

8 試料採取及び試料の取り扱い

採血は医師、看護師（保健士、助産士を含む）等、採血について専門の技術を有するものが行う。例えば、試料採取には採血バッグ、ガラス製容器、フッ素樹脂製容器などを使用する。試料は100ml程度を採取し⁵⁴、2回分として小分けし（1回分50ml）、また1部は脂質分析や生化学試験に回せるようにしておくことと便利である（採血量は重量によって求める）。試料採取に当たっては試料採取に関わる情報を記録する。容器の選択に当たってはブランク試験を行い、汚染のないことを確認する。採取した試料は、変質を避けるため、採取後すぐによく混和し、分析するまで冷凍し暗所に保存する。血液検体は、病原菌等の感染の危険性があめので、感染防止に留意すること。

9 測定分析

9.1 測定方法の概要

同位体希釈質量分析法（IDMS）による。すなわち、試料（全血）に内部標準物質として定量する目的化合物の¹³C同位体を添加（スパイク）し、有機溶媒によってPCDDs、PCDFs及びCo-PCBsを抽出し、精製し、GC-MSを用いて同位体比を測定する。分析方法のフローを図-1に示す。血液からダイオキシン類を抽出するにあたり、脂質抽出から入る場合と、アルカリ分解から入る場合があり、どちらを採用してもよい。なお、PCDDs、PCDFs及びCo-PCB濃度を脂質あたりで表記する場合は、後述の方法（9.2.3又は9.2.4）によって脂質量を測定する。血清、または血漿も同様に行うことができる。脂質の抽出には現在いくつかの方法が提案されているが、それぞれの方法によって得られる結果は異なるので単位脂質量あたりでダイオキシン類濃度を比較する際は注意が必要である。ここではエタノール：ヘキサン：飽和硫酸アンモニウムを用いる方法を採用する⁵⁵。

9.2 前処理

9.2.1 試料の分注および保存

採取した試料は容器内で十分混合した後、ダイオキシン類測定分析用、ダイオキシン類の二重測定用（必要に応じて）、脂質量測定用（別個に測定する場合）等、2つ又は3つに分けてフッ素樹脂製容器またはガラス製容器に分注する。分注した試料は分析を行うまで冷凍保存する。

9.2.2 脂質およびダイオキシン類の抽出（抽出した脂質を用いてダイオキシン類の分析を行う場合）

9.2.2.1 同位体スパイクの添加

試料を解凍後、約50g（血清および血漿の場合は約25g）を量り取り、同位体スパイクを添加し、攪拌する⁵⁴。なお、同位体スパイクの添加量は各化合物5～100pg程度とする。

9.2.2.2 脂質の抽出および脂質濃度の測定

同位体スパイクを添加した血液試料に飽和硫酸アンモニウム15ml及び25%エタノール/n-ヘキサンを60ml添加し、30分間振とう抽出を行う。ヘキサン層を分画後、水槽にn-ヘキサン50mlを添加しての30分間振とう抽出を1～2回行う。2回あるいは3回の抽出によるn-ヘキサン分画を混合する。得られたn-ヘキサン分画を精製水20mlで1回洗浄する。ガラス製ロート下部にグラスウールを詰め、無水硫酸ナトリウムを積層したもので脱水後、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を2mL程度まで留去する⁵⁶。あらかじめ重量を測定し、恒量となったことを確認した秤量瓶など（重量が正確に測定できる容器）に移す。デシケーターもしくは30°C以下に設定した浴温下での窒素ガスパージで乾燥し、重量を測定する。前後の重量差から血液中の脂質量を算出する。ただし、試料には抗凝固剤としてヘパリンナトリウム溶液等が含まれているのでその重量を考慮しなければならない。

9.2.3 脂質およびダイオキシン類の抽出（脂質濃度を別個に求める場合）

9.2.3.1 脂質の抽出および脂質濃度の測定

9.2.1で分注した脂質測定用の試料を解凍後、約20g（血清および血漿の場合は約10g）を量り取り、飽和硫酸アンモニウム6ml、25%エタノール/n-ヘキサンを24ml添加し、30分

間振とう抽出を行う。ヘキサン層を分画後、水槽に n-ヘキサン 20ml を添加しての 30 分間振とう抽出を 1~2 回行う。2 回あるいは 3 回の抽出による n-ヘキサン分画を混合する。得られた n-ヘキサン分画を精製水 20ml で 1 回洗浄する。ガラス製ロート下部にガラスウールを詰め、無水硫酸ナトリウムを積層したもので脱水後、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を 2ml 程度まで留去する⁶⁶。あらかじめ重量を測定し、恒量となったことを確認した秤量瓶など（重量が正確に測定できる容器）に移す。デシケーターもしくは 30°C 以下に設定した浴温下での窒素ガスバースで乾燥し、重量を測定する。前後の重量差から血液中の脂質量を算出する。ただし、試料には抗凝固剤としてヘパリンナトリウム溶液等が含まれているのでその重量を考慮しなければならない。

9.2.3.2 同位体の添加およびアルカリ分解

9.2.1 で分注したダイオキシン類測定用の試料を解凍後、同位体スパイクを添加し、2mol/L-水酸化カリウム/エタノール溶液 30ml と、攪拌した後室温にて一夜放置する（2 時間程度の振とうでもよい）。なお、同位体スパイクの添加量は各化合物 5~100pg 程度とする。翌日、エタノール 10ml、精製水 20ml およびヘキサン 30ml を添加し 30 分間振とう抽出を行う。ヘキサン層を分画後、水槽に n-ヘキサン 30ml を添加し更に 30 分間振とう抽出を行う。2 回の抽出によるヘキサン分画を混合する。

9.2.4 硫酸処理

9.2.2.2 で秤量した脂質全量をヘキサン 100ml に溶解したもの、あるいは 9.2.3.2 で得られたヘキサン層を合わせたもの（約 60ml）を分液ロートに移す。濃硫酸約 20ml を加え、静置後硫酸層を除去する。新たに濃硫酸約 20ml を加え、2 回目以降は穏やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去する。この操作を硫酸層がほとんど無色になるまで繰り返す。

9.2.2.2 で秤量した脂質をアルカリ分解した後、ダイオキシン類をヘキサン抽出する方法もあり、この場合は、硫酸処理を省くことができる。

9.2.5 水洗・濃縮

硫酸処理が終了したヘキサン溶液（9.2.2.2 で秤量した脂質をアルカリ分解した後、ダイオキシン類をヘキサン抽出した場合は、そのヘキサン溶液）を精製水 30ml で 2 回洗浄する。無水硫酸ナトリウムを用いて脱水後、ロータリーエバポレーターを用いて約 2ml まで濃縮し、カラムクロマトグラフィーに供する。

