所等に排出しようとする金属等を含む廃棄物に係る判定基準を定める省令」（昭和48年総理府令第6号）及び「海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律施行令第5条第1項に規定する埋立場所等に排出しようとする廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（昭和48年2月環境庁告示第14号）を改正し、判定基準とその検定方法を定めた。

#### 2. 法的規制措置以外の必要な措置

前述のとおり、ダイオキシン類を含む水底土砂の処理・処分については、基本的にこれまでの海防法の枠組みの中で規制することとしたが、ダイオキシン類については、底質環境基準（含有濃度基準）が設定されている状況にあり、またその他のダイオキシン類規制法令の状況等を鑑みれば、その運用に当たっては、こうした法的規制措置にとどまらず以下のような取組を担保することが必要である。

##### （1）海洋投入処分に関する追加措置

ダイオキシン類については、底質環境基準として150pg-TEQ/gという値（含有濃度基準）が定められている。このため、海洋投入処分に関し、この基準の確保に留意した措置を講じる必要がある。

溶出濃度が10pg-TEQ/L以下の水底土砂については、海防法上、排出方法について集中式排出方法により排出することが定められているのみで、排出海域についての制約は実質的にないことから、ダイオキシン類の溶出濃度が10pg-TEQ/L以下の水底土砂であって、なおかつ含有濃度が150pg-TEQ/gを超える水底土砂があるとすれば、それらの水底土砂の海洋投入によって、当該海域で底質環境基準を超過する状況が生じることが懸念される。従って、海防法上の措置とは別に、底質環境基準を超過する水底土砂については、その海洋投入処分を中止するものとする。

##### （2）埋立処分に関する追加措置

###### ア. 溶出濃度が10pg-TEQ/Lを超える水底土砂の措置

上述した海防法上の措置を講じることにより、海洋汚染は適切に防止されることとなる。しかしながら、潜在的な環境リスクをできる限り低減していくことの必要性に鑑みれば、とりわけ高濃度のダイオキシン類を含有する水底土砂については、埋立処分よりも無害化処理を優先させていくことが適切である。

このため、溶出濃度が10pg-TEQ/Lを超える水底土砂については、上述の海防法上の措置により、「埋立場所3」への埋立が認められることとなるが、極力、無害化処理を優先させていくものとする。なお、無害化処理により、溶出濃度が10pg-TEQ/L以下まで低下したことが確認できた場合においては、2（2）イによるものとする。

一方、ばいじん及び焼却灰については、ダイオキシン類の含有濃度が3000pg-TEQ/gを超える場合において、濃度をそれ以下とした上で、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」に定める埋立処分場に投入することを勧告し、ダイオキシン類を含有する水底土砂についても、含有濃度が3000pg-TEQ/gを超える場合においては、原則として無害化処理をするものとする。

###### イ. 溶出濃度が10pg-TEQ/L以下かつ含有濃度が150pg-TEQ/gを超える水底土砂の措置

###### ①「埋立場所2」への排出

溶出濃度が10pg-TEQ/L以下かつ含有濃度が150pg-TEQ/gを越える水底土砂に関しては、海洋投入処分の場合と同様に、底質環境基準及び水質環境基準確保の観点から、必要な場合には追加的な措置が求められる。

「埋立場所2」については、埋立場所が囲壁等によって海洋と遮断されており、埋立場所に投入された水底土砂が海洋に流出する心配はない。また、埋立場所内の海水は、余水吐きを通じてのみ、海洋に流出することとなっており、その余水吐きからの流出水については、すでにダイオキシン類に係る基準が設定されている。

こうしたことから、ダイオキシン類溶出濃度が10pg-TEQ/L以下であって含有濃度が150pg-TEQ/gを越える水底土砂は、「埋立場所2」に投入することが望ましい。

## ②「水底土砂管理埋立場所」への排出

「埋立場所1」については、海防上、水底土砂が域外に流出してもかまわないこととなっている。また実際の構造を見ても、このタイプの埋立場所では、開口部を持ち、海洋と直接海水の交換が行われるようになっているものが一般的である、したがって、このタイプの埋立場所に底質環境基準を超えるダイオキシン類を含む水底土砂を投入し、追加的な措置を何ら講じなかった場合には、埋立場所周辺の底質が環境基準を超過してしまうおそれがある。

さらに、開口部のある埋立場所では、大量の海水が埋立場所の内外で交換されることとなるため、ダイオキシン類の溶出濃度が10pg-TEQ/L以下であることが確保されている水底土砂であっても、これを大量に埋立処分した場合には、周辺海域の水質環境基準の確保に支障をきたすおそれがあることも否定できない。

こうした懸念に対処するため、開口部を持つ埋立場所において、ダイオキシン類の溶出濃度が10pg-TEQ/L以下であっても、含有濃度が150pg-TEQ/g（底質環境基準）を超えている水底土砂を投入処分する際には、十分な環境汚染防止効果を有する措置の確保を求める必要がある。

すなわち、埋立場所の開口部において、ダイオキシン類に係る水質環境基準が確保され、かつ、含有濃度が150pg-TEQ/gを超える水底土砂の外海域への流出が確実に防止される措置が講じられた「水底土砂管理埋立場所」に投入処分すべきである。

## ③その他の措置

埋立場所への投入に先立ち、ダイオキシン類を含有する水底土砂のリスク低減措置（無害化処理やセメント固化等）を適切に行えば、海洋汚染防止上の効果が大きいと考えられることから、これらの措置を埋立場所の構造上の工夫と組み合わせることにより、上記の要件を満足することも考えられる。

## 第4. 水底土砂管理埋立場所

### (1) 水底土砂管理埋立場所の基本的考え方

「埋立場所1」に分類される処理場所について、十分な環境汚染防止効果を確保するため、具体的には、①埋立場所開口部において水質環境基準の確保が図られること、②底質環境基準を超過する水底土砂が埋立場所から流出しないことを必須要件として、措置を講じることとなる。ただし、埋立場所の護岸等を通して海水が流出することのないよう、護岸等に関しては、あらかじめ十分な海水流出防止措置等が講じられている処理場所であることを前提とする。

また、この要件を確保するために、①適切な汚染防止対策、②投入前の環境影響評価、③適切な環境監視の3つの要素を適切に組合せて実施していくことが重要である。

### (2) 適切な汚染防止対策

汚染防止対策には、様々な種類のものがある。このため、それぞれの汚染防止対策の特徴等を十分に踏まえつつ、投入が見込まれる水底土砂のダイオキシン類濃度や埋立場所の特性等をも勘案して、十分な汚染防止効果が確保できる汚染防止対策を選定することが必要である。対

策は、いくつかの措置を組み合わせることも可能である。

講ずべき措置の選定においては、適宜事前の試験等を行い、その効果の程度を確認しておくことが必要である。また、汚染防止対策の効果に不確実な部分が残る場合には、安全サイドに立って、より確実な対策を講じることが求められる。

なお、汚染防止対策の代表的な例を以下に示すが、実際には、地域の実情等に応じ、適切な対策を選定することが重要である。一般にダイオキシン類は、水中の懸濁物質への吸着性が高いことが知られており、埋立場所内における海水中の懸濁物質の濃度管理を徹底し、投入物に由来する懸濁物質濃度を低減させる措置を講ずれば、相当程度のダイオキシン類濃度の低減が可能と考えられる。

#### ア．流下距離・沈降時間等の確保

- ・開口部の位置から最も離れた区域へ投入する。
- ・埋立場所内部を築堤等により区画分割することにより余水の流下距離を確保し、また必要に応じてセキ等を設け沈降時間を確保するなどして、懸濁物質の自然沈降を促進させる。

#### イ．汚濁拡散防止対策

- ・埋立場所内の土砂の投入区域に、汚濁防止柵、汚濁防止膜等を設置して、土砂の拡散を最小限に止める。

#### ウ．凝集沈降法の適用

- ・埋立場所内の余水の流出経路に鋼矢板等で仕切を設けて沈殿槽を形成し、その流入点で凝集剤の注入を行うなどの措置を講じ、懸濁物質の低減を図る。

### (3) 投入前の環境影響評価

具体的な汚染防止対策措置の候補が整理できた時点で、簡易な拡散計算等を実施し、前述した必須要件が確実に確保されることを確認する。

なお、当然のことながら、予測計算等の結果、必須要件の確保が困難であることが明らかとなった場合には、汚染防止措置の変更、もしくは追加を検討し、再度予測計算等を実施してその確保を確認する必要がある。

### (4) 適切な環境監視

水底土砂の投入に当たっては、あらかじめ監視計画を策定し、水底土砂の投入の事前、工事中及び工事完了後において計画的な環境監視を実施する。

その際の監視目標は、既に述べたとおり、①埋立場所開口部において水質環境基準の確保が図られること、②底質環境基準を超過する水底土砂が埋立場所から流出しないことのふたつである。

監視の実施により、目標の超過のおそれが明らかとなった場合、若しくは異常が認められた場合には、直ちに水底土砂の投入を中止し、そのおそれ等の程度に応じて汚濁防止膜の展張等の暫定的な汚染防止措置を講じつつ、その原因を明らかとし、適切な措置を講じる必要がある。

なお、モニタリングの実施に当たっては、開口部における監視点以外にも、いくつかの補助監視点を設け、その目的を十分達成できるように配慮するものとする。補助監視点における監視は、開口部における水質の変化を予察し、必要に応じて中止措置を講ずる等、処分の継続の適否に関して早急に判断を下すために行うものであり、その位置は、濁度等の拡散予測等に基づいて設定する。

測定については、必ずしも毎回ダイオキシン類を直接測定する必要はなく、事前の調査等により、ダイオキシン類濃度と懸濁物質濃度もしくは濁度等との十分な相関が得られることが確認されれば、懸濁物質濃度や濁度等によって監視を行うことができる。現場ではリアルタイムで監視を行う必要があるため、ダイオキシン類の直接測定よりも、懸濁物質濃度、濁度等での

管理を行うことが有利な面もある。

ただし、水質及び底質のダイオキシン類の濃度についても、事前、工事中、工事完了後のそれぞれについて少なくとも1回以上、工事期間等を勘案して適切に測定を行うことが必要である。

## 資料-6.

51港企事第29号の2  
昭和52年3月31日

各部（室）（所）長 殿

港 湾 局 長  
矢 田 康 一

### 東京港内における水銀を含む底質の暫定除去基準値の決定について

東京港内における暫定除去基準値を早急に決めるため、公害局とも協議し検討してきた結果、下記のとおり決定したので、事業実施にあたり遺漏のないよう配慮されたい。

### 記

東京港内における水銀を含む底質の暫定除去基準値（底質の乾燥重量当たり）は、30ppm以上とする。

## 資料-7

ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質汚染を含む）  
及び土壌汚染に係る環境基準について

平成11年12月27日  
環境庁告示第68号

改正 平14環告46 平21環告11 令4環告89

最終改正：令和4年11月25日

ダイオキシン類対策特別措置法(平成11年法律第105号)第7条の規定に基づくダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質汚染を含む。）及び土壌汚染に係る環境基準を次のとおり定め、平成12年1月15日から適用する。

ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質汚染を含む。）及び土壌汚染に係る環境基準について

ダイオキシン類対策特別措置法(平成11年法律第105号)第7条の規定に基づくダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質汚染を含む。）及び土壌汚染に係る環境状態について、人の健康を保護する上で維持されることが望ましい基準(以下「環境基準」という。)は、次のとおりとする。

### 第1 環境基準

- 1 環境基準は、別表の媒体の項に掲げる媒体ごとに、同表の基準値の項に掲げるとおりとする。
- 2 1の環境基準の達成状況を調査するため測定を行う場合には、別表の媒体の項に掲げる媒体ごとに、ダイオキシン類による汚染又は汚濁の状況を的確に把握することができる地点において、同表の測定方法の項に掲げる方法により行うものとする。
- 3 大気汚染に係る環境基準は、工業専用地域、車道その他一般公衆が通常生活していない地域又は場所については適用しない。
- 4 水質汚濁（水底の底質汚染を除く。）に係る環境基準は、公共用水域及び地下水について適用する。
- 5 水底の底質汚染に係る環境基準は、公共用水域の水底の底質について適用する。
- 6 土壌汚染に係る環境基準は、廃棄物の埋立地その他の場所であって、外部から適切に区別されている施設に係る土壌については適用しない。

### 第2 達成期間等

- 1 環境基準が達成されていない地域又は水域にあっては、可及的速やかに達成されるように努めることとする。
- 2 環境基準が現に達成されている地域若しくは水域又は環境基準が達成された地域若しくは水域にあっては、その維持に努めることとする。
- 3 土壌汚染に係る環境基準が早期に達成されることが見込まれない場合にあっては、必要な措置を講じ、土壌汚染に起因する環境影響を防止することとする。

### 第3 環境基準の見直し

ダイオキシン類に関する科学的な知見が向上した場合、基準値を適宜見直すこととする。

別 表

媒体	基準値	測定方法
大気	0.6pg - TEQ / m <sup>3</sup> 以下	ポリウレタンフォームを装着した採取筒をろ紙後段に取り付けたエアサンプラーにより採取した試料を高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法
水質（水底の底質を除く）	1pg - TEQ / ℓ 以下	日本産業規格K0312 に定める方法
水底の底質	150pg - TEQ / g 以下	水底の底質中に含まれるダイオキシン類をソックスレー抽出し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法
土壌	1,000pg - TEQ / g 以下	土壌中に含まれるダイオキシン類をソックスレー抽出し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法（ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシンをいう。以下同じ。）及びコプラナーポリ塩化ジベンゾフラン等を2種類以上のキャピラリーカラムを併用して測定するものに限る。）
<p>備 考</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1 基準値は、2・3・7・8-四塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシンの毒性に換算した値とする。</li> <li>2 大気及び水質（水底の底質を除く。）の基準値は、年間平均値とする。</li> <li>3 土壌に含まれるダイオキシン類をソックスレー抽出又は高圧流体抽出し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計、ガスクロマトグラフ四重極形質量分析計又はガスクロマトグラフタンデム質量分析計により測定する方法（この表の土壌の欄に掲げる測定方法を除く。以下「簡易測定方法」という。）により測定した値（以下「簡易測定値」という。）に2を乗じた値を上限、簡易測定値に0.5を乗じた値を下限とし、その範囲内の値をこの表の土壌の欄に掲げる測定方法により測定した値とみなす。</li> <li>4 土壌にあっては、環境基準が達成されている場合であって、土壌中のダイオキシン類の量が250pg - TEQ / g 以上の場合 簡易測定方法により測定した場合にあっては、簡易測定値に2を乗じた値が250pg - T E Q / g 以上の場合）には、必要な調査を実施することとする。</li> </ol>		

## 資料-8.

廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令第6条第1項第4号に規定する油分を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める省令

昭和51年2月26日  
総理府令第5号

改正 昭52総令 3 平4 総令39 平5 総令53 平7 総令51 平12総令94  
平18環令36

最終改正：平成18年12月15日

廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令（昭和46年政令第300号）第6条第3号イ(1)及びニ(1)の規定に基づき、廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令第6条第3号に規定する油分を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める総理府令を次のように定める。

（汚泥に係る判定基準）

第1条 廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令（昭和46年政令第300号。以下「令」という。）第6条第1項第4号イ(1)に掲げる汚泥に係る同号イの油分の含有に関し環境省令で定める基準は、次のとおりとする。この場合において、第1号の基準は、第5条の規定に基づき環境大臣が定める方法により汚泥に含まれる油分を溶出させた場合における油分の濃度として表示されたものとする。

- 1 検液1リットルにつき油分15ミリグラム以下であること。
- 2 海洋投入処分により視認できる油膜が海面に生じないものであること。

（廃酸又は廃アルカリに係る基準）

第2条 令第6条第1項第4号イ(2)に掲げる廃酸又は廃アルカリに係る同号イの油分の含有に関し環境省令で定める基準は、次のとおりとする。この場合において、第1号の基準は、第5条の規定に基づき環境大臣が定める方法により廃酸又は廃アルカリに含まれる油分を検定した場合における油分の濃度として表示されたものとする。

- 1 船舶に積み込む際に試料1リットルにつき油分15ミリグラム以下であること。
- 2 海洋投入処分により視認できる油膜が海面に生じないものであること。

（動植物性残さに係る判定基準）

第3条 令第6条第1項第4号イ(3)に掲げる動植物性残さに係る同号イの油分の含有に関し環境省令で定める基準は、海洋投入処分により視認できる油膜が海面に生じないものであることとする。

（家畜ふん尿に係る判定基準）

第4条 令第6条第1項第4号イ(4)に掲げる家畜ふん尿に係る同号イの油分の含有に関し環境省令で定める基準は、海洋投入処分により視認できる油膜が海面に生じないものであることとする。

（検定方法）

第5条 第1条第1号及び第2条第1号に規定する基準は、環境大臣が定める方法により検定した場合における検出値によるものとする。

附 則

この省令は、平成19年4月1日から施行する。

## 資料-9.

昭和62年4月1日局長決定  
昭和62年4月1日施行

### 底 泥 評 価 基 準 － 底 質 と 水 質 の 関 係 を 考 慮 し た 汚 泥 除 去 基 準 －

#### 第1 目的

この底泥評価基準は、東京都港湾局が施行する汚泥しゅんせつの底質の評価に関して必要な事項を定めることを目的とする。

#### 第2 適用範囲

この底泥評価基準は、港湾局がしゅんせつを実施する運河部の底泥を評価する際の基準として適用する。

#### 第3 基準の内容

底泥評価基準は次表によるものとする。

#### 底 泥 評 価 基 準

T-N (mg/g)	T-P(mg/g)	COD(mg/g)	含水比 (%)	評価点	判定
* 0.99以下	** 0.64以下	* 12.8以下	200 未満	0	↑ 合計点が8以上で除去 ↓ 除去
	0.65以上			1	
1.00以上	0.74 "	12.9以上		2	
1.01 "	0.82 "	19.9 "		3	
1.34 "	0.91 "	26.6 "		4	
1.68 "	0.99 "	33.2 "		5	
2.02 "	1.07 "	39.9 "		6	
2.35 "	1.16 "	46.5 "		7	
2.69 "	1.25 "	53.2 "	200 以上	8	除去

