

ダイオキシン等の分析法の進歩とモニタリング

Advancement of Dioxin Analysis and Monitoring

森 田 昌 敏*

Masatoshi Morita

1. ダイオキシンの分析法の一般的観点

ダイオキシンは極めて毒性が高いので、超高感度の分析が要求される。またダイオキシンには四塩素化物だけでも22種の異性体があり、それぞれ毒性が全く異なることから、異性体と分離して定量する高分離能の分析技術が要求される。最近10数年間に急速に発達してきた分析技術が適用され、超微量の分析が可能となってきた。

ダイオキシン類にはジベンゾフランを含め、多数の異性体があるが、毒性の高い成分は限られており、それらの異性体をそれぞれの毒性の強さをかけあわせて、その総和として表現するアプローチ（毒性等量換算）が行われる。この換算計数は後述される。

試料中に含まれる複雑なマトリックス成分から分離し、定量するためには、抽出→クリンアップ→ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）という一連の手順が踏まれる。

ダイオキシンは低いながら蒸気圧をもち、かつ熱安定性もよいので、ガスクロマトグラフにより分離検出される。Isomer Specificの分析のためのカラムとして、スペルコ社のSP2331のカラムが標準的に使用されている。一般的に異性体分離をよくするためには、カラムの液相に極性を与えなければならず、一方でそのような極性カラムは熱安定性に乏しいうらみがある。このため熱安定性のよいメチルシリコン系或いはフェニルメチルシリコン系の液相のキャピラリカラムで測定することも行われる。

高分解能GC/MSは、分解能8000~12000程度で操作するGC/MSである。分解能を高くすることにより、共存する他の物質の妨害を受けることがなくなり、選択性の高い分析法となる。同位体希釈分析を用いる

ことにより“正確な”分析法として位置づけられている。

いろいろな試料中のダイオキシンを分析するためには、GC/MSにかける前のクリンアップが相当重要である。これには、化学処理、液々分配、液体クロマトグラフィなどが組み合わせて用いられる。

カラムクロマトグラフの担体として、アルミナ、シリカゲル、フロリジルの活性炭等が用いられる。PCBとの分離のよさからアルミナが良く用いられる。また、生物試料の分析においては活性炭（シリカゲル埋蔵活性炭や硫酸ナトリウム/活性炭、活性炭HPLCカラムなど）が用いられる。高速液体クロマトグラフ（HPLC）を併用することもある。

試料分析の出発点は溶媒による抽出である。固型試料からの抽出法としては、ソックスレー抽出と超音波抽出が代表的なものであり、またそれぞれ用いる有機溶媒によって変法となる。また最近、超臨界抽出や加温加圧溶媒を用いた高速抽出が工夫されており、利用されはじめています。

以上のように分析法の各コンポーネントについて記述したが、全体のフローは次項のゴミ焼却試料の分析例で示される。

2. ダイオキシン分析の実例

ダイオキシンの分析は超微量分析ということもあり、極めて複雑に構成される。このため以下に1つの実例を示す。

2.1 ゴミ焼却関連試料中のダイオキシンの分析法

2.1.1 排ガス試料の採取方法

排ガス採取方法の概要：排ガス試料の採取方法の概略は図-1に示される。

排ガス中のダイオキシン類はダストと排ガスの両方に含まれ、ダストは「ろ過捕集」、排ガスは「吸収捕集」及び「吸着捕集」で捕集する。

2.1.2 試薬及び吸着剤等

* 環境庁国立環境研究所 地域環境研究グループ統括研究官
〒305-0053 茨城県つくば市小野川16-2

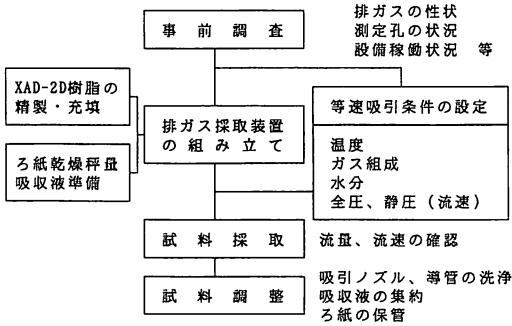


図-1 排ガス試料の採取作業手順

(1) 試薬は残留農薬試験用又は残留PCB試験用に用いられる高純度のものを用いる

(2) (a)フィルター。円形又は円筒形でシリカ繊維製

(b)吸着剤 (Amberlite XAD-2)

2.1.3 試料採取装置

排ガス採取装置は、原則として採取管部、フィルター捕集部、液体捕集部 (I)、樹脂吸着部、液体捕集部 (II)、ガス計量部からなる。図-2は採取管及びダスト捕集部の例であり、図-3はフィルター捕集部以降の排ガス捕集装置の一例である。

