食安監発第0228003号
平成２０年２月２８日

各 都道府県 / 保健所設置市 / 特別区 衛生主管部（局）長　殿

厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課長

食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドラインについて

標記については、平成１１年１０月１３日付け衛食第１３８号・衛乳第２００号により通知していますが、今般、厚生労働科学研究における検討結果を踏まえ、同通知の別添を（別紙）のとおり改めることとしたので、御了知の上、貴管下関係機関に対する周知徹底方よろしくお願いします。

（別紙）

食品中のダイオキシン類の測定方法
暫定ガイドライン

平成 20 年 2 月

第１章　概論 ····· 3
はじめに ····· 3
1. 分析対象 ····· 3
2. 目標検出下限 ····· 3
3. 用語・略語の定義 ····· 3
4. 分析方法 ····· 4
4.1 概要 ····· 4
4.2 分析方法の要件 ····· 5

第２章　各論 ····· 7
第１節　試料採取 ····· 7
1. 試料採取量 ····· 7
2. 分析に使用する試料量 ····· 7
3. 試料の採取及び処理 ····· 7

第２節　分析方法 ····· 8
1. 試薬及び標準物質 ····· 8
2. 器具及び装置 ····· 11
2.1 前処理用器具 ····· 11
2.2 ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS） ····· 11
3. 試料の前処理 ····· 12
3.1 試料の均一化 ····· 12
3.2 内標準物質の添加（クリーンアップスパイク） ····· 12
3.3 抽出 ····· 12
3.3.1 溶媒抽出 ····· 12
3.3.1.1 アセトン･ヘキサン溶媒抽出 ····· 12
3.3.1.2 ジクロロメタン溶媒抽出 ····· 12
3.3.2 アルカリ分解･溶媒抽出 ····· 13
3.3.3 ソックスレー抽出 ····· 13
3.3.4 脂肪抽出・アルカリ分解 ····· 13
3.4 クリーンアップ ····· 14
3.4.1 硫酸処理→シリカゲルカラムクロマトグラフィー又は硝酸銀シリカ ····· 15
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
→活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィーの組合せでのクリーンアップ法
3.4.1.1 硫酸処理 ····· 15
3.4.1.2 シリカゲルカラムクロマトグラフィー ····· 15
3.4.1.3 硝酸銀シリカゲルカラムクロマトグラフィー ····· 15
3.4.1.4 アルミナカラムクロマトグラフィー ····· 15
3.4.1.5 活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィー ····· 16
3.4.2 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 ····· 16
トグラフィー→活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィーの組合せで
のクリーンアップ法
3.4.2.1 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー ····· 16
3.4.3 その他のクリーンアップ法 ····· 17
3.4.3.1 ジメチルスルホキシド（DMSO）分配処理操作 ····· 17
3.4.3.2 活性炭カラム高速液体クロマトグラフィー（HPLC） ····· 17
3.5 試料溶液の調製と内標準物質の添加（シリンジスパイク） ····· 17
4. 同定及び定量 ····· 18
4.1 GC-MSの分析条件の設定 ····· 18
4.1.1 ガスクロマトグラフ（GC）の操作条件 ····· 18
4.1.2 質量分析計（MS）の操作条件 ····· 20

4.2 GC-MSの調整 ····· 22
4.2.1 ガスクロマトグラフ（GC）の調整 ····· 22
4.2.2 質量分析計（MS）の調整 ····· 22
4.2.3 GC-MSの感度確認 ····· 22
4.3 検量線の作成（RRFとRRFssの算出） ····· 22
4.4 試料の分析 ····· 23
4.4.1 検量線の確認 ····· 23
4.4.2 試料の同定と定量 ····· 23
4.4.3 回収率の算出 ····· 24
5. 数値の取扱い ····· 25
5.1 濃度の表示 ····· 25
5.1.1 濃度の算出 ····· 25
5.1.2 毒性当量（2,3,7,8-TCDD Toxic Equivalent Quantity; TEQ）への換算 ····· 25
6. 表示方法 ····· 27

第３節　測定データの品質管理 ····· 30
1. 標準作業手順（SOP）の作成 ····· 30
2. 分析法バリデーション ····· 30
2.1 クリーンアップ操作の評価 ····· 30
2.2 回収率の評価 ····· 30
2.3 操作ブランクの評価 ····· 30
2.4 標準試料の分析による真度の確認 ····· 30
2.5 検出下限の評価 ····· 30
3. 分析時の信頼性の確認 ····· 32
3.1 装置の信頼性 ····· 32
3.1.1 装置感度の確認 ····· 32
3.1.2 検量線（RRF）の確認 ····· 32
3.2 測定値の信頼性 ····· 32
3.2.1 操作ブランクの評価 ····· 32
3.2.2 注入量の確認 ····· 32
3.2.3 回収率の評価 ····· 32
3.2.4 検出下限の評価 ····· 32
4. データの管理及び評価 ····· 32
4.1 異常値、欠測値の取扱い ····· 32
4.2 分析の信頼性に関する記録 ····· 33
5. 内部精度管理 ····· 33
6. 外部精度管理 ····· 33

第４節　安全管理 ····· 34
1. 施設 ····· 34
2. 実験室等の立入規制 ····· 34
3. 換気システム ····· 34
4. その他の設備 ····· 34
5. 実験室内での業務 ····· 35
6. 標準物質の取扱い ····· 35
7. 試料の取扱い ····· 35
8. 実験中の事故の処置 ····· 35
9. 廃棄物の保管処分等 ····· 35
10. 作業記録 ····· 36
11. 健康診断 ····· 36

第１章　概論

はじめに

ダイオキシン類は、食品汚染物質の中でも社会的関心の高い化学物質であり、健康影響の未然防止の観点から、早急な対策が必要となっている。

本ガイドラインは、食品に係るダイオキシン類 の検査の信頼性を確保するため、既存の知見を踏まえ、一般的な技術手法を示したものである。

また、今後、科学的知見の集積等によって、本ガイドラインの改定があり得るものである。

1. 分析対象

本ガイドラインでは、食品試料中のポリ塩化ジベンゾパラジオキシン（PCDDs）とポリ塩化ジベンゾフラン（PCDFs）とコプラナーポリ塩化ビフェニル（コプラナーPCBs）を分析対象物質としている。

2. 目標検出下限

本ガイドラインにおいては、検出下限や操作ブランク値等の許容性を判断する基準として、「目標検出下限」を導入した。目標検出下限は、分析の目的、試料の種類及び採取可能な試料量等に照らして決定されるが、本ガイドラインにおいては原則として、表1-1に示すとおりとした。

表 1-1　ダイオキシン類の目標検出下限

	PCDDs及びPCDFs			コプラナーPCBs	
	四～五塩化物	六～七塩化物	八塩化物	ノンオルト体	モノオルト体
食　品	0.01pg/g	0.02pg/g	0.05pg/g	0.1pg/g	1pg/g
水（注1）	0.2pg/L	0.5pg/L	1pg/L	1pg/L	10pg/L

3. 用語・略語の定義

ダイオキシン類：ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン（PCDDs）とポリ塩化ジベンゾフラン（PCDFs）及びコプラナーポリ塩化ビフェニル（コプラナーPCBs）を合わせた総称。

コプラナーPCBs：PCBsの中で、PCDDs及びPCDFsと同様の毒性をもつ化合物又はその一群をいう。ただし、本ガイドラインでは毒性等価係数が与えられているオルト位(2,2',6及び6')に置換塩素を持たない（ノンオルト：non-ortho）４種類の化合物、オルト位に置換塩素を１個もつ（モノオルト：mono-ortho）８種類の化合物を示す。なお、コプラナーPCBsはダイオキシン様PCBsとも呼ばれる。

異性体：異性の関係にある化合物。ここでは、同一の化学式を持ち、塩素の置換位置が異なった化合物を指す（Isomer）。

同族体：同族列に属する塩素の置換数又は置換位置を異にする一群の化合物を指す(Congener)。

PCDDs：ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン(Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins)

PCDFs：ポリ塩化ジベンゾフラン(Polychlorinated dibenzofurans)

PCBs：ポリ塩化ビフェニル(Polychlorinated biphenyls)

TCDDs：四塩化ジベンゾパラジオキシン(Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins)

PeCDDs：五塩化ジベンゾパラジオキシン(Pentachlorodibenzo-*p*-dioxins)

HxCDDs：六塩化ジベンゾパラジオキシン(Hexachlorodibenzo-*p*-dioxins)

HpCDDs：七塩化ジベンゾパラジオキシン(Heptachlorodibenzo-*p*-dioxins)

OCDD：八塩化ジベンゾパラジオキシン(Octachlorodibenzo-*p*-dioxin)

TCDFs：四塩化ジベンゾフラン(Tetrachlorodibenzofurans)

PeCDFs：五塩化ジベンゾフラン(Pentachlorodibenzofurans)

HxCDFs：六塩化ジベンゾフラン(Hexachlorodibenzofurans)

HpCDFs：七塩化ジベンゾフラン(Heptachlorodibenzofurans)

OCDF：八塩化ジベンゾフラン(Octachlorodibenzofuran)

TCBs：四塩化ビフェニル(Tetrachlorobiphenyls)

PeCBs：五塩化ビフェニル(Pentachlorobiphenyls)

HxCBs：六塩化ビフェニル(Hexachlorobiphenyls)

HpCBs：七塩化ビフェニル(Heptachlorobiphenyls)

PFK：ペルフルオロケロセン(Perfluorokerosenes)

TEF：毒性等価係数 (2,3,7,8－TCDD Toxic Equivalency Factor)

TEQ：毒性当量(2,3,7,8－TCDD Toxic Equivalent Quantity)

HRGC：高分解能ガスクロマトグラフィー(High Resolution Gas Chromatography)
又は高分解能ガスクロマトグラフ(High Resolution Gas Chromatograph)

HRMS：高分解能質量分析法(High Resolution Mass Spectrometry)
又は高分解能質量分析計(High Resolution Mass Spectrometer)

SIM：選択イオン検出(Selected Ion Monitoring)

RRF：相対感度係数 (Relative Response Factor)

μg：10^{-6} g

ng：10^{-9} g

pg：10^{-12} g

4. 分析方法

4.1 概要

食品中ダイオキシン類の分析には、①試料採取、②抽出、③クリーンアップ、④同定及び定量の各工程が含まれる。

各工程にはいくつかの手法があるので、本ガイドラインでは、複数の方法を示す。これらの手法は、4.2 分析方法の要件を満たす方法として一般に用いられている方法である。

分析者は、試料の種類等に応じて手法を選択して使用することができる。

また、本ガイドラインに示した以外の手法も、4.2 分析方法の要件を満たしていれば、使用することができる。

本ガイドラインの構成は、図1-1 の通りである。

4.2 分析方法の要件

新規に開発されたり、本ガイドラインには採用されていないが、一般に用いられており、実証試験を行い、本ガイドラインに示した分析方法と同等あるいはそれ以上の性能を有する方法は、有効に活用することができる。その際、少なくとも以下に示す事項について十分に検討し、本ガイドラインに示す分析精度が確保される必要がある。