\* 運河部における在来層と考えられる底質値

(T-N: 0.99 mg/g、T-P: 0.61 mg/g、COD: 12.8 mg/g は昭和59年度東京港運河部汚泥堆積特性調査 St. 4, 5, 6, 10 下層の平均値)

\*\* T-P: 0.64 mg/g 以下は計算上評価点が1以下となるため除去対象外とした。

## 資料-10

海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律施行令第5条第1項に規定する埋立場所等に排出しようとする廃棄物に含まれる金属等の検定方法

昭和48年2月17日  
環境庁告示第14号

改正 昭49環告23 昭49環告66 昭51環告4 昭55環告60 昭57環告45  
平元環告44 平5環告22 平6環告7 平6環告15 平7環告11  
平7環告22 平7環告89 平10環告17 平12環告2 平12環告78  
平26環告72 令2環告56 最終改正 令和2年6月4日

### 第1 検液の作成

- 1 水底土砂等(汚泥及び汚泥を処分するために処理したもの(トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、四塩化炭素、1・2-ジクロロエタン、1・1-ジクロロエチレン、シス-1・2-ジクロロエチレン、1・1・1-トリクロロエタン、1・1・2-トリクロロエタン、1・3-ジクロロプロペン、ベンゼン及び1・4-ジオキサン(以下「揮発性物質」という。))の検定に係るものを除く。)並びに水底土砂(揮発性物質又は有機塩素化合物の検定に係るものを除く。)をいう。以下同じ。)に係る検液は、次の表に掲げる方法により試料の作成、試料液の調製及び当該水底土砂等に含まれる金属等(海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律施行令第5条第1項に規定する埋立場所等に排出しようとする金属等を含む廃棄物に係る判定基準を定める省令別表第1上欄に掲げる物質をいう。以下同じ。)の溶出の操作を行い、できるだけ速やかに3,000重力加速度で20分間遠心分離した後、孔径1マイクロメートルのメンブランフィルター(第2の表の上欄に掲げる物質に対して吸着が起こらない材質のものに限る。)を用いてろ過した溶液から検定に必要な量を正確に計り取って作成するものとする。

資料	イ 汚泥及び水底土砂にあつては、有姿のまま採取し、小石等の異物を除去したものとす。 ロ 汚泥を処分するために処理したもののうち、粒径5ミリメートル以下のものにあつては有姿のまま採取したものとす、それ以外のものにあつては有姿のまま採取し、粉碎した後、日本産業規格Z8801-1(2006)に定める網ふるい(目開きが0.5ミリメートルのもの及び4.75ミリメートルのもの)を用いて粒径が0.5ミリメートル以上5ミリメートル以下となるようにしたものとす。
資料液	イ 無機性の汚泥(水溶性のものを除く。)又は無機性の水底土砂にあつては、試料に溶媒(水(日本産業規格K0557(1998)に規定するA3又はA4のものをいう。以下同じ。))を加え、その混合液(単位ミリリットル)に含まれる固型分(単位グラム)の重量体積比が3パーセントとなるようにし、かつ、その混合液が500ミリリットル以上となるようにしたものとす。 ロ イに掲げる廃棄物以外の水底土砂等にあつては、試料(単位グラム)と溶媒(水)(単位ミリリットル)とを重量体積比10パーセントの割合で混合し、かつ、その混合液が500ミリリットル以上となるようにしたものとす。 ハ イ及びロにおいて用いる容器の容積は溶媒の体積のおおむね2倍とす。混合後、できるだけ速やかに溶出の操作を行う。
溶出	常温(おおむね摂氏20度)常圧(おおむね1気圧)で振とう機(あらかじめ振とう回数を毎分約200回に、振とう幅を4センチメートル以上5センチメートル以下に調整したもの)を用いて、6時間連続して水平に振とうする。
備考	この表の試料液の項のイに規定する汚泥又は水底土砂に含まれる固型分の重量比は、次により求めるものとする。 汚泥又は水底土砂20グラム以上100グラム以下(aグラム)を平形はかりびん(容量50ミリリットル以上のもので、あらかじめ乾燥したもの)又は蒸発ざら(容量100ミリリットル以上のもので、あらかじめ乾燥したもの)に正確に計り取り、沸騰しないように注意して蒸発

乾固し、摂氏105度以上110度以下で2時間乾燥した後、デシケーター中で30分間放冷する。

この結果平形はかりびん又は蒸発びんに残留した物質の重量(b グラム)を正確に求め、これを固型分の重量とし、次の式により求める。

$$\text{固型分の重量比(パーセント)} = (b/a) \times 100$$

2 廃酸又は廃アルカリに係る検液は、有姿のまま採取した試料から必要な量(200ミリリットル以上とする。)を共栓付メスシリンダー(容量1リットルのもの)に正確に計り取り、これに水を加えて全量を1リットルとし、この試料液を激しく振り混ぜて均質な状態とした後速やかに検定に必要な量を正確に計り取って作成するものとする。ただし、揮発性物質の検定に係る廃酸又は廃アルカリにあっては、有姿のまま採取した試料(別表第2の(3)イ試料の取扱いに準じて取り扱う。)を検液とする。

## 第2 検定の方法

検定は、第1の検液、有機塩素化合物又は揮発性物質の検定に係る水底土砂並びに揮発性物質の検定に係る汚泥及び汚泥を処分するために処理したものにつき、次の表の各号上欄に掲げる金属等の種類ごとにそれぞれ当該各号下欄に掲げる方法により当該検液、当該水底土砂、当該汚泥又は当該汚泥を処分するために処理したものに含まれる有害物質の重量(単位ミリグラム)を求めることにより行うものとする。

1 アルキル水銀化合物	昭和46年12月環境庁告示第59号(以下「水質環境基準告示」という。)付表3及び昭和49年9月環境庁告示第64号(以下「排水基準告示」という。)付表3に掲げる方法
2 水銀又はその化合物	水質環境基準告示付表2に掲げる方法
3 カドミウム又はその化合物	日本産業規格K0102(2016)の55の準備操作で参照することとしている日本産業規格K0102(2016)の52・2の備考6に定める方法を除く。
4 鉛又はその化合物	日本産業規格K0102(2016)の54に定める方法(日本産業規格K0102(2016)の54の準備作業で参照することとしている日本産業規格K0102(2016)の52・2の備考6に定める方法を除く。)
5 有機りん化合物	排水基準告示付表1に掲げる方法又は日本産業規格K0102(2016)の31・1に定める方法のうちガスクロマトグラフ法以外のもの(メチルジメトンにあっては、排水基準告示付表2に掲げる方法)
6 6価クロム化合物	昭和48年2月環境庁告示第13号別表第1に掲げる方法又は、添加回収試験において回収率が80パーセント以上120パーセント以下であるときに限り日本産業規格K0102(2016)の65・2に定める方法(日本産業規格K0102(2016)の65・2・6に定める方法を除く。)
7 ひ素又はその化合物	日本産業規格K0102(2016)の61に定める方法(ただし、日本産業規格K0102(2016)の61の操作に定める予備還元の際のよう化カリウム溶液及びアスコルビン酸溶液の添加量については、十分な量を加えるものとする。)
8 シアン化合物	日本産業規格K0102(2016)の38に定める方法(日本産業規格K0102(2016)の38・1・1に定める方法を除く。)
9 ポリ塩化ビフェニル	水質環境基準告示付表4に掲げる方法又は日本産業規格K0093(2006)に定める方法
10 有機塩素化合物	別表第1に掲げる方法で得られた検液について、日本産業規格K0102(2016)の35・3に定める方法
11 銅又はその化合物	日本産業規格K0102(2016)の52に定める方法(準備操作のうち日本産業規格K0102(2016)の52・2の備考6に定める方法を除く。)

12 亜鉛又はその化合物	日本産業規格K0102(2016)の53に定める方法(日本産業規格K0102(2016)の53の準備操作で参照することとしている日本産業規格K0102(2016)の52・2の備考6に定める方法を除く。)
13 ふつ化物	日本産業規格K0102(2016)の34に定める方法(日本産業規格K0102(2016)の34・4のうちFIA法を用いる場合には、日本産業規格K0102(2016)の34・1の試験操作のうち蒸留して得た留出液を0・1モル毎リットル塩酸で中和すること。)
14 トリクロロエチレン	イ 第1の2に掲げる検液にあつては日本産業規格K0125(2016)の5・1、5・2、5・3・2、5・4・1又は5・5に定める方法 ロ 汚泥、汚泥を処分するために処理したもの及び水底土砂にあつては別表第2に掲げる方法又は日本産業規格K0125(2016)の5・1、5・2、5・3・2若しくは5・4・1に定める方法
15 テトラクロロエチレン	イ 第1の2に掲げる検液にあつては日本産業規格K0125(1995)の5・1、5・2、5・3・2、5・4・1又は5・5に定める方法 ロ 汚泥、汚泥を処分するために処理したもの及び水底土砂にあつては別表第2に掲げる方法又は日本工業規格K0125(1995)の5・1、5・2、5・3・2若しくは5・4・1に定める方法
16 ベリリウム又はその化合物	昭和48年2月環境庁告示第13号別表第7に掲げる方法
17 クロム又はその化合物	日本産業規格K0102(2016)の65・1に定める方法
18 ニッケル又はその化合物	日本産業規格K0102(2016)の59に定める方法(日本産業規格K0102(2016)の59の準備操作で参照する子としてしている日本産業規格K0102(2016)の52・2の備考6に定める方法を除く。)
19 バナジウム又はその化合物	日本産業規格K0102(2016)の70に定める方法
20 ジクロロメタン	日本産業規格K0125(2016)の5・1、5・2、5・3・2又は5・4・1に定める方法
21 四塩化炭素	イ 第1の2に掲げる検液にあつては日本産業規格K0125(2016)の5・1、5・2、5・3・2、5・4・1又は5・5に定める方法 ロ 汚泥、汚泥を処分するために処理したもの及び水底土砂にあつては別表第2に掲げる方法又は日本産業規格K0125(2016)の5・1、5・2、5・3・2若しくは5・4・1に定める方法
22 1・2-ジクロロエタン	日本産業規格K0125(2016)の5・1、5・2、5・3・2又は5・4・1に定める方法
23 1・1-ジクロロエチレン	日本産業規格K0125(2016)の5・1、5・2、5・3・2又は5・4・1に定める方法
24 シス-1・2-ジクロロエチレン	日本産業規格K0125(2016)の5・1、5・2、5・3・2又は5・4・1に定める方法
25 1・1・1-トリクロロエタン	イ 第1の2に掲げる検液にあつては日本産業規格K0125(2016)の5・1、5・2、5・3・2、5・4・1又は5・5に定める方法 ロ 汚泥、汚泥を処分するために処理したもの及び水底土砂にあつては別表第2に掲げる方法又は日本産業規格K0125(2016)の5・1、5・2、5・3・2若しくは5・4・1に定

	める方法
26 1・1・2 トリクロロエタン	イ 第1の2に掲げる検液にあつては日本産業規格K0125(2016)の5・1、5・2、5・3・2、5・4・1又は5・5に定める方法 ロ 汚泥、汚泥を処分するために処理したもの及び水底土砂にあつては別表第2に掲げる方法又は日本産業規格K0125(2016)の5・1、5・2、5・3・2若しくは5・4・1に定める方法
27 1・3 ジクロロペン	日本産業規格K0125(2016)の5・1、5・2、5・3・2又は5・4・1に定める方法
28 チウラム	水質環境基準告示付表5に掲げる方法(前処理における試料の量は、100ミリリットルとする。)
29 シマジソ	水質環境基準告示付表6に掲げる方法(前処理における試料の量は、100ミリリットルとする。)
30 チオベンカルブ	水質環境基準告示付表6に掲げる方法(前処理における試料の量は、100ミリリットルとする。)
31 ベンゼン	日本産業規格K0125(2016)の5・1、5・2、5・3・2又は5・4・2に定める方法
32 セレン又はその化合物	日本産業規格K0102(2016)の67に定める方法
33 1・4 ジオキサン	水質環境基準告示付表8に掲げる方法(ただし、装置の感度が十分得られる場合は、試料量を20ミリリットル以上200ミリリットル未満の範囲で変更してもよい。活性炭カートリッジカラムの上部にカートリッジ型ODSカラム又はポリスチレン樹脂充填カラムを装着することとする。)
備考 汚泥、汚泥を処分するために処理したもの及び水底土砂の検定に係る第14号、第15号、第20号から第27号まで、第31号及び第33号の下欄に掲げる方法(別表第2に定めるものを除く。)の試験操作については、試料の取扱い、試料の作成及び検液の調製を別表第2(3)イ、ロ及びハの規定により行うものとし、試験操作に用いる水は日本産業規格K0557(1998)に規定するA3又はA4のものとする。	

### 第3 濃度の算出

濃度の算出は、次の表の各号上欄に掲げる廃棄物の種類ごとにそれぞれ当該各号下欄に掲げる算定によるものとする。

1 有機性の汚泥又は有機性の水底土砂(含水率95パーセント以上のものに限るものとし、有機塩素化合物の検定に係る水底土砂を除く。)	$C_1 = (A/V) \times (5/(100-P)) \times 10^3$
2 水底土砂等並びに揮発性物質の検定に係る汚泥、当該汚泥を処分するために処理したもの及び水底土砂(前号に掲げるものを除く。)	$C_1 = (A/V) \times 10^3$
3 有機塩素化合物の検定に係る水底土砂(含水率95パーセント以上のものに限る。)	$C_2 = (A/(V \times W)) \times (5/(100-P)) \times 10^6$
4 前3号に掲げる廃棄物以外の廃棄物	$C_2 = (A/(V \times W)) \times 10^6$
備考 1 算式においてA、C1、C2、P、V及びWはそれぞれ次の数値を表わすものとする。 A 検出された金属等の重量(単位ミリグラム) C1 金属等の濃度(試料1キログラム又は検液1リットルに溶出したミリグラム数) C2 金属等の濃度(試料1キログラム又は試料1リットルに含まれるミリグラム数) P 試料の重量(単位グラム)又は含水率(単位パーセント) V 検液の体積(単位ミリリットル)	

W 試料の重量(単位グラム)又は体積(単位ミリリットル)

- 2 第1の表の備考の規定は、この表において試料の含水率を求める場合において準用する。  
この場合において、同表の備考中「この表の試料液の項のイに規定する汚泥又は水底土砂に含まれる固型分の重量比」とあるのは、「この表の第1号上欄に掲げる汚泥若しくは水底土砂又は第3号上欄に掲げる水底土砂の含水率」と、「固型分の重量比(パーセント) =  $(b/a) \times 100$ 」とあるのは、「含水率(パーセント) =  $100 - (b/a) \times 100$ 」とする。

#### 第4 ダイオキシン類に係る検定方法

ダイオキシン類(ダイオキシン類対策特別措置法(平成十一年法律第百五号)第二条第一項に規定するダイオキシン類をいう。以下同じ。)に係る検定方法は次のとおりとする。

- 1 燃え殻、汚泥及びばいじん並びに燃え殻、汚泥又はばいじんを処分するため処理したものの検定方法は、平成4年7月厚生省告示第192号別表第1に定める方法とする。
- 2 水底土砂 次に掲げる方法
  - イ 検液の作成 第1の表に掲げる方法により試料の作成、試料液の調製及び当該水底土砂に含まれるダイオキシン類の溶出の操作を行って得られた懸濁液を孔径一マイクロメートルのガラスファイバーフィルターペーパー(GFP)を用いてろ過した後の溶液(ろ過が著しく困難な場合は、当該懸濁液を毎分約3千回転で20分間遠心分離した後の上澄み液)から検定に必要な量を正確に計り取って作成するものとする。
  - ロ 検定の方法 日本産業規格K0312に定める方法により行うものとする(測定されるダイオキシン類の量を、2・3・7・8-四塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシンの毒性にダイオキシン類対策特別措置法施行規則(平成11年総理府令第67号)第三条で定めるところにより換算すること。)

## 別表第1

### (1) 試薬

イ ヘキサン

ロ 硫酸ナトリウム(無水)

硫酸ナトリウム(無水)100グラムにヘキサン50ミリリットルを加えて振り混ぜ、ろ別し、残留物に再びヘキサン25ミリリットルを加えて振り混ぜ、ろ別した残留物を風乾したもの

ハ ソジウムピフェニル有機溶媒溶液

ガラス製又はポリエチレン製の容器に封入されたものであって、有効期間を過ぎていないもの(保存する場合には、冷暗所で保存する。)

ニ 二酸化炭素ガス

空試験を行い、測定値に影響を及ぼさない純度のもの

### (2) 器具及び装置

イ 全量フラスコ

容量25ミリリットル、100ミリリットル、500ミリリットル及び1,000ミリリットルのもの

ロ 共栓付三角フラスコ

容量100ミリリットル及び200ミリリットルのもの

ハ 共栓付遠沈管

要領100ミリリットルのもの

ニ 分液ロート

容量100ミリリットル、200ミリリットル及び500ミリリットル以上1,000ミリリットル以下のもの(ソジウムピフェニル有機溶媒溶液を添加する際にはガラス製コックのものを使用すること)

ホ 遠心分離機

ヘ ろ紙5種B

日本産業規格P3801に定めるものであって、十分に洗浄し塩化物イオンの測定に影響を及ぼさないもの

### (3) 試験操作

イ ヘキサン抽出

(イ) 有機性の汚泥又は有機性の水底土砂にあっては、有姿のまま採取し、小石等の異物を除去し、均質な状態としたもの25グラムを共栓付三角フラスコ(容量200ミリリットルのもの)あるいは共栓付遠沈管(容量100ミリリットルのもの)に正確に計り取り、これにヘキサン50ミリリットルを加えて5分間振り混ぜた後、1千重力加速度以上で10分間遠心分離を行い、ヘキサン層を分液ロート(容量200ミリリットルのもの)に移し、残留物をもとの容器に戻し、ヘキサン40ミリリットルを加え、同様の抽出操作を繰り返し、分離したヘキサン層を先の分液ロートに合わせる。

無機性の汚泥又は無機性の水底土砂にあっては、第1の1の検液125ミリリットル、廃酸又は廃アルカリにあっては、第1の2の検液の適量(試料125ミリリットルを含む量)を分液ロートA(容量500ミリリットル以上1千ミリリットル以下のもの)に採り、ヘキサン50ミリリットルを加え、十分間振り混ぜ、静置した後(必要があれば遠心分離を行う。)水層を分液ロートB(容量500ミリリットル以上1千ミリリットル以下のもの)に移し、ヘキサン40ミリリットルを分液ロートBに加え、同様の抽出操作を繰り返し、分離したヘキサン層を分液ロートAに合わせる。