(1) 採取管部

吸引ノズルで排ガス温度が500℃未満の場合は硬質ガラス製を、500℃以上の場合には透明石英製とする。

(2) フィルター捕集部

(3) 液体捕集部及びXAD-2樹脂カラム

(a)液体捕集部 (I) インピッチャーを3本直列

(b)樹脂吸着部 (XAD-2樹脂を充填管)

(c)液体捕集部 (II) インピッチャー2本を連結

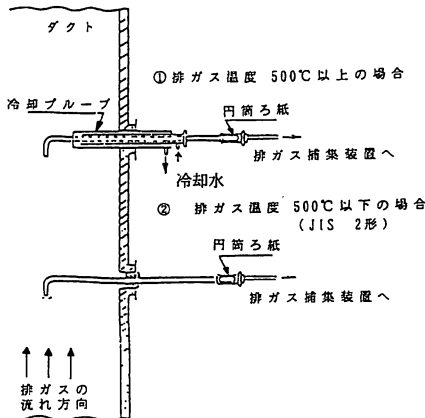


図-2 採取管及びダスト捕集部の一例

2.1.4 試料採取方法

装置各部を固定し、装置全体の気密性を点検する。液体捕集部は排ガスの採取中5～6℃以下に保てるように氷浴に入れる。フィルター捕集部やXAD-2樹脂カラム等は遮光しておく。

排ガス試料の採取は、等速吸引しなければならない。尚、フィルター捕集部は、120℃程度を越えないようにする。(捕集系内でダイオキシン類が生成する可能性がある)

2.1.5 分析試料の調製と保存

遮光保存する。

2.1.6 灰試料の採取方法

灰試料の採取にあたっては焼却施設の稼働状況等を考慮し、その施設を代表する試料であること。

2.1.7 排水試料の採取方法

試料容器はガラスビンを用い、試料採取後は遮光し、冷所保存する。

2.1.8 分析方法の概要

採取した試料中のダイオキシン類は、酸処理及び溶媒抽出後、クリアップ処理した試料をガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) により分析する。

2.1.9 試料の前処理

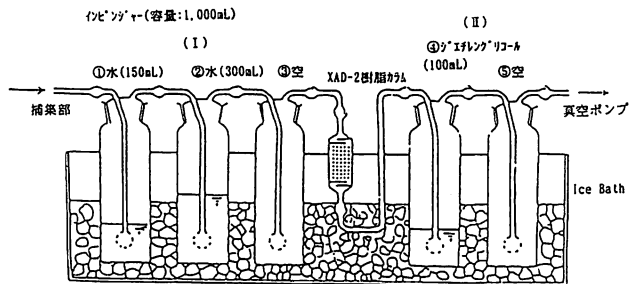
2.1.9.1 試薬及び材料

分析に用いる試薬及び材料は空試験を行い、ダイオキシン類の分析に影響を及ぼす妨害成分を含まないことを確認してから使用する。

内標準物質¹³C又は³⁷Clでラベルされたダイオキシン類のうち適正な種類を用いる。

¹³C₁₂-2, 3, 7, 8-T, CDD

¹³C₁₂-2, 3, 7, 8-T, CDF



- [注] 1. XAD-2樹脂の量は全量40～70g程度とする。
 2. XAD-2樹脂カラムは30℃以下に保つこと、ただし、30℃以下に保つことが困難である場合には各吸引ビンと同様に冷却しても差し支えない
 3. XAD-2樹脂以外の樹脂を使用する場合には、XAD-2樹脂と同等或いはそれ以上の性能を有するものとする

図-3 フィルター捕集部以降の排ガス捕集装置の一例

- ³⁷Cl₁-2, 3, 7, 8-T₄CDD
¹³C₁₂-1, 2, 3, 7, 8-P₅CDF
¹³C₁₂-1, 2, 3, 4-T₄CDD
¹³C₁₂-2, 3, 4, 7, 8-P₅CDF
¹³C₁₂-1, 2, 3, 7, 8-P₅CDD
¹³C₁₂-1, 2, 3, 4, 7, 8-H₆CDF
¹³C₁₂-1, 2, 3, 4, 7, 8-H₆CDD
¹³C₁₂-1, 2, 3, 6, 7, 8-H₆CDF
¹³C₁₂-1, 2, 3, 6, 7, 8-H₆CDD
¹³C₁₂-1, 2, 3, 7, 8, 9-H₆CDF
¹³C₁₂-1, 2, 3, 7, 8, 9-H₆CDD
¹³C₁₂-2, 3, 4, 6, 7, 8-H₆CDF
¹³C₁₂-1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H₇CDD
¹³C₁₂-1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H₇CDF
¹³C₁₂-1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-O₈CDD
¹³C₁₂-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H₇CDF
¹³C₁₂-1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-O₈CDF

