

表 2 粉乳(母乳模擬試料)測定結果

		試料中濃度 (pg/粉末ミルク 1g)				
		1回目	2回目	3回目	平均	標準偏差
PCDDs 異性体	2, 3, 7, 8-TeCDD	0.65	0.63	0.64	0.64	0.010
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	1.5	1.5	1.6	1.6	0.028
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0.80	0.84	0.81	0.82	0.016
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	2.4	2.4	2.3	2.4	0.027
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0.74	0.76	0.76	0.75	0.010
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	0.44	0.43	0.42	0.43	0.012
	OCDD	1.1	1.1	1.1	1.1	0.030
PCDFs 異性体	2, 3, 7, 8-TeCDF	0.42	0.43	0.42	0.43	0.0063
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0.10	0.10	0.091	0.09	0.0032
	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	3.1	3.1	3.0	3.07	0.018
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	1.6	1.6	1.6	1.63	0.016
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	1.6	1.6	1.6	1.60	0.026
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0.043	0.052	0.041	0.05	0.006
	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	1.8	1.9	1.8	1.84	0.035
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	0.16	0.15	0.16	0.16	0.0023
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	0.017	0.018	0.021	0.02	0.0021
	OCDF	0.020	0.027	0.017	0.02	0.0052
TEQ-PCDDs/PCDFs	4.7	4.7	4.7	4.7	0.010	
Co-PCBs 異性体	3, 4, 4', 5-TeCB (#81)	0.61	0.59	0.59	0.60	0.01
	3, 3', 4, 4'-TeCB (#77)	1.4	1.4	1.4	1.4	0.01
	3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	6.4	6.6	6.5	6.5	0.08
	3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)	1.3	1.4	1.4	1.4	0.03
	2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	7.6	6.9	7.9	7.5	0.52
	2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	600	602	529	577	41
	2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	125	118	106	116	9.7
	2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	11	12	10	11	0.72
	2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#167)	37	31	33	33	3.1
	2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)	84	84	88	85	2.5
	2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB (#157)	15	15	15	15	0.28
	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB (#189)	8.6	6.3	7.2	7.4	1.19
TEQ-PCBs	0.79	0.80	0.79	0.79	0.0089	
TEQ-PCDDs/PCDFs/PCBs	5.5	5.5	5.5	5.5	0.010	
脂質 (mg/粉末ミルク 1g)	261	270	269	267	4.84	

表3 ブランク試験結果

Congener	ブランク	血清ブランク	
	(pg)	(pg/g)	(pg/g Lipid)
2, 3, 7, 8-TeCDD	-	-	-
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	-	-	-
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, 6, 7, 8-HpCDD	-	-	-
OCDD	0 183	0 073	31
2, 3, 7, 8-TeCDF	0 008	0 003	1 3
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0 006	0 002	1 0
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0 005	0 002	0 81
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	-	-	-
3, 4, 4', 5-TeCB (#81)	0 0064	0 003	1 1
3, 3', 4, 4'-TeCB (#77)	0 068	0 027	11
3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	0 0099	0 0040	1 7
3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)	-	-	-
2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	-	-	-
2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	0 803	0 32	134
2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	-	-	-
2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	-	-	-
2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#167)	-	-	-
2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)	-	-	-
2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB (#157)	-	-	-
2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB (#189)	-	-	-

表4 ダイオキシン類の添加回収率

	血清(n=3)		粉ミルク (n=3)	
	平均	SD	平均	SD
2, 3, 7, 8-TeCDD	74	50	76	1 3
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	80	4 6	88	1 5
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	94	8 4	102	6 0
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	85	11	88	10
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	83	2 8	95	1 1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	84	2 2	107	2 6
OCDD	87	1 5	108	2 8
2, 3, 7, 8-TeCDF	82	5 8	96	1 3
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	64	1 7	76	0 86
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	67	2 5	87	0 93
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	69	3 5	93	0 79
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	65	4 0	91	0 32
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	82	3 3	109	0 80
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	78	2 3	107	1 1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	64	1 8	98	0 9
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	70	1 2	102	3 0
OCDF	75	1 5	102	3 0
3, 4, 4', 5-TeCB(#81)	67	1 3	68	0 82
3, 3', 4, 4'-TeCB(#77)	69	9 8	69	0 31
3, 3', 4, 4', 5-PeCB(#126)	77	4 4	78	0 23
3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB(#169)	80	3 8	88	1 0
2', 3, 4, 4', 5-PeCB(#123)	98	2 8	90	4 1
2, 3', 4, 4', 5-PeCB(#118)	94	5 8	89	3 4
2, 3, 3', 4, 4'-PeCB(#105)	101	4 7	92	6 2
2, 3, 4, 4', 5-PeCB(#114)	96	1 2	85	2 2
2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB(#167)	103	1 8	104	2 4
2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB(#156)	108	6 7	100	1 7
2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB(#157)	102	5 3	99	9 1
2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB(#189)	104	1 6	105	15 8

