

大気降下物中のダイオキシン類測定分析指針

はじめに

本指針は、大気降下物中のダイオキシン類濃度に関して調査を行う場合に、参考として活用されることを目的として、技術手法を示したものである。調査に当たっては、本指針に示す手法を参考に、調査対象域及びその周辺の状況等に応じて計画・方法を策定することが望ましい。また、今後、科学的知見の集積等によって、必要に応じ本指針の改定があり得るため、本指針は、本調査に限って適用するものとする。

1. 調査対象物質

本指針では、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) の内、4, 5, 6, 7 及び 8 塩素化合物を調査対象物質としたものである。また、14 種のコプラナー PCB についてもあわせて記す。

2. 用語・略語の定義

本指針中で記載する用語・略語の定義を次のように定める。

(1) ダイオキシン類

ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン (PCDDs : polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins) とポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs : polychlorinated dibenzofurans) の両方を合わせた総称。

(2) 異性体 (isomer)

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る化合物を示す。

(3) 同族体 (congener または homologue)

塩素の置換だけを異にする一群の化合物の系列を指す。ここでは、塩素の置換数だけを異にする一群の化合物を示す。

(4) PCDDs (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins)

ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン

(5) PCDFs (polychlorinated dibenzofurans)

ポリ塩化ジベンゾフラン

(6) T₄CDDs (tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins)

四塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン

(7) P₅CDDs (pentachlorodibenzo-*p*-dioxins)

五塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン

(8) H₆CDDs (hexachlorodibenzo-*p*-dioxins)

六塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン

(9) H₇CDDs (heptachlorodibenzo-*p*-dioxins)

七塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン

(10) O₈CDD (octachlorodibenzo-*p*-dioxin)

八塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン

(11) T₄CDFs (tetrachlorodibenzofurans)

四塩化ジベンゾフラン

- (12) P₅CDFs (pentachlorodibenzofurans)
五塩化ジベンゾフラン
- (13) H₆CDFs (hexachlorodibenzofurans)
六塩化ジベンゾフラン
- (14) H₇CDFs (heptachlorodibenzofurans)
七塩化ジベンゾフラン
- (15) O₈CDF (octachlorodibenzofuran)
八塩化ジベンゾフラン
- (16) PFK (perfluorokerosene)
ペルフルオロケロセン
- (17) TEF (2, 3, 7, 8-T₄CDD Toxicity Equivalency Factor)
毒性等価係数
- (18) TEQ (2, 3, 7, 8-T₄CDD Toxicity Equivalency Quantity)
毒性等量
- (19) GC/MS
ガスクロマトグラフ質量分析計
- (20) HRGC (High Resolution Gas Chromatography
またはHigh Resolution Gas Chromatograph)
高分離能ガスクロマトグラフィーまたは高分離能ガスクロマトグラフ
- (21) HRMS (High Resolution Mass Spectrometry
または High Resolution Mass Spectrometer)
高分解能質量分析法または高分解能質量分析計
- (22) HRGC/HRMS
高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法, または高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計
- (23) SIM (Selected Ion Monitoring)
選択イオン検出法. 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.
- (24) RRF (Relative Response Factor)
相対感度係数
- (25) SOPs (Standard Operation Procedures)
標準操作手順
- (26) QA/QC (Quality Assurance/Quality Control)
品質保証/品質管理
- (27) ng (nanogram)
ナノグラム (10億分の1g; 10⁻⁹g)
- (28) pg (picogram)
ピコグラム (1兆分の1g; 10⁻¹²g)

(29)cs (clean-up spike)

クリーンアップスパイク

(30)ss (syringe spike)

シリンジスパイク

(31)検出下限値

ブランク値ではないと識別できる最小値 (分析値の標準偏差の3倍)

(32)定量下限値

定量値が信頼できる最小値 (分析値の標準偏差の10倍)