2.1.9.2 試料からの抽出

(1) 排ガス試料

排ガス試料は粒子状とガス状を区別する方法がないため、各捕集部はつぎの抽出操作を行い、抽出液は混合する。

- (a) フィルター捕集部：ろ過材は2 mol/L塩酸による酸処理を約1時間行い、水分を風乾さらにメタノールで除き、トルエンで16時間以上ソックスレー抽出を行う。塩酸溶液およびメタノール洗浄液はトルエンによる液々抽出を行い、ソックスレー抽出液と合わせる。
- (b) 液体捕集部(I)：吸収液と洗浄液は分液ロートに入れ、溶液1Lに対してトルエンを100mLで2回液々抽出を行う。
- (c) XAD-2樹脂カラム：トルエンで16時間以上ソックスレー抽出を行う。
- (d) 液体捕集部(II)：吸収液と洗浄液は分液ロートに移し同量のヘキサン洗浄水を加え、1Lに対してトルエン50mLで2回液々抽出する。

(2) 灰試料

焼却灰試料(ふるい分けされたもの)、EP灰あるいはBF灰等の集じん灰試料は風乾後、乳鉢で均一にすりつぶして混合し、約25~100gを秤量採取する。その後、2 mol/L塩酸を加え、時々攪拌しながら発泡を確認しつつ約1時間放置する。次にブフナーロートでろ過し、ヘキサン洗浄水で十分に洗浄後、これをシャーレなどに移し風乾する。乾燥した固形物はトルエンで16時間以上ソックスレー抽出を行う。ろ液はトルエン

により2回液々抽出を行い、ソックスレー抽出液と合わせる。

(3) 排水試料

排水又は浸出水試料は適量(約3L以上)をガラス繊維ろ紙(孔径0.6μm程度)でろ過し、固形物とろ液に分ける。固形分は乾燥後、トルエンで16時間以上ソックスレー抽出を行う。一方、液1Lに対してジクロロメタン100mLで2回溶出を行い、ソックスレー抽出液と合わせる。

2.1.9.3 内標準物質の添加(クリンアップスパイク)

各試料から得られた抽出液を定容し、その適量に適正な種類の内標準物質を添加し、濃縮器で5 mL程度に濃縮し、硫酸処理又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーの試料とする。

2.1.9.4 硫酸処理又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー

(1) 硫酸処理

試料濃縮液n-ヘキサン50~150mLで分液ロートに洗い込みながら移し、濃硫酸を適量加える。穏かに振とうし、静置後硫酸相を除去する。この操作は硫酸相の着色が薄くなるまで3~4回繰り返す。n-ヘキサン相をヘキサン洗浄水50mLで3~4回ほぼ中性になるように洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器で約5 mLに濃縮し、窒素気流により最終液量100μLとする。これにn-ヘキサンを約2 mL加えたものをシリカゲルカラムクロマトグラフィーの試料とする。

(2) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー

内径15mm、長さ300mmのカラムクロマト管にシリカゲル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、無水硫酸ナトリウム6gを順次充填し、図-4に示すような多層シリカゲルカラムを作成する。n-ヘキサンでカラム充填剤を洗浄し、受器をカラム下端においた後、試料濃縮液をカラムに静かに注ぎ入れ、滴下流出速度を2.5mL/minになるように調整する。液面がカラム上端まで下がったとき、n-ヘキサン5 mLで濃縮器を洗浄し、洗液はカラム内壁を洗いながら入れる。この洗浄操作をもう一度繰り返す。次にn-ヘキサン3 mLをカラムに流入した後、n-ヘキサン120 mLの入った滴下分液ロートをクロマト管に装着し、n-ヘキサンを2.5mL/minの速度で流下させる。溶出液は濃縮しアルミナカラムクロマトグラフィーの試料とする。

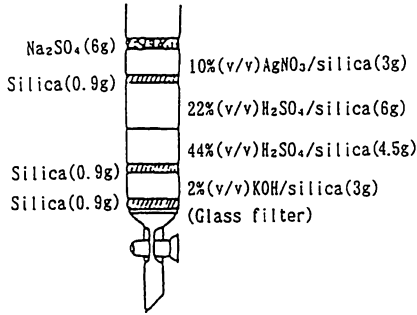


図-4 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー

2.1.9.5 シリカゲルカラムクロマトグラフィー

カラムクロマト管にシリカゲル3gをn-ヘキサンで湿式充填し、その上に無水硫酸ナトリウムを約10mm重層したものに移し入れ、n-ヘキサン150mLで溶出する。

2.1.9.6 アルミナカラムクロマトグラフィー

カラムクロマト管にアルミナ（塩基性、活性度I）10~14gをn-ヘキサンで湿式充填し、その上に無水硫酸ナトリウムを約10mm重層し、これにクリンアップで得た試料を移し入れ、少量のヘキサンで洗いこむ。2%ジクロロメタン含有n-ヘキサン100mLを流し第1画分を得る。更にn-ヘキサン+ジクロロメタン（1+1）150mLを流し第2画分を得る。第2画分を濃縮器で約5mLに濃縮し、窒素気流により少量に濃縮しn-デカンを加えて50~100 μ Lに調製したものをGC/MS分析試料とする。