表 5 血清分析結果

Congener	A		B		C	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
2, 3, 7, 8-TeCDD	0 0058	0 00008	0 0050	0 0009	0 0000	0 0000
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	0 022	0 00044	0 021	0 0017	0 023	0 0014
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0 022	0 0014	0 022	0 00017	0 022	0 0014
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	0 18	0 0071	0 17	0 0015	0 23	0 010
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0 030	0 00055	0 027	0 0016	0 035	0 00090
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	0 43	0 019	0 29	0 0076	0 27	0 0053
OCDD	5 6	0 18	1 9	0 041	2 1	0 043
2, 3, 7, 8-TeCDF	0 0048	0 00055	0 0028	0 000076	0 000	-
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0 0055	0 00044	0 0031	0 00013	0 000	0 000
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0 020	0 0015	0 023	0 0027	0 027	0 0021
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	0 026	0 00072	0 027	0 0016	0 032	0 0007
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	0 026	0 0016	0 025	0 0025	0 028	0 0028
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	ND	-	0 00	-	0 000	-
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	0 0075	0 00040	0 0091	0 0012	0 0082	0 00071
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	0 050	0 0020	0 061	0 0017	0 065	0 0027
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	ND	-	0 0024	0 00043	0 00	-
OCDF	ND	-	0 008	0 0011	0 012	0 00062
PCDDs/PCDFs TEQ	0 069	0 0063	0 070	0 0023	0 075	0 0024
3, 4, 4', 5-TeCB(#81)	0 014	0 00063	0 0090	0 00032	0 021	0 00044
3, 3', 4, 4'-TeCB(#77)	0 15	0 0021	0 12	0 0032	0 311	0 019
3, 3', 4, 4', 5-PeCB(#126)	0 084	0 0019	0 08	0 0039	0 098	0 00050
3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB(#169)	0 072	0 0030	0 06	0 0051	0 090	0 0020
2', 3, 4, 4', 5-PeCB(#123)	0 61	0 018	0 64	0 012	1 42	0 14
2, 3', 4, 4', 5-PeCB(#118)	42	1 4	48	1 2	52	2 0
2, 3, 3', 4, 4'-PeCB(#105)	6 1	0 59	6 4	0 10	8 4	0 12
2, 3, 4, 4', 5-PeCB(#114)	2 9	0 359	2 9	0 071	3 4	0 29
2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB(#167)	7 2	0 48	8 1	0 14	12	0 067
2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB(#156)	24 1	1 46	25 1	0 47	36	0 26
2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB(#157)	7 3	0 598	7 5	0 146	11	0 15
2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB(#189)	2 2	0 17	2 1	0 026	2 6	0 081
Co-PCBs TEQ	0 029	0 00062	0 032	0 00086	0 042	0 000074
PCDDs/PCDFs/PCBs TEQ	0 10	0 0057	0 10	0 0017	0 12	0 0025
脂質 (mg/血清 1 g)	2 5	0 08	5 8	0 031	5 1	0 089

A 福岡県保健環境研究所

B 大塚アノセイ研究所

C 大阪府立公衆衛生研究所

表 6 粉乳(母乳模擬試料)分析結果

Congener	A		B	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差
2, 3, 7, 8-TeCDD	0.64	0.010	0.61	0.022
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	1.6	0.028	1.4	0.028
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0.82	0.016	0.67	0.015
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	2.3	0.027	1.9	0.075
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0.75	0.010	0.71	0.067
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	0.40	0.012	0.43	0.009
OCDD	0.90	0.030	1.01	0.031
2, 3, 7, 8-TeCDF	0.42	0.0063	0.56	0.013
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0.088	0.0032	0.088	0.0058
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	3.1	0.018	3.0	0.021
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	1.6	0.016	1.6	0.075
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	1.6	0.026	1.6	0.070
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	ND	-	0.048	0.0082
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	1.8	0.0061	2.1	0.20
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	0.151	0.0023	0.174	0.0073
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	ND	-	0.017	0.0010
OCDF	ND	-	0.020	0.0043
PCDDs/PCDFs TEQ	4.7	0.0096	4.4	0.035
3, 4, 4', 5-TeCB(#81)	0.59	0.0081	0.48	0.016
3, 3', 4, 4'-TeCB(#77)	1.3	0.012	1.2	0.16
3, 3', 4, 4', 5-PeCB(#126)	6.5	0.079	5.4	0.31
3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB(#169)	1.4	0.026	1.1	0.054
2', 3, 4, 4', 5-PeCB(#123)	116	0.52	7.5	0.32
2, 3', 4, 4', 5-PeCB(#118)	11	41	590	32
2, 3, 3', 4, 4'-PeCB(#105)	576	9.7	110	4.5
2, 3, 4, 4', 5-PeCB(#114)	7.5	0.72	12	0.76
2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB(#167)	85	3.1	40	1.8
2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB(#156)	15	2.5	81	3.0
2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB(#157)	33	0.28	14	0.53
2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB(#189)	7.4	1.2	8.3	0.49
Co-PCBs TEQ	0.79	0.0089	0.66	0.036
PCDDs/PCDFs/PCBs TEQ	5.5	0.010	5.0	0.067
脂質 (mg/粉末ミルク 1 g)	267	4.8	280	2.5