9.3 カラムクロマトグラフィー

硫酸処理の終了した試料をカラムクロマトグラフィーによって更に精製する。なお、ここではシリカゲルカラムクロマトグラフィー、硝酸銀カラムクロマトグラフィー、多層カラムクロマトグラフィー、アルミナカラムクロマトグラフィー、活性炭カラムクロマトグラフィーが示されている。必要に応じてこれらを組み合わせるが、前 3 者はクリーンアップのために、後 2 者はクリーンアップおよび PCDD、PCDF、Co-PCB などのフラクション分離のために使用される。なお、ここで示すカラムクロマトグラフィーの展開溶媒の量は参考のため示したものであり、分画試験を行って決定する。

9.3.1 シリカゲルカラムクロマトグラフィー

次に示すシリカゲルカラムクロマトグラフィー、硝酸銀カラムクロマトグラフィーあるいは多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーのいずれかを行う。一般に、硫酸処理を行った場合は、硝酸銀カラムクロマトグラフィーを、アルカリ分解を行った場合は、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーのいずれかを行うことが多い。

9.3.1.1 シリカゲルカラムクロマトグラフィー

シリカゲルカラムクロマトグラフ管（シリカゲル 1.5g, 130°C, 3 時間活性化したもの）の液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げ、調製した試料を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げる。ヘキサン 80ml を流速 2.5ml/min で流し展開溶出させる。得られた溶出液をロータリーエバポレーターにて約 2ml まで濃縮し、活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィーまたはアルミナカラムクロマトグラフィーに供する。

9.3.1.2 硝酸銀カラムクロマトグラフィー

硝酸銀カラムクロマトグラフ管の液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げ、調製した試料を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げる。ヘ

- キサン 100ml を流速 2.5mL/min で流し展開溶出させる。得られた溶出液をロータリーエバポレーターにて約 2ml まで濃縮し、
- 9.3.1.3 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー
多層シリカゲルクロマト管の液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げ、調製した試験溶液を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げる。ヘキサン 200ml を流速 2.5mL/min で流し展開溶出させる。得られた溶出液をロータリーエバポレーターにて約 2ml まで濃縮し、活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィーに供する。
- 9.3.2 PCDD, PCDF および Co-PCB の分取
次に示すアルミナカラムクロマトグラフィーおよび活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィーのいずれかを行う。あるいは両方を行う。
- 9.3.2.1 アルミナカラムクロマトグラフィー
アルミナカラムクロマトグラフ管の液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで溶出した画分を静かに移し入れ、ジクロロメタン含有ヘキサン溶液で分画する。最初に 2%ジクロロメタン含有ヘキサン 65ml で溶出させ(第 1 画分:mono-ortho Co-PCBs 画分),次いで 60%ジクロロメタン含有ヘキサン 100ml で溶出する(第 2 画分:PCDDs, PCDFs, non-ortho Co-PCBs 画分),第 2 画分を濃縮した後、活性炭カラムにかける。
- 9.3.2.2 活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィー
活性炭シリカゲルクロマト管に調製した試験溶液を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げる。これに 25%ジクロロメタン含有ヘキサン溶液 100ml を流速 2.5mL/min で流し展開溶出させる。この画分には mono-ortho-CBs が含まれる。次いで、トルエン 100ml で溶出する。この画分には PCDDs, PCDFs 及び non-ortho-CBs が含まれる。25%ジクロロメタン含有ヘキサン画分及びトルエン画分をロータリーエバポレーターで濃縮し、更にゆるやかに窒素を吹き付け⁵⁷、濃縮した後、各画分に測定に必要なシリンジスパイク⁵⁸を添加して 10~50 μ L 程度に定容し、GC-MS 分析用溶液とする。カラムクロマトグラフィーとして、活性炭/無水硫酸ナトリウムを充填して用いることもできる。市販の活性炭シリカゲルによっては、mono-ortho Co-PCB もトルエン画分にくるので、この場合、トルエン画分のみを GC-MS 分析すればよい。
- 9.4 ガスクロマトグラフ/質量分析計の状態確認
- 9.4.1 GC-MS 測定条件の設定及び状態の確認
測定目的に応じて分析条件を設定し、試料の分析が可能なように調整する。この際、感度、直線性、安定性などのほか、分析の誤差となる干渉の有無の大きさ、その補正法など、十分信頼できるかどうか確認しておく (QA/QC 参照 (p.12))。
- 9.4.2 検量線の作成 (RRF と RRF_{SS} の算出)
新たに GC-MS 装置を導入した場合、及び標準溶液を変更した場合には、新たに検量線を作成して、RRF (各分析対象物質とそれに対応する同位体スパイク内標準物質との相対感度係数) 及び RRF_{SS} (同位体スパイク内標準物質とそれに対応するシリンジスパイク内標準物質との相対感度係数) を求める。各分析対象物質に対して、0.02~50 ng/ml の濃度範囲で 5 段階程度の標準溶液を調整する。この標準溶液には、定容前に、あらかじめ同位体スパイク及びシリンジスパイクに用いたものと同じ内標準物質を、ダイオキシン類及び Co-PCB が 2~10ng/ml となるように添加しておく。標準溶液の 1~2 μ l 程度を GC-MS に注入し、各分析対象物質のクロマトグラムを記録する。
各分析対象物質の二つのモニターイオンのピーク面積の強度比を求め、天然存在比とほぼ一致することを確認する。各分析対象物質の対応する内標準物質 (同位体スパイク) に対するピーク面積の比と、注入した標準溶液中の各分析対象物質と内標準物質 (同位体スパイク) の濃度の比を用いて、検量線を作成し、相対感度係数(RRF)を算出する。
- 9.4.2.1 相対感度係数(RRF)の算出

$$RRF = (A_{STD} \times C_{STD-IS}) / (A_{STD-IS} \times C_{STD})$$

$$A_{STD} : \text{標準溶液中の分析対象物質のクロマトグラムピーク面積値}$$

$$A_{STD-IS} : \text{標準溶液中の同位体スパイクのクロマトグラムピーク面積値}$$

C_{STD} : 標準溶液中の各化合物の量 (pg)

C_{STD-IS} : 標準溶液中の各同位体スパイクの量 (pg)

検量線の作成では、1つの濃度に対して、最低3回の分析を繰り返して行い、全濃度領域では、合計で15点以上のデータを得る。その平均値をRRFとする。この時のデータの変動係数は20%以内でなければならない。また、検量線データより、最小二乗法で一次回帰直線を求め、その傾きをRRFとしてもよい。この場合直線性が十分であるとともに回帰式の切片が限りなく0(ゼロ)に近いこと。