2.1.10 ガスクロマトグラフ質量分析による同定と定量

ガスクロマトグラフ質量分析（GC/MS）によるダイオキシン類の同定と定量は、各同族体に特有なイオンを選択イオンモニタリング（SIM）法によって検

出し、溶出時間並びに同位体比を調べてダイオキシン類であることを確認した後、クロマトグラムのピーク面積から内標準法によって定量を行う。

2.1.11 濃度表示

ダイオキシン類濃度の表示は、排ガス中の実測値はng/m³N、灰中の濃度はng/g（Dry Base）、排水中の濃度はng/Lで表示する。

ダイオキシン類の換算係数（2, 3, 7, 8-T, CDD toxicity equivalency factor, TEF）は表1に示す。

3. ダイオキシン分析の今後に求められるもの

ダイオキシン分析の問題として指摘されることは以下の点に整理される。

①分析に時間とコストがかかりすぎる。

現在分析の価格は1件あたり20万円程度もかかり、またそれに要する時間は最低限2週間である。

②特殊な高額な分析機器を必要とし、また技術者の養成に時間がかかる。

③分析の精度の維持が必ずしも十分ではない。

これらの点と関連し、ダイオキシン汚染問題に直面している現場からは

①現場で使用可能な簡便な検出手段、あるいはモニターのようなものはないであろうか。

②大型な高分解質量分析ではなくても、低価格の装置で測定できないか。

③生物学的な検知方法はないか

というものである。これらの点で今後の発展が期待される。ここでは、簡易分析法についての2つの検討例を示す。

3.1 生物検定法（イムノアッセイ法）によるダイオキシン類の分析

イムノアッセイ法（免疫測定法）は、抗原抗体反応の高い特異性と検出感度を利用して、抗原または抗体を同定、定量する方法で、酵素を標識として利用したものが酵素免疫測定法（EIA（enzyme immunoassay））である。イムノアッセイ法は、モニタリング等のスクリーニングを目的としている。

ELISA（enzyme-linked immunosorbent assay）キットを用いて、以下の標準物質サンプル溶液及びゴミ焼却関連試料溶液（2種）の測定をし、調査した結果を以下に記す。本調査に使用したダイオキシン類分析用ELISAキットは2社から別々に供給されている。

①Cape Technologies製のHigh Performance Dioxin/Furan Immunoassay Kit（関東化学㈱

表1 ダイオキシン類の毒性等価換算係数

International-TEF (I-TEF)	
2,3,7,8-T,CDD	1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.5
1,2,3,4,7,8-H ₈ CDD	0.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.01
0 ₄ CDD	0.001
2,3,7,8-T, CDF	0.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.05
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.5
1,2,3,4,7,8-H ₈ CDF	0.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.1
2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.01
0 ₄ CDF	0.001
他のPCDDs, PCDFs	0

表2 イムノアッセイによるダイオキシン類測定結果

試料	No.1		No.2		No.3		No.4	HRGC/HRMS Total 2, 3, 7, 8体値 ¹⁾		
	A	B	A	B	A	B	B	PCDDs	PCDFs	PCDDs + PCDFs
2, 3, 7, 8-TCDD	28.8	186	3	46	6.04	46	200	PCDDs	PCDFs	PCDDs + PCDFs
1, 3, 6, 8-TCDD	N. D.	5.3	<0.19	0.13	N. D.	11	4			
硫酸処理後	960	3650	80	8600	98	7150	2500	720	240	960
クロマト処理後	740	3400	75	8500	66	6010	2200	679	229	908

測定機関: No.1, No.2, No.3, No.4 ELISAキット種: A, B

2, 3, 7, 8-TCDD: 100ppb, 1, 3, 6, 8-TCDD: 228ppm 1) HRGC/HRMSによる2, 3, 7, 8 Isomer PCDDsのTotal値

より市販)

②Strategic Diagnostic Inc. (SDI) 製のDIOXIN RISC TEST (和光純薬㈱より市販)