さらに、複数の機関による検証試験が実施され、ダイオキシン類に対する分析方法として充実されていくことが望ましい。

①前処理（抽出）

a)様々な状況に応じて抽出効率が安定した方法であるか。

②前処理（クリーンアップ）

a)試薬・器具のブランク値は低いか。

b)各クリーンアップの溶出画分は安定しているか。

c)確実で効果的にクリーンアップできるか。

d)実試料で検出される可能性のある妨害成分の影響を、分離・除去できるか。

③GC-MS分析

a)分析対象物質の異性体特異分析（Isomer specific analysis）を行うことができるか。

b)キャピラリーカラムの異性体分離能は良いか。

c)GC-MS装置の校正、試料の濃度範囲と定量可能範囲（検量線）の応答性が十分であるか。

d)装置の検出下限は目標検出下限を達成できるか。

e)装置の感度の変動（ドリフト）が十分少ないか。

f)高分解能質量分析計（HRMS）の使用分解能（M/△M, 10%谷）が 10,000 以上であるか。

④同定・定量

a)操作ブランク値が十分低いか。

b)検出下限は、目標検出下限と同等か。

c)同一試料についての再現性があるか。

⑤分析法の性能

a)添加した内標準物質の回収率は40～120%か。

b)標準試料が正しく分析できるか。

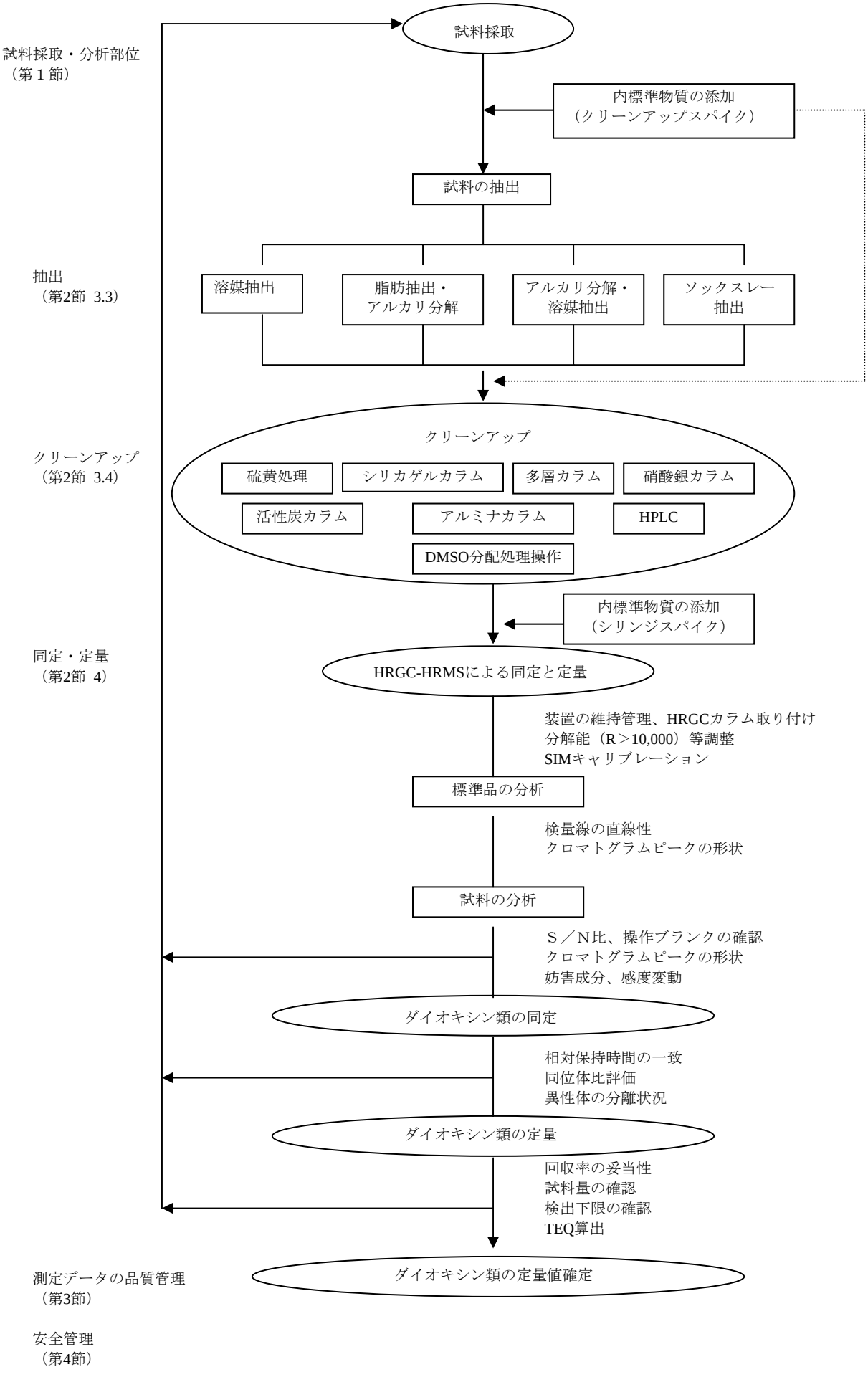

図1-1　分析フローと本ガイドラインでの記述箇所

第２章　各論

第１節　試料採取

1. 試料採取量

試料採取にあたっては、サンプリングの均一性に留意すること。原則として、検査対象ロットの５ヵ所以上から１kg 以上採取する。

目的とする分析対象に対して、代表試料の採取が適切に行われなければならない。採取後の試料は、外部からの混入や分解等を防ぐため、密封 ・遮光できる容器に入れ、保管・運搬する。また、分析に用いた試料の残りを長期間保存する場合は、冷凍保存する(注2)。

2. 分析に使用する試料量

第１章表 1-1に示した目標検出下限を得るには、GC-MS の検出下限を四塩化物で 0.05pg、最終検液量を20μＬ 、GC-MSへの注入量を1μＬ とした場合、１回の分析に使用する試料量は、100g 程度が目安となる（表2-1）。食品の種類によって、当該試料採取量で目標検出下限を得ることが困難な場合や、さらに低い検出下限を得るには、試料量を増やすことにより対応する(注3)。

表 2-1　分析に使用する試料量の目安

	GC-MS検出下限 ①pg	最終検液量 ②μＬ	注入量 ③μＬ	採取量 ④ g	検出可能な最低濃度 ⑤pg/g
食　品	0.05	20	1	100	0.01

①≦⑤×④×③／②　の関係より必要な試料量を求める。

3. 試料の採取及び処理

(1) 採取した試料は、必要に応じ、水洗して、泥、塵埃等を除去し、不可食部を除去して可食部を検査に供する。

(2) 洗浄等を行う場合は、外因性のダイオキシン類 による試料汚染が最小限となるように努める。

(3) 農産物の採取及び処理については、原則として、食品の規格基準（残留農薬基準）の試料に準ずる(注4)。

(4) 食肉の採取及び処理については、次に留意する(注5)。

可食部全体を均一化する。食鳥肉のもも肉であって、皮を含む場合は、皮の部分を含め均一化する。当該試料中の脂肪含量を併せて測定する。

(5) 魚介類の採取及び処理については、次に留意する(注5)。

大型魚は、頭部、骨、内臓を除いた可食部を採取し、均一化する。具体的には、三枚におろして両外側を対象とし、混合する。小アジなどの小型魚で、骨や内臓も含め丸ごと食すものは、全体を対象とする。当該試料中の脂肪含量を併せて測定する。

(6) 乳、乳製品の採取及び処理については、全体を均一化する。当該試料中の脂肪含量を併せて測定する。

第２節　分析方法

1. 試薬及び標準物質

分析に用いる試薬はブランク試験（第3節参照）を行い、ダイオキシン類の分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことを確認してから使用する。

(1) ヘキサン、メタノール、エタノール、アセトン、トルエン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、石油エーテル

ダイオキシン類分析用（注6)、残留農薬試験用又はPCB分析用のもの。分析時の濃縮倍数に応じて濃縮したものをGC-MS に注入したとき、ダイオキシン類の標準物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

(2) ノナン、デカン、イソオクタン

ダイオキシン類分析用、市販の試薬特級又はこれと同等以上のもの。分析時の濃縮倍数に応じて濃縮したものGC-MSに注入したとき、ダイオキシン類の標準物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもので、分析に支障をきたさないもの。

(3)　ヘキサン洗浄水

蒸留水をヘキサンで十分に洗浄し、分析に支障をきたさないもの。

(4)　硫酸

市販の試薬特級又は同等以上のもので、分析に支障をきたさないもの。

(5)　ヘキサン飽和ジメチルスルホキシド（以後、DMSOと略称）

ダイオキシン類分析用、市販の特級試薬又はこれと同等以上のDMSOをヘキサンで飽和したもので、分析に支障をきたさないもの。

(6) 無水硫酸ナトリウム

ダイオキシン類分析用、残留農薬試験用又はPCB 分析用のもので、分析に支障をきたさないもの。

(7) 水酸化カリウム、硝酸銀、シュウ酸カリウム（ナトリウム）

市販の試薬特級又は同等以上のもので、分析に支障をきたさないもの。

(8) シリカゲル

ダイオキシン類分析用又はPCB分析用(注7)のものを、必要に応じ以下により洗浄及び活性化する。シリカゲルをガラスカラムにメタノールを用いて湿式充てんしたのち、2 倍重量のメタノールを流す。次に内容物を取り出し、ロータリーエバポレーターで、完全にメタノールを留去したのち、ビーカーに入れ、層の厚さを10㎜以下にして、130℃で約18時間乾燥して活性化した後、デシケーター中で30分間放冷したもの。

(9) 2%水酸化カリウム被覆シリカゲル(以後、水酸化カリウムシリカゲルと略称)

メタノール洗浄済みシリカゲル100gに、水酸化カリウム溶液（50g/Ｌ）40mLを加え、ロータリーエバポレーターで約 50℃で減圧脱水し、水分のほとんどが除去された後、80℃でさらに 1時間脱水を続けて粉末状にしたもの(注8)。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケーター中に保存する。

(10) 44%及び22%硫酸被覆シリカゲル(以後、硫酸シリカゲルと略称)

メタノール洗浄済みシリカゲル100 gに、硫酸を78.6 g 及び 28.2 g 添加後、十分振とうし粉末状にしたもの（注9）。調製後、密閉できる試薬瓶に入れ、デシケーター中に保存する。

(11)10%硝酸銀被覆シリカゲル（以後、硝酸銀シリカゲルと略称）

未洗浄のシリカゲル1g当たり40%硝酸銀溶液を0.25mL 加えた後、振とう機でよく混合し、使用直前に130℃で約3時間乾燥して活性化したもの（注10）。調製後、密閉できる褐色瓶に入れ、デシケーター中に保存する。

(12)アルミナ

カラムクロマトグラフィー用アルミナ（塩基性又は中性、活性度Ⅰ、粒径0.063～0.200mm）（注11）を使用する。あらかじめ活性化したものが入手できる場合は、そのまま使用してもよいが、保存期間や保存状態により、活性度が著しく異なるので、カラムからの溶出条件を調べる必要がある。活性化する場合には、ビーカー又はシャーレに層の厚さを10mm 以下にして入れ、130℃で18 時間乾燥、もしくは500℃で約8時間加熱処理した後、デシケーター中で室温まで放冷する。調製後密閉できる試薬瓶中に保存する。

(13)活性炭シリカゲル

市販のダイオキシン類分析用又は同等以上のもので、妨害物質の溶出等分析に支障をきたさないもの。事前にカラムの溶出条件を確認すること（注12）。

(14)ガラス繊維ろ紙

保留粒子径0.6μm 程度のもの。ブフナー漏斗に用いる。

(15)標準物質（注13）

ダイオキシン類の同定及び定量に用いる標準物質の例を表2-2及び表2-3に示す。

(16)標準溶液

市販の混合溶液（注14）を用いて検量線の濃度範囲に応じてノナン（注15）で希釈したものを用意する。

(17)内標準物質（注13）

全ての炭素原子又は塩素原子が^{13}C 又は^{37}Cl でラベルされたPCDDs 、PCDFs 及びコプラナーPCBsをクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクに用いる（注16）。表 2-2及び表2-3参照。

(18)内標準溶液

市販の混合溶液(注14)を用いて、内標準物質として添加する量及び検量線の濃度範囲に応じて、ノナン(注15)で希釈したものを用意する。

表 2-2　PCDDs及びPCDFsの標準物質、内標準物質の例

PCDDs		
	標　準　物　質	内　標　準　物　質
四塩化物	2,3,7,8-TCDD	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD $^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD $^{37}Cl_4$-2,3,7,8-TCDD
五塩化物	1,2,3,7,8-PeCDD	$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDD
六塩化物	1,2,3,4,7,8-HxCDD 1,2,3,6,7,8-HxCDD 1,2,3,7,8,9-HxCDD	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDD $^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDD $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDD
七塩化物	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
八塩化物	OCDD	$^{13}C_{12}$-OCDD
PCDFs		
四塩化物	2,3,7,8-TCDF	$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF
五塩化物	1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-PeCDF	$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDF $^{13}C_{12}$-2,3,4,7,8-PeCDF
六塩化物	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	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDF $^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDF $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDF $^{13}C_{12}$-2,3,4,6,7,8-HxCDF
七塩化物	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
八塩化物	OCDF	$^{13}C_{12}$-OCDF

表 2-3　コプラナーPCBsの標準物質、内標準物質の例

コプラナーPCBs			
	標　準　物　質		内　標　準　物　質
	ノンオルトPCBs		
四塩化物	3,3',4,4'-TCB	#77	$^{13}C_{12}$-3,3',4,4'-TCB
	3,4,4',5-TCB	#81	$^{13}C_{12}$-3,4,4',5-TCB
五塩化物	3,3',4,4',5-PeCB	#126	$^{13}C_{12}$-3,3',4,4',5-PeCB
六塩化物	3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	$^{13}C_{12}$-3,3',4,4',5,5'-HxCB
モノオルトPCBs			
五塩化物	2,3,3',4,4'-PeCB	#105	$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4'-PeCB
	2,3,4,4',5-PeCB	#114	$^{13}C_{12}$-2,3,4,4',5-PeCB
	2,3',4,4',5-PeCB	#118	$^{13}C_{12}$-2,3',4,4',5-PeCB
	2',3,4,4',5-PeCB	#123	$^{13}C_{12}$-2',3,4,4',5-PeCB
六塩化物	2,3,3',4,4',5,-HxCB	#156	$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4',5-HxCB
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4',5'-HxCB
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	$^{13}C_{12}$-2,3',4,4',5,5'-HxCB
七塩化物	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4',5,5'-HpCB