9.4.2.2 相対感度係数 (RRF_{SS}) の算出

内標準物質 (同位体スパイク) の内標準物質 (シリンジスパイク) に対する相対感度係数 (RRF_{SS}) を次式により算出する。

$$RRF_{SS} = (A_{STD-IS} \times C_{STD-SS}) / (A_{STD-SS} \times C_{STD-IS})$$

A_{STD-IS} : 標準溶液中の同位体スパイクのクロマトグラムピーク面積値

A_{STD-SS} : 標準溶液中のシリンジスパイクのクロマトグラムピーク面積値

C_{STD-IS} : 標準溶液中の各同位体スパイクの量 (pg)

C_{STD-SS} : 標準溶液中のシリンジスパイクの量 (pg)

9.5 測定

標準溶液及び試料の適当量をGC-MSに注入⁵⁹し、各同族体につき『表-5. 測定質量数の例。(p.19)』から任意の2つ以上の質量数のクロマトグラムを記録する。

9.6 試料中の濃度の算出

次式によって濃度を算出する。

$$C_{Sample} = ((A_{Sample} \times C_{Sample-IS}) / (A_{Sample-IS} \times RRF)) \times (1/V)$$

C_{Sample} : 分析対象物質の濃度 (pg/mL または pg/g)

A_{Sample} : 分析試料中の各化合物のクロマトグラムピーク面積値

$A_{Sample-IS}$: 分析試料中の各同位体スパイクのクロマトグラムピーク面積値

$C_{Sample-IS}$: 分析試料への同位体スパイクの量 (pg)

V : 試料採取量 (mL または g)

PCDDs 及び PCDFs の 2,3,7,8-位塩素置換異性体はそれぞれ対応する17種類の2,3,7,8-位塩素置換異性体の標準物質及び同位体スパイクの濃度、添加量及びレスポンスを用いて濃度を算出する。Co-PCB に関してはそれぞれ対応する12種類のCo-PCBの標準物質及び同位体スパイクの濃度、添加量及びレスポンスを用いて濃度を算出する。

9.7 回収率の算出

内標準物質 (同位体スパイク) のクロマトグラムピーク面積値と内標準物質 (シリンジスパイク) のクロマトグラムピーク面積値の比、及び対応する相対感度係数 (RRF_{SS}) を用いて、次式により、回収率 (R_c) を算出する。

$$R_c = (A_{Sample-IS} \times C_{Sample-SS} \times 100) / (A_{Sample-SS} \times RRF_{SS} \times C_{Sample-IS})$$

$A_{Sample-IS}$: 分析試料中の各同位体スパイクのクロマトグラムピーク面積値

$C_{Sample-SS}$: 分析試料中のシリンジスパイクの量 (pg)

$A_{Sample-SS}$: 分析試料中のシリンジスパイクのクロマトグラムピーク面積値

RRF_{SS}: 検量線作成時に求めた内標準物質 (同位体スパイク) の内標準物質 (シリンジスパイク) に対する相対感度係数

$C_{Sample-IS}$: 分析試料への同位体スパイクの量 (pg)

9.8 PCDDs, PCDFs 及び Co-PCBs の同定

PCDDs PCDFs 及び Co-PCBs 各異性体は、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比が標準物質のものとはほぼ同じであり、『表-6. PCDDs, PCDFs 及び Co-PCBs の塩素同位体の理論天然存在比。』に示す塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比に対して±30%以内であり、更にピークの相対保持時間が標準物質及び対応する内部標準物質と一致することで同定する。

9.8.1 実測濃度の表記

- ・2,3,7,8-位塩素置換異性体 (17 化合物) 及び Co-PCB (12 化合物) の各実測濃度が目標定量下限値未満であった場合、2,3,7,8-置換位置異性体 (17 化合物) 及びコプラナ PCB (12 化合物) の各実測濃度が検出下限未満であったか検出しなかったのかわかるように表記しておくことが望ましい。これらは実測値に加算する必要はないが、最大見積 TEQ 計算の際に参考とする必要がある。
- ・2,3,7,8-位塩素置換異性体 (17 化合物) 及びコプラナ PCB (12 化合物) の各実測濃度は有効数字 2 桁で表記する。
- ・2,3,7,8-位塩素置換異性体 (17 化合物) の濃度の総和を Total(PCDDs+PCDFs)として有効数字 2 桁で表記する⁶⁰。
- ・PCDDs に含まれる全ての化合物が目標定量下限値未満であった場合、PCDDs の実測濃度は N.D. と表記する。
- ・PCDFs に含まれる全ての化合物が目標定量下限値未満であった場合、PCDFs の実測濃度は N.D. と表記する。
- ・PCDDs と PCDFs が共に N.D.であった場合、Total (PCDDs+PCDFs)の実測濃度は N.D.と表記する。
- ・IUPAC #77, #81, #126, #169 の実測濃度を積算し、non-ortho PCBs 実測濃度として有効数字 2 桁で表す。
- ・IUPAC#105, #114, #118, #123, #156, #157, #167, #189 の実測濃度を積算し、mono-ortho PCBs 実測濃度として有効数字 2 桁で表す。
- ・IUPAC #77, #81, #126, #169, #105, #114, #118, #123, #156, #157, #167, #189 の濃度を積算し、Total Co-PCBs 実測濃度として有効数字 2 桁で表す⁶¹。
- ・N.D.表記となっている異性体に関しては、定量下限値の半値も計算しておく。

9.8.2 TEQ の算出

- ・有効数字 2 桁でまるめた 2,3,7,8-位塩素置換異性体 (17 化合物) 及び Co-PCB (12 化合物) の各実測濃度に TEF を乗じ、TEQ を算出する。一例として WHO-1998 による TEF を『表-7. TEQ 算出の為の TEF. (p.21)』に示す。各 2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs の TEQ は 2 桁表記とする。
- ・2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs 濃度が目標定量下限値未満であった場合、毒性等量は 0 (ゼロ) として表記し、その右横にカッコ書きで最大見積 TEQ を記載する。最大見積 TEQ は各化合物の目標定量下限値の 1/2 に TEF を乗じたものとする⁶²。
- ・実測濃度に N.D.が表記された場合(最大見積 TEQ が表記された場合)、Total PCDDs, Total PCDFs, Total(PCDDs+PCDFs), non-ortho PCBs, mono-ortho PCBs, Total Co-PCBs, Total (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)にもカッコ書きで最大見積 TEQ を記載する。この最大見積 TEQ は各化合物の TEQ と最大見積 TEQ の合計で表す。
- ・Total PCDDs(TEQ)及び Total PCDFs(TEQ)は 2 桁表記とする。
- ・Total PCDDs(TEQ)+Total PCDFs(TEQ)は 2 桁表記とする。
- ・non-ortho PCBs の TEQ は 2 桁表記とする。
- ・mono-ortho PCBs の TEQ は 2 桁表記とする。
- ・Co-PCB の Total TEQ は 2 桁表記とする。
- ・PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の Total TEQ は 2 桁表記とする。
- ・各実測濃度から PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の Total TEQ を算出するまでの過程で数値のまるめは行わない。