A 福岡県保健環境研究所

B 大塚アノセイ研究所

別添2. 少量試料による血液ダイオキシン類測定分析方法（暫定版）

1 はしめに

血液中のダイオキシン類の濃度は低濃度であり、現在まで 50ml 程度の血液量を用いて分析するのが普通であった。しかしながら、10ml 程度での採血量で分析できることへの期待は大きい。本法はガスクロマトグラフ質量分析法の高感度化のために注入量を大きくし、10ml 程度での分析を可能とする方法を提示するものである。試料量を少なくすることに伴って、実験での汚染の影響など、誤差要因も相対的に大きくなっており、確からしい値を得るためには、分析実験設備や測定・分析操作等に関わる高度の技術が要求される。方法として、ここで示した以外の方法であっても本方法と同等以上の性能を持つことが認められればその方法を採用しても良い。

2 用語の定義

本マニュアル中で記載する用語の定義を次のように定める

2.1 ダイオキシン類

平成11年7月16日に公布されたダイオキシン類対策特別措置法では、ダイオキシン類とは、ポリクロロジヘンゾーハラージオキシン(PCDDs)、ポリクロロジベンゾフラン(PCDFs)及び同様な毒性を示すコプラナーPCBsで表される化合物の総称とされている。ただし、本マニュアルでは『表-1 定量する化合物の名称等 (p.15)』に示すテトラ、ヘンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾーパラジオキシン(7種)及びテトラ、ヘンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾフラン(10種)及びコプラナーPCBs(12種)の化合物を示す。

2.2 2,3,7,8-位塩素置換異性体

PCDDs及びPCDFsの内、化学構造上2,3,7及び8で表記される位置が塩素で置換されている化合物の総称 PCDDs 7化合物, PCDFs 10化合物, 合計17化合物が存在する

2.3 コプラナーPCBs¹

ポリクロロビフェニル¹で表される化合物であって、化学構造上2,2',6及び6'で表記されるオルト位³の塩素置換数が1以下である化合物の総称。ただし、本マニュアルではこの化合物の内、『表-1 定量する化合物の名称等 (p.15)』のCo-PCBsの欄に示す12種類の化合物を示す

2.3.1 ノンオルト体

ポリクロロビフェニルで表される化合物であって、化学構造上2,2',6及び6'で表記されるオルト位が塩素で置換されていない化合物の総称。ただし、本マニュアルではこの化合物の内、『表-1 定量する化合物の名称等 (p.15)』の中でCo-PCBsのnon-orthoの欄に示す4種類の化合物を示す

2.3.2 モノオルト体

ポリクロロビフェニルで表される化合物であって、化学構造上2,2',6及び6'で表記されるオルト位が塩素で1ヶ所置換されている化合物の総称。ただし、本マニュアルではこの化合物の内、『表-1. 定量する化合物の名称等 (p.15)』の中でCo-PCBsのmono-orthoの欄に示す8種類の化合物を示す

2.4 異性体⁴

同一の化学式を持ち、塩素の置換位置が異なる化合物を示す

2.5 同族体⁵

基本骨格は同じで塩素で置換された数を異にする一群の化合物を示す

2.6 目標定量下限値

本マニュアルで規定する『定量する下限値』表-2に示す。

2.7 検出下限値

2.7.1 装置の検出下限値

標準物質を測定したときのクロマトグラムピーク高さが $S/N=3$ に相当する標準物質の絶対量を装置(GC/MS)の検出下限値とする¹ GC/MSで検出できる低濃度標準溶液(各化合物の絶対量で10~50fg程度)を5回以上繰り返し測定し、その標準偏差の3倍を検出下限値としても良い。

2.7.2 試料の検出下限値

実際の試料を測定し、そのときの測定試料中の目的化合物クロマトグラムピーク高さを標準物質のピーク高さと比較し、測定試料中のピーク高さが $S/N=3$ に相当する標準物質濃度と、採取試料量等から計算した値を実測定における検出下限値とする。実試料でピークが出現しない化合物に関しては、 $S/N=3$ に相当するピーク高さを標準物質を測定したときのピーク高さから推定し、それに等しいピーク高さに相当する標準物質濃度と採取試料量等から計算した値を実測定の検出下限値とする。なお、試料の検出下限値は目標定量下限値を満足していなければならない。