#番号は、 IUPAC No.を示す。

2. 器具及び装置

分析に用いる器具（試料の保管、輸送用容器を含む）は専用のものを用い、アセトン及びトルエン等で、よく洗浄したものを使用する。特に前の試料からの汚染が懸念される場合には、ブランク試験（第3 節参照）を行い、ダイオキシン類の分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことを確認してから使用する。

2.1 前処理用器具

すり合わせの部分にはグリースを使用してはならない。

(1) 一般的な分析器具

ブフナー漏斗、分液漏斗、ソックスレー抽出器等。

(2) 濃縮器

クデルナ･ダニッシュ（KD）濃縮器又はロータリーエバポレーターを使用する。

2.2 ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS）

二重収束型の質量分析計を用いる高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（HRGC－HRMS）。

(1) カラム恒温槽

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

(2) キャピラリーカラム

内径0.1～0.32mm、長さ25～60mの溶融シリカ製のものであって、内面に液相をコーティングしたもの（注17）。

(3) 検出器（MS）

二重収束型のもので、分解能（M/△M, 10%谷）10,000 以上の高分解能で分析できるもの。

イオン源は、温度を160～350℃に保つことができ、電子イオン化法（以後EI 法と略称）が可能で、電子エネルギーが25～70eV程度のもの。

検出法として、選択イオン検出法（以後SIM法と略称）で定量できるもので、SIM 法における周期を、最大1 秒以下にでき、ロックマス方式が可能なもの。

(4) 試料導入部

試料の全量を再現性良く導入できるもの(スプリットレス､オンカラム方式又は大量注入方式)。250～280℃にできること。

(5) キャリアーガス

高純度ヘリウム(純度99.999%以上)。

3. 試料の前処理

分析法のバリデーション時及び試料分析時には実試料の試験と併行して操作ブランク試験を実施する（注18）。

3.1 試料の均一化

試料はホモジナイザー等を使用して細砕し均一化したのち、一定量を秤量する。

3.2 内標準物質の添加（クリーンアップスパイク）

抽出操作前の試料に、PCDDs及びPCDFsについては、少なくとも各塩素数ごとに^{13}C又は^{37}Clでラベルされた2,3,7,8－塩素置換体を最低 1種類ずつ、コプラナーPCBs については、ノンオルトPCBs、モノオルトPCBs は各塩素数ごとに最低1 種類ずつの^{13}Cでラベルされた塩素置換体を内標準物質として添加する。内標準物質の添加量は、GC-MS試料溶液中の濃度が検量線作成用標準溶液と同濃度になるようにする。通常はGC-MS試料溶液中のダイオキシン類が、2～10ng/mLとなるように添加する。

3.3 抽出

抽出は試料の量、共存有機物の量などを考慮し、溶媒抽出、脂肪抽出･アルカリ分解、アルカリ分解･溶媒抽出、ソックスレー抽出法等から選択する。なお、溶媒量は、試料量等に応じ、適宜増減させる。

試料と併行して、操作ブランク試験についても、同様の操作を行う。

3.3.1 溶媒抽出

試料の種類による溶媒抽出法の例

米、小麦類、豆、豆加工品、果実、野菜、海藻－アセトン･ヘキサン抽出

水－ジクロロメタン抽出

油脂、魚介類、肉、卵、乳、乳製品－アルカリ分解･溶媒抽出

3.3.1.1 アセトン・ヘキサン溶媒抽出

細砕し均一化した試料100gを1Lの分液漏斗にとり、アセトン－ヘキサン(1:1)混液200mLを加え、1時間振とうする。次に、ガラス繊維ろ紙を用い吸引ろ過し、残留物についてさらにアセトン－ヘキサン（1：1）混液200mL を加え 10 分間振とうし、同様に吸引ろ過する。全抽出液（ろ過溶液）にヘキサン洗浄水 200mL を加え、10分間振とうし、ヘキサン層を分離する。ヘキサン層を2%塩化ナトリウム溶液100mLで2 回洗浄する。

3.3.1.2 ジクロロメタン溶媒抽出（注19）

試料10Lを1.25L 毎に 2L分液漏斗にとり、ジクロロメタン150mL を加え、10 分間振とうする。ジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水する。水層にさらにジクロロメタン150mLを加え同様に処理する。ジクロロメタン層を合わせて約5mL まで濃縮した後、ヘキサン200mLで300mL の分液漏斗に移す。

3.3.2 アルカリ分解･溶媒抽出

細砕し均一化した試料100gを500mL容のトールビーカーに量り採り、これに2mol/L水酸化カリウム水溶液を300mL加え、室温で12時間程度放置する。このアルカリ分解液（注20）を1Lの分液漏斗に移した後、メタノール150mL、ヘキサン100mLを加え10分間振とう抽出する。静置後ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン100mLを加え同様の操作を2 回行う。あるいは試料に1mol/L水酸化カリウム/エタノール溶液300mLを加え、アルカリ分解を行うこともできる。この場合は、室温でマグネチックスターラーにて穏やかに2時間程度攪拌する（注21）。アルカリ分解液を1Lの分液漏斗に移した後、ヘキサン洗浄水100mL、ヘキサン100mLを加え10分間振とう抽出する。静置後ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン100mLを加え同様の操作を2回行う。

ヘキサン抽出液を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液200mLを加えて回転するように緩やかに揺り動かし、静置後水層を取り除き、同様の操作を繰り返す。

3.3.3 ソックスレー抽出

細砕均一化した試料（注22）100g を円筒ろ紙（注23）に入れ、ソックスレー抽出管に装着する。下部にアセトンーヘキサン（1：1）混液又はアセトンートルエン（1：1）混液を入れたフラスコ上部にソックスレー抽出管を装置し、冷却管をつなぎ16時間以上のソックスレー抽出を行う。試料容量が大きくなる場合には、ソックスレー抽出管数本に試料を分割して抽出を行う。この抽出液を5mL程度に濃縮する。なお、肉類･魚類の場合は、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧濃縮器で有機溶媒を留去し、脂肪を得る。次に、硫酸処理のクリーンアップを行う場合は、有機溶媒を留去し、ヘキサン約100mLに溶解させる。

3.3.4 脂肪抽出・アルカリ分解

1）脂肪抽出（注24）

牛乳 ：牛乳100g（粉乳及び濃縮乳の場合はヘキサン洗浄水で牛乳程度に希釈する）を500mLの分液漏斗にとり、シュウ酸ナトリウム又はシュウ酸カリウム1gを加え、溶解後、エタノール100mLを加え、よく混合する。次いでジエチルエーテル50mLを加え、1分間激しく振とうする。これに石油エーテル50mLをさらに加え、1 分間激しく振とうする。有機溶媒層を分離し、水層をさらにジエチルエーテルー石油エーテル（1：1）混液50mLで2回抽出する。全抽出液を、あらかじめ2%塩化ナトリウム溶液500mLを入れた1Lの分液漏斗に移し、回転させるようにゆるやかに揺り動かしたのち、しばらく放置する。水層を除き、有機溶媒層はさらにヘキサン洗浄水100mLで2 回洗い、無水硫酸ナトリウムで脱水したのち、減圧濃縮により有機溶媒を留去し、脂肪を得る。

肉類･魚類：細切した試料50g を乳鉢に取り、約4～10倍量の無水硫酸ナトリウムを加えよく攪拌しながら脱水、粉末状にする。これを1Lの分液漏斗に入れ、ジエチルエーテルーヘキサン（1：2）混液150mLで3回、10分間振とう抽出する。抽出液をガラス繊維ろ紙でろ過した後、ヘキサン洗浄水100mLで2 回洗浄する。次に抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧濃縮器で有機溶媒を留去し、脂肪を得る。

2）アルカリ分解

脂肪（約2g）を100mLのビーカーに取り、1mol/L水酸化カリウム/エタノール溶液40mL

を加え、室温でマグネチックスターラーにて緩やかに 2時間程度攪拌する（注21）。このアルカリ分解液を、200mLの分液漏斗に移し、ヘキサン洗浄水40mLとヘキサン35mLを加え、10分間振とうする。ヘキサン層を分離し、水層にさらにヘキサン35mLを加え同様の操作を2 回行う。ヘキサン層を合わせヘキサン洗浄水100mLで3回洗浄する。

3.4 クリーンアップ（注25）

クリーンアップは硫酸処理，シリカゲルカラムクロマトグラフィー，硝酸銀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，活性炭シリカゲルカラムクロマトグラィー，DMSO分配処理操作，活性炭カラムHPLCの中から選択して、組み合わせて行う。

代表的なクリーンアップの組合せ例としては、①試料抽出液を硫酸処理した後、シリカゲルカラム若しくは硝酸銀シリカゲルカラム処理を行う、又は②試料抽出液を多層シリカゲルカラム処理した後、それぞれアルミナカラムによりPCDDs、PCDFs及びノンオルトPCBs画分とモノオルトPCBs画分に分離する方法がある。PCDDs、PCDFs及びノンオルトPCBs画分をさらにクリーンアップする必要がある時は、活性炭シリカゲルカラム処理を行う。図2-1参照。

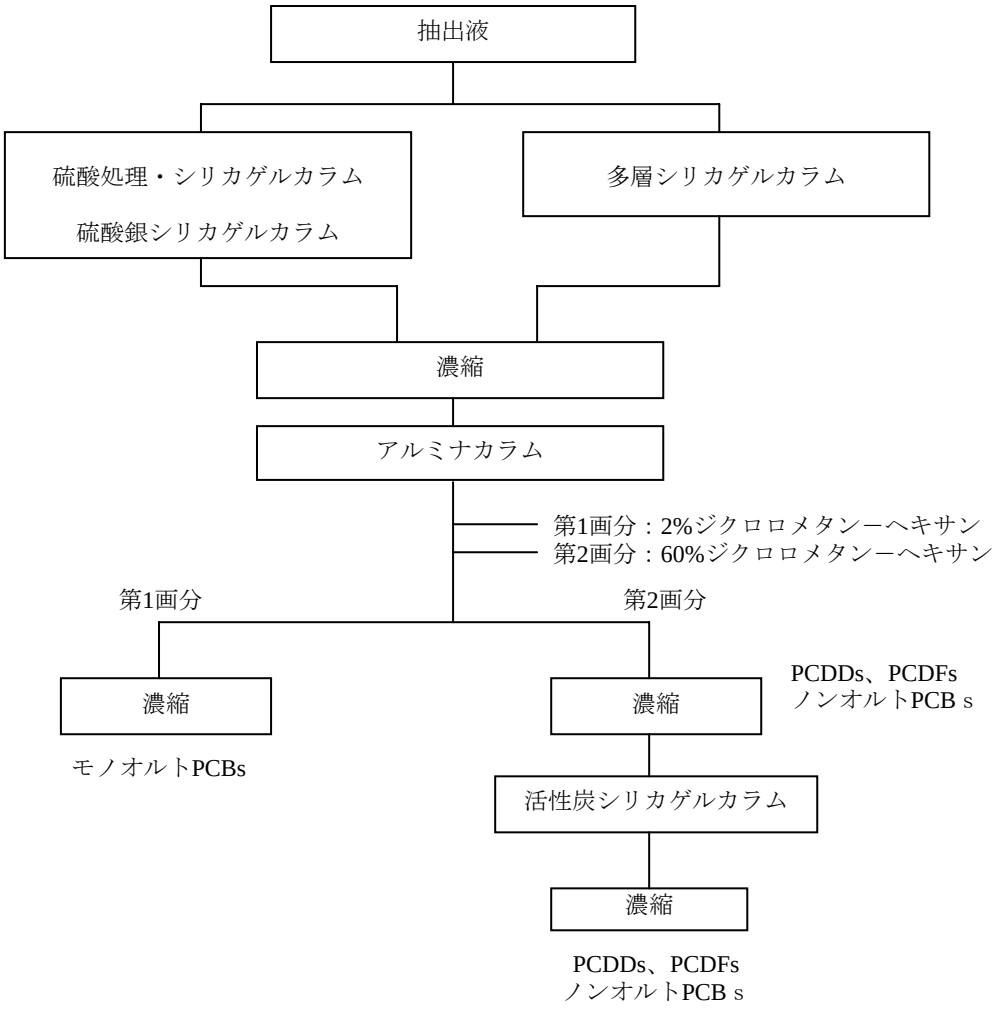

図2-1 代表的なクリーンアップの組合せ例

3.4.1 硫酸処理→シリカゲルカラムクロマトグラフィー又は硝酸銀シリカゲルカラムクロマトグラフィー（注26)→アルミナ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ィーの組合せでのクリーンアップ法