(ロ) ヘキサン層を水10ミリリットルで3回から5回水洗いし、十分に水を分離した後、共栓付三角フラスコ(容量100ミリリットルのもので、あらかじめ乾燥したもの)に移し、少量の硫酸ナトリウム(無水)を加えて脱水する。次に脱水したヘキサン溶液を全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)に移し、残留物を少量のヘキサンで洗い、洗液を全量フラスコに合わせ(注一)、ヘキサン溶液をヘキサンで標線まで薄める。

ロ 水による逆抽出

全量フラスコからヘキサン抽出液10ミリリットル以上50ミリリットル以下を分液ロートC(容量100ミリリットルのもの)に正確に計り取り、ソジウムピフェニル有機溶媒溶液2・5

ミリリットル以上を加え、ヘキサン溶液に青緑色が残ることを確認した後（青緑色が消える場合は、更にソジウムビフェニル有機溶媒溶液2・5ミリリットルを加える。青緑色が残るまで繰り返す。）、室温で5分間放置する。次にこのヘキサン溶液に水20ミリリットルを加えて振り混ぜる。パスツールピペットあるいはガラス管等を用い、二酸化炭素ガスを水素イオン濃度指数が8以上9以下となるまで水層に通気し、溶液を中和する。静置した後、水層を分液ロートD（容量100ミリリットルのもの）に移し、これにヘキサン20ミリリットルを加えて振り混ぜ、静置した後、水層を全量フラスコ（容量50ミリリットルのもの）に移す。分液ロートCのヘキサン層に水10ミリリットルを加えて振り混ぜ、静置した後、水層を先の全量フラスコに合わせ、水で標線まで薄める（濁りがある場合は、ろ紙五種Bを用いてろ過した後、薄める。）。

#### ハ ロの操作の空試験

ロの操作で用いたヘキサン抽出液と同量のヘキサンについて、ロの操作と同様の操作を行う。

#### ニ 溶媒の除去（注2）

ロの水による逆抽出液の10ミリリットルを50ミリリットルのビーカーに移し、ホットプレート上で加熱し溶存するヘキサン溶媒を揮散させ、放冷後、二酸化炭素ガスを水素イオン濃度指数が8以上9以下となるまで水層に通気し、全量フラスコ（容量25ミリリットルのもの）で25ミリリットルに定容し試験溶液とする（注3）。

- （注1） 廃棄物に硫化物が含まれている場合、水洗いの際に、過酸化水素を含む溶液を用いて洗浄を行い硫化物を酸化するか、又は残留物を少量のヘキサンで洗い、洗液を全量フラスコに合わせる際に、金属銅粒を加え半日程度放置し、硫化物を除去することが望ましい。
- （注2） イオンクロマトグラフの測定用カラムの種類によっては、有機溶媒により劣化を起こすことがあるため、溶媒除去の操作は必ず行う。
- （注3） 溶媒の除去については市販の溶媒除去カートリッジに試料溶液を通し、試験溶液としてもよい。その場合はあらかじめ溶媒除去カートリッジから塩化物イオンの溶出がないこと及び塩化物イオン標準液を通液しても濃度が変化しないことを確認しておくこと。

#### 備考

この検定方法における用語その他の事項でこの検定方法に定めのないものについては、日本産業規格に定めるところによる。

## 別表第2

### (1) 試薬

#### イ 水(注1)

水約1・5リットルを分液ロート(容量2千ミリリットルのもの)に採り、ヘキサン約1000ミリリットルを加えて振り混ぜ、静置後水層を3角フラスコ(容量2千ミリリットルのもの)に移し、沸騰させてヘキサンを除去した後、蒸留フラスコに移して2回蒸留し冷却したもの又はこれと同程度に水中のトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、1・1・1-トリクロロエタン及び1・1・2-トリクロロエタン(以下本表において「トリクロロエチレン等」という。)が除去されたもの(注2)

#### ロ ヘキサン(注3)

ガスクロマトグラフに注入したとき、トリクロロエチレン等の保持時間に相当する位置にピークのないもの(試薬の調製及び試験操作には、このヘキサンを用いる。)

#### ハ トリクロロエチレン標準原液

全量フラスコ(容量50ミリリットルのもの)にヘキサン約40ミリリットルを入れて密栓してその質量を測定し、次にトリクロロエチレン約0・5ミリリットルを速やかに加えて密栓してその質量を測定し、さらにヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液の濃度は、トリクロロエチレンを加える前後の質量の差から求める。)

#### ニ トリクロロエチレン標準液(注4)

全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)にヘキサン約90ミリリットルを入れ、これにトリクロロエチレン標準原液1ミリリットルを加えた後、ヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液の濃度は、トリクロロエチレン標準原液の濃度から算出する。)

#### ホ テトラクロロエチレン標準原液

全量フラスコ(容量50ミリリットルのもの)にヘキサン約40ミリリットルを入れて密栓してその質量を測定し、次にテトラクロロエチレン約1・3ミリリットルを速やかに加えて密栓してその質量を測定し、さらにヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液の濃度は、テトラクロロエチレンを加える前後の質量の差から求める。)

#### ヘ テトラクロロエチレン中間標準液(注5)

全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)にヘキサン約90ミリリットルを入れ、これにテトラクロロエチレン標準原液1ミリリットルを加えた後、ヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液の濃度は、テトラクロロエチレン標準原液の濃度から算出する。)

#### ト テトラクロロエチレン標準液

全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)にヘキサン約80ミリリットルを入れ、これにテトラクロロエチレン中間標準液10ミリリットルを加えた後、ヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液の濃度は、テトラクロロエチレン中間標準液の濃度から算出する。)

#### チ 四塩化炭素標準原液

全量フラスコ(容量50ミリリットルのもの)にヘキサン約40ミリリットルを入れて密栓してその質量を測定し、次に四塩化炭素約3・1ミリリットルを速やかに加えて密栓してその質量を測定し、さらにヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液の濃度は、四塩化炭素を加える前後の質量の差から求める。)

#### リ 四塩化炭素中間標準液(注6)

全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)にヘキサン約90ミリリットルを入れ、これに四塩化炭素標準原液1ミリリットルを加えた後、ヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液の濃度は、四塩化炭素標準原液の濃度から算出する。)

#### ヌ 四塩化炭素標準液

全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)にヘキサン約90ミリリットルを入れ、これに四塩化炭素中間標準液1ミリリットルを加えた後、ヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液の濃度は、四塩化炭素中間標準液の濃度から算出する。)

ル 1・1・1-トリクロロエタン標準原液

全量フラスコ(容量50ミリリットルのもの)にヘキサン約40ミリリットルを入れて密栓してその質量を測定し、次に1・1・1-トリクロロエタン約1・6ミリリットルを速やかに加えて密栓してその質量を測定し、さらにヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液の濃度は、1・1・1-トリクロロエタンを加える前後の質量の差から求める。)

ヲ 1・1・1-トリクロロエタン中間標準液(注7)

全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)にヘキサン約90ミリリットルを入れ、これに1・1・1-トリクロロエタン標準原液1ミリリットルを加えた後、ヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液の濃度は、1・1・1-トリクロロエタン標準原液の濃度から算出する。)

ワ 1・1・1-トリクロロエタン標準液

全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)にヘキサン約80ミリリットルを入れ、これに1・1・1-トリクロロエタン中間標準液10ミリリットルを加えた後、ヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液の濃度は、1・1・1-トリクロロエタン中間標準液の濃度から算出する。)

カ 1・1・2-トリクロロエタン標準原液

全量フラスコ(容量50ミリリットルのもの)にヘキサン約40ミリリットルを入れて密栓してその質量を測定し、次に1・1・2-トリクロロエタン約1・4ミリリットルを速やかに加えて密栓してその質量を測定し、さらにヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液の濃度は、1・1・2-トリクロロエタンを加える前後の質量の差から求める。)

コ 1・1・2-トリクロロエタン標準液(注8)

全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)にヘキサン約90ミリリットルを入れ、これに1・1・2-トリクロロエタン標準原液0・5ミリリットルを加えた後、ヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液の濃度は、1・1・2-トリクロロエタン標準原液の濃度から算出する。)

タ 混合標準液(注9)

全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)にヘキサン約80ミリリットルを入れ、これにトリクロロエチレン標準液、テトラクロロエチレン標準液、四塩化炭素標準液、1・1・1-トリクロロエタン標準液及び1・1・2-トリクロロエタン標準液それぞれ1ミリリットルを入れ、さらにヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液の濃度は、トリクロロエチレン標準液、テトラクロロエチレン標準液、四塩化炭素標準液、1・1・1-トリクロロエタン標準液及び1・1・2-トリクロロエタン標準液の濃度から算出する。)(注10)

(注1) ガスクロマトグラフに注入したとき、トリクロロエチレン等の保持時間に相当する位置にピークのない精製水を用いてもよい。

(注2) ガラスびんに密栓して試験対象物質による汚染のない場所に保存する。使用時に約20分間沸騰させ、放冷したものをを用いれば安全である。

(注3) ヘキサンのかわりにペンタンを用いてもよい。

(注4) 全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)にヘキサン約90ミリリットルを入れ、これにトリクロロエチレン15ミリグラムに相当するミリリットル数のトリクロロエチレン標準原液を加えた後、ヘキサンを標線まで加えて、1ミリリットル当たり150マイクログラムの溶液としたものをを用いてもよい。

(注5) 全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)にヘキサン約90ミリリットルを入れ、これにテトラクロロエチレン40ミリグラムに相当するミリリットル数のテトラクロロエチレン標準原液を加えた後、ヘキサンを標線まで加えて、1ミリリットル当たり400マイクログラムの溶液としたものをを用いてもよい。

(注6) 全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)にヘキサン約90ミリリットルを

入れ、これに四塩化炭素100ミリグラムに相当するミリリットル数の四塩化炭素標準原液を加えた後、ヘキサンを標線まで加えて、1ミリリットル当たり1ミリグラムの溶液としたものを用いてもよい。

(注7) 全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)にヘキサン約90ミリリットルを入れ、これに1・1・1-トリクロロエタン40ミリグラムに相当するミリリットル数の1・1・1-トリクロロエタン標準原液を加えた後、ヘキサンを標線まで加えて、1ミリリットル当たり400マイクログラムの溶液としたものを用いてもよい。

(注8) 全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)にヘキサン約90ミリリットルを入れ、これに1・1・2-トリクロロエタン20ミリグラムに相当するミリリットル数の1・1・2-トリクロロエタン標準原液を加えた後、ヘキサンを標線まで加えて、1ミリリットル当たり200マイクログラムの溶液としたものを用いてもよい。

(注9) 濃度が既知の市販品を用いてもよい。

(注10) トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、1・1・1-トリクロロエタン又は1・1・2-トリクロロエタンをそれぞれ単独に試験する場合には、トリクロロエチレン標準液、テトラクロロエチレン標準液、四塩化炭素標準液、1・1・1-トリクロロエタン標準液又は1・1・2-トリクロロエタン標準液1ミリリットルを用いてタに準じて希釈し、個別に標準液を調製する。

## (2) 器具及び装置

イ ねじ口付3角フラスコ

容量500ミリリットルのもの

ロ マグネチックスターラー

ハ かくはん子

直径12ミリメートル、長さ40ミリメートル程度のもの

ニ マイクロシリンジ

容量1マイクロリットル以上10マイクロリットル以下であって液体用のもの

ホ ガスクロマトグラフ

次の条件を満たすもの又はこれと同等以上の分離能、定量精度を有するもの

(イ) カラム用管

ガラス製で内径3ミリメートル、長さ3メートルのもの

(ロ) カラム充填剤

酸洗浄した白色けい藻土坦体(粒径180マイクロメートル以上250マイクロメートル以下)にフェニルシリコン油を約20パーセント被覆したもの

(ハ) 検出器

電子捕獲検出器

(ニ) キャリヤーガス

体積百分率99.999以上の窒素(流量は毎分40ミリリットル以上80ミリリットル以下に調節する。)

(ホ) 試料気化室温度

摂氏150度以上250度以下

(ヘ) カラム槽温度

摂氏60度以上100度以下

(ト) 検出器槽温度

摂氏150度以上250度以下

## (3) 試験操作

イ 試料の取扱い

これらの物質は揮発性が高いので、試料は密封できるガラス製容器又はトリクロロエチレン等が吸着しない容器に空げきが残らないように採取する。試験は試料採取後直ちに行う。試験を直ちに行えない場合には、摂氏0度以上10度以下の暗所に保存し、できるだけ速やかに試験を行う。

#### ロ 試料の作成

- (イ) 汚泥及び水底土砂にあっては、有姿のまま採取し、小石等の異物を除去したものと  
する。
- (ロ) 汚泥を処分するために処理したもののうち、粒径5ミリメートル以下のものにあつては、有姿のまま採取したものとし、それ以外のものにあつては有姿のまま採取したものを粒径がおおむね5ミリメートル以下となるように粉碎したものと  
する。

#### ハ 検液の調製

- (イ) 汚泥及び水底土砂にあっては、あらかじめかくはん子を入れた空げき容量既知(注11)のねじ口付3角フラスコ(容量500ミリリットルのもの)に、空げき容量(単位ミリリットル)に対し試料の固型分(単位グラム)(注12)を重量体積比3パーセントの割合となるように採り、速やかに溶媒(水)を満たして密栓する。
- (ロ) 汚泥を処分するために処理したものにあっては、あらかじめかくはん子を入れたねじ口付3角フラスコ(容量500ミリリットルのもの)に、試料(単位グラム)と溶媒(水)(単位ミリリットル)とを重量体積比10パーセントの割合となるように採り(注13)、速やかに密栓する。このとき、混合液が500ミリリットル以上となるようにし、かつ、混合液に対するねじ口付3角フラスコ(容量500ミリリットルのもの)のヘッドスペースができるだけ少なくなるようにする。
- (ハ) (イ)又は(ロ)について、常温(おおむね摂氏20度)に保ちマグネチックスターラーで4時間連続してかくはんする(注14)。
- (ニ) 10分から30分程度静置後、混合液を正確に10ミリリットル分取し、これを検液とする。

#### ニ 検定操作

- (イ) 検液を分取した共栓付試験管にヘキサン10ミリリットルを加えて密栓し、10秒から20秒程度激しく振り混ぜた後静置する。
  - (ロ) ヘキサン層の一部の一定量(例えば5マイクロリットル)をマイクロシリンジ(注15)を用いて採り、直ちにガスクロマトグラフに注入し、ガスクロマトグラムを記録する。
  - (ハ) トリクロロエチレン等の保持時間に相当する位置のピークについて、ピーク高さ又はピーク面積を測定する(注16)。
  - (ニ) 検量線からトリクロロエチレン等の重量を求める。
  - (ホ) 空試験として、あらかじめかくはん子を入れたねじ口付3角フラスコ(容量500ミリリットルのもの)に水を満たしてハの(ハ)及び(ニ)並びに(イ)から(ハ)までの操作を行い、検液の測定結果を補正する。
- (注11) 使用するねじ口付3角フラスコ(容量500ミリリットルのもの)に使用するかくはん子を入れ質量を測定する。これに水を満たして密栓し、その質量を測定する。前後の質量の差からねじ口付3角フラスコの空げき容量(単位ミリリットル)を求める。一度空げき容量を測定しておけば、同一容器及び同一かくはん子を用いることとすれば毎回測定する必要はなく、2回目以降はその空げき容量を用いてよい。
- (注12) 固型分は第1の表の試料液のイの規定による。
- (注13) 試料の1グラム当たりの体積(ミリリットル)を測定し、(注11)により求めた空げき容量からヘッドスペースを残さないように加える水の量を調整してもよい。
- (注14) 試料と水が均1に混じってかくはんされるようマグネチックスターラーを調整すること。また、試料溶液が発熱しないようにすること。

(注15) 検量線作成に用いたものと同じものを用いる。

(注16) 検量線の上限を超える場合には、ニ(イ)で得られたヘキサン層の一定量を取り、あらかじめヘキサンを入れた全量フラスコに入れ、適当な濃度に希釈して測定する。

#### (4) 検量線の作成

ヘキサン約80ミリリットルを入れた全量フラスコ(容量100ミリリットルのもの)に混合標準液(注17)を0.5ミリリットルから10ミリリットルまで段階的に取り、ヘキサンを標線まで加える。この溶液を用いて(3)のニ(ロ)及び(ハ)の操作を行い、トリクロロエチレン等の量(ナノグラム)とピーク高さ又はピーク面積との関係線をそれぞれ作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

(注17) トリクロロエチレン等をそれぞれ単独で試験する場合には、(注10)で調製した標準液を用いて検量線を作成する。

#### 備考

この検定方法における用語その他の事項でこの検定方法に定めのないものについては、日本産業規格に定めるところによる。

## 資料-11.

環水大水発第 120725002 号  
平成 24 年 8 月 8 日

都道府県知事

殿

水質汚濁防止法政令市長

環境省水・大気環境局長

### 「底質調査方法」について

「底質調査方法」については、昭和 50 年 10 月 28 日付け環水管第 120 号（「底質調査方法について」）及び昭和 63 年 9 月 8 日付け環水管第 127 号（「底質調査方法の改定について」）により通知しているところであるが、前回改定後から現在までに水質の環境基準項目等の追加、JIS K0102（工場排水試験方法）の改定、分析技術の進展等が見られたことから、最新の知見等を踏まえて底質の調査方法について検討を行い、別添のとおり改定を行ったので通知する。

改定された「底質調査方法」については、通常的底質調査における分析方法等を定めたもので、特殊な条件の下で、これによることが著しく不相当と認められる場合には、これの骨子に沿って必要な変更を行っても差し支えない。

おって、関係者に対して、この趣旨の周知徹底を図るとともに、今後とも底質調査及び底質改善対策の 1 層の推進を図られたい。

また、この改定に伴い、昭和 50 年 10 月 28 日付け環水管第 119 号「底質の暫定除去基準について」の一部を下記のとおり改正する（改正後の通知は別紙 1）。