3 略語の定義

本マニュアル中で記載する用語の定義を次のように定める

- 3 1 PCDDs ポリクロロジベンゾーパラージオキシン⁷
- 3 2 PCDFs ポリクロロジベンゾフラン⁸
- 3 3 Co-PCBs コプラナーPCBs
- 3 4 non-ortho Co-PCBs ノンオルトコプラナーPCBs
- 3.5 mono-ortho Co-PCBs モノオルトコプラナーPCBs
- 3 6 TeCDDs テトラクロロジベンゾーハラージオキシン⁹
- 3 7 PeCDDs ペンタクロロジベンゾーパラージオキシン¹⁰
- 3 8 HxCDDs ヘキサクロロジベンゾーパラージオキシン¹¹
- 3.9 HpCDDs ヘプタクロロシベンゾーハラージオキシン¹²
- 3.10 OCDD オクタクロロジベンゾーハラージオキシン¹³
- 3 11 TeCDFs テトラクロロジベンゾフラン¹⁴
- 3 12 PeCDFs ペンタクロロジベンゾフラン⁵
- 3 13 HxCDFs ヘキサクロロジベンゾフラン⁶
- 3 14 HpCDFs ヘプタクロロジベンゾフラン¹¹
- 3 15 OCDF オクタクロロジベンゾフラン¹⁸
- 3 16 TeCBs テトラクロロビフェニル³
- 3 17 PeCBs ヘンタクロロビフェニル¹⁰
- 3 18 HxCBs ヘキサクロロビフェニル¹¹
- 3 19 HpCBs ヘプタクロロビフェニル¹²
- 3 20 2,3,7,8-TeCDD 2,3,7,8-テトラクロロジベンゾーハラージオキシン
- 3.21 1,2,3,7,8-PeCDD 1,2,3,7,8-ヘンタクロロシベンゾーハラージオキシン
- 3 22 1,2,3,4,7,8-HxCDD 1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロシベンゾーハラージオキシン
- 3 23 1,2,3,6,7,8-HxCDD 1,2,3,6,7,8-ヘキサクロロシベンゾーパラージオキシン
- 3 24 1,2,3,7,8,9-HxCDD 1,2,3,7,8,9-ヘキサクロロジベンゾーハラージオキシン
- 3 25 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾーハラージオキシン
- 3 26 2,3,7,8-TeCDF 2,3,7,8-テトラクロロジベンゾフラン
- 3 27 1,2,3,7,8-PeCDF 1,2,3,7,8-ヘンタクロロジベンゾフラン
- 3 28 2,3,4,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-ヘンタクロロジベンゾフラン
- 3 29 1,2,3,4,7,8-HxCDF 1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン
- 3 30 1,2,3,6,7,8-HxCDF 1,2,3,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン
- 3 31 1,2,3,7,8,9-HxCDF 1,2,3,7,8,9-ヘキサクロロシベンゾフラン
- 3 32 2,3,4,6,7,8-HxCDF 2,3,4,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン
- 3 33 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾフラン
- 3 34 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9-ヘプタクロロジベンゾフラン
- 3 35 3,3',4,4'-TeCB 3,3',4,4'-テトラクロロビフェニル, IUPAC#77
- 3 36 3,4,4',5-TeCB 3,4,4',5-テトラクロロビフェニル, IUPAC#81
- 3 37 3,3',4,4',5-PeCB 3,3',4,4',5-ヘンタクロロビフェニル, IUPAC#126
- 3 38 3,3',4,4',5,5'-HxCB 3,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル, IUPAC#169
- 3.39 2,3,3',4,4'-PeCB 2,3,3',4,4'-ペンタクロロビフェニル, IUPAC#105
- 3 40 2,3,4,4',5-PeCB 2,3,4,4',5-ヘンタクロロビフェニル, IUPAC#114
- 3 41 2,3',4,4',5-PeCB 2,3',4,4',5-ヘンタクロロビフェニル, IUPAC#118
- 3 42 2',3,4,4',5-PeCB 2',3,4,4',5-ヘンタクロロビフェニル, IUPAC#123
- 3 43 2,3,3',4,4',5-HxCB 2,3,3',4,4',5-ヘキサクロロビフェニル, IUPAC#156
- 3 44 2,3,3',4,4',5'-HxCB 2,3,3',4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル, IUPAC#157