ダイオキシン標準物質試料及び飛灰抽出液

①ダイオキシン標準物質溶液 (2, 3, 7, 8-TCDD, 0.1ppm (DMSO))→試料No.SI-1

②ダイオキシン標準物質溶液 (1, 3, 6, 8-TCDD, 228ppm (DMSO))→試料No.SI-2

③飛灰抽出液を硫酸処理した溶液 (DMSO)
→試料No.SM-3

④③の処理液をクロマトグラフ処理した溶液 (DM SO)
→試料No.SM-4

これらの全ての試料はジメチルスルホキシド (DM SO) 溶液で、試料③, ④の溶液中の2, 3, 7, 8-TCDDの濃度は0.01~0.1ppmと思われる溶液で、その他の2, 3, 7, 8-体のダイオキシン, ジベンゾフランを多量に含んでいる。各分析機関が適当に希釈して用い、各測定は3回以上行い、平均値, 変動係数を求める。

表2にイムノアッセイ法によるダイオキシン類の測定結果と、イムノアッセイ法の検量線例を図-5に示す。GC/HRMSによるダイオキシン類のトータル (PCDDs+PDDFs) 値と相関が見られたのは、分析機関No.1のELISAキットAの値で、No.2, No.3はキットAの値で約10倍違う値であった。また、キットBはキットAに比べ、高感度な検出が可能なるよう調整されており全て8~10倍高い値を示した。本実験で用いたELISAキットは、2, 3, 7, 8-体は検出されるが、1, 3, 6, 8-TCDD (228ppm) に対しては、検出されないであろうと予測されていた。キットAでは検出されなかったが、キットBは微少ながら検出されている。2, 3, 7, 8-TCDD (0.1ppm) についても、キットAよりもキットBの方が感度が高いといえるが、2, 3, 7, 8-体以外やその他の夾雑物質にも反応しているのではないかと想像される。よって本法はダイオキシン類の正確な定量値を求めることは不可能としても存在の有無、つまりスクリーニング的使用には可能であろう。しか

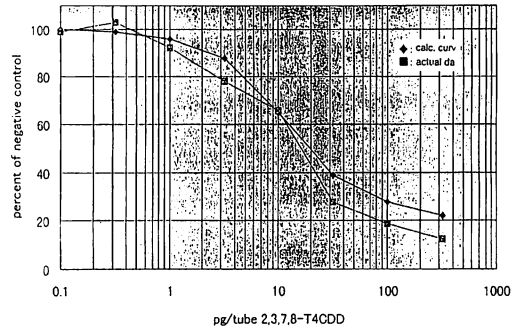


図-5 イムノアッセイによる検量線

しながら、このイムノアッセイ法によるダイオキシン類の測定は、イムノアッセイ法を熟知していなければ、より良いデータは得られないと思われる。直線性のある濃度で定量する等の検量線の問題、試料の希釈、濃縮等は経験を有する等の事項がある。今後、抗体の改良、簡便な操作が期待される。

3.2 低分解能MS及び高分解能MSによるダイオキシン分析

通常のダイオキシン類分析は、夾雑物質の妨害を防ぐために、ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (GC/HRMS) が用いられる。GC/HRMSは、2重収束磁場型のMSで、分解能: 10,000で1pg程度の微量成分の定量分析を行うため、かなりの熟練を有する。一方、低分解能質量分析計 (GC/LRMS) は、四重極型 (QMS), イオントラップ型, 磁場型等があり、有機化合物の分析に広く用いられる。

イムノアッセイ法と同様に、実試料として、飛灰抽出液を共通試料として、標準試料(検量線用)による感度および精度の検討をGC/LRMSおよびGC/HRMSによるダイオキシン類分析を行った。

ダイオキシン標準物質試料及び飛灰抽出液

①検量線用ダイオキシン標準物質高濃度溶液(表3を参照)→試料No.ST-1 (検量線作成用)

②検量線用ダイオキシン標準物質低濃度溶液(表3を参照)→試料No.ST-2 (定量下限付近で、装置の感度

表3 GC/MS用ダイオキシン類標準物質溶液
(単位: ppb)

	ST-1		ST-2	
	¹² C体	¹³ C体	¹² C体	¹³ C体
2, 3, 7, 8-T ₄ CDD	40	6	0.4	6
1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDD	40	6	0.4	6
1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDD	40	—	0.4	—
1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD	40	6	0.4	6
1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₇ CDD	40	—	0.4	—
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	40	6	0.4	6
OCDD	80	12	0.8	12
2, 3, 7, 8-T ₄ CDF	40	6	0.4	6
1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDF	40	6	0.4	6
2, 3, 4, 7, 8-P ₅ CDF	40	—	0.4	—
1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF	40	6	0.4	6
1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF	40	—	0.4	—
1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₇ CDF	40	—	0.4	—
2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF	40	—	0.4	—
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF	40	6	0.4	6
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₇ CDF	40	—	0.4	—
OCDF	80	12	0.8	12

の確認用)

③飛灰抽出液を硫酸処理した溶液→ 試料No.SM-1
(不純物との分離の確認用)

④③の処理液をクロマトグラフ処理した溶液→ 試料
No.SM-2 (高分解能MSとの比較用)