3.4.1.1 硫酸処理

最終抽出液の入った分液漏斗に濃硫酸を適量加え、穏やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去する。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返す（注27)。ヘキサン層をヘキサン洗浄水50mLで3～4回洗浄し、ほぼ中性になったら、無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器で濃縮した後、約5mL のヘキサンに溶解する。

3.4.1.2 シリカゲルカラムクロマトグラフィー（注28)

内径10mm、長さ300mmのカラムに活性化したシリカゲル3g をヘキサンで湿式充てんし、その上に無水硫酸ナトリウムを約10mm積層する。ヘキサンで充てん物を十分洗浄した後、ヘキサン液面が充てん物上部にくるようにする。これに、3.4.1.1で調製した試料溶液をパスツールピペット等で静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げ、ヘキサン150mLで滴下速度約2.5mL/min（毎秒1滴程度)の速度でゆっくり流し、溶出する。溶出液は約5mL に濃縮する。

3.4.1.3 硝酸銀シリカゲルカラムクロマトグラフィー

内径10mm、長さ300mmのカラムにシリカゲル1g 及び10％硝酸銀シリカゲル1gを順次充てんし、その上に無水硫酸ナトリウムを約10mm積層する。ヘキサンで充てん物を十分洗浄した後、ヘキサン液面が充てん物上部にくるようにする。これに3.4.1.1で調製した試料溶液を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、ヘキサン200mLで滴下速度2.5mL/min（毎秒1滴程度）の速度でゆっくり流し、ダイオキシン類を溶出する。溶出液は濃縮器で約5mL に濃縮する。

3.4.1.4 アルミナカラムクロマトグラフィー（注29)

内径15mm、長さ300mmのカラムにアルミナ15gを、ヘキサンで湿式充てんし、その上に無水硫酸ナトリウムを約10mm積層する。ヘキサンで充てん物を十分洗浄した後、ヘキサン液面が充てん物上部にくるようにする。これに3.4.1.2又は3.4.1.3で調製した試料溶液を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、ヘキサン150mLで洗浄し、液面を無水硫酸ナリウム層の上端まで下げ、2%（v/v）ジクロロメタン含有ヘキサン200mL を滴下速度約2.5mL/min（毎秒1滴程度)で流し、モノオルトPCBsを溶出する（モノオルトPCBs 画分）（注30）。さらに60%（v/v）ジクロロメタン含有ヘキサン200mL を、滴下速度約2.5mL/min（毎秒1滴程度）でゆっくり流し、PCDDs、PCDFsとノンオルトPCBs画分を溶出する（PCDDs、PCDFs及びノンオルトPCBs 画分）。

モノオルトPCBs 画分は濃縮器で約5mLに濃縮した後、窒素気流下で極少量の溶媒が残る程度まで濃縮し、シリンジスパイク溶液を一定量加え、GC-MS試料溶液とする（3.5参照）。PCDDs、PCDFs及びノンオルトPCBs画分は濃縮器で約5mLに濃縮した後、窒素気流下で極少量の溶媒が残る程度まで濃縮し、少量のヘキサンで溶解し、次に活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行う。

3.4.1.5 活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィー

内径10mm、長さ300mmのカラムに無水硫酸ナトリウム10mm、活性炭シリカゲル(注31)0.5g、無水硫酸ナトリウム10mmを積層する。ヘキサンで充てん物を十分洗浄した後、ヘキサン液面が充てん物上部にくるようにする。これに 3.4.1.4で得られたPCDDs、PCDFs及びノンオルトPCBs画分をパスツールピペット等でカラムに静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、15分間放置した後、5%（v/v）ジクロロメタン含有ヘキサン100mL を滴下速度約2.5mL/min（毎秒1滴程度）の速度でゆっくりカラムを洗浄した後、トルエン250mLを滴下速度約2.5mL/min（毎秒1滴程度）の速度でゆっくり流す。この画分にはPCDDs、PCDFs及びノンオルトPCBsが含まれる。溶出液は濃縮器で約5mL に濃縮した後、窒素気流下で極少量の溶媒が残る程度まで濃縮し、シリンジスパイク溶液を一定量加え、GC-MS 試料溶液とする（3.5 参照）。

3.4.2 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→活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィーの組合せでのクリーンアップ法（注32）

3.4.2.1 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー

図2-2のように内径15mm、長さ300mmのカラムにシリカゲル0.9g、2%水酸化カリウムシリカゲル3g、シリカゲル0.9g、44%硫酸シリカゲル4.5g、22%硫酸シリカゲル6g、シリカゲル0.9g、10%硝酸銀シリカゲル3g及び無水硫酸ナトリウム6gを順次充てんし、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ管を作製する（注33）。

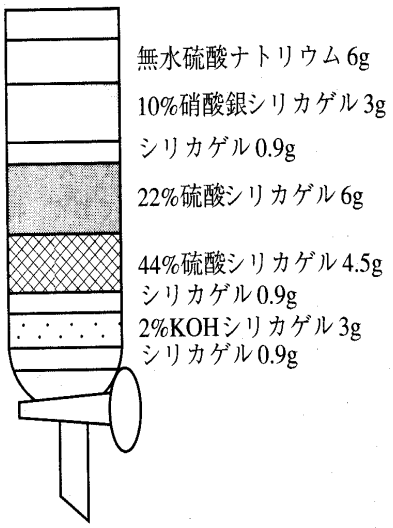

図2-2 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ管模式図

次に、ヘキサン50mLを流して充てん物を十分洗浄した後、ヘキサン液面が充てん物上部にくるようにする。このカラムに前記アルカリ分解等により得られた試料抽出液(注34)を無水硫酸ナトリウムで脱水・濃縮した後、約5mLのヘキサンに溶解した抽出液をカラムに静かに移し入れ、液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げる。ヘキサン5mLで濃縮器を洗浄し、洗液はカラムクロマトグラフ管内壁を洗いながら入れる。この洗浄操作をもう一度繰り返す。ヘキサン3mLをカラムクロマトグラフ管に流入した後、ヘキサン120mLを滴下速度約2.5mL/min(毎秒1滴程度)の速度で流し、ダイオキシン類を溶出する(注35)。溶出液を濃縮器で約5mLに濃縮する。

次に、3.4.1.4 アルミナカラムクロマトグラフィー、3.4.1.5 活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィーを順次行う(注36)。

3.4.3 その他のクリーンアップ法

その他のクリーンアップ法として、ダイオキシン類の分画に活性炭カラム高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いる方法がある(注37)。

3.4.3.1 ジメチルスルホキシド(DMSO)分配処理操作(注38)

減圧濃縮した試料溶液を、300mLの分液漏斗に少量のヘキサンで洗い込みながら移す。これに、ヘキサン飽和のDMSO25mLを加え、振とう抽出する。静置後DMSO層を分取し、ヘキサン飽和のDMSO25mLを加え同様の操作を3回行う。DMSO抽出液を合わせ300mLの分析漏斗に移した後、ヘキサン75mLとヘキサン洗浄水100mLを加え振とう抽出する。静置後ヘキサン層を分取し、DMSO層にヘキサン75mLを加え同様の操作を2回行う。ヘキサン層を合わせ、ヘキサン洗浄水25mLで数回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧濃縮器で濃縮する。

3.4.3.2 活性炭カラム高速液体クロマトグラフィー(HPLC)

HPLCに活性炭カラム(例、内径4.6mm、長さ100mm)(注39)を装着し、あらかじめトルエンで十分にカラムを洗浄した後、十分量のヘキサンで置換する。調製した試料溶液をHPLCカラムに注入し、移動相としてヘキサン8mLを流し、次いで50%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン40mLを流して、モノオルトPCBs画分を得、次いで30%(v/v)トルエン含有ヘキサン40mLを流して、ノンオルトPCBs画分を得る。次いでカラムオーブンを50℃に加温し、移動相の流れの向きを逆にして(reverse flow)、トルエン30mLで溶出する。この画分(50℃ reverseトルエン画分)に、PCDDs及びPCDFsが含まれる。なお、それぞれの画分について更にクリーンアップする必要がある場合は、アルミナカラム処理を行う。

3.5 試料溶液の調製と内標準物質の添加(シリンジスパイク)

クリーンアップ操作の終了後に、ダイオキシン類が溶出する画分を濃縮器で約1mLに濃縮する。次に、濃縮液を濃縮用試験管に移し、少量のヘキサンで洗い込み、窒素気流下で極少量の溶媒が残る程度まで濃縮した後(注40)、一定量のシリンジスパイク溶液を加え、GC-MS試料溶液とする(注41)。

4. 同定及び定量

ダイオキシン類の同定と定量はキャピラリーカラムを用いるガスクロマトグラフ（GC）と二重収束型質量分析計（MS）を用いるガスクロマトグラフィー質量分析法（GC-MS法）によって行う。

4.1 GC-MSの分析条件の設定

4.1.1 ガスクロマトグラフ（GC）の操作条件

分析対象物質のピークが他の異性体のものと良好に分離し、保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるように、カラム槽温度、注入口温度、キャリアーガス流量等の条件を設定する。以下にGCの設定条件の例を示す。

（1）例1

1）分析対象物質　：TCDDs～OCDD、TCDFs～OCDFの同族体ごとの合計及び一部の2,3,7,8-位塩素置換異性体

分析カラム　：DB-17　φ0.25mm×60m（膜厚0.25μm）

カラム温度　：130℃（2分保持）→（30℃/min昇温）→ 200℃ →（3℃/min昇温）→ 280℃（30分保持）

注入口温度　：260℃

注入方法　：スプリットレス

2）分析対象物質　：TCDDs、PeCDDs、PeCDFs及びHxCDFsの一部の2,3,7,8-位塩素置換異性体

分析カラム　：DB-5ms　φ0.32mm×60m（膜厚0.25μm）

カラム温度　：130℃（2分保持）→（30℃/min昇温）→ 200℃ →（5℃/min 昇温）→ 220℃（16分保持）→（6℃/min昇温）→ 300℃（8分保持）

注入口温度　：260℃

注入方法　：スプリットレス

3）分析対象物質　：ノンオルトPCBs及びモノオルトPCBs

分析カラム　：HT-8　φ0.22mm×50m（膜厚0.25μm）

カラム温度　：130℃（1分保持）→（15℃/min昇温）→ 220℃（5分保持）→（2℃/min 昇温）→ 300℃（1分保持）

注入口温度　：260℃

注入方法　：スプリットレス

（2）例2

1）分析対象物質　：TCDDs～HxCDDs、TCDFs～HxCDFsの同族体ごとの合計及び主な2,3,7,8-位塩素置換異性体

プレカラム　：BPX5　φ0.25mm×6m（膜厚0.25μm）

分析カラム　：SP-2331　φ0.32mm×60m（膜厚0.2μm）

カラム温度　：160℃（2分保持）→（20℃/min昇温）→ 250℃（11分保持）→（55℃/min 昇温）→ 210℃（2.77分保持）→（2℃/min昇温）→ 250℃（24分保持）

注入口温度　：280℃

注入方法　：ソルベントカット大量注入（注42）

2）分析対象物質　：HpCDDs、OCDD、HxCDFs、HpCDFs、OCDFの同族体ごとの合計と一部の2,3,7,8-位塩素置換異性体、及びノンオルトPCBs

プレカラム　：BPX5　φ0.25mm×6m（膜厚0.25μm）

分析カラム　：DB-17　φ0.25mm×30m（膜厚0.25μm）

カラム温度　：160℃（2分保持）→（25℃/min昇温）→ 300℃（5.4分保持）→（70℃/min昇温）→ 230℃（2.5分保持）→（3℃/min昇温）→ 300℃（10分保持）

注入口温度　：280℃

注入方法　：ソルベントカット大量注入

3）分析対象物質　：モノオルトPCBs

プレカラム　：BPX5　φ0.25mm×6m（膜厚0.25μm）

分析カラム　：HT8-PCB　φ0.25mm×60m

カラム温度　：160℃（2.5分保持）→（20℃/min昇温）→ 300℃（5分保持）→（70℃/min昇温）→ 160℃（1分保持）→（2℃/min昇温）→ 280℃（5分保持）

注入口温度　：280℃

注入方法　：ソルベントカット大量注入

（3）例3

1）分析対象物質　：TCDDs、PeCDDs、HxCDDs、TCDFs、PeCDFsの同族体ごとの合計及び主な2,3,7,8-位塩素置換異性体

プレカラム　：BPX-5　φ0.25mm×6m（膜厚0.25μm）

分析カラム　：Rtx-2330　φ0.18mm×40m（膜厚0.10μm）

カラム温度　：160℃（3分保持）→（20℃/min昇温）→ 260℃（12分保持）→（60℃/min昇温）→ 170℃（0.5分保持）→（5℃/min昇温）→ 260℃（22 分保持）