9.8.3 測定結果の表記方法

測定結果の表記方法の例を『表-8. PCDDs, PCDFs 及び Co-PCBs 測定分析結果の表記例. (p.22)』に示す。

10 安全管理

ここでは、測定分析に係る者の安全や、区域外への化学物質や感染性試料の漏洩防衛の観点から留意すべき事柄をまとめた。

10.1 試料前処理室及び GC-MS 室の構造

試料前処理室及び GC-MS 室内の空気は活性炭フィルターと HEPA フィルター等を通じた後、屋外へ排気する構造とすることが望ましい。

10.2 試薬の管理

測定分析に使用する有機溶媒の管理を行うこと。各有機溶媒毎に購入量と廃棄量の記録を取ること。有機溶媒が揮散することを可能な限り防御するように工夫し、さらに試料前処理室内の換気を十分とれるようにすること。

10.3 標準物質の管理

標準物質は施設可能な冷蔵庫に保管し、購入及び使用の記録を取ること。

10.4 分析者

区域内では専用の実験衣及び靴を着用すること。化学物質への曝露と生体試料による感染を防止するために、試料前処理室内では常に耐溶剤製の不浸透手袋等及び安全眼鏡を装着すること。

10.5 測定分析機関の義務

試料前処理室に立ち入る許可を持っている者に関しては労働安全衛生法に定められた特定化学物質に関わる定期的健康診断を年 2 回実施すること。

10.6 GC-MS

GC-MS ロータリーポンプの排気、GC のパージガスは、活性炭フィルターを通じた後排気されるようにすること。

10.7 血液の付着したガラス器具の洗浄

滅菌した後、洗浄する。

10.8 血液の付着した廃棄物の管理

血液採取及び搬入時に用いられた血液バッグや作業中に血液の付着した布等はオートクレーブバッグに入れた後、高圧蒸気滅菌し廃棄する。

10.9 その他の廃棄物の管理

上記以外に試料前処理室実験室及び GC-MS 測定室内で生じた各種廃棄物は種別に分類し、適切に保管すること。

11 精度管理及び精度保証

PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs の測定データに関しては、最終測定値のみでは結果の確からしさを確認することは困難である場合も多い。そこで、品質保証(QA)/品質管理(QC)・精度管理⁶⁾について記述した。本記述は PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs に係る調査を行う機関が、一定水準以上の測定分析結果を報告することが可能となるように、調査に直接的に関わる事項に対して、記録として要求される項目について記述したものである。PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs に係る調査を行う全機関は、少なくともここで述べる項目に関する情報を記録・保管しなければならない。なお、本マニュアルでは PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs の測定分析結果の報告までを対象としており、得られたデータを用いた考察や解析等の部分に関しては含まない。

なお、ここで示した各項目が満足されていない場合、その原因を明らかにし、取り除いた後、再分析、再測定等適切な処置をおこなう。

11.1 精度管理にかかわる作業とその記録

11.1.1 試料採取の記録

試料の採取方法（例えばどの様な採血方法であったか）を記録する。

11.1.2 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する。試料確認の日時、確認した人の所属・氏名、試料の試料前処理室まで搬送された手段・状態、試料の入っていた容器の種類・サイズ、保管する場合、その保管場所、保管方法、試料の管理番号を記録する。運送業者を利用した場合、その配送伝票の複製を保管する。

11.2 測定分析の記録

11.2.1 使用器具・機材・装置

- 使用した器具に関して、メーカー、準備方法（必要であれば洗浄方法）を記録する。
- 11.2.2 使用試薬
分析に用いた試薬のメーカー名、製品名、等級、精製方法等を記録する。
- 11.2.3 標準物質・標準溶液
分析に用いた試薬のメーカー名、製品名等を記録する。
- 11.2.4 標準溶液調製記録
標準溶液を調製した状況を記録する。
- 11.2.5 試料前処理室等の清浄度の記録
測定分析が行われた雰囲気客観的に判断可能なような記録（例えば試料前処理室及び GC-MS 室の温度・清浄度の記録等）を取る。
- 11.2.6 分析前処理記録
分析者の所属、氏名、試料の状態、分析の各段階における操作日時、試料量（分析に供した量）、各試薬使用量、試料前処理室雰囲気等、一連の前処理において必要な情報を記録する。
- 11.2.7 GC-MS の記録
- 11.2.7.1 GC-MS 日常点検記録
GC-MS の日常点検結果（冷却水、真空ポンプ、真空度等の基本的な事項）を記録する。
- 11.2.7.2 GC-MS メンテナンス記録
GC-MS に関して日常点検の範疇を超える点検・調整事項（修理、磁場調整等日常的には発生しない事柄）があれば記録する。
- 11.2.7.3 GC-MS 使用状況記録
GC-MS の使用状態（各種消耗品の交換、イオン源の交換、GC カラムの交換、GC カラムエージング、フライトチューブベーキング、イオン源ベーキング、測定検体数等、どのような状況で使用されたか）を記録する。
- 11.2.7.4 GC-MS 調整の記録
GC-MS 測定分析条件を記録する。
- 11.2.7.5 透過率の記録
設定分解能時のイオン透過率の記録。
- 11.2.7.6 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。
- 11.2.7.7 感度の記録
測定時に必要な感度が得られていることを確認できる記録（クロマトグラム等）。
- 11.2.7.8 標準物質の同位体比の確認
測定した標準物質中の各化合物に関して、2つのモニターイオンのレスポンス比が理論値とずれていないことを確認できる記録。理論塩素同位体存在比と実測同位体比の採用範囲は30%以内とする。『参照：表6. PCDDs, PCDFs 及び Co-PCBs の塩素同位体の理論天然存在比。(p.20)』
- 11.2.7.9 相対感度係数 (RRF)
RRF の変動は検量線作成時と比較して±20%以内であることとする。
- 11.2.7.10 測定順の記録
GC-MS による測定の順番の記録。標準溶液、最終溶媒ブランク、全操作ブランク、試料、2重測定（同一測定バイアルからの GC/S 測定）、2重測定（試料採取からの2重測定）等、試料の測定順番の記録。
- 11.2.7.11 クロマトグラムの記録
標準溶液、最終溶媒ブランク、全操作ブランク、試料に関する各測定質量数のクロマトグラムの記録。
- 11.3 計算
- 11.3.1 計算工程の記録
標準溶液の濃度、内部標準の添加量、GC-MS 測定面積値、試料採取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。