3. 調査方法

3.1 試料採取時期及び試料採取地点

試料採取時期及び地点は、調査目的に合致した試料が採取できるように選定する。また、分析結果を評価する上で参考となる科学データが利用可能な地点を優先的に選定する。

3.2 試料採取方法

図-1 に示す降下物採取装置を用いて試料を採取する。本装置にガラス繊維濾紙 (捕捉粒子: $0.5 \mu\text{m}$, 濾紙直径: 約150mm), ポリウレタンフォームプラグ (PUFP: 直径9cm, 高さ5cm, 2個) を装着し, 純水約5Lを入れ, 循環速度約2L/minでポンプを運転する。試料採取期間は1ヶ月とする。試料採取期間中に容器内の水位に変動が生じるような場合, 可能な限り水位を一定に保つようにする。装置設置場所は目的によって異なるが, 大気との関連性を調査する目的の場合, 大気試料採取と同じ位置及び高さとする。なお, 試料採取期間中, PUFP部が 30°C を越えないように冷却することが望ましい。降雪あるいは循環水の凍結が予想される場合は, 試料採取槽等を加温する。

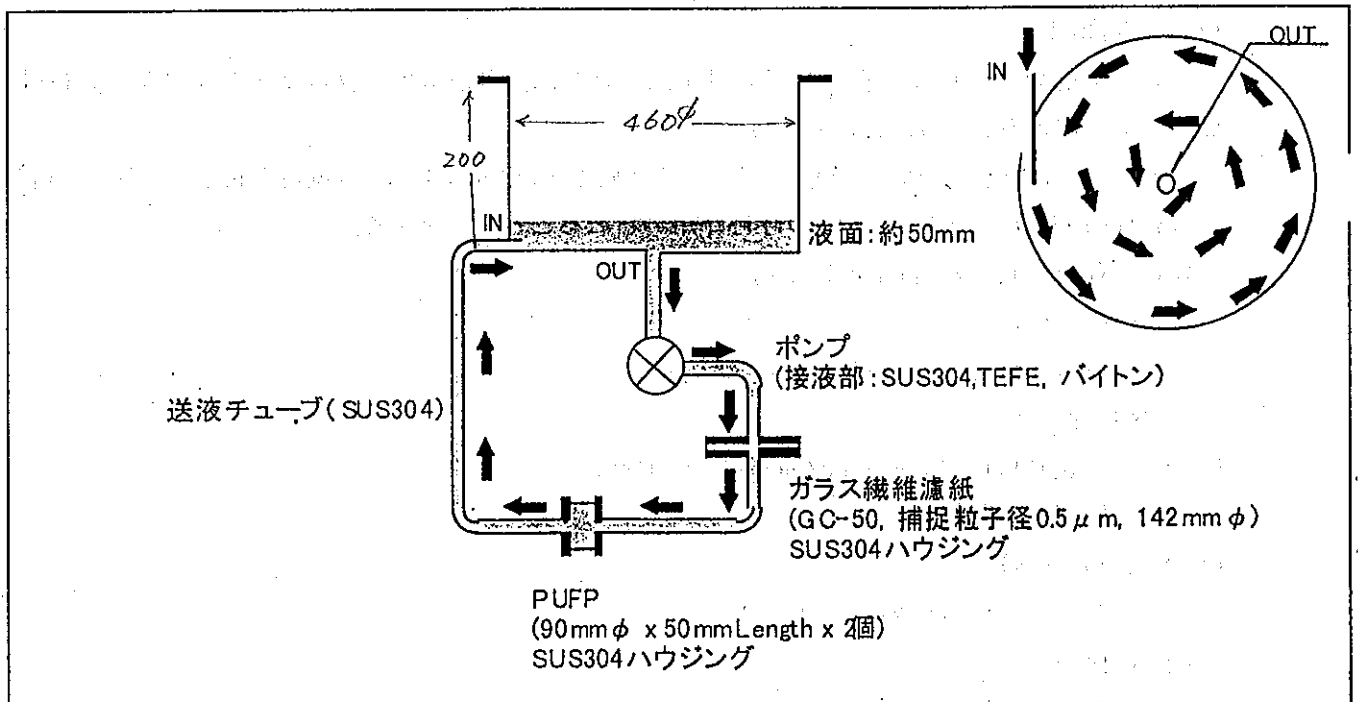


図-1. 大気降下物試料採取装置.