- 3 45 2,3',4,4',5,5'-HxCB 2,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル, IUPAC#167
- 3 46 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB 2,3,3',4,4',5,5'-ヘプタクロロビフェニル, IUPAC#189
- 3.47 TEF 毒性等価係数²³
- 3.48 TEQ 毒性当量²⁴
- 3.49 GC/MS ガスクロマトグラフィー質量分析法²⁵またはガスクロマトグラフ質量分析計²¹
- 3.50 HRGC 高分解能ガスクロマトグラフィー²⁷または高分解能ガスクロマトグラフ²⁸
- 3.51 HRMS 高分解能質量分析法²⁹または高分解能質量分析計³⁰
- 3.52 HRGC/HRMS 高分解能ガスクロマトグラフィー高分解能質量分析法³¹または高分解能ガスクロマトグラフ高分解能質量分析計³²
- 3 53 SIM 選択イオン検出法³³
- 3 54 RRF 相対感度係数³⁴
- 3 55 N D 目標定量下限値未満³⁵
- 3 56 EI 法 電子衝撃イオン化法³⁶
- 3.57 IUPAC 国際純正及び応用化学連合³⁷
- 3 58 WHO 世界保健機関³⁸
- 3 59 QA/QC 品質保証・品質管理³⁹
- 3 60 QCCS 品質管理確認試料⁴⁰

4 調査対象物質

本マニュアルでは PCDDs, PCDFs 及び Co-PCBs の内、『表-1. 定量する化合物の名称等. (p 15)』に示す化合物を調査対象とする また、必要に応じて脂肪含有量を測定する

5 目標定量下限値

本マニュアルでは『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 (p.16)』に示す目標定量下限値を設定する 通常、目標定量下限値は分析化学的な検出下限値を満足していなければならない

6 分析に必要な施設・試薬・器具等

ここでは、分析を行うに当たって必要な施設・器具 試薬等に関して必要とされるまたは望ましい要求事項を示す

6 1 試料前処理室

器具や試薬の準備, 抽出・濃縮・精製等の最終試料調製までの各作業を行う試料前処理室は試料の汚染を極力防ぐような構造とする⁴¹ 試料前処理室は、可能な限り血液等低濃度レベルダイオキシン類分析専用とすること

6 2 試薬類⁴²

試薬類は高純度のものを使用する 必要に応じて蒸留, 加熱処理, 洗浄等の精製操作を行うこととして, 本方法によって使用する量か, PCDDs, PCDFs 及び Co-PCBs の定量に影響を及ぼさないことを確認した後使用する

6.2 1 アセトン

ダイオキシン類分析用, 残留農業試験用等, 高純度のものを使用する 必要に応じて蒸留精製する

- 6 2 2 エタノール //
- 6 2.3 ヘキサン //
- 6.2.4 トルエン //
- 6.2 5 ジクロロメタン //
- 6 2.6 ノナン //
- 6 2 7 デカン //
- 6.2 8 精製水
精製水製造器等で得られるもの 必要に応じてヘキサンで洗浄する等して精製する
- 6 2.9 硫酸アンモニウム
高純度の硫酸アンモニウムを精製水適当量に溶かす 必要に応じてヘキサンで洗浄する等して精製する
- 6 2 10 無水硫酸ナトリウム
残留農業試験用等，高純度の試薬を使用する 必要に応じて市販の試薬を 450°Cで 4 時間以上加熱処理する
- 6 2 11 2mol/L 水酸化カリウム/エタノール溶液 (KOH/EtOH)
市販されているものの中で高純度の水酸化カリウムを用いてエタノールに溶解する
- 6 2 12 水酸化カリウム水溶液
高純度の水酸化カリウムを精製水適当量に溶かす 必要に応じてヘキサンで洗浄する等して精製する
- 6 2 13 10%(w/w)硝酸銀水溶液
高純度の硝酸銀を精製水に溶かす 必要に応じてヘキサンで洗浄する等して精製する
- 6 2.14 硫酸
半導体製造用高純度硫酸等高純度のものを使用する 必要に応じて市販の試薬をヘキサンで洗浄する
- 6 2 15 シリカゲル
カラムクロマトグラフィー用シリカゲルをメタノールにて超音波洗浄を行った後，減圧乾燥し，ガラス製ビーカーに入れ，層の厚さを 10mm 以下にして 130°Cで約 18 時間乾燥した後，密閉可能な容器に入れ，デシケーター内で保管する
- 6 2 16 2%水酸化カリウムシリカゲル
水酸化カリウム水溶液をシリカゲルに添加して作製する 水酸化カリウム水溶液をシリカゲルに，水酸化カリウムがシリカゲルに対して 2%(w/w)となるように加え，攪拌混合した後，ロータリーエバポレーター等で減圧乾燥させ，密閉可能な容器に入れ，デシケーター内で保存する。タイオキシシン類分析用として市販されているものもある
- 6 2 17 10%硝酸銀含有シリカゲル
硝酸銀溶液を，シリカゲルに硝酸銀がシリカゲルに対して 10%(w/w)となるように加え，攪拌混合した後ロータリーエバポレーター等で減圧乾燥させ，密閉可能な容器に入れ，デシケーター内で保存する 調製及び保管は遮光した状態で行う
- 6 2 18 22%硫酸含有シリカゲル
硫酸をシリカゲルに，硫酸がシリカゲルに対して 22%(w/w)となるように加え，攪拌混合し，密閉可能な容器に入れ，デシケーター内で保管する⁴³
- 6 2 19 44%硫酸含有シリカゲル
硫酸をシリカゲルに，硫酸がシリカゲルに対して 44%(w/w)となるように加え，攪拌混合し，密閉可能な容器に入れ，デシケーター内で保管する⁴⁴