なお、本通知により、昭和 50 年 10 月 28 日付け環水管第 120 号（「底質調査方法について」（別紙 2））及び昭和 63 年 9 月 8 日付け環水管第 127 号（「底質調査方法の改定について」（別紙 3））は廃止する。

### 記

2. 底質の分析方法等中「「底質調査方法」（昭和 63 年 9 月 8 日付け環水管第 127 号。以下「底質調査方法」という。）の」を「「底質調査方法について」（平成 24 年 8 月 8 日付け環水大水発第 120725002 号。以下「底質調査方法」という。）にのっとり実施する」に改める。

## 資料-12

廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令第6条第1項第4号に規定する  
海洋投入処分を行うことができる産業廃棄物に含まれる油分の検定方法

昭和51年02月27日  
環境庁告示3号

改定 昭52環告6 平4環告45 平成5環告100 平7環告86

廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令第6条第1項第4号に規定する油分を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める総理府令第4条の環境庁長官が定める検定方法は、次のとおりとする。

### 第1 試薬

- イ メチルオレンジ溶液  
メチルオレンジ0.1グラムを熱水100ミリリットルに溶かし、冷却したもの
- ロ 塩酸(1+1)
- ハ 塩化ナトリウム
- ニ 四塩化炭素  
活性炭を充てんしたカラムを通過させたものであつて、測定領域における吸光度のできるだけ小さいもの
- ホ 硫酸ナトリウム(無水)
- ヘ フロリジル又はこれと同等であるもの  
あらかじめ四塩化炭素で洗浄し、摂氏150度で2時間加熱したものであつて、粒径が0.15ミリメートル以上0.25ミリメートル以下のもの
- ト 油分標準液  
ヘキサデカン(純度99.5容量パーセント以上のもの)1グラム又は第3に規定する検液に含まれる油分とおおむね同じ組成の油分1グラムを四塩化炭素に溶かし、全量を1リットルにしたもの(この溶液1ミリリットルは油分1ミリグラムを含む。)

### 第2 器具及び装置

- イ 分液ロート  
容量100ミリリットルのもの、容量200ミリリットル以上300ミリリットル以下のもの(目盛り付きでスキップ形のものが便利。)及び容量100ミリリットル以上500ミリリットル以下のもの(コック部に四塩化炭素及び水に溶ける滑剤を使用してはならない。)
- ロ 振とう機
- ハ フロリジルカラム  
内径約10ミリメートル、長さ約150ミリメートルのコック付ガラス管(コック部に四塩化炭素に溶ける滑剤を使用してはならない。)にシリカウールを詰め、その上にフロリジル又はこれと同等であるもの4グラムを詰めたもの(別図)
- ニ 吸収セル  
石英製のもの
- ホ 赤外線分析計  
波長3.5マイクロメートル付近の光の吸光度を測定できる分光型又は非分散型のもの
- ヘ その他  
分液ロート、コック付ガラス管及びシリカウールは、あらかじめ四塩化炭素で洗浄し、乾

燥したものとする。

(昭52環庁告6・一部改正)

### 第3 試験操作

汚泥にあつては、有姿のまま採取し、小石等の異物を除去した試料から必要な量(10グラム以上20グラム以下の範囲で、フロリジルカラムを通した後の四塩化炭素抽出液の吸光度が長さ10ミリメートルの吸収セルで測定した場合に0.10以上となる量)を分液ロート(容量200ミリリットル以上300ミリリットル以下のもの)に正確に計り取り、試料1グラムにつき純水10ミリリットルの割合で純水を加え、常温(おおむね摂氏20度)常圧(おおむね1気圧)で振とう機(あらかじめ振とう回数を毎分約200回に、振とう幅を4センチメートル以上5センチメートル以下に調整したもの)を用いて2時間連続して振とうし、15分間静置した後、沈降界面より下層を静かに排除(排除が困難な場合は、細いガラス棒又はステンレス鋼線を分液ロートの上口からコックの孔に通して静かに上下に動かして排除)し、残留液の量を測定し、これを検液とする。廃酸又は廃アルカリにあつては、有姿のまま採取した試料から必要な量(40ミリリットル以上50ミリリットル以下の範囲で、フロリジルカラムを通した後の四塩化炭素抽出液の吸光度が長さ10ミリメートルの吸収セルで測定した場合に0.10以上となる量)を分液ロート(容量100ミリリットル以上500ミリリットル以下のもの)に正確に計り取り、これを検液(四塩化炭素抽出における分離操作が困難な試料の場合は、純水を適量加えたもの)とする。

分液ロート中の検液に指示薬としてメチルオレンジ溶液数滴を加え、次に溶液が赤色に変わるまで塩酸(1+1)を加えて、水素イオン濃度指数4以下(溶液が着色していてメチルオレンジの変色を視認できない場合は、PH計を用いる。)とした後、塩化ナトリウムを検液100ミリリットルにつき5グラムの割合で加えてよく振り混ぜる。次に四塩化炭素を正確に50ミリリットル加え、振とう機(あらかじめ振とう回数を毎分約200回に、振とう幅を4センチメートル以上5センチメートル以下に調整したもの)を用いて15分間連続して振とうし、10分間静置した後(必要があれば遠心分離を行う。)、四塩化炭素層を別の分液ロート(容量100ミリリットルのもの)に移し、これに硫酸ナトリウム(無水)約1グラムを加え(四塩化炭素層が著しく濁っている場合は、添加量を増す。)、激しく振り混ぜて脱水する。次に四塩化炭素層をフロリジルカラムに静かに注ぎ入れた後、コックを開いて流出液の最初の10ミリリットルを捨て、その後の流出液10ミリリットルをガラス製容器(あらかじめ四塩化炭素で洗浄し、乾燥したもの)にとる(フロリジルカラムからの流出液の流出速度は、毎分約1ミリリットルとする。)。次にこれを吸収セルに移し入れて、波長3.5マイクロメートル付近の吸光度を測定し(吸光度が0.70を超える場合は、長さ10ミリメートル未満の吸収セルを用いるときは0.20以上0.70以下の範囲に、長さ10ミリメートル以上の吸収セルを用いるときは0.10以上0.70以下の範囲になるように四塩化炭素で希釈する。)、あらかじめ第4により作成した検量線によつて油分の質量(四塩化炭素溶液50ミリリットルに含まれるミリグラム数)を求める。

(昭52環庁告6・平4環庁告45・一部改正)

### 第4 検量線の作成

油分標準液(検液に含まれる油分の組成が明らかである場合は、当該油分の組成とおおむね同じ組成の油分を含む油分標準液)0.5ミリリットルから10ミリリットルまでをメスフラスコ(容量50ミリリットルのもの)に段階的にとり、これを、それぞれ四塩化炭素で標線までうすめ、波長3.5マイクロメートル付近の吸光度をそれぞれ測定し、油分の質量(四塩化炭素溶液50ミリリットルに含まれるミリグラム数)と吸光度との関係線を求めることにより検量線を作成する。

### 第5 濃度の算出

濃度の算出は、次の表の各号上欄に掲げる産業廃棄物の種類ごとにそれぞれ当該各号下欄に掲げる算式によるものとする。

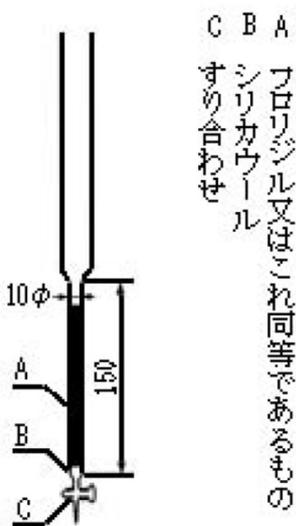
1 汚泥(含水率95パーセント以上のものに限る。)	$C1 = (A/V) \times (V2/V1) \times (5/(100-P)) \times 10^3$
2 前号に掲げる汚泥以外の汚泥	$C1 = (A/V) \times (V2/V1) \times 10^3$
3 廃酸又は廃アルカリ	$C2 = (A/W) \times (V2/V1) \times 10^3$
備考	
1 算式においてA、C1、C2、P、V、V1、V2 及びW はそれぞれ次の数値を表わすものとする。 A 検出された油分の質量(単位ミリグラム) C1 油分の濃度(検液1リットルに含まれるミリグラム数) C2 油分の濃度(試料1リットルに含まれるミリグラム数) P 試料の含水率(単位パーセント) V 検液の体積(単位ミリリットル) V1 希釈前の四塩化炭素溶液の体積(単位ミリリットル) V2 希釈後の四塩化炭素溶液の体積(単位ミリリットル) W 試料の体積(単位ミリリットル)	
2 この表において試料の含水率は次により求めるものとする。 汚泥20グラム以上100グラム以下(a グラム)を平形はかりびん(容量50ミリリットル以上のもので、あらかじめ乾燥したもの)又は蒸発ざら(容量100ミリリットル以上のもので、あらかじめ乾燥したもの)に正確に計り取り、沸騰しないように注意して蒸発乾固し、摂氏105度以上110度以下で2時間乾燥した後、デシケーター中で30分間放冷する。この結果平形はかりびん又は蒸発ざらに残留した物質の質量(b グラム)を正確に求めこれを固型分の質量とし、次の式により求める。 含水率(パーセント) = $100 - (b/a) \times 100$	

(平4環庁告45・一部改正)

## 第6 その他

この検定方法における用語その他の事項でこの検定方法に定めのないものについては、日本産業規格に定めるところによる。

## 別表



ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル

令和4年3月

環境省水・大気環境局水環境課

## 目 次

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

## はじめに

環境省では、底質中のダイオキシン類濃度に関して調査を行う場合に活用されることを目的として平成12年に「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」を策定した。その後、平成14年7月22日「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質汚染を含む。）及び土壌汚染に係る環境基準について」（平成14年環境省告示第46号。以下「告示」という。）により、ダイオキシン類による水底の底質汚染に係る環境基準（以下「環境基準」という。基準値：150 pg-TEQ/g以下）及びその測定方法が示されたことを受け、同日付、環水企第117号、環水管第170号「ダイオキシン類対策特別措置法に基づく底質環境基準の施行について（通知）」（以下「通知」という。）において、「底質環境基準の測定は「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」（平成12年3月環境庁水質保全局水質管理課）に掲げる方法によること」とされたものであり、その後の知見や追加試験等を踏まえて平成19年度に改定し、平成20年度に一部見直したものである。

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

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

### 1 用語・略語の定義

本マニュアルの中で記載する用語・略語の定義を次のように定める。

- (1) **ダイオキシン類**：本マニュアルでは、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾフラン並びにコプラナーPCBsを合わせた総称とする。
- (2) **異性体**：塩素の置換数が同じで、置換位置だけを異にする化合物を指す。
- (3) **同族体**：本マニュアルでは、基本骨格が同じで、塩素の置換数だけを異にする一群の化合物を指す。
- (4) **PCDDs**：ポリクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins）。本マニュアルでは、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシンとする。
- (5) **TeCDDs**：テトラクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins）
- (6) **PeCDDs**：ペンタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Pentachlorodibenzo-*p*-dioxins）
- (7) **HxCDDs**：ヘキサクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Hexachlorodibenzo-*p*-dioxins）
- (8) **HpCDDs**：ヘプタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Heptachlorodibenzo-*p*-dioxins）
- (9) **OCDD**：オクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Octachlorodibenzo-*p*-dioxin）  
(1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD)
- (10) **PCDFs**：ポリクロロジベンゾフラン（Polychlorinated dibenzofurans）。本マニュアルでは、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾフランとする。
- (11) **TeCDFs**：テトラクロロジベンゾフラン（Tetrachlorodibenzofurans）
- (12) **PeCDFs**：ペンタクロロジベンゾフラン（Pentachlorodibenzofurans）
- (13) **HxCDFs**：ヘキサクロロジベンゾフラン（Hexachlorodibenzofurans）
- (14) **HpCDFs**：ヘプタクロロジベンゾフラン（Heptachlorodibenzofurans）
- (15) **OCDF**：オクタクロロジベンゾフラン（Octachlorodibenzofuran）（1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF）
- (16) **2,3,7,8-位塩素置換異性体**：本マニュアルでは、2,3,7,8-位に塩素置換したテトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（7化合物）とテトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及

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

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

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

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

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

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

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

(22) コプラナーPCBs (Co-PCBs) : ポリクロロビフェニル (PCBs) のうち、オルト位 (2,2',6 及び 6') に置換塩素をもたない化合物 (ノンオルト体) 及びオルト位に置換塩素が 1 個ある化合物 (モノオルト体) の中の次に示すもの。なお、Co-PCBs はダイオキシン様ポリクロロビフェニル (Dioxin-like PCBs :DL-PCBs) とも呼ばれる。

a) ノンオルト体 :

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

b) モノオルト体 :

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

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

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

(25) 試料における検出下限 : 検出できる試料中の最小濃度。

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

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

## 2 対象物質

本マニュアルの対象物質は底質中のダイオキシン類とする。

### 3 調査・測定方法

#### 3.1 調査・測定方法の概要

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

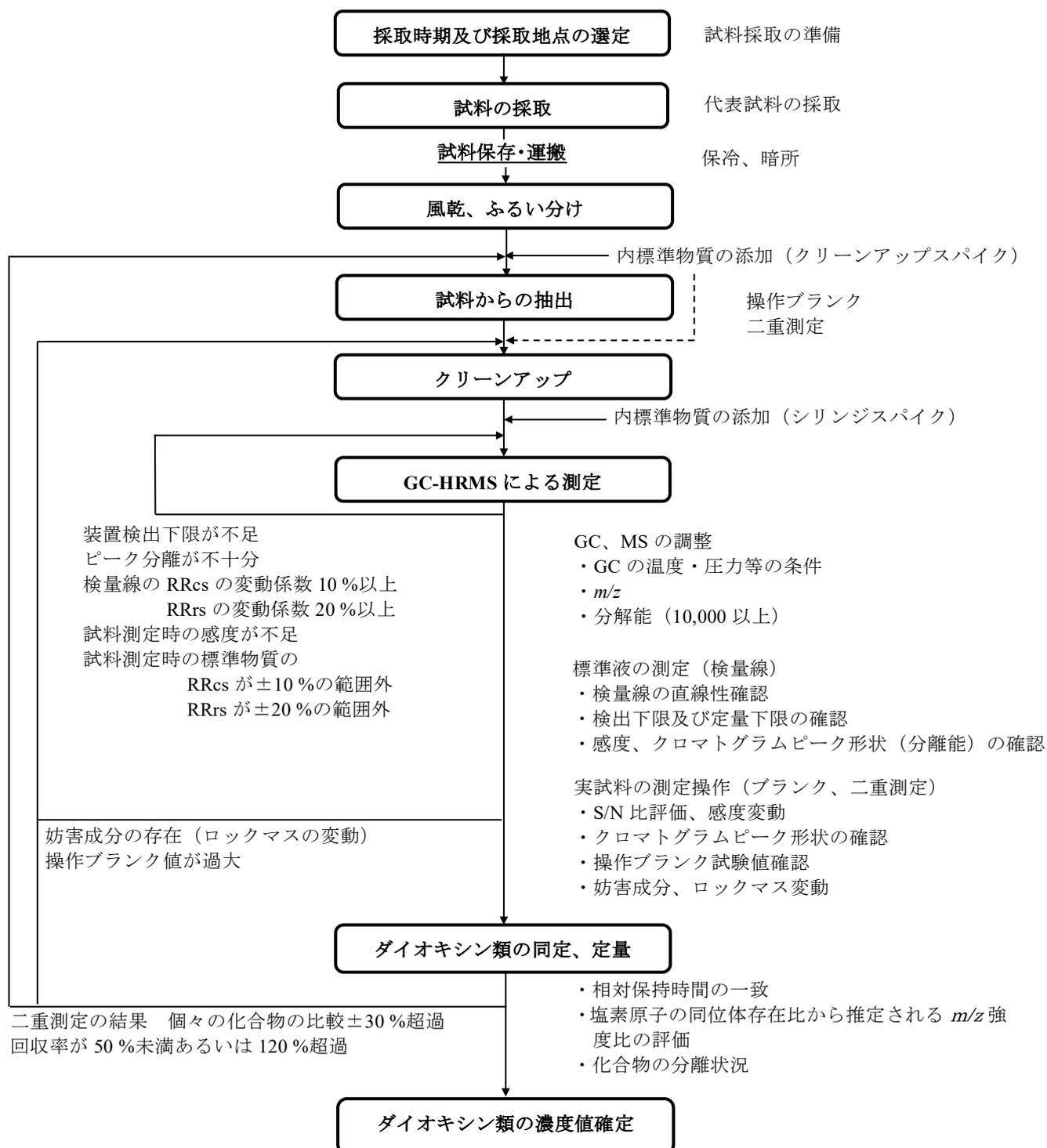


図-1. 試料の採取から測定の流れ

### 3.2 試料における検出下限・定量下限

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

表－1 (1) 底質におけるダイオキシン類の毒性等量の目標値

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

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

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

表－1 (2) 試料における検出下限・試料における定量下限と毒性等量の計算例

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

( ) 内は異性体数、\*WHO-TEF (2006)

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

## 4 調査方法

### 4.1 調査の進め方

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

#### (1) 公共用水域における測定地点の選定

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

#### (2) 汚染範囲確定のための調査

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

##### a) 面的広がりの把握のための調査

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

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

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

##### b) 垂直分布の把握のための調査

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

## 4.2 試料採取

### (1) 試料採取時期及び試料採取地点

試料採取時期及び地点は、調査目的に合致した採取時期及び代表性のある地点を選定する。採取点では地点の特性を反映するように配慮して場所を選定する。

### (2) 採泥方法

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

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

#### a) 採泥時に実施すべき事項

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

#### b) 採泥時の試料の調製

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

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

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

## 4.3 分析試料の調製

### (1) 採取試料の風乾<sup>注(4)</sup>

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

注(4)注(15)の(A) 湿泥-ソックスレー・ディーンスターク形抽出器を用いる方法又は(B) 湿泥-ソックスレー抽出法を行う場合は、この操作を行わず、注(15)により試料の調製を行う。