これらの全ての試料はトルエン溶液で、いずれも内部
標準物質として¹³C-ラベル体を添加した溶液である。

①②の標準試料¹²C異性体及び¹³C異性体含有溶液 (ST-
1, ST-2) を用いて検量線を作製し、検出限界値 (S
/N値) を求める。また、測定に用いるキャピラリー
カラムは、①5%フェニルメチルシリコン系カラム及
び②SP2331 (又は同等品) の2種によって測定する
事とした。③、④の溶液中のダイオキシン類の4~8
塩素化のPCDDs, PDDFsを測定し、一般に用いら
れている各 (17成分) 2, 3, 7, 8-体と各塩素数におけ

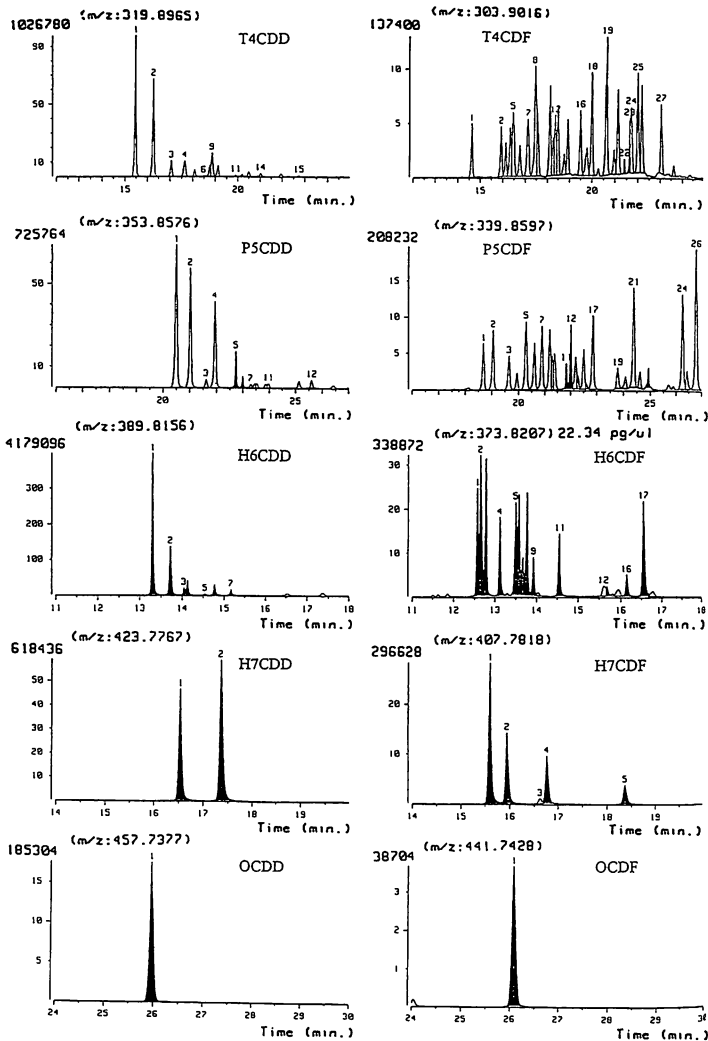


図-6 GC/HRMSによる飛灰抽出液のダイオキシン類のSIMクロマトグラム例 (分解能 R: 10,000)

表4 各LRMSによるダイオキシン類測定結果(ng/ml)