6.2.20 活性炭シリカゲル

活性炭シリカゲルをアセトンで超音波洗浄し濾過した後、トルエンでソックスレー抽出洗浄し⁴⁷、ロータリーエバポレーターで減圧乾燥させ、密閉可能な容器に入れ、デシケーター内で保存する

6.2.21 標準物質

『表-3. 測定に用いる標準物質 (p 17)』を用いる

6.2.22 標準溶液

市販の標準溶液をノナン又はデカン⁴⁸で希釈、混合して調製する

6.2.23 内標準物質

『表-4 測定に用いる内標準物質 (p 18)』を用いる

6.2.24 内標準物質溶液

市販の溶液をノナン又はデカンで希釈、混合して調製する。

6.3 器具・機材

6.3.1 分析前処理器具・機材

使用する全ての器具及び装置には PCDDs, PCDFs 及び Co-PCBs の測定分析に影響を及ぼさないことが要求される⁴⁸。分析途中の試料の汚染を防ぐ観点から使用する全ての器具等は血液等の低濃度レベルのダイオキシン類分析専用とすること。GC/MS も低濃度レベルダイオキシン類専用のもを用いる

6.3.1.1 乾燥機

ガラス製品及び試薬類を加熱処理するもの。

6.3.1.2 マッフル炉

セラミック製品を加熱処理するもの (1000°C程度で連続使用可能なもの)

6.3.1.3 ロータリーエバポレーター

大気開放コックの先に活性炭カラム、エアフィルターを装着したり、また、トラップ球を使用する等して汚染を防ぐようにすることが望ましい⁴⁹

6.3.1.4 ロータリーエバポレーター用真空ポンプ

有機溶媒の排気に内部が耐えられるもの。排気側にガス冷却管等を接続し、有機溶媒の回収を行う

6.3.1.5 冷却水循環装置

ソックスレー抽出器及びロータリーエバポレーターに使用する

6.3.1.6 ガス吹き付け装置

抽出精製試料を濃縮する為に使用する

6.3.1.7 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ管

内径約 10mm、長さ約 300mm のガラス製カラムクロマトグラフ管 (上部 透明すり、下部 焼結フィルター(G2)、フッ素樹脂製コック付き) にシリカゲル 0.5g, 2%水酸化カリウム・シリカゲル 1.0g, シリカゲル 0.5g, 44%硫酸シリカゲル 2.0g, 22%硫酸シリカゲル 2.0g, シリカゲル 0.5g, 10%硝酸銀-シリカゲル 1.0g, シリカゲル 0.5g, 無水硫酸ナトリウム 6.0g を順次ヘキサソルで充填する。ヘキサソル 60mL を流速 2.5mL/min で流し、充填物を洗浄する

6.3.1.8 活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフ管

内径約 6mm、長さ約 100mm の上下反転可能なガラス製カラムクロマトグラフ管に、無水硫酸ナトリウム 0.6g, 活性炭シリカゲル 0.2g, 最後に無水硫酸ナトリウム 0.6g を乾式充填する

6.3.2 ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)

高分解能ガスクロマトグラフ高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS) を用いる。質量分析計の

質量分離方式は二重収束型とする。

6 3 2.1 ガスクロマトグラフカラムオープン

カラムオープンの温度制御範囲が 50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの

6 3.2.2 ガスクロマトグラフキャピラリーカラム

内径 0.15～0.32mm、長さ 30～60m の溶融シリカ製のものであって、内面に液相を塗布又は結合したもの 通常、微極性 (5%フェニルメチルシリコン系) のものを用いるが、必要に応じて中極性 (25%フェニルメチルシリコン系)、強極性 (シアノプロピル系) のものも用いる。例えば BPX-Dioxin-I, BPX-DXN, RH-12ms, CP-Sil 88, SP-2331 等の商品がある。なお、ここで示した製品は参考のために表記したものであって、これら以外にも PCDDs, PCDFs 及び PCBs の各異性体の溶出順位が分かっており、同等以上の性能を持つものは使用することが出来る

6 3 2 3 質量分析計 (MS)