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

注(6)秤量して、水分の減少がなくなったことを確かめる。

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

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

### (2) ふるい操作

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

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

## 4.4 その他の情報

採取試料の主な物理・化学的情報、特に乾燥減量、強熱減量を併せて分析する。

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

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

## 5 測定分析方法

### 5.1 測定分析方法の概要

#### (1) 前処理方法

分析試料をはかり取り、内標準物質を添加した後、有機溶媒により抽出を行う。抽出後、必要に応じて分取し、硫酸処理-シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行い、その後、活性炭カラムクロマトグラフ操作、アルミナカラムクロマトグラフ操作のいずれか又はこれらを組合せたクリーンアップを行う。試料中に鉱物油等の油が多いとき等は、必要に応じてゲル浸透クロマトグラフ操作（GPC）又はヘキサン・ジメチルスルホキシド（DMSO）分配を加えてもよい。また、硫黄分除去は銅あるいは亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液を使用することもできる。これらの操作によってクリーンアップされた試料を高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-HRMS）によって測定する。図-2 に試料の前処理から測定までのフローの例を示す。なお、ここに挙げた精製操作以外の操作であっても、次の全ての条件を満たすことが確認できれば、用いてもよい。この確認は、適用する試料媒体について、5 か所以上の採取地点の異なる試料を用いて、それぞれ 5 回以上の測定を繰り返し、計 25 点以上のデータを用いて行う。

- 対象とするダイオキシン類の回収率が 90 %以上。
- 本マニュアルにおいて規定されている精製操作で得られた試料液と適用しようとする新規の操作方法によって得られた試料液とを、四重極形などの低分解能の GC-MS を用いて 5.7(1)a)の GC の条件で  $m/z$  が 50~450 の範囲の全イオン検出法によって測定し、得られたそれぞれのクロマトグラムを比較して精製効果に差がないか、又は本マニュアルの精製操作と同等の効果が得られる。
- 適用しようとする新規の操作方法によって得られた試料液について 5.7.1(1)d) によって測定を行い、分析対象成分によるピークの出現する付近において校正用標準試料のモニターイオンの応答に変動がない。

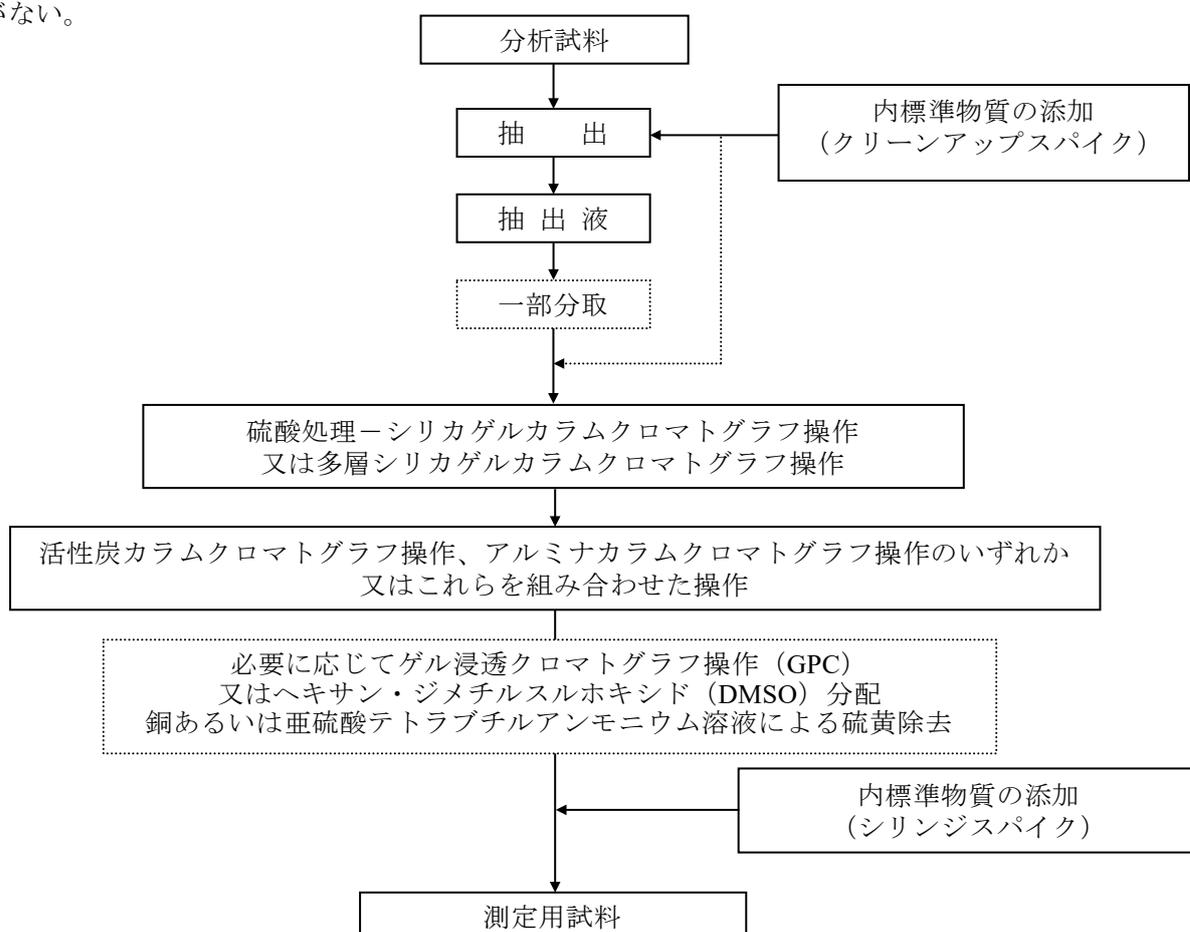


図-2. (1) 試料の前処理から測定までのフローの例 1

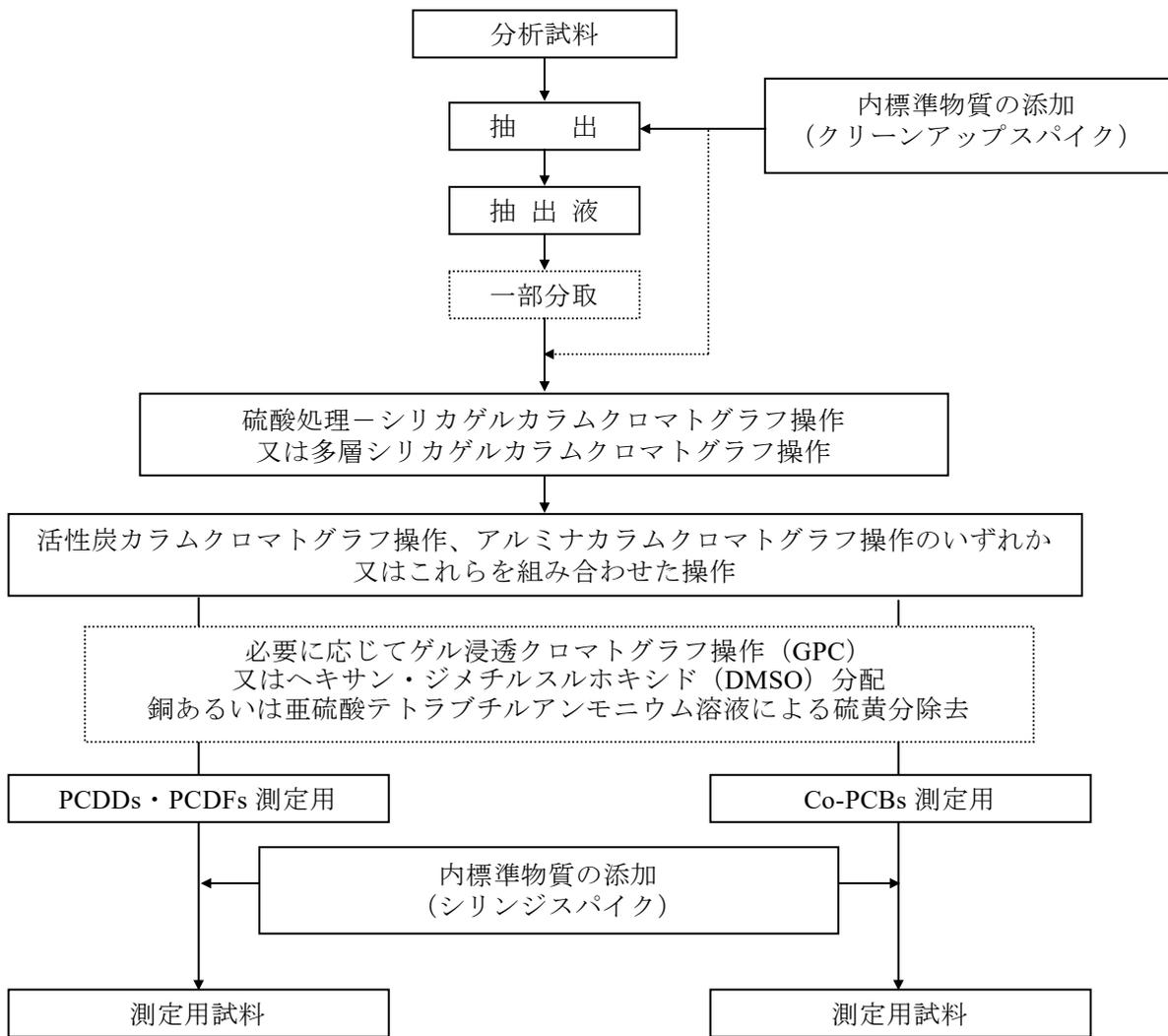


図-2. (2) 試料の前処理から測定までのフローの例 2

## (2) 同定及び定量の概要

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

## 5.2 試薬

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

- (1) 水 : JIS K 0557 に規定する A4 (又は A3) の水。
- (2) メタノール : JIS K 8891 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (3) アセトン : JIS K 8040 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (4) ヘキサン : JIS K 8825 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (5) トルエン : JIS K 8680 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (6) ジクロロメタン : JIS K 8117 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (7) ジメチルスルホキシド (DMSO) : JIS K 9702 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (8) シクロヘキサン : JIS K 8464 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (9) デカン : 測定に支障のない品質のもの。
- (10) 2,2,4-トリメチルペンタン : JIS K 9703 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (11) ノナン : 測定に支障のない品質のもの。
- (12) 2-プロパノール : JIS K 8951 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (13) 硫酸 : JIS K 8951 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (14) 硫酸ナトリウム : JIS K 8987 に規定するもの、又は同等の品質のもの。使用前にヘキサンで洗浄するか、450 °C にて数時間加熱処理する。
- (15) 水酸化カリウム : JIS K 8574 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (16) 硝酸銀 : JIS K 8550 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (17) 硫酸水素テトラブチルアンモニウム : JIS K 8951 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (18) 亜硫酸ナトリウム : JIS K 8951 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (19) ヘキサン洗浄水 : (1)の水を(4)のヘキサンで十分洗浄したもの。
- (20) ジクロロメタン (体積分率 25 %) を含むヘキサン混合液 : ジクロロメタンとヘキサンを体積比 25:75 でよく混合したもの。
- (21) ジクロロメタン (体積分率 2 %) を含むヘキサン混合液 : ジクロロメタンとヘキサンを体積比 2:98 でよく混合したもの。
- (22) ジクロロメタン (体積分率 50 %) を含むヘキサン混合液 : ジクロロメタンとヘキサンを体積比 50:50 でよく混合したもの。
- (23) ジクロロメタン (体積分率 5 %) を含むヘキサン混合液 : ジクロロメタンとヘキサンを体積比 5:95 でよく混合したもの。
- (24) トルエン (体積分率 30 %) を含むヘキサン混合液 : トルエンとヘキサンを体積比 30:70 でよく混合したもの。
- (25) ジクロロメタン (体積分率 50 %) を含むシクロヘキサン混合液 : ジクロロメタンとシクロヘキサンを体積比 50:50 でよく混合したもの。

- (26) **活性化シリカゲル**：カラムクロマトグラフ用シリカゲル（粒子径 60 μm～220 μm）をビーカーに入れてメタノールで洗浄し、メタノールを十分揮散させる。これを層の厚さを 10 mm 以下になるように蒸発皿又はビーカーに入れ、一定の条件で活性化させる（例：130 °C で約 18 時間加熱した後、デシケーター中で約 30 分間放冷等）。調製後、密閉できる容器に入れ、デシケーター中に保存する。シリカゲルの活性化条件及び保存条件はカラムクロマトグラフの分画パターンに影響するため、あらかじめ使用する活性化・保存条件にて分画試験を行うこと。
- (27) **水酸化カリウム（質量分率 2 %）を含むシリカゲル**：(26)の活性化シリカゲル 100 g に対して、(15)の水酸化カリウムで調製した水酸化カリウム溶液（50 g/L）40 mL を加えた後、ロータリエバポレータを用いて約 50 °C で減圧脱水し、水分のほとんどを除去した後、温度を 50 °C から 80 °C に上げてさらに約 1 時間減圧脱水を続けて粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬ビンに入れ、デシケーター内で保存する。
- (28) **硫酸（質量分率 22 %）を含むシリカゲル**：(26)の活性化シリカゲル 100 g に対して、(13)の硫酸 28.2 g を添加後、十分振とうし粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬ビンに入れデシケーター内で保存する。
- (29) **硫酸（質量分率 44 %）を含むシリカゲル**：(26)の活性化シリカゲル 100 g に対して、(13)の硫酸 78.6 g を添加後、十分振とうし粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬ビンに入れデシケーター内で保存する。
- (30) **硝酸銀（質量分率 10 %）を含むシリカゲル**：(26)の活性化シリカゲル 100 g に対して、(16)の硝酸銀で調製した硝酸銀溶液（400 g/L）28 mL を加えた後、ロータリエバポレータで水分を完全に除去したもの。硝酸銀シリカゲルは褐色フラスコを使用して極力遮光して調製し、調製後は、密閉できる褐色ビンに入れ、デシケーター内で保存する。
- (31) **活性化アルミナ**：カラムクロマトグラフ用アルミナ（塩基性、活性度 I）は、あらかじめ活性化したものが入手できる場合はそのまま使用してもよい。活性化する必要がある場合には、ビーカーに層の厚さを 10 mm 以下にして入れ、一定の条件で活性化させる（例：130 °C で約 18 時間乾燥、ペトリ皿に層の厚さを約 5 mm 程度にして入れて 500 °C で約 8 時間加熱処理した後、デシケーター内で約 30 分間の放冷等）。活性化後は、速やかに使用する。
- (32) **銅粉又は銅チップ**：銅粉はあらかじめアセトン及びトルエンで洗浄する。銅チップは濃塩酸で表面の酸化皮膜を洗浄した後、水、アセトン、トルエンの順で洗浄する。
- (33) **液体クロマトグラフ用活性炭カラム**：液体クロマトグラフ用のグラファイトカーボンカラム。又はそれと同等の分離性能をもつもの。
- (34) **活性炭カラム充てん剤**：活性炭を含浸又は分散させたシリカゲル、又はこれと同等の分離性能をもつもの。
- (35) **校正用標準試料**：ペルフルオロケロセン（PFK）等の質量分析用高沸点成分を使用する。
- (36) **標準物質**：内標準法による同定及び定量に使用する標準物質を表-2 に示す。
- (37) **内標準物質**：炭素又は塩素原子が <sup>13</sup>C 又は <sup>37</sup>Cl でラベルされた PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs のうち適正な種類及び濃度のものを用いる。表-3 に内標準物質の一例を示す。内標準物質には、以下の 2 種類があり、それぞれ別の化合物を用いる。
- a) **クリーンアップスパイク用内標準物質**：試料の抽出からクリーンアップまでの前処理操作全体の結果を確認し、PCDDs・PCDFs 及び Co-PCBs を定量するための基準となるために添加する内標準物質である。ノナン<sup>注(11)</sup>溶液のものを添加する。クリーンアップスパイク用内標準物質は、PCDDs・PCDFs については 2,3,7,8-位塩素置換異性体 17 種類、Co-PCBs についてはノンオルト体及びモノオルト体の 12 種類をそれぞれ添加する。内標準物質によっては、GC-HRMS の測定条件により測定に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては、十分に検討・確認をしておく。
- b) **シリンジスパイク用内標準物質**：GC-HRMS への試料液の注入を確認するために添加する内標準物質である。ノナン<sup>注(11)</sup>溶液のものを添加する。

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

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

注(11) デカン、トルエン又は 2,2,4-トリメチルペンタンでもよい。

表-2 測定に用いる標準物質

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

注\* ノンオルト体を示す。

注\*\* モノオルト体を示す。

表-3 測定に用いる内標準物質の例

		PCDDs		PCDFs	
PCDDs, PCDFs	TeCDDs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TeCDD <sup>12</sup> C <sub>6</sub> <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -1,2,3,4-TeCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,3,6,8-TeCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDD <sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TeCDD	TeCDFs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDF <sup>12</sup> C <sub>6</sub> <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -2,3,7,8-TeCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TeCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,7,8-TeCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,3,6,8-TeCDF	
	PeCDDs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7-PeCDD	PeCDFs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF <sup>12</sup> C <sub>6</sub> <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF	
	HxCDDs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7-HxCDD	HxCDFs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF <sup>12</sup> C <sub>6</sub> <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF	
	HpCDDs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	HpCDFs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF <sup>12</sup> C <sub>6</sub> <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	
	OCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	OCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDF	
Co-PCBs					
Co-PCBs	TeCBs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',5,5'-TeCB (#52)			
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4',5-TeCB (#70)			
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4'-TeCB (#77)			
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,4,4',5-TeCB (#81)			
	PeCBs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4'-PeCB (#105)			
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,4',5-PeCB (#114)			
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5-PeCB (#118)			
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2',3,4,4',5-PeCB (#123)			
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5-PeCB (#126)			
	HxCBs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)			
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)			
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)			
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)			
	HpCBs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)			

### 5.3 器具及び装置

試料の前処理に用いる器具及び装置は、メタノール（アセトン）及びトルエン（ヘキサン）で十分洗浄するか、さらに 450 °C で数時間加熱処理し用いる。これらの手順は操作ブランク試験によって測定に支障がないことを確認する。