	A SM-1		A SM-2		B SM-1		B SM-2		C SM-1		C SM-2	
	平均	CV%	平均	CV%	平均	CV%	平均	CV%	平均	CV%	平均	CV%
2, 3, 7, 8-TCDD	1.5	28	1.7	52	1.8	9	2.0	10	2.1	2	1.4	9
Total TCDDs	266.8	6	316.8	4	237.4	26	178.4	1	386.6	3	339.8	3
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	21.0	8	23.1	13	24.0	30	25.9	29	19.1	4	19.1	8
Total PeCDDs	1262.3	15	1317.9	26	939.3	2	977.5	5	809.1	2	843.7	1
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	25.0	2	28.4	12	41.7	11	40.8	7	25.8	9	27.3	9
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	51.5	40	68.0	9	77.1	12	74.2	8	49.2	6	51.3	9
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	60.7	10	60.9	9	62.3	12	60.6	9	59.1	8	63.3	6
Total HxCDDs	588.2	25	669.9	24	1288.2	2	1272.4	3	834.8	3	838.1	1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	321.8	1	312.4	1	314.0	4	311.7	2	288.5	2	254.0	3
Total HpCDDs	578.3	1	476.0	30	541.7	4	533.0	2	476.5	0	502.0	3
OCDD	232.1	2	223.4	2	222.9	1	219.1	3	206.1	3	211.8	3
2, 3, 7, 8-TCDF	3.4	8	2.8	19	5.0	5	4.8	1	43.3	2	40.5	0
Total TCDFs	668.2	6	300.6	2	231.8	3	230.7	2	241.6	1	228.6	1
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	20.2	12	20.1	10	15.7	25	12.7	4	3.9	5	6.4	4
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	20.8	11	48.8	3	22.2	24	18.3	2	9.7	11	16.3	12
Total PeCDFs	58.2	12	126.5	4	224.4	5	218.3	6	102.4	1	135.1	10
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	34.2	14	34.3	12	22.9	2	21.7	2	29.6	6	31.3	4
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	30.3	11	32.0	5	20.0	2	18.7	2	14.4	5	15.0	6
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	12.5	2	11.4	3	ND	ND	ND	ND	2.3	7	2.9	5
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	ND	ND	ND	ND	31.8	3	30.3	3	25.2	4	26.9	5
Total HxCDFs	78.5	3	67.2	5	235.3	4	214.5	2	212.2	5	184.8	3
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	41.6	6	42.2	8	60.3	0	60.3	3	44.2	10	48.0	3
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	24.6	3	24.7	2	18.0	3	16.7	2	11.9	10	13.1	2
Total HpCDFs	119.1	8	112.8	1	145.9	1	146.4	3	131.3	5	117.9	2
OCDF	46.6	4	45.0	7	43.9	2	42.1	1	30.7	10	43.1	5
Total PCDDs+Total PCDF	3898.3	6	3655.9	9	4110.6	2	4032.4	3	3431.2	1	3444.9	1

A-C: 分析機関 SM-1: 硫酸処理した抽出液 SM-2: SM-1をクロマト処理した抽出液

表5 GC/HRMSによる飛灰抽出液の分析結果例 *単位: ng/ml

	サンプルNO. SM-1			サンプルNO. SM-2		
	分析値1	分析値2	分析値3	分析値1	分析値2	分析値3
2, 3, 7, 8-TCDD	2.946	2.877	2.907	2.72	2.823	2.963
Total TCDDs	535.257	503.603	533.628	529.933	515.9	524.967
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	25.789	28.007	22.632	23.878	25.16	21.331
Total PeCDDs	930.965	1010.82	916.73	956.043	894.225	837.149
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	44.202	43.403	47.224	41.061	40.228	42.177
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	71.026	69.378	77.349	67.081	63.885	69.071
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	62.336	58.665	64.11	55.158	55.063	55.834
Total HxCDDs	1155.11	1141.85	1219.22	1069.53	1082.34	1065.77
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	290.24	264.184	283.167	269.863	270.481	285.847
Total HpCDDs	506.553	457.709	493.655	463.265	479.47	493.7
OCDD	223.537	247.322	230.805	220.034	212.319	209.639
2, 3, 7, 8-TCDF	6.249	5.807	6.149	5.924	6.294	6.209
Total TCDFs	212.659	206.42	212.286	202.869	214.876	205.215
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	13.837	13.773	13.917	12.915	12.937	12.755
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	18.656	19.303	19.165	17.44	18.816	18.463
Total PeCDFs	231.209	237.296	235.872	215.961	218.752	214.431
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	25.057	24.696	25.364	24.277	22.879	22.505
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	20.158	19.202	20.428	19.096	16.68	17.3
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	6.098	5.956	5.802	5.731	4.842	5.864
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	31.27	30.342	31.674	30.239	25.135	28.292
Total HxCDFs	257.274	252.225	260.975	247.157	207.623	225.599
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	60.557	62.812	61.751	60.262	60.329	62.837
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	18.058	19.241	18.651	18.737	16.579	18
Total HpCDFs	151.144	158.293	155.895	150.317	15.13	157.257
OCDF	40.523	38.971	38.786	38.761	41.627	36.478
Total PCDDs+Total PCDFs	4244.231	4254.509	4297.852	4093.87	4018.432	3970.205