- 11.3.2 同位体比の確認記録
測定に用いた同位体の理論比との差が判明する記録。上記計算の工程に含まれていれば良い。
- 11.3.3 回収率の確認記録
シリンジスパイクを用いて計算した回収率の記録。上記計算の工程に含まれていれば良い。回収率は、17種類のPCDDs及びPCDFs各2,3,7,8-位塩素置換異性体及び12種類のCo-PCBsにおいて各々50-120%の範囲であることが望ましい。25-150%の範囲の外にあるときは再測定を実施する。
- 11.4 ブランク試験
- 11.4.1 採血器材のブランク
採血器材のブランク試験を行い、その結果を記録する。採血器材の製造ロットが変わる毎に行う。
- 11.4.2 全操作ブランク
試料に対して行う分析方法と同一の方法で操作を行う。全操作ブランクの試験の記録。全操作ブランクは分析検体数10に対して1以上の頻度で行う。
- 11.4.3 同位体スパイクの検査
同位体スパイク中に存在する¹²C化合物が、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。
- 11.5 2重測定（試料の前処理から）⁶⁴
可能であれば試料採取の段階で2つの試料を採取し、個々に測定分析を行うことが望ましい。この操作は分析検体数およそ10に対して1程度の頻度で行う。この2重測定の結果は各2,3,7,8-位塩素置換異性体の実測濃度と実測濃度の平均値との差で50%以内であることが要求される（実測濃度が目標定量下限値の10倍以下の化合物に関しては規定しない）。試料採取日時が異なっても同一のプロジェクト内で発生する分析検体数10に対して1程度の頻度で行えば良い。
- 11.6 2重測定（GC-MS測定）
GC-MSによる2重測定を測定試料に対し、分析検体数およそ10に対して1程度の頻度で行う。この2重測定の結果は各2,3,7,8-位塩素置換異性体の実測濃度の差で30%以内であることが要求される（実測濃度が目標定量下限値の10倍以下の化合物に関しては規定しない）。同一のプロジェクト内における総検体数が10未満の場合、あるいはGC-MS測定のバッチが同一プロジェクトで10試料未満であるような場合、2重測定（GC-MS測定）の結果は他のプロジェクトの結果と共用でもよい。
- 11.7 品質管理チェック試料（QCCS）の測定
定期的にQCCSを測定し、その結果を記録する⁶⁵。
- 11.8 外部機関とのインターキャリブレーション
定期的、もしくは必要に応じて外部機関とのインターキャリブレーションを実施し、その結果を記録・保存する。

表-1. 定量する化合物の名称等.

化合物の名称等		CAS Registry Number	IUPAC Number	
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	1746-01-6	-	
	1,2,3,7,8-PeCDD	40321-76-4	-	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	39227-28-6	-	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653-85-7	-	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408-74-3	-	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35822-39-4	-	
	OCDD	3268-87-9	-	
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	51207-31-9	-	
	1,2,3,7,8-PeCDF	57117-41-6	-	
	2,3,4,7,8-PeCDF	57117-31-4	-	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	70648-26-9	-	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	57117-44-9	-	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	72918-21-9	-	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	60851-34-5	-	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	67562-39-4	-	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	55673-89-7	-	
	OCDF	39001-02-0	-	
Co-PCBs	<i>non-ortho</i>	3,3',4,4'-TeCB	32598-13-3	# 77
		3,4,4',5-TeCB	70362-50-4	# 81
		3,3',4,4',5-PeCB	57465-28-8	#126
		3,3',4,4',5,5'-HxCB	32774-16-6	#169
	<i>mono-ortho</i>	2,3,3',4,4'-PeCB	32598-14-4	#105
		2,3,4,4',5-PeCB	74472-37-0	#114
		2,3',4,4',5-PeCB	31508-00-6	#118
		2',3,4,4',5-PeCB	65510-44-3	#123
		2,3,3',4,4',5-HxCB	38380-08-4	#156
		2,3,3',4,4',5'-HxCB	69782-90-7	#157
		2,3',4,4',5,5'-HxCB	52663-72-6	#167
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	39635-31-9	#189

表-2. 本マニュアルで規定するPCDDs, PCDFs及びCo-PCBs各化合物の目標定量下限値.

化合物の名称等	IUPAC Number	目標定量下限値			
		(pg/g-lipid)	(pg/g または mL)		
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	-	1	0.003	
	1,2,3,7,8-PeCDD	-	1	0.003	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	-	2	0.006	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	-	2	0.006	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	-	2	0.006	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-	2	0.006	
	OCDD	-	4	0.01	
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	-	1	0.003	
	1,2,3,7,8-PeCDF	-	1	0.003	
	2,3,4,7,8-PeCDF	-	1	0.003	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	-	2	0.006	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	-	2	0.006	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	-	2	0.006	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	-	2	0.006	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-	2	0.006	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-	2	0.006	
	OCDF	-	4	0.01	
Co-PCBs	non-ortho	3,3',4,4'-TeCB	# 77	10	0.03
		3,4,4',5'-TeCB	# 81	10	0.03
		3,3',4,4',5'-PeCB	#126	10	0.03
		3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	10	0.03
	mono-ortho	2,3,3',4,4'-PeCB	#105	50	0.15
		2,3,4,4',5'-PeCB	#114	50	0.15
		2,3',4,4',5'-PeCB	#118	50	0.15
		2',3,4,4',5'-PeCB	#123	50	0.15
		2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	50	0.15
		2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	50	0.15
		2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	50	0.15
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	50	0.15

pg/g-lipid : 脂質重量あたりの濃度

pg/gまたはmL : 試料全量あたりの濃度 (血液中の脂質濃度を0.3%として計算している。血液中の脂質濃度はかなり変動することに留意する必要がある)

表-3. 測定に用いる標準物質.

化合物の名称等		IUPAC Number	
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	-	
	1,2,3,7,8-PeCDD	-	
	1,2,3,4,7,8-HCDD	-	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	-	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	-	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-	
	OCDD	-	
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	-	
	1,2,3,7,8-PeCDF	-	
	2,3,4,7,8-PeCDF	-	
	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	-	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-	
	OCDF	-	
Co-PCBs	<i>non-ortho</i>	3,3',4,4'-TeCB	# 77
		3,4,4',5-TeCB	# 81
		3,3',4,4',5-PeCB	#126
		3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169
		2,3,3',4,4'-PeCB	#105
	<i>mono-ortho</i>	2,3,4,4',5-PeCB	#114
		2,3',4,4',5-PeCB	#118
		2',3,4,4',5-PeCB	#123
		2,3,3',4,4',5-HxCB	#156
		2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157
		2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189

表4. 測定に用いる同位体スパイク.