#### (1) 前処理用器具

- a) **ガラス器具**：JIS R 3503 及び JIS R 3505 に規定するもの又はそれと同等の性能のもの。コックの部分がフッ素樹脂製のものも用いてよい。
- b) **ソックスレー抽出装置**：JIS R 3503 に規定するもの又はそれと同等の性能のもので、接続部にグリースを使用してはならない。必要な試料量が入るものを選択する。
- c) **濃縮器**：クデルナ-ダニッシュ (KD) 濃縮器又はロータリエバポレータで、接続部にグリースを使用してはならない。
- d) **乾燥器**：ガラス器具及び試薬類を加熱処理する。450 °C 程度で連続使用可能なもの。
- e) **電気炉**：強熱減量の測定に用い、試薬類（アルミナ）及びセラミック製品（主に GC-HRMS のイオン源部品等）を加熱処理する。1,000 °C 程度で連続使用可能なもの。
- f) **カラムクロマトグラフ管**：内径 10 mm～15 mm、長さ 100 mm～300 mm のカラムクロマトグラフ管、ダイオキシン類の吸着及び混入、妨害物質の溶出等がないガラス製又はこれと同等の材質を用いる。
- g) **活性炭カラムクロマトグラフ器具**：内径 10 mm～15 mm、長さ 100 mm の直管、及び管と溶離液の投入用分液ロートとその連結器具。ダイオキシン類の吸着及び混入、妨害物質の溶出等がないガラス製又はこれと同等の材質を用いる。溶液が流れやすいよう両端が斜めに切断されたものがよい。  
市販されている活性炭シリカゲル及び硫酸ナトリウムを充てんしたものをを用いてもよい。
- h) **高速液体クロマトグラフ**：流路切替えバルブを装備したもので、溶離液の捕集が可能なもの。
- i) **円筒ろ紙**：ガラス又は石英繊維製のものを使用する。使用に先立ってアセトン洗浄し、さらにトルエンでソックスレー抽出器を用いて、予備洗浄する。石英繊維製の場合は、450 °C で数時間加熱処理し用いてもよい。

#### (2) 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-HRMS)

##### a) ガスクロマトグラフ (GC)

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

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

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

PCDDs 及び PCDFs の測定では、使用する温度条件において 2,3,7,8-位塩素置換異性体が可能な限り単離でき、かつ、すべての化合物についてクロマトグラム上における溶出順位の判明しているカラムを使用し、2,3,7,8-位塩素置換異性体すべてを単独に定量することが望ましい。すべての 2,3,7,8-位塩素置換異性体を他の異性体と完全に分離できるカラムは報告されていないので、溶出順位の異なる 2 種以上のカラムを併用することとする。単独に定量できない 2,3,7,8-位塩素置換異性体がある場合、重なっている異性体の影響が無視できず、測定結果に大きく影響することがあるので注意する。

Co-PCBs の測定では、使用する温度条件において、12 種類の Co-PCBs が他の PCBs 化合物と可能な限り単離でき、かつ、四から十塩素化物のすべての PCBs 化合物についてクロマトグラム上における溶出順位の判明しているカラムを使用する。

- ③ キャリヤーガス：純度 99.999 % (v/v) 以上の高純度ヘリウム。
- ④ カラム恒温槽：温度制御範囲が 50 °C～350 °C であり、測定対象物質の最適分離条件の温度に調節できるような昇温プログラムが可能なもの。

#### b) 質量分析計 (MS)

- ① 方式：二重収束方式
- ② 分解能：10,000 以上 (10 %谷)。ただし、内標準物質として <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-OCDF を使用する場合、キャピラリーカラムの選択によっては 12,000 程度が必要となる。
- ③ イオン検出方法：校正用標準試料を用いたロックマス方式による選択イオンモニタリング (SIM) 法
- ④ イオン化法：電子イオン化 (EI) 法
- ⑤ イオン源温度：250 °C～340 °C
- ⑥ イオン化電流：500 μA～1,000 μA
- ⑦ 電子加速電圧：30 V～70 V
- ⑧ イオン加速電圧：5 kV～10 kV

### 5.4 抽出

#### (1) 内標準物質の添加 (クリーンアップスパイク)

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

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

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

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

#### (2) 抽出

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

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

(A) 湿泥ソックスレー・ディーンスターク形抽出器を用いる方法

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

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

(B) 湿泥ーソックスレー抽出法

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

### 5.5 クリーンアップ

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

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

表-4 クリーンアップの概要

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

#### (1) 硫酸処理ーシリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

硫酸処理ーシリカゲルカラムクロマトグラフ操作の代わりに、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は硫酸処理ー多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行ってもよい。なお、ここに示す手順は標準的なものを記載しており、カラムクロマトグラフ操作で十分な精製効果を得ることが可能であれば、本マニュアルの溶離条件通りにしなくてもよい。ただし、あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行い確認しておく。

#### a) 硫酸処理<sup>注(16)</sup>

- ① 5.4 によって得られた抽出液の適量を分取して濃縮器で約 3 mL 以下程度に濃縮する。この溶液を分液ロート (300 mL) にヘキサン 50 mL~150 mL で洗い込みながら移し入れ、硫酸 10 mL ~20 mL を加え、穏やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去する。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで 3 回~4 回繰り返す<sup>注(17)注(18)注(19)</sup>。
- ② ヘキサン層をヘキサン洗浄水 50 mL で洗浄後の洗浄水がほぼ中性になるまで繰り返し洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器で約 2 mL に濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作に供する<sup>注(19)</sup>。

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

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

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

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

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

#### b) シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

- ① 内径 10 mm、長さ 300 mm のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め<sup>注(20)</sup>、ヘキサン 10 mL で管内を洗浄し、石英ガラスウール上部までヘキサンを残す。硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるようにのせ、少量のヘキサンの管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。硫酸ナトリウム層上部までヘキサンを入れ、カラムクロマトグラフ管を揺らす、弱くたたき等して硫酸ナトリウム層中の空気を除く。活性化シリカゲル 3 g をヘキサン 10 mL を入れたビーカーにはかり取り、ガラス棒でゆるやかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ヘキサンを流下させ、シリカゲル層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるようにのせ、ヘキサン数 mL で管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。
- ② ヘキサン 50 mL を流し、充てん物を洗浄し、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げ、5.5(1)a) で調製した溶液をカラムに静かに移し入れ、ヘキサン 1 mL で数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げる。ヘキサン 150 mL の入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約 2.5 mL/min (毎秒 1 滴程度) の速度で展開溶出させる<sup>注(21)</sup>。
- ③ 溶出液を濃縮器で約 2 mL に濃縮し、活性炭カラムクロマトグラフ操作又はアルミナカラムクロマトグラフ操作に供する。充てん部の着色がひどい場合は、同様の操作を繰り返す。

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

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

c) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作<sup>注(16)</sup>

- ① 5.4 によって得られた溶液の適量を分取して、濃縮器で約 2 mL 以下程度に濃縮する。次いでヘキサンを適量加えて、窒素気流又は濃縮器により濃縮する。この操作を数回行い、約 2 mL に濃縮する<sup>注(19)注(22)</sup>。
- ② 内径 12 mm～15 mm、長さ 300 mm のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰める<sup>注(19)</sup>。硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるようにのせ、シリカゲル 0.9 g、水酸化カリウム（質量分率 2%）を含むシリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g、硫酸（質量分率 44%）を含むシリカゲル 4.5 g、硫酸（質量分率 22%）を含むシリカゲル 6 g、シリカゲル 0.9 g、硝酸銀（質量分率 10%）を含むシリカゲル 3 g 及び硫酸ナトリウム 6 g、銅粉又は銅チップ 1 g を順次充てんする<sup>注(23)</sup>。このカラムの一例を図-3 に示す。
- ③ ヘキサン 50 mL を流し、充てん物を洗浄し、液面を銅粉の上面まで下げる。
- ④ ①あるいは 5.5 (1) a) で調製した溶液をカラムに静かに移し入れ、ヘキサン 1 mL で数回洗い込み、液面を銅粉面まで下げる。
- ⑤ ヘキサン 1 mL で抽出液の容器を洗浄し、洗液はカラム内壁を洗いながら入れる。この洗浄操作を 2 回～3 回繰り返す。
- ⑥ ヘキサン 120 mL の入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、ヘキサンを約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の速度で展開溶出させる<sup>注(21)</sup>。
- ⑦ 溶出液を濃縮器で約 2 mL に濃縮し、活性炭カラムクロマトグラフ操作又はアルミナカラムクロマトグラフ操作に供する。充てん部の着色がひどい場合は、同様の操作を繰り返す。

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

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

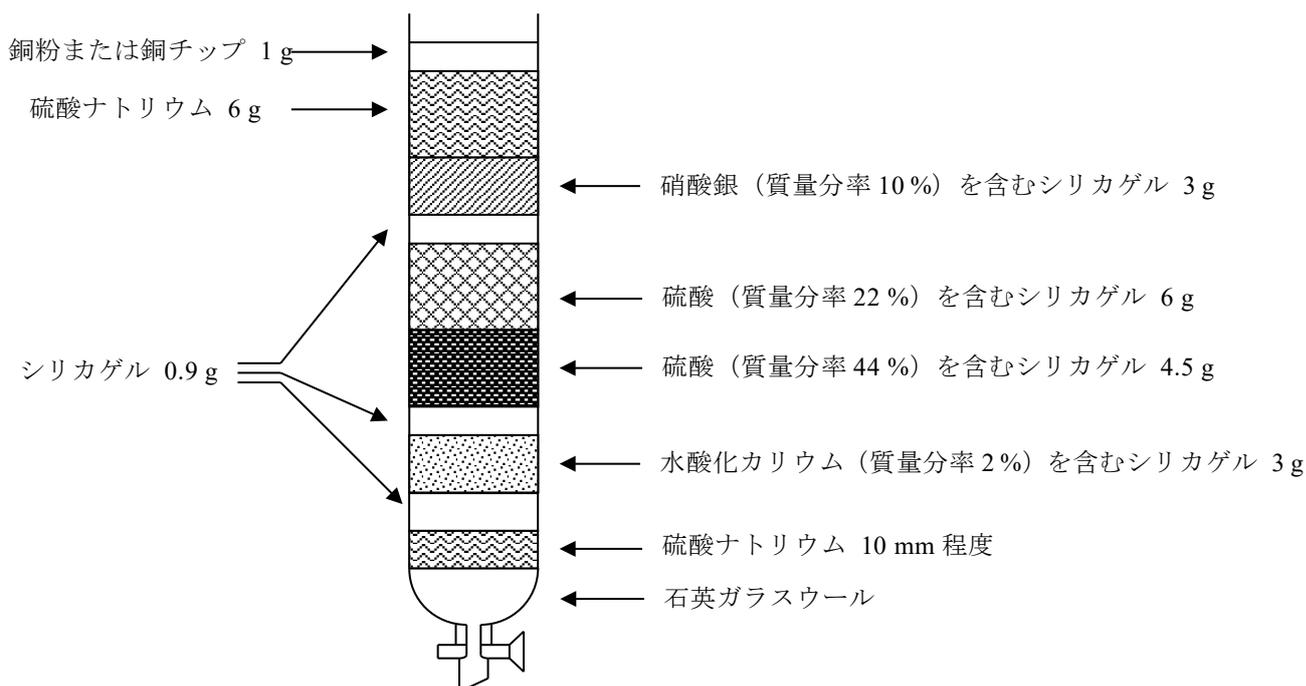


図-3. 多層シリカゲルカラムの例

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

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

### a) 活性炭カラムクロマトグラフ操作

#### ・活性炭シリカゲルを使用する場合<sup>注(24)</sup>

- ① 内径 10 mm、長さ 100 mm のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め、その上に硫酸ナトリウムを 3 g、活性炭シリカゲルを 1 g、硫酸ナトリウム 3 g を積層し、上部に石英ガラスウールを充てんする。
- ② 5.5(1)で調製した試料をカラムに静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げた状態で約 15 分静置する。ヘキサン 30 mL の入った滴下用分液ロートとアダプターをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約 2.5 mL/min (毎秒 1 滴程度) の速度で展開溶出させる(第 1 画分)<sup>注(21)</sup>。この画分は測定が終了するまで保管する。
- ③ ジクロロメタン(体積分率 25%)を含むヘキサン混合液 40 mL の入った滴下用分液ロートとアダプターをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約 2.5 mL/min (毎秒 1 滴程度) の速度で展開溶出させる<sup>注(21)</sup>。この第 2 画分にはノンオルト体以外の PCBs が含まれる。活性炭カラム及びアダプターの一例を図-4 に示す。
- ④ 滴下用分液ロート及びアダプターを取り外し、カラムの上下を逆転させる<sup>注(25)</sup>、トルエン 60 mL の入った滴下用分液ロート及びアダプターを装着し、溶出する<sup>注(21)</sup>。この第 3 画分には PCDDs・PCDFs 及びノンオルト体 PCBs が含まれる。
- ⑤ ジクロロメタン(体積分率 25%)を含むヘキサン混合液(第 2 画分)を濃縮器で約 5 mL に濃縮し、更に窒素気流により溶媒を濃縮したものを、GC-HRMS 測定用溶液とする。
- ⑥ トルエン溶離液(第 3 画分)を濃縮器で約 5 mL に濃縮し、更に窒素気流により溶媒を濃縮したものを、GC-HRMS 測定用溶液とする。
- ⑦ 第 2 画分と第 3 画分の濃縮液の一部を正確に分取混合して Co-PCBs 測定用溶液とする。第 3 画分の濃縮液の一部を分取して PCDDs・PCDFs 測定用溶液とする。

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

注(25) 適切に PCDDs、PCDFs、及び Co-PCBs の画分が得られるのであれば、カラムを逆転させなくてもよい。この場合、トルエン溶離液(第 3 画分)の量がより多く必要になることが多い。あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行い確認しておく。カラムを逆転させないのであればカラム上部の石英ガラスウールは必要ない。

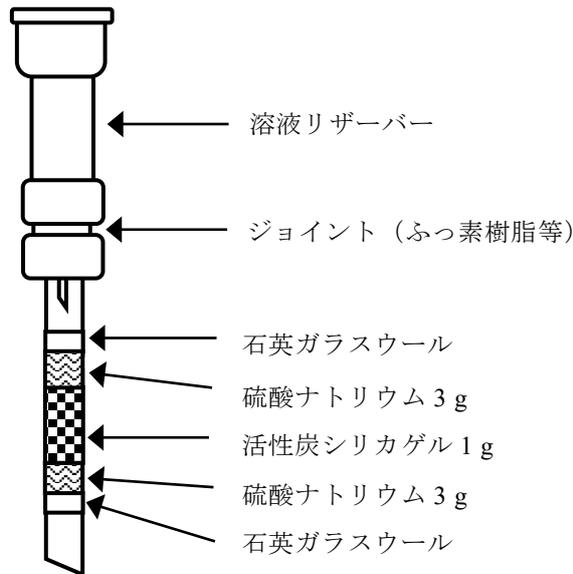


図-4. 活性炭シリカゲルカラムの例

・高速液体クロマトグラフ用活性炭カラムを使用する場合

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

- ① 流路切替バルブを装着した高速液体クロマトグラフに活性炭カラムを移動相の流れの向きが切り替えられるように装着し、溶離液流量を 2 mL/min に設定する。検出器として吸光光度検出器を接続し、検出器出口から溶出液を分取できるようにしておく。
- ② 溶離液をトルエンとして通常の流れの向きで流し、十分にカラムを洗浄した後、溶離液をヘキサンに代えてカラム及び装置の流路内をヘキサンで置換する。検出器の指示値の変化でヘキサンに置換したかどうかを判断するのがよい。
- ③ 5.5(1)で調製した試料を濃縮し、0.1 mL～0.5 mL のヘキサン溶液としておく。濃縮液を更に窒素気流によって 100  $\mu$ L 程度に濃縮する。この液を高速液体クロマトグラフに注入し、溶離液をヘキサンのままで 4 分間流し、溶出液 8 mL を分取して第 1 画分とする。ここには、Co-PCBs 以外の PCBs が含まれている。
- ④ 次に、溶離液をジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むヘキサン混合液として 20 分間流し、溶出液 40 mL を分取して第 2 画分とする。ここには、Co-PCBs のモノオルト体が含まれている。
- ⑤ さらに、溶離液をトルエン（体積分率 30 %）を含むヘキサン混合液として 20 分間流し、溶出液 40 mL を分取して第 3 画分とする。ここには、Co-PCBs のノンオルト体が含まれている。
- ⑥ 最後に、オーブンを 50  $^{\circ}$ C に加熱し、カラムでの溶離液の流れの向きを逆にしてトルエンを 15 分間流し、溶出液 30 mL を分取して第 4 画分とする。ここには、PCDDs 及び PCDFs が含まれている。
- ⑦ 第 1～第 4 までの画分をそれぞれ濃縮器で約 1 mL に濃縮し、これを GC-HRMS 測定用溶液とする。第 2 画分と第 3 画分とを 1 つにし、Co-PCBs 測定用として濃縮器で約 2 mL に濃縮し、第 4 画分を PCDDs 及び PCDFs 測定用として同様に濃縮する。

## b) アルミナカラムクロマトグラフ操作

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

### ① PCDDs・PCDFs用測定用溶液

- i) 内径 10 mm、長さ 300 mm のガラス製カラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め<sup>注(20)</sup>、ヘキサン 10 mL で管内を洗浄し、石英ガラスウール上部までヘキサンを残す。硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるようにのせ、少量のヘキサンで管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。硫酸ナトリウム層上部までヘキサンを入れ、カラムクロマトグラフ管を揺らす、弱くたたき等して硫酸ナトリウム層中の空気を除く。活性化アルミナ<sup>注(27)</sup> 10 g をヘキサン 10 mL を入れたビーカーにはかり取り、ガラス棒でゆるやかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ヘキサンを流下させ、アルミナ層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるようにのせ、ヘキサン数 mL で管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。ヘキサン 50 mL を流し、充てん物を洗浄し、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げる。
- ii) 5.5(1)で調製した試料液の適量を静かに移し入れ、ヘキサン 1 mL で数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げる。ジクロロメタン（体積分率 2 %）を含むヘキサン混合液 100 mL の入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の速度で展開溶出させ、第 1 画分を得る<sup>注(21)</sup>。この画分は測定が終了するまで保管する。
- iii) さらに、ジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むヘキサン混合液 150 mL を約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）で流し、第 2 画分を得る<sup>注(21)</sup>。
- iv) 第 2 画分を濃縮器で約 5 mL に濃縮し、GC-HRMS 測定用溶液とする。