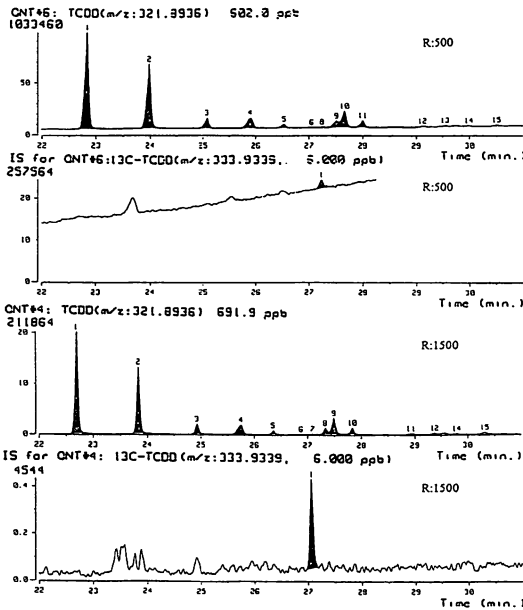


図7-1 分解能の違いによるTCDDのSIMクロマトグラム

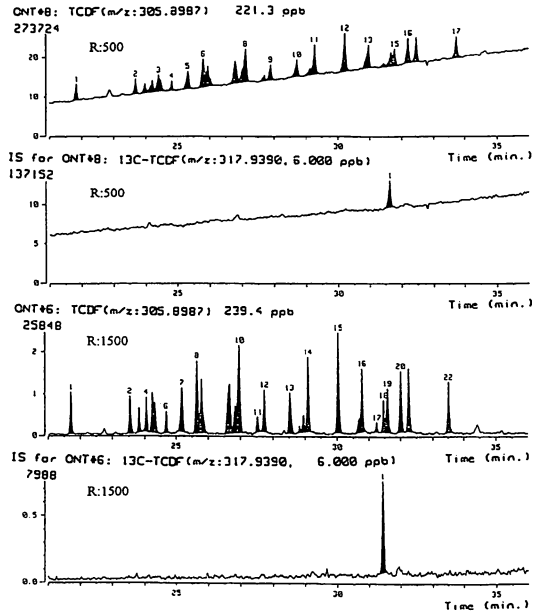


図7-2 分解能の違いによるTCDFのSIMクロマトグラム

る異性体のトータルを分析結果（表2参照）として得る事とし、各測定は3回以上の測定をして、平均値、変動係数を求める事とした。分離に問題がなければSM-1とSM-2の定量結果は一致するはずである。

2) 低分解能MS及び高分解能MSによるダイオキシン分析

図-6にダイオキシン類のSIMクロマトグラムの例を示し、表4および表5にGC/LRMSおよびGC/HRMSによるダイオキシン分析結果の一部を示す。本実験で用いた飛灰抽出液は、通常環境試料に比べ、2, 3, 7, 8-TCDDや各異性体の濃度高く、また夾雑物質も少ない試料であることが図-6よりわかる。図-7に分解能の違いによるマスクロマトグラフ (SIM) のベースライン (バックグラウンド) 及び各異性体のピークの違いを示す。この分解能の違いがS/N値に影響し、分析感度の差が生じる要因である事が判明した。表2は分析機関からの分析結果例で、比較的良好な分析値を示している。表4の低分解能MSによるダイオキシン分析結果はCV%は良好な値を示しているが、2, 3, 7, 8-体の各異性体及びトータル値をGC/HRMSによる値と比較するとその変動が大きい。また、表6にGC/LRMSおよびGC/HRMSによるダイオキシン類の検出限界値結果の一部を示す。GC/LRMSに比べHRMSの方が約10倍感度が良いことが分かる。GC/HRMSの分析値を基準にGC/LRMSの分析値が

どの程度違うかを調べたのが、図-8である。機種はA~EがGC/LRMSで、FがGC/HRMSである。Eの値が全体的に約10倍低い値を示しているが、他の機種の値は1/2~2倍の範囲に有る。異常値の原因は基礎的なミスに有ると想像される。分析カラムの選択を誤った事によるバックグラウンドが高い状況で測定を行った、あるいはトータル値は良いが個々の2, 3, 7, 8-体

表6 GC/MSによるダイオキシン類の検出下限値 (単位: pg)

	GC/LRMS A		GC/LRMS B		GC/HRMS C	
	S/M	S/M	S/M	S/M	S/M	S/M
2, 3, 7, 8 T ₄ CDD	0.4	9	1.0	3	0.08	6
1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDD	0.8	13	1.2	3	0.06	6
1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDD	0.4	9.5	0.7	3	0.08	4
1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD	0.4	11.5	0.5	3	0.08	4
1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDD	0.4	9.5	0.7	3	0.08	4
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	0.8	8	0.9	3	0.04	6
OCDD	*	-	1.0	3	0.04	6
2, 3, 7, 8-T ₄ CDF	0.4	10	0.1	3	0.04	7
1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDF	0.4	19	0.2	3	0.04	9
2, 3, 4, 7, 8-P ₅ CDF	0.4	20	0.2	3	0.04	9
1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF	0.4	15	0.3	3	0.08	4
1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF	0.4	15	0.3	3	0.08	4
1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDF	0.4	10	0.6	3	0.08	4
2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₆ CDF	0.4	11	0.4	3	0.08	4
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF	0.4	11.5	0.9	3	0.04	7
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₆ CDF	0.4	8	0.9	3	0.04	7
OCDF	0.8	11	0.5	3	0.08	5.9

* : ¹³C-OCDF (I. S.)がOCDDに重なるための計測不能