		化合物の名称等
PCDDs		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDD
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
		$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD
PCDFs		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF
Co-PCBs	<i>non-ortho</i>	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-TeCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -3,4,4',5'-TeCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5'-PeCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5,5'-HxCB
	<i>mono-ortho</i>	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4'-PeCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4',5'-PeCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5'-PeCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2',3,4,4',5'-PeCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5,5'-HxCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB

表-5. 測定質量数の例.

化合物の名称等	測定質量数				
	M	M+2	M+4		
PCDDs	¹² C ₁₂	¹² C ₁₂ -TeCDDs	319.8965**	321.8936*	323.8906
		¹² C ₁₂ -PeCDDs	353.8576	355.8546*	357.8516** ⁽¹⁾
		¹² C ₁₂ -HxCDDs	387.8186	389.8157*	391.8127** ⁽²⁾
		¹² C ₁₂ -HpCDDs	421.7796	423.7766*	425.7737**
		¹² C ₁₂ -OCDD	455.7407	457.7377**	459.7348*
	¹³ C ₁₂	¹³ C ₁₂ -TeCDDs	331.9368**	333.9339*	335.9309
		¹³ C ₁₂ -PeCDDs	365.8978	367.8949*	369.8919**
		¹³ C ₁₂ -HxCDDs	399.8589	401.8559*	403.8530**
		¹³ C ₁₂ -HpCDDs	433.8199	435.8169*	437.8140**
		¹³ C ₁₂ -OCDD	467.7809	469.7779	471.7750*
PCDFs	¹² C ₁₂	¹² C ₁₂ -TeCDFs	303.9016**	305.8987*	307.8957
		¹² C ₁₂ -PeCDFs	337.8627	339.8597*	341.8567**
		¹² C ₁₂ -HxCDFs	371.8237	373.8208*	375.8178**
		¹² C ₁₂ -HpCDFs	405.7847	407.7818*	409.7789**
		¹² C ₁₂ -OCDF	439.7457	441.7428**	443.7399*
	¹³ C ₁₂	¹³ C ₁₂ -TeCDFs	315.9419**	317.9389*	319.9360
		¹³ C ₁₂ -PeCDFs	349.9029	351.9000*	353.8970**
		¹³ C ₁₂ -HxCDFs	383.8639	385.8610*	387.8580**
		¹³ C ₁₂ -HpCDFs	417.8250	419.8220*	421.8191**
		¹³ C ₁₂ -OCDF	451.7860	453.7830**	455.7801*
Co-PCBs	¹² C ₁₂	¹² C ₁₂ -TeCBs	289.9224**	291.9194*	293.9165
		¹² C ₁₂ -PeCBs	323.8834	325.8804*	327.8775**
		¹² C ₁₂ -HxCBs	357.8444	359.8415*	361.8385**
		¹² C ₁₂ -HpCBs	391.8054	393.8025*	395.7995**
	¹³ C ₁₂	¹³ C ₁₂ -TeCBs	301.9626**	303.9597*	305.9567
		¹³ C ₁₂ -PeCBs	335.9236	337.9207*	339.9177**
		¹³ C ₁₂ -HxCBs	369.8847	371.8817*	373.8788**
		¹³ C ₁₂ -HpCBs	403.8457	405.8428*	407.8398**

*: 親イオン群の中で存在比が最も高い塩素同位体の質量数

** : 親イオン群の中で存在比が2番目に高い塩素同位体の質量数

(1)及び(2) : 試料中のPCB濃度が高い場合、この質量数は妨害を受ける可能性がある。

表-6. PCDDs, PCDFs及びCo-PCBsの塩素同位体の理論天然存在比.

化合物の名称等		理論天然存在比				
		M	M+2	M+4	M+6	M+8
PCDDs	TeCDDs	77.43	100.00	48.74	10.72	0.94
	PeCDDs	62.06	100.00	64.69	21.08	3.50
	HxCDDs	51.79	100.00	80.66	34.85	8.54
	HpCDDs	44.43	100.00	96.64	52.03	16.89
	OCDDs	34.54	88.80	100.00	64.48	26.07
PCDFs	TeCDDs	77.55	100.00	48.61	10.64	0.92
	PeCDDs	62.14	100.00	64.57	20.98	3.46
	HxCDDs	51.84	100.00	80.54	34.72	8.48
	HpCDDs	44.47	100.00	96.52	51.88	16.80
	OCDDs	34.61	88.89	100.00	64.39	25.98
Co-PCBs	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
	HpCBs	43.93	100.00	97.67	53.09	17.38

各塩素数毎に存在比が最も高い質量数の存在比を100として示してある。

表-7. TEQ算出の為のTEF.

化合物の名称等		IUPAC Number	WHO,1998-TEF	
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	-	1	
	1,2,3,7,8-PeCDD	-	1	
	1,2,3,4,7,8-HCDD	-	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	-	0.0001	
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	-	0.1	
	1,2,3,7,8-PeCDF	-	0.05	
	2,3,4,7,8-PeCDF	-	0.5	
	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	-	0.0001	
Co-PCBs	<i>non-ortho</i>	3,3',4,4'-TeCB	# 77	0.0001
		3,4,4',5'-TeCB	# 81	0.0001
		3,3',4,4',5'-PeCB	#126	0.1
		3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	0.01
	<i>mono-ortho</i>	2,3,3',4,4'-PeCB	#105	0.0001
		2,3,4,4',5'-PeCB	#114	0.0005
		2,3',4,4',5'-PeCB	#118	0.0001
		2',3,4,4',5'-PeCB	#123	0.0001
		2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	0.0005
		2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	0.0005
		2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	0.00001
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	0.0001

表-8. PCDDs, PCDFs及びCo-PCBs測定分析結果の表記例。

化合物の名称等	IUPAC Number	実測濃度 (pg/g-lipid)	WHO,1998-TEF	
			毒性係数 TEF	毒性等量 TEQ (pg-TEQ/g-lipid)
P C D D s	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	-	0.0001	
	Total PCDDs	-	-	
P C D F s	2,3,7,8-TeCDF	-	0.1	
	1,2,3,7,8-PeCDF	-	0.05	
	2,3,4,7,8-PeCDF	-	0.5	
	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	-	0.0001	
Total PCDFs	-	-		
Total (PCDDs+PCDFs)		-	-	
C o - P C B s	3,3',4,4'-TeCB	#77	0.0001	
	3,4,4',5'-TeCB	#81	0.0001	
	3,3',4,4',5'-PeCB	#126	0.1	
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	0.01	
	Total non-ortho PCBs	-	-	
	2,3,3',4,4'-PeCB	#105	0.0001	
	2,3,4,4',5'-PeCB	#114	0.0005	
	2,3',4,4',5'-PeCB	#118	0.0001	
	2',3,4,4',5'-PeCB	#123	0.0001	
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	0.0005	
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	0.0005	
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	0.00001	
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	0.0001	
Total mono-ortho PCBs	-	-		
Total Co-PCBs		-	-	
Total (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)		-	-	