二重収束型のもので、ロックマス方式³⁾により分解能 10,000 以上で測定可能なもの イオン源は、温度を 160～350℃に保つことができ、EI 法が可能で、電子加速電圧を 25～70V 程度に制御可能なもの 検出法として SIM 法が可能であり、磁場スイッチング使用時の必要な測定質量数のチャンネル数、感度、安定性の関係から SIM 法における周期を最大でも 1 sec 以下にできるもの⁴⁾ 実際に試料を測定するときと同一の条件において、標準物質の 2,3,7,8-TeCDD 10fg で SN>5, OCDD 50fg で SN>5 の検出感度を得られることが望ましい

6 3 2 4 大量注入装置

10mL の血液試料を用い、『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 (p 16)』に示す目標定量下限値を満足出来る量を注入可能なもの

6 3 2 5 キャリアーガス

高純度ヘリウムガス⁵⁾

7 調査計画

採血の実施にあたっては、被験者や協力者に対して十分なインフォームド コンセントを行う 調査の目的及び背景、実際に協力してもらう内容、実施後のデータの取り扱いなどについて事前に文書で説明し、調査に対する理解を得、文書で同意を得る必要がある このため調査計画は事前に綿密に作成されなくてはならない。また、採血時の事故がないように注意深く行うこと 研究目的によっては倫理指針等が作成されている場合があるので、その際にはそれらに従うこと 疫学研究に関しては、『疫学研究に関する倫理指針 (平成 14 年 6 月 17 日、文部科学省、厚生労働省)』が作成されているのでこれに従う

8 試料採取及び試料の取り扱い

採取は、医師、看護師 (保健師や助産師を含む) 等採血について専門の技術を有するものが行う 通常の試料採取には 10ml の真空採血管等を使用する 試料は 10ml の真空採血管 2 本に採取し、1 本は予備とするとよい 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 採取及び保存の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、また吸着によってダイオキシンが失われないかを確認する 採取した試料は、変質を避けるため、運搬中は冷蔵する 搬入後直ちに分析できない場合は、凍結し暗所に保存する 血液検体は、病原菌等の感染の危険

性があるので、感染防止に留意すること

9 測定

9.1 測定方法の概要

内標準法による 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 ^{13}C 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。なお、PCDDs, PCDFs 及び Co-PCBs 濃度を脂肪 1g 当たりで表記する場合は、後述の方法（9.2.3）によって脂肪量を測定する。脂肪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肪重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⁵³。

9.2 前処理

9.2.1 試料

採取した試料は真空採血管の状態、分析を行うまで凍結保存する。

9.2.2 内標準物質の添加

真空採血管 1 本分の試料（約 10mL）を解凍後、内標準物質を添加し、攪拌する。なお、内標準物質の添加量は各化合物 1~20pg 程度とする。

9.2.3 脂質の抽出及び脂肪濃度の測定

（脂肪を抽出し、抽出した脂肪を用いてダイオキシン類の分析を行う場合）

『9.2.2』で内標準物質を添加した血液試料に飽和硫酸アンモニウム 3mL 及び(1.3)エタノール/ヘキサン 12mL を添加し、30 分間振とう抽出を行う。遠心分離後、ヘキサン層を分取後、水層にヘキサン 10mL 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。得られたヘキサン分画を精製水 10mL で 1 回洗浄する。ガラス製ロータ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、あらかじめ 110°C で 3 時間加熱、放冷し、重量を測定して恒量となったことを確認しておいたナシ型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を留去する⁵⁴。水及び溶媒が完全にないことを確認し、ナシ型フラスコ⁵⁵の外側をよくふいた後、重量を測定する。前後の重量比から血液中の脂肪量を算出する。

9.3 カラムクロマトグラフィー

重量測定の終了した試料をヘキサンに溶解後、カラムクロマトグラフィーによって精製する。カラムクロマトグラフィーにはシリカゲルカラムクロマトグラフィー、多層シリカゲル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などがあり必要に応じてこれらを組み合わせるか、ここでは多層シリカゲルカラム、活性炭シリカゲルカラムの 2 段のクロマトグラフィーを用いる。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為示したものであり、分画試験を行って決定する。

9.3.1 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、調製した試験溶液を静かに移し入れ、液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げる。試験溶液の容器を少量のヘキサンで洗浄し、洗液を多層シリカゲルカラムクロマトグラフ管に静かに移し入れ、液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げる。この洗浄操作を 2~3 回繰り返す。ヘキサン 60mL 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 活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィー

活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフ管に調製した試験溶液を静かに移し入れ、液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げる。試験溶液の容器を少量のヘキサンで洗浄し、洗液を活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフ管に静かに移し入れ、液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げる。この洗浄操作を2~3回繰り返す。これに(1:3)ジクロロメタン/ヘキサン溶液10mLを流速2.5mL/minで流し展開溶出させる。この画分には mono-ortho Co-PCBs が含まれる。次いで、活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフ管を反転させ、トルエン10mLで溶出する。反転させない場合はトルエン50mLで溶出する。この画分には PCDDs, PCDFs 及び non-ortho Co-PCBs が含まれる。(1:3)ジクロロメタン/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⁵⁴、濃縮した後、各画分に測定に必要なシリンジスパイク⁵⁷を添加して15μL~150μL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てもよい。活性炭シリカゲルは製品や調整方法によって溶出画分が異なるので、分画試験を行い展開溶媒の量を決定する。