### ② Co-PCBs用測定用溶液

- i) 内径 10 mm、長さ 300 mm のガラス製カラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め<sup>注(20)</sup>、ヘキサン 10 mL で管内を洗浄し、石英ガラスウール上部までヘキサンを残す。硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるようにのせ、少量のヘキサンで管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。硫酸ナトリウム層上部までヘキサンを入れ、カラムクロマトグラフ管を揺らす、弱くたたき等して硫酸ナトリウム層中の空気を除く。活性化アルミナ<sup>注(27)</sup> 10 g をヘキサン 10 mL を入れたビーカーにはかり取り、ガラス棒でゆるやかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ヘキサンを流下させ、アルミナ層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるようにのせ、ヘキサン数 mL で管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。ヘキサン 50 mL を流し、充てん物を洗浄し、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げる。
- ii) 5.5(1)で調製した試料液の適量を静かに移し入れ、ヘキサン 1 mL で数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げる。ヘキサン 40 mL の入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の速度で展開溶出させ、鎖状炭化水素等を溶出させる<sup>注(21)</sup>。
- iii) ジクロロメタン（体積分率 5 %）を含むヘキサン混合液 120 mL を約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）で流し、第 1 画分を得る。第 1 画分に Co-PCBs が含まれる<sup>注(21)</sup>。
- iv) 更にジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むヘキサン混合液 150 mL を約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）で流し、第 2 画分を得る<sup>注(21)</sup>。第 2 画分に PCDDs・PCDFs が含まれる。原則としてこの画分は測定しないが、分析終了まで保管する。
- v) 第 1 画分を濃縮器で約 5 mL に濃縮し、GC-HRMS 測定用溶液とする。

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

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

### (3) その他のクリーンアップ

#### a) ゲル浸透クロマトグラフ操作 (GPC)

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

- ① 内径 25 mm~30 mm、長さ 50 cm~70 cm のガラス製カラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め<sup>注(20)</sup>、ヘキサン 10 mL で管内を洗浄し、石英ガラスウール上部までヘキサンを残す。ゲル浸透クロマトグラフ用カラム充てん剤 50 g をジクロロメタン 100 mL を入れたビーカーにはかり取り、ガラス棒でゆるやかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ジクロロメタンを流下させ、ゲル浸透クロマトグラフ用カラム充てん剤を安定させた後、ジクロロメタン (体積分率 50 %) を含むシクロヘキサン混合液 100 mL を流し、充てん物を洗浄し、液面をゲル浸透クロマトグラフ用カラム充てん剤の上面まで下げる<sup>注(28)</sup>。
- ② 試料液の適量を静かに移し入れ、ジクロロメタン (体積分率 50 %) を含むシクロヘキサン混合液 20 mL で試料容器ならびにカラム壁面を洗い込み、液面をゲル浸透クロマトグラフ用カラム充てん剤の上面まで下げる。ジクロロメタン (体積分率 50 %) を含むシクロヘキサン混合液 20 mL の入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約 5 mL/min (毎秒 2 滴程度) で流してカラムを洗う (溶離液は捨てる)。
- ③ ジクロロメタン (体積分率 50 %) を含むシクロヘキサン混合液 150 mL を約 5 mL/min (毎秒 2 滴程度) で流し、溶離液を得る。溶離液を濃縮器で乾固させないように注意しながら約 5 mL まで濃縮し前処理液とする。

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

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

## b) ヘキサン・ジメチルスルホキシド (DMSO) 分配

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

- ① 分液漏斗にヘキサン飽和の DMSO 25 mL を入れ、これに濃縮液をヘキサンで洗浄しながら移し入れ、振とう抽出を 4 回行って得られた合計約 100 mL の DMSO 抽出液に、ヘキサン 40 mL を加え、洗浄する。
- ② 分液漏斗にヘキサン 75 mL 及びヘキサン洗浄水 100 mL を入れ、①の操作で得られた DMSO 抽出液約 100 mL を加え、振とう抽出を 3 回行う。ヘキサン抽出液約 225 mL を得る。
- ③ 得られた合計約 225 mL のヘキサン抽出液を分液漏斗に入れ、2 mol/L 水酸化カリウム水溶液 10 mL による洗浄を行う。さらに、水 25 mL で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水した後、濃縮器で 2 mL に濃縮する。

## c) 亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液による硫黄除去<sup>注(29)</sup>

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

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

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

## 5.6 シリンジスパイクの添加、GC-HRMS 測定用試料の調製

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

## 5.7 測定

### (1) GC-HRMS の分析条件の設定と機器の調整

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

#### a) ガスクロマトグラフ (GC)

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

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

安定した応答が得られるようにガスクロマトグラフの条件を設定する。設定した条件における各化合物の分離状況を飛灰等の抽出液の試料を測定して確認しておく。

- ② Co-PCBs においては、Co-PCBs のクロマトグラム上でのピークが他の化合物のものと良好な分離が得られ、各塩素化物の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるようにガスクロマトグラフの条件を設定する。設定した条件における各化合物の分離状況を飛灰等の抽出液の試料を測定して確認しておく。

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

## b) 質量分析計 (HRMS)

質量分析計は、次を満足するような条件に設定する。

### ① 分解能

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

### ② 検出方法

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

### ③ $m/z$

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

注(30) キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は 5 秒~10 秒間程度であるが、1 つのピークに対して十分な測定点を確保するため、クロマトグラムにおける単独成分のピークの最も幅の狭いピークであってもそのピークを構成する測定点が 7 点以上となるように選択イオンモニタリングのサンプリングの周期を設定しなければならない。1 回の測定で設定可能なモニターチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある。

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

表-5 ダイオキシン類分析用ガスクロマトグラフ測定条件の例

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

表-6 設定  $m/z$  (モニターイオン) \*の例

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

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

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

### c) 質量分析計の調整

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

### d) SIM 測定操作

- ① GC-HRMS を所定の条件に設定する。
- ② 校正用標準試料を導入し、そのロックマスの応答を確認する。ロックマスは、ロックマスチャンネルとロックマスモニターチャンネル（精度確認チャンネル）を設定する<sup>注(31)</sup>。
- ③ ロックマスの応答が安定したら、標準物質を測定し、装置の感度、保持時間の範囲、測定対象物質の分離、ピーク形状等の基本的な確認を行う。確認条件に問題がなければ、試料の測定を行う。
- ④ 設定した各塩素化物の  $m/z$  についてクロマトグラムを記録する。
- ⑤ 測定終了後、データ処理作業に入る前に個々の試料ごとに校正用標準試料のモニターチャンネル、妨害成分の有無、2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs の分離の確認を行う<sup>注(32)</sup>。

注(31) 校正用標準試料は導入量が多いとノイズの原因になる。

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

## (2) 検量線の作成

### a) 標準液の測定

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

### b) ノイズ幅に対するピーク高さの確認

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

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

### c) ピーク面積の強度比の確認

得られたクロマトグラムから、各標準物質の対応する 2 つの  $m/z$  のイオンのピーク面積の強度比を求め、塩素原子の同位体存在比から推定される  $m/z$  強度比と±15 %以内で一致することを確認する。

#### d) 相対感度の算出

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

相対感度 ( $RR_{cs}$ ) は、式 (1) によって測定ごとに求め、得られた全濃度域合計 15 点以上のデータを平均する。この場合、データの変動係数が 5 % を目安に可能な限り小さくなるようにし、変動係数が 10 % を超える化合物があってはならない。変動係数が 10 % を超える場合は、GC-HRMS の状態を確認して必要ならば再調整し直したり、直線性のある範囲に定量範囲を狭める等の処置を行って検量線を作成し直す。

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

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

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

$Q_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質の量 (pg)

$Q_s$  : 標準液中の測定対象物質の量 (pg)

$A_s$  : 標準液中の測定対象物質のピーク面積

$A_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積

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

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

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

$Q_{rs}$  : 標準液中のシリンジスパイク用内標準物質の量 (pg)

$Q_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質の量 (pg)

$A_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積

$A_{rs}$  : 標準液中のシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積

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

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

### (3) 試料の測定

#### a) 検量線の確認

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

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

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

#### b) 試料の測定

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

## 5.8 同定及び定量

### (1) ピークの検出

#### a) ピークの検出

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

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

#### b) ピーク面積の算出

a)で検出されたピークについて、そのピーク面積を求める。調製した測定用試料中のシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積が標準液におけるシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積の70%以上であることを確認する。この範囲から外れた場合は、原因を調査し、その原因を取り除いて再度測定する。

### (2) PCDDs・PCDFs 及び Co-PCBs の同定

#### a) PCDDs・PCDFs の同定

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

#### b) 2,3,7,8-位塩素置換異性体の同定

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

#### c) Co-PCBs の同定

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

表-8 塩素原子の同位体存在比から推定される  $m/z$  強度比  
各塩素数毎に存在比が最も高い  $m/z$  の存在比を100として示してある。

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

### (3) PCDDs・PCDFs 及び Co-PCBs の定量

#### a) 検量線範囲の確認

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

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

#### b) 各化合物の定量

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

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

ここで、 $Q_i$  : 全抽出液中の化合物の量 (pg)

$A_i$  : クロマトグラム上の化合物のピーク面積

$A_{csi}$  : 対応するクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積

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

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

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

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

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

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

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

### c) 濃度の算出

得られた各化合物の量から、試料中の濃度を式(4)によって算出する。

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

ここで、 $C_i$  : 試料中の化合物の濃度 (pg/g)

$Q_i$  : 全抽出液中の化合物の量 (pg)

$Q_t$  : ブランク試験での化合物の量 (pg)

$W$  : 試料量 (4.4 で算出した乾燥減量で補正した量) (g)

## 5.9 検出下限及び定量下限、回収率の確認

### (1) 装置の検出下限及び定量下限

最低濃度(各標準物質をそれぞれ四塩素化物及び五塩素化物で 0.1 pg~0.5 pg、六塩素化物及び七塩素化物で 0.2 pg~1.0 pg、八塩素化物で 0.5 pg~2.5 pg、Co-PCBs で 0.2 pg~1.0 pg 含む)の検量線作成用標準液を GC-HRMS で測定し、各 2,3,7,8-位塩素置換異性体を定量する。この操作を 5 回以上繰り返し、得られた測定値から式(5)によって標準偏差を求め、その 3 倍を装置の検出下限、10 倍を装置の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めは行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は有効数字 1 桁とし、定量下限は、検出下限と同じ桁までで丸める。

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

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

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

ここで、 $s$  : 標準偏差

$X_i$  : 個々の測定値 (pg)

$\bar{X}$  : 測定値の平均値 (pg)

$n$  : 測定回数

### (2) 測定方法の検出下限及び定量下限

測定に用いるのと同量の抽出溶媒の濃縮液に式(6)により算出した量の標準物質を添加し、前処理、GC-HRMS 測定及び同定・定量を行う。これを 5 回以上行い、得られた測定値の標準偏差を式(5)によって求め、その 3 倍を測定方法の検出下限、10 倍を測定方法の定量下限とする。ここでは測定値の丸めは行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は有効数字 1 桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁までで丸める。

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

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

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

### (3) 試料における検出下限及び定量下限

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

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

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

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

### (4) 試料測定時の検出下限及び定量下限の確認

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

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

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

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

## (5) 回収率の確認

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

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

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

ここで、  $R_c$  : クリーンアップ回収率 (%)

$A_{csi}$  : クリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積

$A_{rsi}$  : 対応するシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積

$Q_{rsi}$  : 対応するシリンジスパイク用内標準物質の添加量 (pg)

$RR_{rs}$  : 対応するシリンジスパイク用内標準物質との相対感度

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

注(36) 内標準物質添加後の分取・分割の補正をする。

## 5.10 結果の報告

### (1) 結果の表示方法

#### a) PCDDs・PCDFs

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

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

単独で定量できなかった 2,3,7,8-位塩素置換異性体については、単独で定量できていないことが分かるように結果表の 2,3,7,8-位塩素置換異性体の欄に重なっている異性体の名称を明記する。例えば、1,2,3,7,8-PeCDF に 1,2,3,4,8-PeCDF が重なっている場合、1,2,3,7,8-PeCDF の欄に “1,2,3,7,8+1,2,3,4,8-PeCDF” と記載する。

各同族体濃度及びそれらの総和は、検出された化合物の濃度で算出する。

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

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

#### b) Co-PCBs

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

## (2) 濃度の単位

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

## (3) 毒性等量 (TEQ) への換算

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

### a) 毒性等価係数 (TEF)

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

### b) 毒性等量 (TEQ) の算出

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

- ① 定量下限以上の値と定量下限未満で検出下限以上の値はそのままその値を用い、検出下限未満のものは試料における検出下限の 1/2 の値を用いて各化合物の毒性等量を算出し、それらを合計して、毒性等量を算出する。
- ② 定量下限以上の値はそのままその値を用い、定量下限未満検出下限以上の値と検出下限未満のものは 0 (ゼロ) として各化合物の毒性等量を算出し、それらを合計して毒性等量を算出する。

環境基準を判断するための計算においては①に基づいて行う。

底質環境基準を超え、対策を行うための汚染範囲確定のための調査の一環として測定を行う場合には、原因者に費用負担を求めることがあることから、②に基づいて TEQ を算出する。

## (4) 数値の取り扱い

濃度の表示における数値の取り扱いは、次による。

- a) 5.10(1)の濃度が試料における検出下限以上か未満か及び定量下限以上か未満かの判断は、5.8 (3) c)で算出された丸めていない濃度と 5.9 (3)で求めた丸めた試料における検出下限及び定量下限とを比較して行う。
- b) 各化合物の濃度については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 2 桁として、ただし、試料における検出下限の桁までで丸めて表示する。
- c) 各同族体の濃度及び総和については、検出された化合物の丸めていない濃度を合計し、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 2 桁として、ただし、合計対象の検出された化合物の中で最も高い試料における検出下限の桁までで丸めて表示する。
- d) 5.10(3)で TEF に乗じる濃度は、b)で丸めて表示された濃度とする。各化合物の TEQ は丸めの操作を行わずに表示する。合計の TEQ は、各化合物の丸めていない TEQ を合計して算出し、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 2 桁として表示する。

表-10 PCDDs・PCDFs の同族体及び化合物の表示方法例

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

表-11 Co-PCBs の化合物の表示方法

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

表-12 ダイオキシン類測定分析結果の表記例.

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

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

2. 実測濃度中の "N.D." は、検出下限未満であることを示す。

3. 毒性等価係数は、WHO-TEF2006 を適用した。

4. 毒性等量①は検出下限未満のものは試料における検出下限の 1/2 の値を用いて算出したもの、毒性等量②は検出下限未満のものは 0 (ゼロ) として算出したものである。

乾燥減量 ( %) 試料採取深度 ( )  
 強熱減量 ( %)

表-13 PCDDs・PCDFsの毒性等価係数

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

表-14 Co-PCBsの毒性等価係数

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

## 6 測定精度の管理

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

### 6.1 標準作業手順 (SOP)

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

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

### 6.2 測定データの信頼性の確保

#### (1) 内標準物質の回収率

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

#### (2) 検出下限及び定量下限の確認

##### a) 装置の検出下限及び定量下限

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

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

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

##### b) 測定方法の検出下限及び定量下限

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

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

##### c) 試料における検出下限及び定量下限

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

##### d) 試料測定時の検出下限及び定量下限の確認

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

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

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

### (3) 操作ブランク試験

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

操作ブランク試験は、特に断らない限り試料数の 10 %程度の頻度で行う。

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

- a) 新しい試薬又は機器を使用したり、修理した機器を使用する等の前処理操作に大きな変更があった場合。
- b) 試料間汚染が予想されるような高い濃度の試料を測定した場合。

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

### (4) 二重測定

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

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

二重測定は、特に断らない限り試料数の 10 %程度の頻度で行う。

### (5) 標準物質、内標準物質

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

## 6.3 測定操作における留意事項

(1) 試料の採取：試料の採取においては、次の点に注意する。

- a) 試料採取器具、試料容器の準備と保管：使用する採取用器具、試料容器は、十分に洗浄を行ってから使用する。また、洗浄後、外部からの汚染を受けないよう保管する。
- b) 試料の代表性の確保：目的とする調査対象に対して代表試料の採取が適切に行われなければならない。

- c) **試料の保管・運搬**：採取後の試料は、外部からの汚染や分解等を防ぐため、密封・遮光できる容器に入れ、保管・運搬する。また、測定に用いた試料の残りを長期間保存する場合は凍結保存する。
- d) **分析用試料の調製**：採取した底質試料の風乾にあたっては、他試料からの汚染に十分に注意するとともに、秤量して水分の減少がなくなることを確認する。また、ふるい分けにあたっては、土塊、団粒を十分に粗砕する。

**(2) 前処理操作**：前処理操作においては、次の点に注意する。

- a) **試料からの抽出**：試料からの抽出には、次の点に注意する。
  - ① ソックスレー抽出においては、抽出を行う円筒ろ紙は十分に乾いていることを確認する。
  - ② 光による分解を防ぐため、試料に強い光の当たることを避ける。特に、ソックスレー抽出等で光が長時間当たる場合には遮光して行う。
- b) **硫酸処理－シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作**
  - ① 硫酸処理においては、抽出液の着色がうすくなったことを確認する。
  - ② カラムクロマトグラフ操作においては、分画条件は使用する充てん剤の種類や活性度、あるいは溶媒の種類及び量によって異なるので、あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行って条件を確認しておく。
- c) **アルミナカラムクロマトグラフ操作**：アルミナの活性は製造ロットや開封後の保存状態及び保存期間によってかなり変化が認められる。活性の低下したものでは、PCDDs・PCDFs の場合、1,3,6,8-TeCDD や 1,3,6,8-TeCDF 等が第 1 画分に溶出したり、八塩素化物がジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むヘキサン混合液の規定量では溶出しなかったりすることがあり、Co-PCBs の場合、一部がヘキサン溶出画分に溶出することがあるので、あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行って条件を確認しておく。
- d) **活性炭カラムクロマトグラフ操作**：あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行って条件を確認しておく。