注入口温度　：300℃

注入方法　：ソルベントカット大量注入

2）分析対象物質　：HpCDDs、OCDD、HxCDFs、HpCDFs、OCDFの同族体ごとの合計と主な2,3,7,8-位塩素置換異性体、及びノンオルトPCBs

プレカラム　：BPX-5　φ0.25mm×6m（膜厚0.25μm）

分析カラム　：BPX-5　φ0.15mm×30m（膜厚0.15μm）

カラム温度　：160℃（3分保持）→（20℃/min昇温）→ 300℃（8 分保持）→（60℃/min昇温）→ 210℃（0.5 分保持）→（3℃/min昇温）→ 300℃（1 分保持）

注入口温度　：300℃

注入方法　：ソルベントカット大量注入

3）分析対象物質　：モノオルトPCBs

分析カラム　：HT8-PCB　φ0.25mm×60m

カラム温度　：130℃（1分保持）→（20℃/min昇温）→ 220℃→（3℃/min昇温）→ 280℃→（20℃/min昇温）→ 300℃（3.5分保持）

注入口温度　：280℃

注入方法　：スプリットレス

4.1.2 質量分析計 (MS)の操作条件

質量校正用標準物質(PFK)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)による分析を行うために、分解能、電子エネルギー、イオン化電流、イオン源温度、モニターイオン（分析対象物質は各塩素化物毎に２つ以上のモニターイオン、内標準物質は１つ以上のモニターイオン及びPFK のモニターイオン）及びSIM の周期（注43）を設定する。

以下に MS の設定条件の例を示す。

分解能（M/△M, 10%谷）: 10,000 以上

電子エネルギー : 25～70eV

イオン化電流 : 500～600μA

イオン源温度 :260～290℃

質量数 :表2-4及び表2-5参照

表 2-4　PCDDs及びPCDFsの設定質量数(モニターイオン)の例

		M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$
分析対象物質	TCDDs	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
	TCDFs	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
内標準物質	$^{13}C_{12}$TCDDs	331.9368	333.9339	
	$^{13}C_{12}$-PeCDDs	365.8978	367.8949	369.8919
	$^{13}C_{12}$-HxCDDs	399.8589	401.8559	403.8530
	$^{13}C_{12}$-HpCDDs		435.8169	437.8140
	$^{13}C_{12}$-OCDD		469.7780	471.7750
	$^{13}C_{12}$-TCDFs	315.9419	317.9389	
	$^{13}C_{12}$-PeCDFs		351.9000	353.8970
	$^{13}C_{12}$-HxCDFs		385.8610	387.8580
	$^{13}C_{12}$-HpCDFs		419.8220	421.8191
	$^{13}C_{12}$-OCDF	451.7860	453.7830	455.7801
	$^{37}Cl_4$-TCDDs	327.8847		
質量校正用標準物質 (PFK)		330.9792 (4,5-塩素化物定量用) 380.9760 (5,6-塩素化物定量用) 430.9729 (7,8-塩素化物定量用) 442.9729 (7,8-塩素化物定量用)		

* PCBsの妨害を受ける可能性あり。
(一例として使用するカラムにより、PeCDDsとHxCBsの分離が、十分行われているかを確認する必要がある。)

表 2-5　コプラナーPCBs の設定質量数(モニターイオン)の例

		M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$
分析対象物質	TCBs	289.9224	291.9194	293.9165
	PeCBs	323.8834	325.8804	327.8775
	HxCBs	357.8444	359.8415	361.8385
	HpCBs	391.8054	393.8025	395.7995
内標準物質	$^{13}C_{12}$-TCBs	301.9626	303.9597	305.9567
	$^{13}C_{12}$-PeCBs	335.9237	337.9207	339.9178
	$^{13}C_{12}$-HxCBs	369.8847	371.8817	373.8788
	$^{13}C_{12}$-HpCBs	403.8457	405.8428	407.8398
質量校正用標準物質 (PFK)		304.9824 330.9792 380.9760		

4.2 GC-MSの調整

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、安定性等のほか、分析の誤差となる干渉の有無の大きさ、その補正法等、十分信頼できる分析ができるかどうか確認しておく。

4.2.1 ガスクロマトグラフ（GC）の調整

応答が安定していること、各塩素置換体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調整する。

キャピラリーカラムの劣化により、分析対象物質と他物質との分離が十分でない場合には、新品と交換する。ただし、キャピラリーカラムを、300㎜程度切断（両端又は片端）することにより、分析対象物質と他物質との分離に問題がなければ交換しなくてもよい。

4.2.2 質量分析計(MS)の調整

MS にPFK を導入し、MSの質量校正用プログラム等により、測定質量範囲内のマスパターン及び分解能（M/△M 10,000 以上、10%谷)等の校正を行う（注44)とともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。

4.2.3 GC-MSの感度確認

各分析対象物質を注入しS/N比（S/N=3）から最小検出量を求める。最小検出量から計算した検出下限が、目標検出下限を越えないことを確認する（第3節 3.2.4 参照）（注45)。

4.3 検量線の作成（RRFとRRFss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クリーンアップスパイク内標準物質との相対感度係数）及びRRFss（クリーンアップ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、0.1ng/mL～100ng/mL の濃度範囲で5段階程度の標準溶液を調製する（注46)。この標準溶液には、定容前に、あらかじめクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクに用いたものと同じ内標準物質を、ダイオキシン類が2～10ng/mL となるように添加しておく。標準溶液を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（注47)。各分析対象物質の対応する内標準物質（クリーンアップスパイク)に対するピーク面積の比と、注入した標準溶液中の各分析対象物質と内標準物質（クリーンアップスパイク)の濃度の比を用いて、検量線を作成し、相対感度係数（RRF）を算出する。

$$RRF = \frac{Cis}{Cs} \times \frac{As}{Ais}$$

Cis:標準溶液中の内標準物質（クリーンアップスパイク）の濃度
Cs :標準溶液中の分析対象物質の濃度
As :標準溶液中の分析対象物質のピーク面積
Ais:標準溶液中の内標準物質（クリーンアップスパイク）のピーク面積

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10%程度となることを目標とし、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。

同様にして、内標準物質（クリーンアップスパイク）の内標準物質（シリンジスパイク）に対する相対感度係数（RRFss）を次式により算出する。

$$RRFss = \frac{Css}{Cis} \times \frac{Ais}{Ass}$$

Css:標準溶液中の内標準物質（シリンジスパイク）の濃度
Cis:標準溶液中の内標準物質（クリーンアップスパイク）の濃度
Ais:標準溶液中の内標準物質（クリーンアップスパイク）のピーク面積
Ass:標準溶液中の内標準物質（シリンジスパイク）のピーク面積

4.4 試料の分析

4.4.1 検量線の確認

測定開始時には、1濃度以上の検量線用標準溶液を測定して、各分析対象物質とそれに対応する内標準物質（クリーンアップスパイク）との相対感度係数（RRF）及び内標準物質（クリーンアップスパイク）とそれに対応する内標準物質（シリンジスパイク）との相対感度係数（RRFss）を求め（4.3 参照）、検量線作成時のRRF 及びRRFssと比較し、RRFの変動は10%以内、RRFssの変動は20%以内の変動であることを確認する。これを超えてRRF及びRRFssが変動する場合はその原因を取り除き、再度検量線用溶液を測定する。さらに保持時間については、比較的短い間に変動(通常、一日に保持時間が±1%以上、内標準物質との相対保持比が±0.5%以上)する場合には、その原因を取り除き、再度検量線用溶液を測定する。

なお、測定開始後は想定される試料溶液中の濃度と同程度の濃度の検量線用標準液を定期的に測定し、上記と同様にRRFと保持時間を確認する。RRFと保持時間が上記の範囲を超えて変動した時は、その原因を取り除き、それ以前の試料の再分析を行う。

4.4.2 試料の同定と定量（注48)

操作ブランク及び試料溶液をGC-MS に注入して分析を行う。4.1.2で設定した各分析対象物質のクロマトグラムを記録する。測定終了後、個々の試料ごとに、試料溶液中の内標準物質（シリンジスパイク）のピーク面積が標準液の内標準物質（シリンジスパイク）のピー

ク面積の70%以上であることを確認する。この範囲からはずれた場合は、原因を調査し、その原因を取り除いて再度測定する。次に、二つのモニターイオンのピーク面積の比を計算する（注47)。個々の試料ごとにロックマスのモニターチャンネルの確認を行う（注49)。各分析対象物質とそれに対応する内標準物質(クリーンアップスパイク)のピーク面積の比を計算し、あらかじめ4.3で求めた対応する相対感度係数（RRF)を用いて、次式により試料溶液全量中の各分析対象物質の量を算出する(注50)。

$$Qs = \frac{As}{Ai} \times \frac{Qi}{RRF}$$

Qs:試料溶液全量中の各分析対象物質の量(ng)
As:試料溶液中の各分析対象物質のピーク面積
Ai:試料溶液中の内標準物質(クリーンアップスパイク)のピーク面積
Qi:内標準物質(クリーンアップスパイク)の添加量(ng)
RRF:検量線作成時に求めた相対感度係数（クリーンアップスパイク）
(4.3 参照)

4.4.3 回収率の算出

内標準物質(クリーンアップスパイク)のピーク面積と内標準物質(シリンジスパイク)のピーク面積の比、及び対応する相対感度係数（RRFss、4.3参照)を用いて、次式により、回収率を計算し、抽出及びクリーンアップの回収率を確認する(注51)。

$$Rc = \frac{Ai}{Ai(ss)} \times \frac{Qi(ss)}{RRFss} \times \frac{100}{Qi}$$

Rc:抽出及びクリーンアップの回収率（%）
Ai:試料溶液中の内標準物質（クリーンアップスパイク）のピーク面積
Ai(ss):試料溶液中の内標準物質（シリンジスパイク）のピーク面積
Qi(ss):内標準物質（シリンジスパイク）の添加量（ng）
RRFss:検量線作成時に求めた内標準物質（クリーンアップスパイク）の内標準物質（シリンジスパイク）に対する相対感度係数（4.3 参照）
Qi:内標準物質（クリーンアップスパイク）の添加量（ng）

5. 数値の取扱い

5.1 濃度の表示

5.1.1 濃度の算出

4.4.2で得られた結果から、次式を用いて食品中のダイオキシン類の濃度を算出する(注52)。濃度は原則として３けた目を四捨五入し、有効数字２けたで表す。

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

C：分析対象物質の濃度(pg/g)

Q_s：試料溶液全量中の各分析対象物質の量(ng)

Q_t：操作ブランク試験の各分析対象物質の量(ng)（第3節参照）

W：試料採取量(g)

5.1.2 毒性当量(2,3,7,8-TCDD Toxic Equivalent Quantity; TEQ)への換算（注53）

ダイオキシン類の濃度を毒性当量に換算する場合は、5.1.1で算出した各分析対象物質濃度に表2-6及び2-7に示した毒性等価係数（2,3,7,8-TCDD Toxic Equivalency Factor; TEF）を乗じ、その合計を毒性当量(pg-TEQ/g)とする。個々の異性体の毒性当量については、丸めの操作は行わず、合計値の３けた目を四捨五入し、有効数字２けたで表す。なお、実測濃度が検出下限値未満のものを換算する場合には、０（ゼロ）又は試料における検出下限値の1/2の値等のどの算定法を使用したのかを明記する（6参照）。

表 2-6 PCDDs及びPCDFsの毒性等価係数

異性体		TEF(2005)
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	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
PCDFs	2,3,7,8-TCDF	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

表 2-7 コプラナーPCBs の毒性等価係数

異性体		IUPAC No.	TEF(2005)
ノンオルト体	3,3',4,4'-TCB	#77	0.0001
	3,4,4',5-TCB	#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. 表示方法

ダイオキシン類の測定結果の表示方法は次による。

a) PCDDs及びPCDFs

PCDDs及びPCDFsの測定結果は、表2-8 に示した2,3,7,8-位塩素置換異性体については表2-8 に、それら以外の四塩素化物～七塩素化物（TCDDs～HpCDDs及びTCDFs～HpCDFs）を分析した場合は別表に従って表示する。

各異性体の濃度は、検出下限以上の値はそのまま記載し、検出下限未満のものは、検出下限未満であった、又は検出しなかったことがわかるように記載する（注54）。

表示する検出下限は各試料について実測した検出下限、もしくは実測した検出下限が目標検出下限より低い場合は目標検出下限を記載してもよい。

表 2-8　PCDDs及びPCDFsの表示方法

		毒性等価係数（TEF）	実測濃度 pg/g	検出下限濃度（LOD） pg/g	毒性当量 (TEQ) pg-TEQ/g
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	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			
PCDFs	2,3,7,8-TCDF	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			
Total　PCDDs+PCDFs		－	－	－	