共通仕様: 本体SUS304製, 内寸 (高さ200mm, 直径460mm ϕ), 内面400#鏡面仕上

3.3 試料採時に実施すべき事項

試料採取期間、地点を記録する。また、風向・風速・気温・気圧・湿度・日射量・放射収支量、降雨量などの気象データ¹を調査期間及びその前後10日間以上記録する。

3.4 採取試料

試料採取期間終了後、ガラス繊維濾紙及びPUFPを回収する。回収したガラス繊維濾紙及びPUFPは2次汚染を受けないようにビニール袋等に密封し、遮光した状態で実験室まで搬送する。採取装置水槽壁面に降下物が付着している場合があるが、これは試料として回収しないこととする。

3.5 その他

必要に応じいじん濃度を測定する。

4. 測定分析方法

4.1 測定方法の概要

試料から有機溶媒によってダイオキシン類を抽出し、各種カラムクロマトグラフィーにて精製し、高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計を用いて定量する。

4.2 試薬類

全ての試薬類にはダイオキシン類の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される。使用に先立って確認試験を行うこと²。

4.2.1 メタノール

残留農薬試験用、残留PCB試験用、ダイオキシン類分析用またはそれと同等以上のもの。

4.2.2 アセトン

残留農薬試験用、残留PCB試験用、ダイオキシン類分析用またはそれと同等以上のもの。

4.2.3 n-ヘキサン

残留農薬試験用、残留PCB試験用、ダイオキシン類分析用またはそれと同等以上のもの。

4.2.4 トルエン

残留農薬試験用、残留PCB試験用、ダイオキシン類分析用またはそれと同等以上のもの。

4.2.5 ジクロロメタン

残留農薬試験用、残留PCB試験用、ダイオキシン類分析用またはそれと同等以上のもの。

4.2.6 エタノール

残留農薬試験用、残留PCB試験用、ダイオキシン類分析用またはそれと同等以上のもの。

4.2.7 デカン

試薬特級またはそれと同等以上のもの。

4.2.8 イソオクタン

試薬特級またはそれと同等以上のもの。

4.2.9 ノナン

¹ 試料採取地点においてこれらの気象データを得ることが困難な場合は、近傍における気象観測地点等のデータを利用する。

² ここで示す等級以外の試薬でも、精製によりダイオキシン類の測定分析に影響を及ぼす成分が含まれていないことが確認されれば使用できる。

試薬特級またはそれと同等以上のもの。

4. 2. 10 水

必要であればn-ヘキサンで洗浄する。

4. 2. 11 硫酸

試薬特級またはそれと同等以上のもの。

4. 2. 12 無水硫酸ナトリウム

残留農薬試験用，残留PCB試験用，またはそれと同等以上のもの。使用前に400℃にて数時間加熱処理すると良い。

4. 2. 13 水酸化カリウム

試薬特級または同等以上のもの。

4. 2. 14 硝酸銀

試薬特級または同等以上のもの。

4. 2. 15 塩化ナトリウム

残留農薬試験用，残留PCB試験用，またはそれと同等以上のもの。使用前に400℃にて数時間加熱処理すると良い。

4. 2. 16 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及びトルエンにて順次洗浄を行った後，ロータリーエバポレーターで減圧乾燥し，ガラス製ビーカー等に入れ，層の厚さを10mm以下にして130℃で約18時間乾燥した後，デシケータ内で放冷し保存する。

4. 2. 17 2%水酸化カリウム含有シリカゲル

1mol/L水酸化カリウム溶液を『4. 2. 16 シリカゲル』で準備した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，十分攪拌混合した後，ロータリーエバポレーターにて50℃以下で減圧乾燥させ，密閉可能な容器に入れ，デシケータ内で保管する。