[注]

1.実測濃度 : ダイオキシン類及びコプラナ PCB 濃度 (pg/g-lipid)

2.毒性等量 : 2,3,7,8-TeCDD 毒性等量 (pg-TEQ/g-lipid)

カッコ内の数値は実測濃度が目標定量下限値未満であった場合、目標定量下限値の 1/2 を用いて算出した最大見積もり濃度を表す。

3.表中『N.D.』は目標定量下限値未満を表す。

4.Total PCDDs 及び Total PCDFs は PCDD 及び PCDF それぞれにおける各 2,3,7,8-位塩素置換異性体の合計を表す (その他の化合物は含んでいない)。

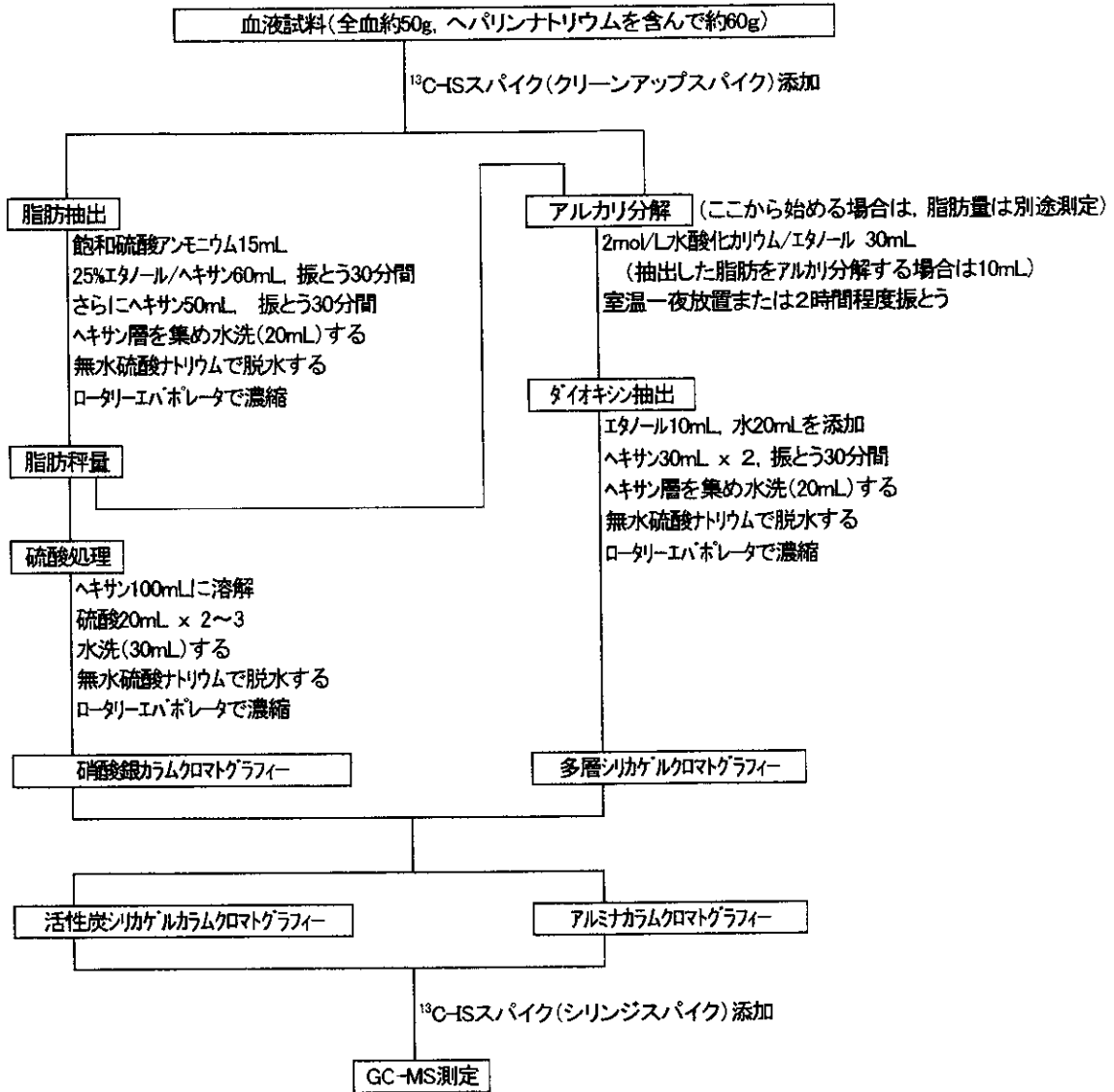
5.Total (PCDDs+PCDFs) は各 2,3,7,8-位塩素置換異性体の合計を表す (その他の化合物は含んでいない)。

6.Total non-ortho PCBs 及び Total mono-ortho PCBs はそれぞれ各 non-ortho CB 及び mono-ortho CB の合計を表す。