TEF:Toxic Equivalency Factor は、表2-6 の値（WHO,2005）

実測濃度中の「ND」は、検出下限未満であることを示す。

b) コプラナーPCBs

コプラナーPCBs濃度の測定結果は、ノンオルト及びモノオルトPCBs については表2-9 に従って表示する。表示方法はa)と同様である（注54）。

表 2-9　コプラナーPCBsの表示方法

		IUPAC No.	毒性等価係数 (TEF)	実測濃度 pg/g	検出下限濃度 (LOD) pg/g	毒性当量 (TEQ) pg-TEQ/g
ノンオルト	3,3',4,4'-TCB	#77	0.0001			
	3,4,4',5-TCB	#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	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			
Total Coplanar PCBs			－	－	－	

TEF:Toxic Equivalency Factor は表 2-7 の値（WHO,2005）

実測濃度中の「ND」は、検出下限未満であることを示す。

別表　上記以外PCDDs及びPCDFsの表示方法

		実測濃度 pg/g	検出下限濃度 （LOD） pg/g
PCDDs	TCDDs		
	PeCDDs		
	HxCDDs		
	HpCDDs		
PCDFs	TCDFs		
	PeCDFs		
	HxCDFs		
	HpCDFs		

第３節　測定データの品質管理

ダイオキシン類の分析に当たっては、超高感度分析が要求されるばかりでなく、塩素置換同族体の多数の異性体を分離・定量するので、極めて高度な精度が要求されるため、精度の管理を十分に行う必要がある。図2-3 参照。

測定データの品質管理は、標準作業手順 (SOP:Standard Operation Procedure)の作成、分析法バリデーション(分析方法の妥当性評価)及び分析時の信頼性確認によって行われる。これらの作業は、実際の分析に先立って行う。

1. 標準作業手順（SOP）の作成

試験機関においては、次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、保管及び取扱方法

(2)前処理用試薬類の準備、精製、保管及び取扱方法

(3)分析用試薬、標準物質等の準備、標準溶液の調製、保管及び取扱方法

(4)分析機器の分析条件の設定、調整、操作手順、維持管理 (注55)

(5)分析方法全行程の記録（使用するコンピュータのハード及びソフトを含む）

2. 分析法バリデーション

新たに分析法を導入した場合及び分析法を変更した場合に実施し、その結果を記録する。

2.1 クリーンアップ操作の評価

カラムクロマトグラフィーにおいて、分画条件は使用する充てん剤の種類や活性度、あるいは溶媒の種類及び量によって異なるので、あらかじめ全分析対象物質を含む標準溶液を用いて、分画試験を行って条件を決めておく。

2.2 回収率の評価

クリーンアップスパイクの回収率を測定する。クリーンアップスパイクの回収率が40-120%であることを確認する（第２節4.4.3 参照）。

2.3 操作ブランクの評価

ブランク試験を５回以上繰り返し、操作ブランクの平均値と標準偏差を求める。

2.4 標準試料の分析による真度の確認

適当な標準試料を分析して、得られた値が認証値の範囲内であることを確認する。(注56)

2.5 検出下限の評価

2.3で操作ブランクが認められる化合物においては、ブランクの標準偏差の３倍に相当する量を求める。また、クロマトグラム上のノイズと標準溶液から求めたピーク高さから、S/N=3に相当する量を求める。この２つの値の大きい方を検出下限とする(注45)。

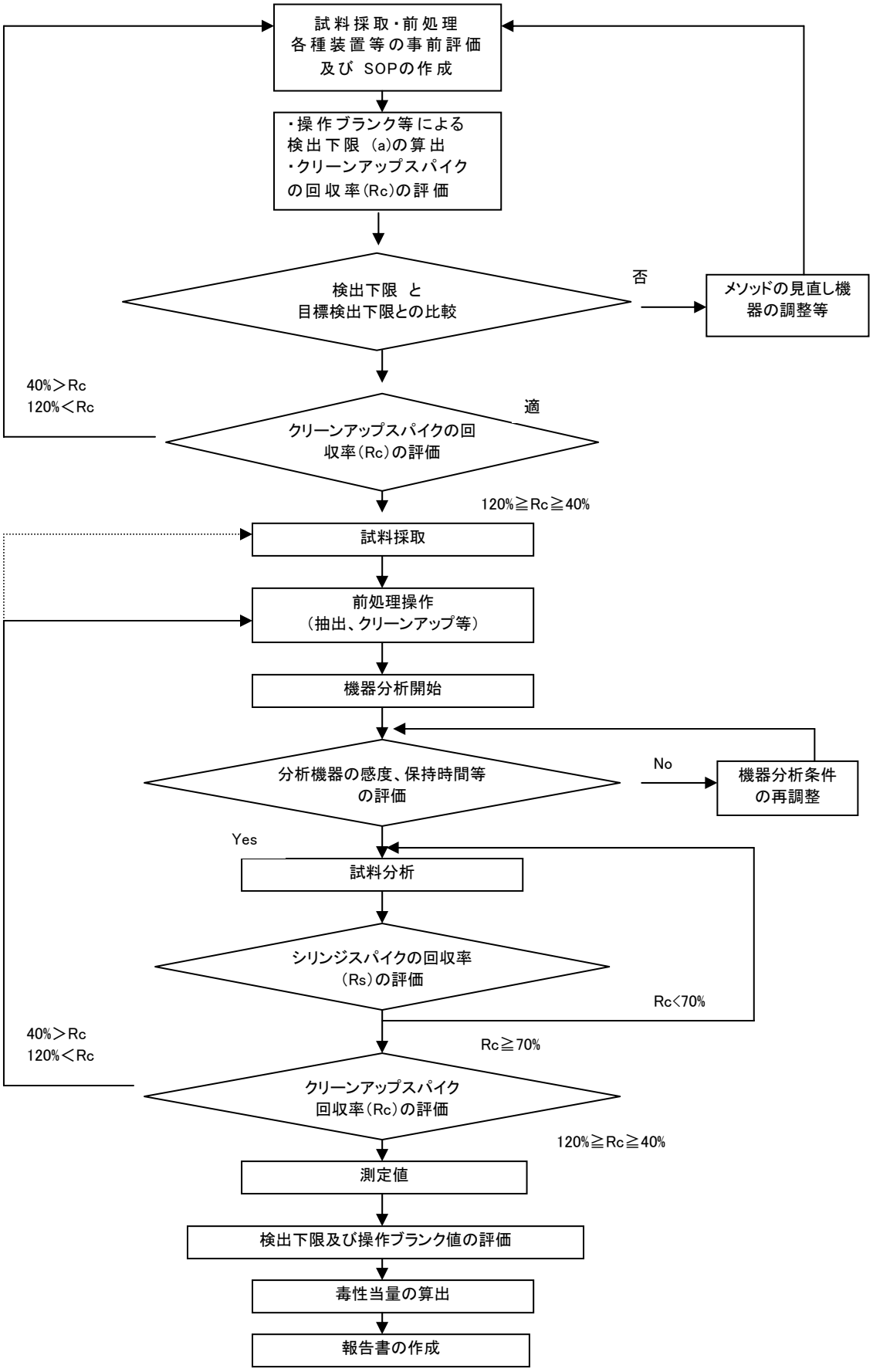
試料採取・前処理
各種装置等の事前評価
及び SOPの作成
・操作ブランク等による
検出下限 (a)の算出
・クリーンアップスパイク
の回収率(Rc)の評価
検出下限 と
目標検出下限との比較
否
メソッドの見直し機
器の調整等
40%＞Rc
120%＜Rc
適
クリーンアップスパイクの回
収率(Rc)の評価
120%≧Rc≧40%
試料採取
前処理操作
（抽出、クリーンアップ等）
機器分析開始
分析機器の感度、保持時間等
の評価
No
機器分析条件
の再調整
Yes
試料分析
シリンジスパイクの回収率
(Rs)の評価
Rc<70%
40%＞Rc
120%＜Rc
Rc≧70%
クリーンアップスパイク
回収率(Rc)の評価
120%≧Rc≧40%
測定値
検出下限及び操作ブランク値の評価
毒性当量の算出
報告書の作成

図 2-3 精度管理の概要

3. 分析時の信頼性の確認

以下の操作は、分析を行うごとに実施し、その結果を記録する。また、定められた基準が確認できない場合は、原則として再分析を行う。

3.1 装置の信頼性

3.1.1 装置感度の確認

GC-MS操作条件を設定し、適切な調整を行った後、標準溶液を注入しS/N比から最小検出量を求める。最小検出量から計算した検出下限が、目標検出下限を越えないことを確認して記録する（第２節4.2.3 参照）。

3.1.2 検量線(RRF)の確認

定期的に検量線用標準溶液を分析して､ダイオキシン類 の各塩素置換体と内標準物質の相対感度が変動していないことを確認する（第２節4.3参照） 。

3.2 測定値の信頼性

3.2.1 操作ブランクの評価

操作ブランク試験の値が、分析法バリデーションで求めた操作ブランクと同程度であることを確認する。

3.2.2 注入量の確認

試料溶液中の内標準物質(シリンジスパイク)のピーク面積が標準液の内標準物質(シリンジスパイク）のピーク面積の70%以上であることを確認する（第２節4.4.2 参照）。

3.2.3 回収率の評価

試料溶液中のシリンジスパイクとクリーンアップスパイクの面積比から回収率を求める（第２節4.4.3 参照）。回収率が、40～120%の範囲内であることを確認する。

3.2.4 検出下限の評価

2.3 で操作ブランクが認められる分析対象物質においては、ブランクの標準偏差の３倍に相当する量を求める。また、クロマトグラム上のノイズと標準溶液から求めたピーク高さから、S/N=3 に相当する量を求める。この２つの値の大きい方を検出下限とする。操作ブランクが認められない分析対象物質においては後者を検出下限とする。検出下限が目標検出下限を超えないことを確認する。

ダイオキシン類の検出下限が、目標検出下限より大きい場合には、機器、器具等をチェックして、目標検出下限を超えないよう調整する。これに達しない場合は、その旨を検査成績書に明記する。

4. データの管理及び評価

4.1 異常値、欠測値の取扱い

分析機器の感度の変動が大きい場合は、分析値の信頼性に問題があるため、再分析を行ったり、欠測扱いとして、再度試料の採取を行う必要がある。このような問題が起こると、多大な労力、時間、コストがかかるだけでなく、異常値や欠測値が多くなると分析結果全体の評価に影響するため、事前のチェックを十分に行う等、異常値や欠測値を出さないように注意する。また、異常値や欠測値が出た経緯を十分に検討し、記録に残して、以後の再発防止に役立てることが重要である。

4.2 分析の信頼性に関する記録

以下のデータを記録し、整理・保管しておき、測定データの信頼性管理に関する報告の要請があった場合に提出する。

(1)試料の採取方法、保管方法

(2)試料の状況

(3)試料の前処理法

(4)標準物質等のメーカー、製品番号及びロット番号

(5)分析装置の操作条件及び校正結果

(6)検量線のRRF、感度、操作ブランク値、回収率、検出下限

5. 内部精度管理

適切な標準試料(注56)を用い、年1回以上、測定値が認証値の範囲内であることを確認する。

6. 外部精度管理

食品中のダイオキシン類検査を行う公的検査機関及び登録検査機関にあっては、ダイオキシン類を対象とした外部精度管理調査へ年1回以上参加し、分析値の信頼性を評価することが望ましい。