4. 2. 18 22%及び44%硫酸含有シリカゲル

硫酸を『4. 2. 16 シリカゲル』で準備したシリカゲルに硫酸がシリカゲルに対して22%(w/w)及び44%(w/w)となるように加え，十分攪拌混合し，密閉可能な容器に入れ，デシケータ内で保管する。

4. 2. 19 10%硝酸銀含有シリカゲル

40%(w/w)硝酸銀溶液を『4. 2. 16 シリカゲル』で準備した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，十分攪拌混合した後ロータリーエバポレーターで乾燥させ，密閉可能な容器に入れ，デシケータ内で保管する。調製及び保管は遮光した状態で行う。

4. 2. 20 アルミナ

塩基性または中性のカラムクロマトグラフィー用アルミナをガラス製ビーカー等に入れ，層の厚さを10mm以下にして130℃で約18時間乾燥した後，デシケータ内で放冷し保存する³。

4. 2. 21 銅粉または銅チップ

あらかじめアセトン及びトルエンで洗浄する。

³ 予め活性化されたアルミナを用いても良い。アルミナは製造ロットや保存状態により活性度が著しく異なるので溶出条件を確認すること。

4. 2. 22 活性炭シリカゲル

活性炭シリカゲルをトルエンで十分洗浄後、ロータリーエバポレーターで乾燥させ、密閉可能な容器に入れ、デシケーター内で保存する。

4. 2. 23 標準物質

同定及び定量に使用する標準物質を表-1に示す。

4. 2. 24 標準溶液

市販の標準溶液をn-デカン等で希釈、混合して調製する。

4. 2. 25 内標準物質

内部標準物質の例を表-2に示す。

4. 2. 26 内標準溶液

市販の溶液をトルエン等で希釈、混合して調製する。

4. 2. 27 ガラス繊維濾紙

捕捉粒子0.5μmのもの、400℃で数時間加熱処理し用いる。

4. 2. 28 ポリウレタンフォームプラグ (PUFP)

直径90mm、高さ50mmの円柱型のもの。純水で洗浄した後、アセトンで24時間以上ソックスレー洗浄し、減圧状態で乾燥させる。

表-1. 測定に用いる標準物質.

ダイオキシン類

同族体	PCDD 化合物名	PCDF 化合物名
Tetra	$^{12}\text{C}_{12}$ -2, 3, 7, 8-T ₄ CDD	$^{12}\text{C}_{12}$ -2, 3, 7, 8-T ₄ CDF
Penta	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDD	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDF $^{12}\text{C}_{12}$ -2, 3, 4, 7, 8-P ₅ CDF
Hexa	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDD $^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD $^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDD	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF $^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF $^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDF $^{12}\text{C}_{12}$ -2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₆ CDF
Hepta	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF $^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₇ CDF
Octa	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-O ₈ CDD	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-O ₈ CDF

表-2. 内標準物質の例.

ダイオキシン類

同族体	PCDD	PCDF
Tetra	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4- T_4CDD $^{12}\text{C}_6^{13}\text{C}_6$ -1, 2, 3, 4- T_4CDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1, 3, 6, 8- T_4CDD $^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 7, 8- T_4CDD * $^{37}\text{Cl}_4$ -2, 3, 7, 8- T_4CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 7, 8- T_4CDF * $^{12}\text{C}_6^{13}\text{C}_6$ -2, 3, 7, 8- T_4CDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4- T_4CDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 7, 8- T_4CDF
Penta	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8- P_5CDD * $^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7- P_5CDD	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8- P_5CDF * $^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 4, 7, 8- P_5CDF * $^{12}\text{C}_6^{13}\text{C}_6$ -2, 3, 4, 7, 8- P_5CDF
Hexa	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8- H_6CDD * $^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 6, 7, 8- H_6CDD * $^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8, 9- H_6CDD * $^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7- H_6CDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8- H_6CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8- H_6CDF * $^{12}\text{C}_6^{13}\text{C}_6$ -1, 2, 3, 4, 7, 8- H_6CDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 6, 7, 8- H_6CDF * $^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8, 9- H_6CDF * $^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 4, 6, 7, 8- H_6CDF *
Hepta	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8- H_7CDD *	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8- H_7CDF * $^{12}\text{C}_6^{13}\text{C}_6$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8- H_7CDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8, 9- H_7CDF *
Octa	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9- O_8CDD *	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9- O_8CDF *

*で示した2, 3, 7, 8位置置換異性体の中から各塩素数毎に1種類以上を選択すること.