**(3) 同定及び定量**

- a) **高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-HRMS）**：使用する GC-HRMS は目的に応じて測定条件を設定し、試料の測定が可能のように機器を調整する。この際、応答の直線性、安定性等のほか、測定の誤差となる干渉の有無及びその大きさ、その補正法等、十分信頼できる測定ができるかどうか確認しておく。
  - ① **MS の調整**：MS に校正用標準試料を導入し、MS の質量校正用プログラム等によってマスパターン及び分解能（10,000 以上、10 %谷）等の調整を行うとともに、装置の感度等の基本的な確認を行う。
  - ② **GC の調整**：カラム槽温度、注入口温度、キャリ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、各塩素化物の保持時間が適切な範囲にあり、かつ、ピークが十分に分離されていること等を確認する。スプリットレスの時間、パージガス流量等を適切な値に設定する。  
キャピラリーカラムは、測定対象成分と他成分との分離が十分でない場合には新品と交換する<sup>注(39)</sup>。
  - ③ **GC-HRMS の操作条件**：キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は、5 秒～10 秒程度であるが、1 つのピーク当たりの測定点を十分確保するため、クロマトグラムにおける単独成分ピークの最も幅の狭いピークであってもそのピークを構成する測定点が 7 点以上となるように選択イオンモニタリングのサンプリングの周期を設定しなければならない。1 回の測定で設定可能なモニターチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検

討した上で設定する必要がある。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 6.4 精度管理に関する記録保管・報告

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

### (1) 現場調査

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

- ① 器材の名称
- ② メーカー名
- ③ 品名、型式、製造番号等の識別
- ④ 洗浄記録

## b) 現場調査の記録

- ① 現場調査の担当責任者の所属及び氏名
- ② 試料採取場所：試料を採取した場所の略図、緯度経度等
- ③ 調査日時：現場調査を行った日時
- ④ 試料採取日時：各試料に関して試料を採取した日時
- ⑤ 採取した試料媒体
- ⑥ 採取箇所の水深
- ⑦ 採取深度及び回数
- ⑧ 底質の状態（堆積物、砂、泥の区別、色、臭気等）

c) 採取試料数：各媒体に関する試料数。

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

## (2) 試料確認の記録

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

- a) 試料を確認した日時
- b) 試料を確認した職員の所属と氏名
- c) 試料が搬送された手段。
- d) 試料が搬送された状態：例えば、遮光、冷蔵、冷凍等の情報。
- e) 試料の媒体：元来の試料の媒体名称。
- f) 試料の形状
- g) 試料の入っていた容器の種類・性状・サイズ
- h) 保管する場合、その保管場所・保管方法
- i) 運送業者を利用した場合、その配送伝票の複製
- j) 試料の測定分析検体としての識別

## (3) 測定分析

- a) 分析室の管理記録：どのような分析室環境で測定分析が行われたかが判明するように分析室の構造等を記載した書類を保管する。また、測定分析が行われた分析室環境を客観的に判断可能な記録、例えば、使用する分析室の清浄度や温度を、測定器を用い計測し記録したもの等。
- b) 使用器具：測定分析に使用した器具（ガラス器具類等）に関して次の内容を記載する。
  - ① 器具の精度のトレーサビリティに係わる内容（証明書、校正記録等）
  - ② 洗浄方法等の準備方法
- c) 使用機器・装置：測定分析に使用した機器・装置（天秤、乾燥器、濃縮器、GC-HRMS 等）に関して次の内容を記載する。
  - ① メーカー名
  - ② 品名、型式、製造番号等の識別
  - ③ 仕様概略
- d) 使用試薬：使用した試薬類（各種試薬、円筒ろ紙等）に関して次の内容を記載する。
  - ① メーカー
  - ② 製品名
  - ③ 等級
  - ④ 精製・調整等をおこなった場合はその方法

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

- ① メーカー名
- ② 製品名 (Product No.等)
- ③ 製造番号 (Lot No.等)
- ④ 希釈、混合の記録

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

- ① 試料の名称等の識別 (管理番号等)
- ② 各前処理工程における担当分析者の所属・氏名
- ③ 分析の各段階における操作日時
- ④ 分析に供した量とその状態 (湿重量か乾燥重量か)
- ⑤ 各使用試薬の量
- ⑥ 添加した内標準物質の種類、濃度及び量

g) **GC-HRMS の記録**

- ① **GC-HRMS 日常点検記録**：GC-HRMS の日常点検結果 (冷却水、真空ポンプ、真空度、水漏れ、オイル漏れ、振動、臭い等の基本的な事項) の記録。
- ② **GC-HRMS 保守管理記録**：GC-HRMS に関して日常点検の範囲を超える点検・調整事項 (修理、磁場調整等日常的には発生しない事柄) が存在すればその記録。
- ③ **GC-HRMS 測定分析条件の記録**：GC-HRMS の測定分析条件に関して次の内容を記録する。  
GC 昇温条件、 $m/z$ 、イオン源温度、イオン化電流、電子加速電圧等
- ④ **使用 GC カラムの記録**：測定に使用した GC キャピラリーカラムに関して次の内容を記録する。メーカー名、製品名、液相の種類、カラム長さ、カラム内径、液相膜厚
- ⑤ **GC-HRMS 使用状況記録**：GC-HRMS の使用状態 (各種消耗品の交換、イオン源の交換、GC カラムの交換、GC カラムエージング、フライトチューブベークキング、イオン源ベークキング、測定検体数等、どの様な状況で使用されたか) の記録。
- ⑥ **MS 分解能の記録**：測定時に必要な MS 分解能が得られていることを確認できる記録。
- ⑦ **GC 分離能の記録**：測定時に必要な GC カラム分離能が得られていることを確認できるクロマトグラムの記録を使用したキャピラリーカラム毎に保管する。分離を確認する化合物の組み合わせ、分離能等に関しては測定機内で基準を決めておくこと。この基準と共にクロマトグラムを保管すること。
- ⑧ **GC-HRMS 感度の記録**：測定時に目標とする検出下限あるいは定量下限に対して必要な感度を得られていることを確認できる記録 (クロマトグラム等)。  
装置の検出下限付近の濃度の標準液を 5 回以上測定し、その面積値の標準偏差から感度を確認する。又は、クロマトグラムから S/N 比を確認できること。ただし、各  $m/z$  のレスポンスデータ取り込みに関してスムージング等の処理を行っている GC-HRMS の場合は、S/N 比を求めることができない。
- ⑨ **標準物質の塩素同位体比の確認**：測定した標準物質中の各化合物に関して、各標準物質の対応する 2 つの  $m/z$  のイオンのピーク面積の強度比を求め、塩素原子の同位体存在比から推定される  $m/z$  強度比とを比較・確認できる記録。塩素原子の同位体存在比から推定される  $m/z$  強度比に対して  $\pm 15\%$  以内 (定量下限以下の濃度では  $\pm 25\%$ ) であること。
- ⑩ **測定順の記録 (Injection List)**：GC-HRMS による測定の順番の記録。標準液、ブランク、操作ブランク、試料、二重測定等試料の測定順番の記録。同一の報告書に含まれない試料に関する測定が存在する場合、その測定に関しては示す必要はない。GC-HRMS に付属するソフトウェアから加工することなしに印刷したもの。
- ⑪ **クロマトグラムの記録**：標準液、操作ブランク、試料のクロマトグラムの保管。測定した全て

の  $m/z$  に関してクロマトグラムを保管する。

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

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

#### (4) 計算

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

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

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

#### (5) ブランク試験

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

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

#### (6) 二重測定

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

二重測定は、試験分析検体数の  $10\%$  程度の頻度で行う。

## 7 安全管理

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

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

以下に当面の管理指針を示す。

### 7.1 試料採取

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

### 7.2 施設（分析室）

- (1) 分析室は、専用の分析室とする。
- (2) 高濃度の汚染試料を取扱う分析室は、可能であれば2～3のエリアに仕切った方がよい。その場合の各エリアの役割は下記の通りである。
  - a) 試料の調製、抽出、精製及び濃縮を行うエリア。
  - b) 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-HRMS）による分析を行うエリア。
- (3) 共用のGC-HRMSを用いるときは、一定期間をダイオキシン類分析専用とするとともに、本体及び周辺の汚染のないように分析を行う。

### 7.3 分析室等の立入規制

- (1) 分析室への立入りは、関係者に限定する。
- (2) 分析室のドアには、関係者以外立入らないよう表示を行う。

### 7.4 換気システム

- (1) 分析室は、ドラフトチャンバーにより排気を行う。
- (2) 排気された空気は、活性炭フィルタ等の処理装置により処理したのち排出する。

### 7.5 その他の設備

#### (1) 排気

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

### 7.6 分析室内での業務について

- (1) 分析室内では、専用の実験衣及び靴を着用する。
- (2) 作業中は、手袋を着用する。
- (3) 液体の採取はシリンジ等を使用する。ピペットを用いる場合には、安全ピペッター等を用い、決して口で吸い上げてはならない。
- (4) 高濃度汚染試料を取扱う分析においては、防じんマスクを着用する。

### 7.7 標準物質の取り扱い

- (1) すべての標準液の目録を作成する。

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

### 7.8 試料の取扱い

- (1) 濃縮した抽出液は、密閉できるミニサンプルビン等に入れ冷蔵庫に保管する。
- (2) 長期間の保管が予想される場合は、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。

### 7.9 分析中の事故の場合

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

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

### 7.10 廃棄物の保管処分等

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

### 7.11 作業記録

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

### 7.12 健康診断

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

ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル改訂検討会委員名簿

(五十音順、敬称略)

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

## 資料-14.

東保警第249号  
昭和51年9月1日

東京都港湾局長 殿

東京海上保安部長

### 浚渫土砂に含まれる有害物質の確認等について（依頼）

先に、東保警第202号年（51，7，1）により、浚渫土砂の有害物質確認等について依頼しておりますが、分析資料の採泥地点等について、下記、基準によることになりましたので、貴下関係機関に周知徹底方御協力願います。

### 記

- (1) 東京湾内の水底土砂については、浚渫海域に200～300mメッシュで採泥地点を設定するものとし、河口部等堆積汚泥の分布状況が変化しやすい場所においては、必要に応じ地点を増加するものとする。  
また、深さ方向の調査については、対象水域の中央部付近の1点（1方向に5メッシュ以上となる場合には、その両端付近の地点を、河口部がある場合は、その下流によって堆積されやすい地点を増加する。）については、浚渫深さまで1mごとに採泥するものとする。ただし、表層と1mの試料の有害物質測定値が基準をかなり下回る場合は、2m以下を省略することができる。
- (2) 採泥地点図  
浚渫海域の位置及び広さが理解できる図面に採泥地点を記入し、採泥作業責任者を明らかにした採泥地点図を作成し、分析表に添付すること。
- (3) 分析は、公的な試験所、大学又は、計量法第123条の規定により都道府県知事の登録を受けた分析機関（同条ただし書きで登録を要しないとされた機関を含む。）で行ない、分析表は、分析機関印及び分析担当者（環境計量士）の記名押印のあるものであること。また、分析は法定の検定方法によりこれを分析表に記入すること。

## 資料-15.

事務連絡

平成15年3月24日

管内港湾管理者

環境事業担当課長 殿

海域環境・海岸課長 増田 勝人

「港湾における底質ダイオキシン類対策技術指針」の運用について（送付）

標記につきまして、別紙のとおり港湾における底質ダイオキシン類対策技術指針が本省より通知されましたので、送付いたします。

国港建 第261号

国港海 第598号

国港環計 第92号

平成15年3月12日

関東地方整備局港湾空港部長殿

港湾局 建設課長

港湾局 海岸・防災課長

港湾局 環境整備計画室長

「港湾における底質ダイオキシン類対策技術指針」の運用について（通知）

標記について、別添のとおり港湾における底質ダイオキシン類対策技術指針を定めたので、港湾事業、海岸事業、災害復旧事業等において浚渫工事等を実施する場合及び港湾公害防止対策事業として底質ダイオキシン類対策を実施する場合は、下記事項に充分留意され本技術指針に基づき、遺漏なきよう実施されたい。また、貴職より、管内の港湾管理者に対し、この旨を周知徹底されたい。

### 記

- 1) 本通知の適用日は、平成15年4月1日からとする。
- 2) 浚渫工事等の実施にあたっては、工事区域の底質のダイオキシン類濃度を事前調査により確認することとする。
- 3) 港湾区域内における「公共用水域の水底の底質の常時監視」や「浚渫工事等の事前調査」の結果、底質環境基準値を超えるダイオキシン類を含む底質が確認され、対策を実施するにあたっては環境を汚染することがないように、本技術指針に基づいて適切に実施することとする。





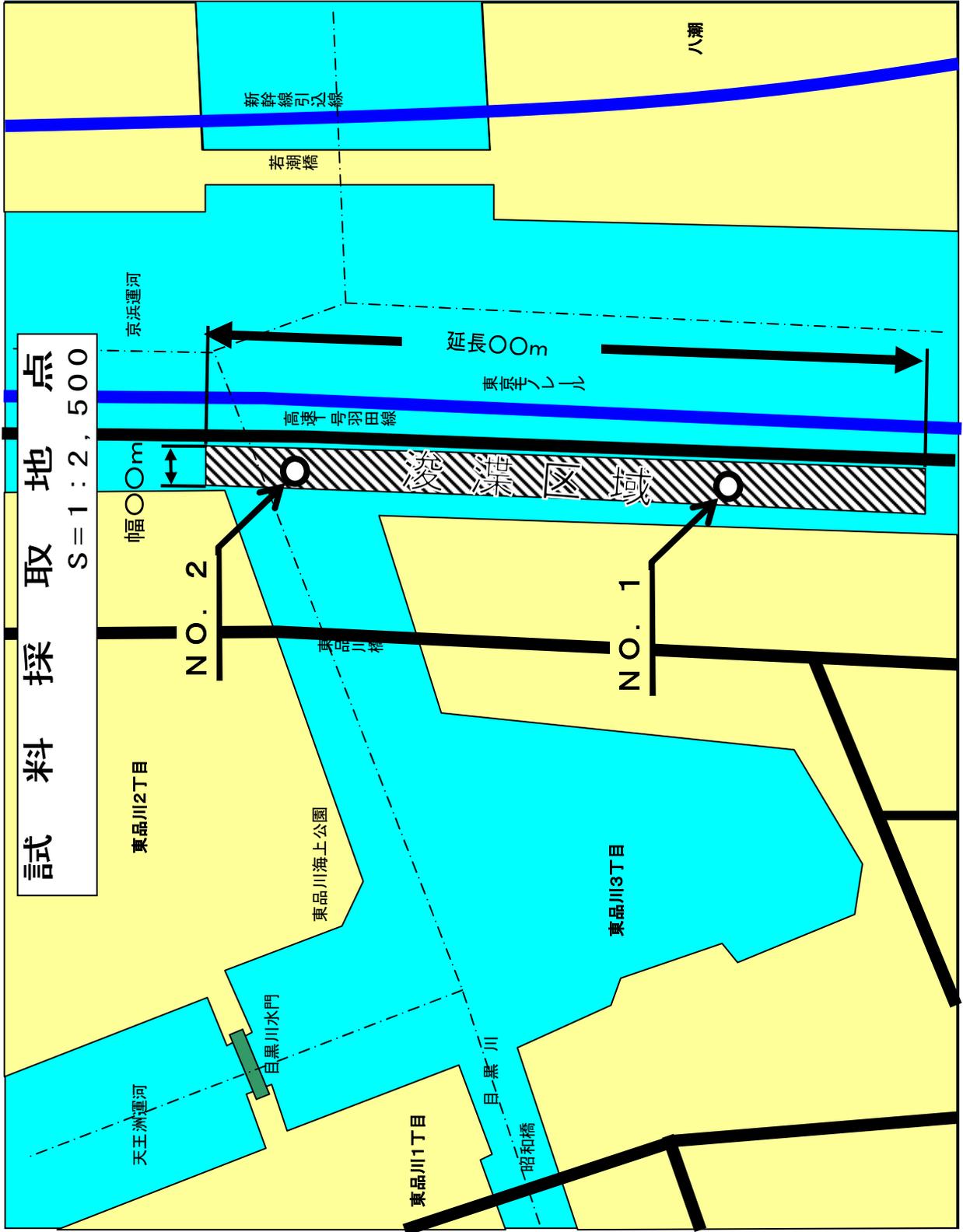


底質試験結果一覧表 (2)

区分	調査件名：令和 4 年度芝浦運河底質調査委託	調査地点：東京都港区芝浦四丁目地先	調査担当：〇〇地質調査所 東京 太郎 印
		地点番号：NO. 2	分析担当：△△分析株式会社 新宿 一郎 印
	地盤高：AP.-2.4m	測定深度：-1.0m	試料採取年月日：令和 5 年 2 月 1 0 日 1 0 時 0 0 分
			分析年月日：令和 5 年 2 月 1 1 日～令和 5 年 2 月 2 5 日

標尺	溶出試験																							含有量試験					
	亜鉛又はその化合物	ふっ化物	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	ベリリウム又はその化合物	クロム又はその化合物	ニッケル又はその化合物	バナジウム又はその化合物	ジクロロメタン	四塩化炭素	1・2-ジクロロエタン	1・1-ジクロロエチレン	シス-1・2-ジクロロエチレン	1・1・1-トリクロロエタン	1・1・2-トリクロロエタン	1・3-ジクロロプロペン	チウラム	シマジン	チオベンカルブ	ベンゼン	セレン又はその化合物	1・4-ジオキサン	pg-TEQ/l	mg/kg		pg-TEQ/g			
																								水銀又はその化合物	PCB	有機塩素化合物	ダイオキシン類		
-0.00	ND	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	
-1.00	ND	0.5	ND	ND	ND	0.02	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.30	ND	ND	ND
-2.00																													
定量下限値	0.1	0.1	0.001	0.001	0.1	0.02	0.1	0.1	0.02	0.02	0.004	0.02	0.04	0.001	0.006	0.002	0.006	0.003	0.02	0.01	0.01	0.005	-	0.01	0.01	5	-		
判定基準値	5.0	15	0.1	0.1	2.5	2.0	1.2	1.5	0.2	0.02	0.04	0.2	0.4	3.0	0.06	0.02	0.06	0.03	0.2	0.1	0.1	0.5	10	30	10	40	150		

資料-18. 試験採取地点図例



東京港内における水底土砂の調査要綱

令和7年10月

編集 東京都港湾局港湾整備部技術管理課  
東京都新宿区西新宿2-8-1  
電話 03-5321-1111 (内線43-550)  
03-5320-5615 (ダイヤルイン)