第４節　安全管理

1. 施設

標準品の取扱い及び分析操作は、全て管理区域内で行い、当該区域内は陰圧にするなど、外部へのダイオキシン類の放出防止設備が設けられていること。

(1)実験室

①実験室は、専用の実験室とする。

②実験室は、可能であれば２～３のエリアに仕切った方がよい。その場合の各エリアの役割は、下記のとおりである。

ア） 試料の分解、抽出、精製及び濃縮を行うエリア

イ） ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS)による分析を行うエリア

③共用のGC-MSを用いるときは、一定期間をダイオキシン類分析専用とするとともに、本体及び周辺の汚染のないように実験を行う。

④測定区域内の汚染（分析の際のバックグランド値の上昇）を防止するため、実験室内に排ガス、フライアッシュ等、高濃度汚染試料を持ち込まないこと。

2. 実験室等の立入規制

(1)実験室への立入りは、関係者に限定する。

(2)実験室のドアには、関係者以外立入らないよう表示を行う。

3. 換気システム

(1)実験室は、ドラフトチャンバーにより排気を行う。

(2)排気された空気は、外部環境汚染防止のため、活性炭フィルター等の処理装置により処理したのち、排出する。

(3)給気は、フィルター等により、粒子状物質に吸着したダイオキシン類 が進入しないよう管理すること。

(4)室内汚染防止のため、質量分析計のポンプやガスクロマトグラフの排気部分に、フィルター等を設置すること。

4. その他の設備

(1)グローブボックス

多量のダイオキシン類を取扱う場合は、グローブボックス内で行う。

(2)紫外線ランプ

ダイオキシン類の汚染部位を照射するために使用する。

(3)排気

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

5. 実験室内での業務

(1)実験室内では、専用の実験衣及び靴を着用する。

(2)作業中は、手袋、安全眼鏡等を着用する。

(3)ホールピペット、メスピペット等を使用する際は、安全ピペッター等を使用し、口で吸い上げてはならない。

6. 標準物質の取扱い

(1)すべての標準溶液の目録を作成する。

(2)すべての標準溶液は、二重栓式試料瓶等に入れ冷蔵庫に保管する。多量の標準物質及び標準溶液は、施錠できる保管庫に保管する。

7. 試料の取扱い

(1)濃縮した抽出液は、密閉できるミニ試料瓶等に入れ、冷蔵庫に保管する。

(2)長期間の保管が予想されるときは、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、冷蔵保管する。

(3)ダイオキシン類を含む試料を運搬する場合は、万一容器が破損した場合でも、外部に漏れないよう、密閉形のプラスチックコンテナに入れて運ぶ。

8. 実験中の事故の処置

食品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、特段高い危険があるとは考えられないが、実験中の事故等の場合は、実験室を使用する者に連絡するとともに、以下の処置を行う。

(1)ダイオキシン類を含む抽出液等を実験中に浴びる等の皮膚接触が起きた時は、直ちに接触部位を石鹸で洗う。

(2)実験室内で漏洩事故があった場合は、汚染した部位を、水で湿らせた紙タオルでふき、ついでその部位を、アルコール又はトルエン等の有機溶媒でふき取る。

9. 廃棄物の保管処分等

(1)有害固形廃棄物（汚染されたと疑われる手袋、マスク、紙タオル、活性炭フィルター等）は、専用ポリバケツに入れて保管する。

(2)有害液体廃棄物（分析プロセス及び器具の洗浄で生じた汚染廃溶媒並びにガスクロマトグラフ質量分析装置の廃オイル等)は、専用の密閉容器に入れて保管する。

(3)廃水は、活性炭等により適切に処理した後、排水する。

10. 作業記録

(1)実験室立入者の記録をする。

(2)作業日報を作成し、分析従事者の作業時間等を記録する。

(3)標準溶液は、物質名、数量、濃度、入手先、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。

11. 健康診断

本ガイドラインに示した分析では、有機溶媒等も使用するため、労働安全衛生法に定められた特定化学物質に係る定期的健康診断を実施すること。ダイオキシン類の影響については、血清中のトリグリセライド、コレステロール等が指標となる。

(注1) 本ガイドラインの「水」は、食品衛生法の対象となる飲用に供する水を指す。水道水に関しては、「水道原水及び浄水中のダイオキシン類調査マニュアル」（厚生労働省健康局水道課）が作定されており、調査目的に応じそれを利用することも差し支えない。

(注2) 解凍時に水分や油分が分離した場合は良くかき混ぜ、試料の均一性に配慮する。

(注3) 試料採取量を増やすことが困難な場合は、最終検液量、注入量等を変更し、目標検出下限を達成しても良い。

(注4) 農水産物の採取部位の例を次に示す。

ア. 米（精米）、小麦、大豆、小豆

粉状になるまで粉砕し、 425μm のふるいを通過するよう処理し、均一化する。

イ. ほうれん草

赤色根部を含み、ひげ根及び変質葉は除き、根部に付着した泥、土等は流水で洗浄し、水切りし、均一化する。

ウ. 小松菜

根及び変質葉を除き、根部に付着した泥、土等は流水で洗浄し、水切りし、均一化する。

エ. さといも、ごぼう

泥を流水で洗浄した後、皮を除去し （ごぼうを除く。）、均一化する。

オ. レタス

外側の変質葉及びしんを除去し、均一化する。

カ. なす、ピーマン、トマト

へたを除去し、皮も含めて均一化する。

キ. わかめ、こんぶ

変質部分等食用に適さない部分を除いて、均一化する。

ク. 柿

へた、果皮及び種子を除去する。

ケ. バナナ

果柄部、果皮を除去する。

(注5) 試料の採取部位に関する情報を、可能な限り詳細に記録する（頭部、骨、内臓、皮、ひれを除いた筋肉部を分析に供したなど）。

(注6) ダイオキシン類分析用溶媒としては、次のものがある。

アセトン（関東化学、和光純薬工業）

ジクロロメタン（関東化学、和光純薬工業）

ジエチルエーテル（和光純薬工業）

エタノール（関東化学、和光純薬工業）

ヘキサン（関東化学、和光純薬工業）

メタノール（関東化学、和光純薬工業）

トルエン（関東化学、和光純薬工業）

(注7) 市販のシリカゲルとしては、ワコーゲルS-1（和光純薬工業）、ワコーゲルDX（和光純薬工業）又は洗浄済みシリカゲル（スペルコ）がある。

(注8) 市販の水酸化カリウムシリカゲルとしては、ダイオキシン類分析用 （和光純薬工業、ジ

ーエルサイエンス）がある。

(注9) 市販の硫酸シリカゲルとしては、ダイオキシン類分析用 （和光純薬工業、ジーエルサイエンス）がある。

(注10) 市販の硝酸銀シリカゲルとしては、ダイオキシン類分析用 （和光純薬工業、ジーエルサイエンス）がある。

(注11) 市販のアルミナとしては、Alumina B-Super Ⅰ （MP Biomedicals）又はAluminium oxide 90（メルク社）がある。

(注12) 市販品として活性炭埋蔵シリカゲル（和光純薬工業）又は活性炭分散シリカゲル（関東化学）がある。

(注13) 分析値は、採取試料と標準物質の分析結果を比較することによって得られるため、分析値の信頼性を確保するためには、可能な限りトレーサビリティの保証された標準物質を用いる必要がある。

(注14) ダイオキシン類の標準溶液や内標準溶液はCambridge Isotope Laboratories 社（和光純薬工業、大塚製薬）及びWellington Laboratories 社（関東化学）より市販されている。

①PCDDs及びPCDFsに関しては、例えば、混合標準溶液として、Cambridge Isotope Laboratories社（和光純薬工業、大塚製薬)からEDF-4961、 Wellington Laboratories社(関東化学)から、DF-CVS-A10 が販売されている。

内標準溶液として、表-補-1の例1 のクリーンアップスパイクとしてCambridge Isotope Laboratories 社（和光純薬工業、大塚製薬)からEDF-4974-A、シリンジスパイクとしてEDF-4965-Aが販売されている。

また、表 -補-1の例2 のクリーンアップスパイクとしてWellington Laboratories 社(関東化学)からDF-LCS-A、シリンジスパイクとしてDF-IS-Iが発売されている。

② コプラナーPCBsに関しては、例えば混合標準液として、Cambridge Isotope Laboratories 社（和光純薬工業、大塚製薬)からEC-4962、Wellington Laboratories 社(関東化学)から、PCB-CVS-A10が発売されている。

内標準溶液として、Cambridge Isotope Laboratories 社（和光純薬工業、大塚製薬)から、クリーンアップスパイクとしてEC-4969-A、シリンジスパイクとしてEC-4970-Aが販売されている。

また、表-補-1のクリーンアップスパイクとしてWellington Laboratories社（関東化学)からPCB-LCS-A、シリンジスパイクとしてPCB-IS-Aが発売されている。なお、PCBは化審法の第１種特定化学物質に指定されており、購入にあたって経済産業大臣の許可が必要になるため、入手には1～2 ヵ月を要する。

(注15) トルエン、デカン又はイソオクタンを用いてもよい。

(注16) ①試料（場合によっては抽出液）に添加して前処理の結果を確認し、ダイオキシン類を定量するための基準として用いる内標準物質をクリーンアップスパイクという。GC-MS試料溶液に添加して、注入量の確認と、クリーンアップスパイクの回収率を求めるために用いる内標準物質をシリンジスパイクという。クリーンアップスパイクとシリンジスパイクは、それぞれ別の異性体を用いる。定量用の内標準物質として、すべての化合物に対して、その安定同位体標識化合物を用いることが望ましいが、少なくとも各塩素数ごとに、最低 1種類ずつ添加する。しかし、これらの内標準物質は、質量分

表-補-1　内標準物質の使用例

内標準物質	例1		例2	
	クリーンアップスパイク	シリンジスパイク	クリーンアップスパイク	シリンジスパイク
$^{13}C_{12}$-1,2,7,8-TCDF				○
$^{13}C_{12}$-1,3,6,8-TCDF			○	
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF	○		○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD		○		
$^{13}C_{12}$-1,3,6,8-TCDD			○	
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD	○		○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6-PeCDF				○
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDF	○		○	
$^{13}C_{12}$-2,3,4,7,8-PeCDF	○		○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDD	○		○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,9-HxCDF				○
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDF	○		○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDF	○		○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDF	○		○	
$^{13}C_{12}$-2,3,4,6,7,8-HxCDF	○		○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDD	○		○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDD	○		○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDD		○	○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,8,9-HpCDF				○
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	○		○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	○		○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	○		○	
$^{13}C_{12}$-OCDF	○		○	
$^{13}C_{12}$-OCDD	○		○	

内標準物質	ｸﾘｰﾝｱｯﾌﾟｽﾊﾟｲｸ	ｼﾘﾝｼﾞｽﾊﾟｲｸ
$^{13}C_{12}$-2,3',4',5-TCB		○
$^{13}C_{12}$-3,3',4,4'-TCB	○	
$^{13}C_{12}$-3,4,4',5-TCB	○	
$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4'-PeCB	○	
$^{13}C_{12}$-2,3,4,4',5-PeCB	○	
$^{13}C_{12}$-2,3',4,4',5-PeCB	○	
$^{13}C_{12}$-2',3,4,4',5-PeCB	○	
$^{13}C_{12}$-3,3',4,4',5-PeCB	○	
$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4',5-HxCB	○	
$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4',5'-HxCB	○	
$^{13}C_{12}$-2,3',4,4'5,5'-HxCB	○	
$^{13}C_{12}$-3,3',4,4',5,5'-HxCB	○	
$^{13}C_{12}$-2,2',3,3'4,4',5-HpCB	○	
$^{13}C_{12}$-2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	○	
$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	○	

析計の設定分解能によっては、分析に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては、妨害しない条件を十分に検討・確認しておく。内標準物質の使用例を、表-補-1 に示す。

②クリーンアップスパイク及びシリンジスパイクに加え、カラム精製の結果を確認するために、別途内標準物質を添加する方法がある（EPAメソッド1613）。この場合も、添加する内標準物質が分析に妨害しないことをあらかじめ確認する必要がある。

(注17)　カラムブリードが低いカラムを使用する。

① PCDDs及びPCDFsの分析では、2,3,7,8-位塩素置換異性体を含む全ての異性体について、それぞれ分離が良好で、それらの異性体のクロマトグラム上における溶出順位の判明しているカラムの使用を標準とする。さらに、2,3,7,8－TCDD のピーク高さ（a）とその他の TCDD異性体との谷の高さ（b）の比（b/a）が25%を超えないカラムを使用する（図-補-1 参照）。様々な要因を考慮し、2 種以上の極性の異なるキャピラリーカラムの併用が望ましい。SP-2331（スペルコ社製）、DB-17（J&W Scientific社製）、DB-5ms（J&W Scientific社製）、BPX-DXN（SGE Analytical Science社製）、CP-Sil 88（バリアン社製）等がある。

b ／ a ×１００＝２５

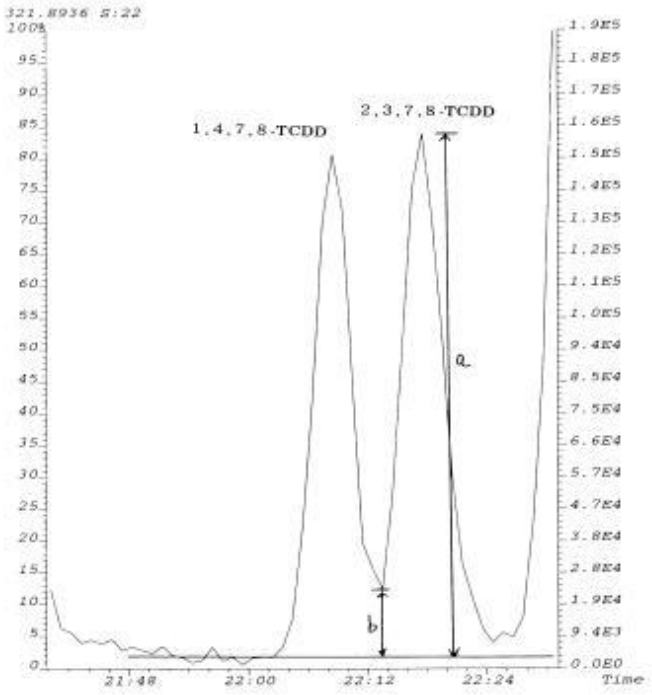

図-補-1　2,3,7,8-TCDDのピークの分離

②コプラナーPCBsの分析では、１２種類全ての異性体について、それぞれ分離が良好で、それらの各異性体のクロマトグラム上における溶出順位の判明しているカラムの使用を標準とする。DB-5ms（J&W Scientific社製）、HT-8（SGE Analytical Science社製）、HT8-PCB