4.3 器具及び装置

使用する全ての器具及び装置にはダイオキシン類の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される. 使用に先立って確認試験を行うこと.

4.3.1 抽出用器具

4.3.1.1 ガラス器具

洗剤で洗浄し, 水洗した後, アセトン及びトルエンで洗浄する. 場合によっては300℃程度で数時間加熱処理すると効果的である.

4.3.1.2 ソックスレー抽出装置

P U F P が2個入るものを選択する. 例えば内径124mm, 高さ150mm程度の抽出部を持つもの.

4.3.1.3 ロータリーエバポレーター

大気開放コックを通しての汚染に注意すること. 大気開放コックの先に活性炭カラム, エアフィルターなどを装着すると良い.

4.3.2 精製用器具

4.3.2.1 シリカゲルカラムクロマト管

内径10mm, 長さ300mmのガラス製カラムクロマト管にシリカゲル3g, 無水硫酸ナトリウム6gをn-ヘキサンで湿式充てんしたもの. n-ヘキサン200mLを流速2.5mL/minで流し, 充

てん物を洗浄する⁴。

4.3.2.2 多層シリカゲルカラムクロマト管

内径10mm、長さ300mmのガラス製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、銅粉または銅チップ 1gを順次n-ヘキサンで湿式充てんしたもの。n-ヘキサン200mLを流速2.5mL/minで流し、充てん物を洗浄する。

4.3.2.3 活性炭シリカゲルカラムクロマト管

内径10mm、長さ100mmのガラス製カラムクロマト管にまず無水硫酸ナトリウム3g、次いで活性炭シリカゲル1g、最後に無水硫酸ナトリウム3gを乾式充てんしたもの。

4.3.2.4 アルミナカラムクロマト管

内径10mm、長さ300mmのガラス製カラムクロマト管にアルミナ10g、無水硫酸ナトリウム6gをn-ヘキサンで湿式充てんしたもの。n-ヘキサン200mLを流速2.5mL/minで流し、充てん物を洗浄する²。

4.3.3 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。

4.3.3.1 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。

4.3.3.2 キャピラリーカラム

内径0.25~0.32mm、長さ25~60mの熔融シリカ製のものであって、内面に液相を塗布したものの⁵。

4.3.3.3 検出器 (MS)

二重収束形のもので、ロックマス方式により分解能10,000以上で測定可能なもの。また分解能10,000以上の測定条件で2,3,7,8-T₄CDD 0.2pgが検出可能な感度を有するもの。イオン源は、温度を160~300℃に保つことができ、電子衝撃イオン化法 (Electron Ionization;以後EI法) が可能で、イオン化電圧を25~70eV程度に制御可能なもの。検出法として選択イオン検出法 (Selected Ion Monitoring;以後SIM法) が可能であり、必要な測定質量数のチャンネル数と感度の関係から考えてSIM法における周期を最大1秒以下にできるもの。

⁴ 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。

⁵ 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する。また、2,3,7,8-位塩素置換異性体が他の異性体と良好に分離されることが必要である。4~6塩化物の測定分析には通常、シアノプロピル系の強極性の液相が用いられる。

4.3.3.4 試料導入部

スプリットレスまたはオンカラム方式等、試料の全量を分離カラム内に導入可能なもの。

4.3.3.5 キャリアーガス

高純度ヘリウム（純度99.999%以上）⁶

4.3.4 大気降下物採取装置

ここでは湿性・乾性降下物試料を分画しない構造の採取装置を示す（図-1）。使用に先立ってステンレス製の部材に関しては洗浄後、可能なものに関しては300℃程度で4時間以上加熱する。テフロン製の部材に関してはアセトンで超音波洗浄を行う。ポンプ接液部はアセトンを循環させることにより洗浄する。調査までの間に汚染を受けないように注意する。