7.Total Co-PCBsはCo-PCBs各化合物の合計を表す。

図1. 血液中ダイオキシン類の分析フロー図

分析手順にはいくつかのオプションがありうる。ここでは標準的なフロー図を示す。



12 解説編

- 1 coplaner-PCBs
- 2 polychlorobiphenyl または polychlorinatedbiphenyl
- 3 *ortho*-position
- 4 isomer
- 5 congener または homologue
- 6 検出器の信号をスムージング等の処理によって取り込んでいる装置の場合、S/N の取り扱いに注意する。
- 7 polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins
- 8 polychlorinated dibenzofurans
- 9 tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins
- 10 pentachlorodibenzo-*p*-dioxins
- 11 hexachlorodibenzo-*p*-dioxins
- 12 heptachlorodibenzo-*p*-dioxins
- 13 octachlorodibenzo-*p*-dioxin
- 14 tetrachlorodibenzofurans
- 15 pentachlorodibenzofurans
- 16 hexachlorodibenzofurans
- 17 heptachlorodibenzofurans
- 18 octachlorodibenzofuran
- 19 tetrachlorobiphenyls
- 20 pentachlorobiphenyls
- 21 hexachlorobiphenyls
- 22 heptachlorobiphenyls
- 23 2,3,7,8-TeCDD toxicity equivalency factor
- 24 2,3,7,8-TeCDD toxicity equivalency quantity
- 25 isotope dilution mass spectrometry. 定量する目的物質と同一の化学構造を持ち、特定の元素が天然の元素同位体組成と異なっている濃縮同位体スパイクを試料に添加し、最終的に試料中の同位体組成のずれから目的物質の濃度を定量する方法。PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の場合、構成する炭素あるいは塩素の一部あるいは全部を ^{13}C または ^{37}Cl に置き換えた安定同位体スパイクを用いる。 ^{13}C の天然存在比は無視できるほど小さいので定量計算は簡単である。この方法は分析途中に同位体分離が起こらないことが条件となる。定量結果が回収率によらないという利点がある。
- 26 gas chromatograph/mass spectrometry
- 27 gas chromatograph/mass spectrometer
- 28 high resolution gas chromatography
- 29 high resolution gas chromatograph
- 30 high resolution mass spectrometry
- 31 high resolution mass spectrometer
- 32 high resolution gas chromatograph/high resolution mass spectrometry
- 33 high resolution gas chromatograph/high resolution mass spectrometer
- 34 selected ion monitoring. 磁場を固定し、加速電圧を変化させることによって指定した質量数のイオンをモニターする方法。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。
- 35 relative response factor
- 36 not determined
- 37 electron ionization
- 38 International Union of Pure and Applied Chemistry
- 39 World Health Organization
- 40 Quality Assurance / Quality Control
- 41 Quality Control Check Sample
- 42 試料前処理室は前室を含む 2 重扉構造としたり、試料前処理室内への給気・排気はプレフィルター、活性炭フィルター、HEPA フィルターを通じた後行う構造とする等して試料前処理室雰囲気由来の汚染を防ぐよう留意することが望ましい。試料前処理室の給気側に活性炭フィルター及び HEPA フィルターを設置し、目安としては米国連邦規格 (Federal Standard) FS 209E クラス 1,000~10,000, あるいは JIS B 9920 クラス 6~7 程度するとブランク値低減に有効であると考えられる。試料前処理室は加圧型、陰圧型どちらでも良いが、クリーン度の観点から考えれば加圧型の試料前処理室の方が有利である。加圧型、陰圧型共に試料前処理室外に空気が漏洩しないような構造が必要であり、ま

た、試料前処理室内作業者の安全の観点から十分な空気供給量を確保することも必要である。この試料前処理室内では極力排ガス、灰、排水、土壌、堆積物等の試料を扱わないようにする。GC-MS は可能であれば血液専用のものを用意する等し試料の二次汚染に十分留意する。GC-MS を設置する部屋は試料前処理室とは別にする。GC-MS 室内空気の屋外への排気はプレフィルター、活性炭フィルター、HEPA フィルターを通じた後行う構造とする。試料前処理室の清浄度や温度をモニターする等して試料前処理室及び GC-MS 室の室内空気が正常に管理されていることを確認することが望ましい。

43 試薬類の管理を行うこと。例えば有機溶媒に関しては購入した量と廃棄した量の記録を取り収支を把握すること。試料前処理室内では有機溶媒を回収するような装置、例えばロータリーエバポレーターの減圧用ポンプの排気先にはガス冷却管等の回収装置を設けること。

44 ロータリーエバポレーター等で減圧乾燥させてはならない。

45 ロータリーエバポレーター等で減圧乾燥させてはならない。

46 活性炭シリカゲルは十分洗浄しないと測定に影響を与えるような妨害が出る場合が多い。

47 デカンの代わりにノナンあるいはイソオクタン等でも良い。溶媒の種類によって GC 注入可能量が異なるので注意すること。

48 ガラス器具等は合成洗剤を用いた洗浄、水洗浄、有機溶媒洗浄等により汚染がないようにする。

49 トラップ球を使用することによりロータリーエバポレーター内での還流による接続部からの汚染を防ぐことができる。

50 カラムクロマトグラフィーにおいて使用する充てん剤や溶媒の種類及び量は標準物質や実試料を用いた分画試験を行って決めること。

51 ロックマス、質量校正に使用する化合物は規定しない。

52 例えば同位体スパイク、ロックマスモニターの測定質量数のデータ取込時間を短くする等し、極力1ピークあたりのデータポイント数が多くなるようにする。

53 集中配管等でキャリアーガスのボンベが GC と離れている場合、GC 入口にガス精製装置を装着すると良い。

54 分析装置の高感度化により超微量の検出が可能な時は試料採取量を少なくできる。

55 他にアセトン：ヘキサン、メタノール：クロロホルム、エタノール：ジエチルエーテルを用いる方法もある。

56 内部標準をデカン溶液とした時は、デカンが留去されにくいので、バス温度を高め設定してデカンを十分に除くことが必要である。また、バス温度を高くしすぎると回収率が低下するので注意する必要がある。

57 窒素吹き付け操作に関しては窒素流量が多い、あるいは温度が高すぎると回収率が低下する場合があるので注意する。また、試料を完全に蒸発乾固させてしまうと回収率が低下する場合があるので注意する。

58 シリンジスパイクには、試料に添加した同位体スパイク以外のものを用いる。シリンジスパイクには GC-MS 測定における各測定毎に（1 injection に付）1種類以上使用する。

59 検量線用標準溶液の測定は毎回行う必要はない。検量線に使用する濃度範囲で1種類の標準溶液を試料とともに測定する。

60 Total (PCDDs+PCDFs)実測濃度を有効数字2桁でまるめた Total PCDDs 実測濃度と Total PCDFs 実測濃度の和で表してはならない。

61 Total Co-PCBs 実測濃度を有効数字2桁でまるめた non-ortho PCBs 実測濃度と mono-ortho PCBs 実測濃度の和で表してはならない。

62 1/2 以外にも 0 あるいは 1 を用いて計算する場合もある。

63 精度管理には内部精度管理と外部精度管理がある。ここではこの内、内部精度管理について示したものである。内部精度管理は調査から分析値の結果作成までの QA/QC に直接あるいは間接的に関係する事項に関して、調査機関が機関内で自主的に行う管理事項であり、基本的には、『いつ』・『誰が』・『どこで』・『何のために』・『何を』・『どのよう』に行ったかが半明し、保管した記録から関係する全ての情報をトレースできることが条件となる。

64 調査計画によって頻度等については変更することができる。また、2重測定に必要な血液試料量の採取が困難な時は、QCCS で代用できる。

65 血液 QCCS を準備し、用いる。

厚生労働科学研究費補助金研究（食品・化学物質安全総合研究事業）

「ダイオキシン類等の化学物質の食品及び生体試料検査における
信頼性確保と生体曝露モニタリング法の確立に関する研究」

分担研究報告書

食品中ダイオキシン類分析の信頼性確保に関わる調査研究

分担研究者 米谷民雄