（関東化学）等がある。

(注18) 操作ブランク試験は、試験液の調製又は分析機器への導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない分析環境を設定し、分析値の信頼性を確保するために行うものであり、試料の分析と同時に行う。

操作ブランクの確認は、操作ブランク値を食品中の濃度に換算した値が、目標検出下限を超える場合には、器具の再洗浄や機器の調整を行ない、操作ブランク値の低減に努める。

操作ブランク値が大きいと、分析感度が悪くなるばかりでなく、検出下限が大きくなって、分析値の信頼性が低下する。したがって、操作ブランク値は、極力低減を図らなければならない。また、実験室空気からのダイオキシン類の汚染を防止するために、必要に応じてクリーンドラフトの中で実験操作を行う。

(注19) 同等以上の性能を有するのであれば、固相抽出法なども使用できる。

(注20) アルカリ分解後に未分解物が認められる場合は、抽出効率を考慮するため必要に応じて未分解物を分離し別途抽出を行う。

(注21) 分解時間は、撹拌しない場合は12時間程度放置する。水酸化カリウム/エタノール溶液によるアルカリ分解では、一部のダイオキシン類が脱塩素化することが知られており、アルカリ分解の時間や温度などの条件に注意する。

(注22) 水分を含んだ試料の場合、約4～10 倍量の無水硫酸ナトリウムを加え、よく攪拌しながら、脱水、粉末状にする。

(注23) ガラス又は石英繊維製のものを使用し、使用に先立ってアセトン及びトルエン等で予備洗浄を行う。

(注24) 脂肪含量を測定するための脂肪抽出法は、ここに示されている以外の方法を用いてもよい。その場合は、適用した方法を記録する。

(注25) 1) 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、標準溶液等を用いて分画試験を行って決めなければならない。操作ブランク試験用の試料溶液も同様に操作を行う。

2) 前処理終了後、試料溶液に着色がなく、不揮発性成分が目視で確認できない状態まで、十分にクリーンアップを行う。着色していたり、残留物が認められる場合は、キャピラリーカラムにおける成分の分離能の低下、装置のイオン源の汚染に伴う感度変動等による精度の低下、さらにPFK等の校正物質によるロックマス方式による質量校正の妨害等の原因となる。

3) ここに示した手順は標準的なものであり、精製の効果を十分得るための試薬量は、試料に応じ適宜増減させてよい。

(注26) 硫黄分除去が必要な場合は、硝酸銀処理又は銅チップ処理を行う。具体的には硝酸銀シリカゲル又は銅チップ（塩酸処理した銅線を細かく切ったもの）をカラムにつめて、試料溶液を通過させる。

(注27) 濃硫酸の添加操作は、硫酸と有機物の反応による発熱のため、溶媒の突沸が起こることがあるので十分注意し、数mL 程度の添加から始め、着色の度合いにより徐々に加える。また、必ず手袋やマスク等の保護具を使用すること。

(注28) 試料によっては、本クリーンアップ操作は省くことができる。硫黄分の除去が不要な試料の場合に、本クリーンアップ操作が行われる。省略する時は確認すること。

(注29) アルミナの極性は製造ロットや開封後の保存期間によってかなり変化が認められる。活性の低下したものでは、1,3,6,8-TCDD及び1,3,6,8-TCDF等が第1画分に溶出する。また2,3,3',4,4'-PeCB(#105)が規定量の溶媒では第1分画に十分に溶出しきれない場合や、OCDDやOCDFが規定量の溶媒では第2画分に十分に溶出しきれない場合があり、これについても分画試験で確認する。

(注30) モノオルトPCBs画分と、PCDDs、PCDFs及びノンオルトPCBs分画が十分でない場合、抽出液又は硫酸処理の段階で分割し、モノオルトPCBsのみの分析用試料とし操作する。

(注31) 市販の充填済み活性炭シリカゲルカラムとしては、活性炭分散シリカゲルリバースカラム（関東化学）がある。

(注32) 硫酸処理を省略する場合は、最終抽出液は次のクリーンアップ法に適した処理 （脱水処理）を行い、適した溶媒に置換する。

(注33) 市販の充てん済み多層シリカゲルカラム（和光純薬工業、ジーエルサイエンス又はスペルコ）を用いてよい。

(注34) 脂肪含量が高い食品などでは、アルカリ分解等により得られた試料抽出液を数回、硫酸処理した後、多層シリカゲルカラム処理することが望ましい。

(注35) 1) 充てん部の着色がひどい場合は、新たに多層シリカゲルカラムクロマトグラフ管を作製し、同様の操作を繰り返す。

2) 通常の試料では、多層シリカゲルカラムの各充てん剤の分量（シリカゲル0.6g、2%水酸化カリウムシリカゲル1g、シリカゲル0.6g、44%硫酸シリカゲル1.5g、22%硫酸シリカゲル2g、シリカゲル0.6g、10%硝酸銀シリカゲル1g 及び無水硫酸ナトリウム3g）を減じても良好なクリーンアップが行える。

(注36) このほか、多層シリカゲルカラム→活性炭シリカゲルカラム→アルミナカラムの組合せで行う場合もある。

(注37) 活性炭カラムHPLCを用いた組合せとして、下記の例がある。

① 硫酸処理→シリカゲルカラム→活性炭カラムHPLC

② 硫酸処理→銅チップ処理 （硫黄分除去が必要な場合）→シリカゲルカラム→活性炭カラムHPLC

③ 硫酸処理→硝酸銀シリカゲルカラム→活性炭カラムHPLC

④ 多層シリカゲルカラム→活性炭カラムHPLC

（活性炭カラムHPLCで得られたPCDDs及びPCDFs画分とノンオルトPCBs 画分については、必要に応じて更にアルミナカラムによるクリーンアップを行う。）

(注38) 脂肪族炭化水素などの低極性物質の除去に有効であり、適宜行う。

(注39) HPLC用活性炭カラムとしては、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製Hypercarb (porous graphitic carbon)がある。

(注40) 約0.1mLまで濃縮し、オートサンプラー用バイアルに移し、更に濃縮しても良い。バイアルの容量が小さいので、濃縮用試験管の洗液は操作途中で順次あわせる。

(注41) 窒素気流下による濃縮作業では、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、溶液が飛散しないようにするとともに、乾固させないように注意する。溶液に渦ができるほど窒素を吹きつけたり、乾固させると、目的物質の損失をまねくことがある。

(注42) ダイオキシン類の脱塩素によって定量に影響を与える可能性がある。OCDDがHpCDDsの濃度に比較して高濃度である場合、HpCDDsの定量に影響することが考えられるので注意する。

(注43) キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は、5～10秒程度であるが、ピークを構成するデータポイントを確保するためには、SIM法における周期は、最大でも1 秒以下にしなければならない。また、一つのピークに対して十分なデータポイントを確保するため、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データポイントが7点以上となるように選択イオン検出のサンプリング周期を設定することが望ましい。1 回の分析で設定可能なモニターチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある。クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグルーピング方式によって分析しても良いが、この場合には各グループごとに、適切な内標準物質ピークが出現するように、条件の設定を行う必要がある。

(注44) モニターイオンの質量範囲によっては、イオン加速電圧の変化が大きくなり、装置分解能が変化する場合があるため、測定質量範囲内の分解能のチェックを行う。

(注45) 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（E_1)と最小値（E_2)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（C）をベースラインとし、ベースラインのノイズを元にピークトップ(D)を決めて、この幅をピーク高さ(S)とする（図-補-2　参照）。

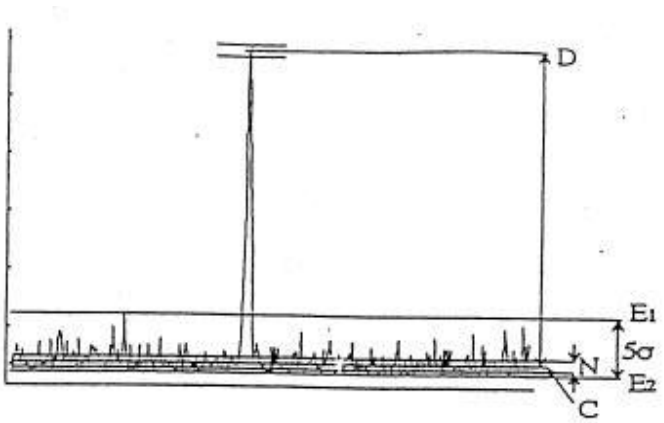

図-補-2

(注46) この濃度範囲は検出下限の値に近い低濃度を含み、GC-MSのダイナミックレンジ内でなければならない。

(注47) SIM クロマトグラム上の二つ以上のモニターイオンのピーク面積比が、標準物質のもの

とほぼ同じであり、同位体の天然存在比に対して±15%（検出下限付近の濃度によっては土 25%)以内であれば定量する（表-補-2 参照)。

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

表-補-2　塩素原子数による同位体ピークの天然存在比

	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12	M+14
TCDDs	77.43	100.00	48.74	10.72	0.94	0.01		
PeCDDs	62.06	100.00	64.69	21.08	3.50	0.25		
HxCDDs	51.79	100.00	80.66	34.85	8.54	1.14	0.07	
HpCDDs	44.43	100.00	96.64	52.03	16.89	3.32	0.37	0.02
OCDD	34.54	88.80	100.00	64.48	26.07	6.78	1.11	0.11
TCDFs	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

	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12	M+14
TCBs	76.67	100.00	49.11	10.83	0.93			
PeCBs	61.42	100.00	65.29	21.43	3.56			
HxCBs	51.22	100.00	81.48	35.51	8.75	1.17		
HpCBs	43.93	100.00	97.67	53.09	17.38	3.43		

M は最低質量数の同位体
各塩素数ごとにそれぞれ最大強度を示すイオンを100%とした値

(注48) 定量は、2 つのイオンのピーク面積値の合計又は主要ピークの面積を使って行う。

(注49) ロックマスチャンネルのクロマトグラムで、分析対象物質の出現時間においてシグナルに±20%以上の変動が認められた場合は、その成分については定量してはならない。主な要因として、試料の前処理が不十分であることが考えられるので、試料の前処理を再度十分に行い、ロックマスの変動を最小限に抑える必要がある。

(注50) 2,3,7,8-位塩素置換異性体の定量は、対応する標準物質を用いて行う。その他の異性体の定量については、各塩素置換体ごとに存在する2,3,7,8-位塩素置換体と同じ感度を持つものとして計算する。

(注51) クリーンアップスパイクの回収率が、40%以上120%以下の範囲から外れるときは、再分析する。

(注52) 特定のピークが妨害を受けた時、原則としてそのデータは使用できないが、そのピークの分析値に対して操作ブランク値が30%以下であれば、そのデータを使用してもよい。

(注53) “当量”ではなく“等量”と書かれる場合もある。

(注54) 表2-8 及び表2-9 は、検出された異性体の種類を明らかにし、検出が認められた異性体の実測濃度を毒性当量に換算するために用いられる。通常、残留実態を把握する目的で実施する検査では、検出された異性体を毒性当量に換算し、それらを合計して、検出され

たダイオキシン類を毒性当量として算出する（不検出のものは加算しない）。リスク（摂取量）の評価を行う場合には、試料中に検出下限未満の異性体が含まれる可能性を考慮して、未検出異性体について検出下限に1/2 等の係数を乗じ、それらも合計して毒性当量を見積る方式があるが、そのような目的で利用する場合には、どの算出法を使用したのかを明記しておく。

(注55) GC-MS の性能を維持するには、日常的なメンテナンスを欠かしてはならない。特に、GC とのインターフェイスやイオン化室内の汚れは、感度や分解能、定量精度の低下に大きく影響するので、適宜洗浄する必要がある。

(注56) 内部精度管理に使用できる標準物質として下記のものが市販されている。

CRM607（天然粉末ミルク）　：EC, Community Bureau of Reference（関東化学）
PCDDs, PCDFs の認証値がある。

WMF-1（魚凍結乾燥品）　：National Research Council Canada（関東化学）
PCDDs , PCDFs , コプラナーPCBsの認証値がある。