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

GC/MS を目的成分が測定できる条件に設定する。GC/MS が本法に対して適切な状態であることを確認する (QA/QC 参照(p.12))

9.4.2 検量線の作成

標準溶液中の PCDDs, PCDFs 及び Co-PCBs 各化合物に対して絶対量として0.01~50pg程度の範囲で0を含めて5段階程度の標準系列となるように標準溶液を調製する。この標準濃度系列には内標準物質を添加しておく⁵⁶

9.5 測定

標準溶液及び試料の適当量を GC/MS に注入⁵¹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 計算

次式によって濃度を算出する

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

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

$A_{\text{Sample-IS}}$ 分析試料中の各内標準物質のクロマトグラムピーク面積値

$C_{\text{Sample-IS}}$ 分析試料への内標準物質の量 (pg)

V 試料採取量 (mL または g)

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

A_{STD} 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

$A_{\text{STD-IS}}$ 標準溶液中の内標準物質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)

$C_{\text{STD-IS}}$ 標準溶液中の各内標準物質の量 (pg)

PCDDs 及び PCDFs 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内標準物質の濃度、添加量及びレスポンスを用いて濃度を算出する。Co-PCBs に関してはそれぞれ対応する12種類のCo-PCBsの標準物質及び内標準物質の濃度、添加量及びレスポンスを用いて濃度を算出する。

9 7 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標準物質と一致することで同定する

9 7.1 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-PCBs (12 化合物) の各実測濃度は有効数字 2 桁に丸めて表記する。
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⁵⁹。
- ・PCDDs に含まれる全ての 2,3,7,8-位塩素置換異性体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 2,3,7,8-位塩素置換異性体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 Co-PCBs 実測濃度として有効数字 2 桁で表記する
IUPAC#105, #114, #118, #123, #156, #157, #167, #189 の実測濃度を積算し、mono-ortho Co-PCBs 実測濃度として有効数字 2 桁で表記する。
- ・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 桁で表記する⁶⁰。
N.D 表記となっている異性体に関しては、定量下限値の半数も計算しておく

9 7 2 TEQ の算出

- ・有効数字 2 桁に丸めた 2,3,7,8-位塩素置換異性体 (17 化合物) 及び Co-PCBs (12 化合物) の各実測濃度に TEF を乗し、TEQ を算出する。一例として WHO-1998 による TEF を『表-7 TEQ 算出のための 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 は有効数字 2 桁で表記する
- ・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、毒性当量は 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⁶¹
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 Co-PCBs, mono-ortho Co-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 との積算で表す
- ・Total PCDDs(TEQ)及び Total PCDFs(TEQ)は有効数字 2 桁で表記する
- ・Total PCDDs(TEQ)+Total PCDFs(TEQ)は有効数字 2 桁で表記する。
non-ortho Co-PCBs の TEQ は有効数字 2 桁で表記する
- ・mono-ortho Co-PCBs の TEQ は有効数字 2 桁で表記する
- ・Co-PCBs の Total TEQ は有効数字 2 桁で表記する
- ・PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の Total TEQ は有効数字 2 桁で表記する
- ・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丸めは行わない

9 7 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、測定分析に関係する者の安全や、区域外への化学物質の漏洩防御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

標準物質は施錠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。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 のハージガスは、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真空採血管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、廃棄物処理業者までトレース可能なように管理すること。ダイオキシン類を含む廃棄物は高温で分解処理する必要があるため、別途とりまとめて管理すること

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、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が多い。そこで、品質保証 (QA) /品質管理 (QC)・精度管理¹⁾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（例えばどのよう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を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、フライトチューブヘーキング、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 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 カラム分離能の記録

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 の変動は前回の測定時と比較して±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/MS 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

シリンジスハ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 真空採血管ブランク

真空採血管のブランク試験を行い、その結果を記録する。製品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。全操作ブランクは前処理 1 バッチに 1 以上の頻度で行う

11.4.3 内標準物質の検査

内標準物質中に存在する ^{13}C 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）⁶⁾

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 10 に対して 1 以上の頻度で行う。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 以上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、1 バッチに 1 以上の頻度で行う。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 品質管理確認試料(QCCS)の測定

定期的に QCCS を測定し、その結果を記録する⁶⁴

11.8 外部機関とのインターキャリブレーション

定期的に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	non-ortho	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
	mono-ortho	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