4.4 抽出操作

4.4.1 試料

実験室に持ち帰った試料（ガラス繊維濾紙及びPUFP）は汚染を受けないような状態で風乾する⁷。乾燥後、ガラス繊維濾紙はトルエンを用いて16時間以上ソックスレー抽出を行う。ガラス繊維濾紙はアセトンを用いて24時間以上ソックスレー抽出を行う。抽出後、トルエン及びアセトン抽出液はロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、n-ヘキサンに転溶し混合する。内標準物質を添加する場合、ソックスレー抽出を行う前にPUFPに添加する⁸。

4.5 精製

4.5.1 硫酸処理

本操作及び『4.5.2.1 シリカゲルカラムクロマトグラフィー』の代わりに『4.5.2.2 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー』を行っても良い。硫酸処理を行った後『4.5.2.2 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー』を行っても良い。

(1) 『4.4.1 試料』によって得られたn-ヘキサン溶液を定容後、一部を分取し、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⁹。

⁶ガス供給源からGCまでの距離が離れている場合、GC直前にガス精製装置などを装着するとよい。

⁷風乾の操作においては、試料中のダイオキシン類の拡散や外部からの汚染を最小限に抑えるよう注意深く行う。

⁸定量用の内標準物質は全ての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。これらすべての内標準物質は、質量分析計の設定分解能によって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。

¹³C₁₂-1, 2, 3, 4-T₄CDD あるいは ³⁷Cl₄-2, 3, 7, 8-T₄CDD は、ダイオキシン類の前処理操作における回収率の確認に、¹³C₁₂-1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-O₈CDD は定量用内標準物質として用いる一方、¹³C₁₂-1, 3, 6, 8-T₄CDD と共にカラムクロマト処理におけるダイオキシン類の分取が適切に行われているかを確認するために有効である。

⁹硫酸処理によってヘキサン層と硫酸層の分離が良好でない場合、遠心分離による分離が有効である。ガラス製遠心管に試料を入れ、硫酸を加え、激しく振とうした後遠心分離(3,000rpm, 10min)を行う。遠心分離後、硫酸層をパスツールピペットなどで除去する。ガラス製毛管にフルラン製チューブを接続し、ポンプ吸引を行うと便利である。

(2) 硫酸洗浄が終了したn-ヘキサン溶液に水または飽和塩化ナトリウム溶液を加え、振とう後静置し、水層を除去する。この操作を3回繰り返す。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約2mlまで濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに供する。

4.5.2 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。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、確認試験を十分行って決定することが必要である。

4.5.2.1 シリカゲルカラムクロマトグラフィー

(1) 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、4.5.1で調製した試験溶液を静かに移し入れ、少量のn-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。n-ヘキサン150mlを流速2.5mL/minで流し展開溶出させる。

(2) 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。

4.5.2.2 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー

(1) 多層シリカゲルクロマト管の液面を充填物上層まで下げ、『4.4.1 試料』で調製した試験溶液を静かに移し入れ、少量のn-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。n-ヘキサン120mlを流速2.5mL/minで流し展開溶出させる。

(2) 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。

4.5.3 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

『4.5.2 カラムクロマトグラフィー』で調製した試験溶液に対して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を行う。試料を更に精製する目的で、アルミナカラムクロマトグラフィーを行った試料に対して活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行っても良い。

4.5.3.1 活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィー

(1) 活性炭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、『4.5.2 カラムクロマトグラフィー』で調製した試料を静かに移し入れ、少量のn-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。

(2) ジクロロメタン-n-ヘキサン (1:3v/v) 溶液150mlを流速2.5mL/minで流し展開溶出させる。

(3) 次に、トルエン200mlで溶出する。

(4) トルエン溶離液をロータリーエバポレーターで濃縮し、更に窒素吹き付けにより濃縮し、n-デカン¹⁰20~100 μ Lに転溶してGC/MS分析用溶液とする¹¹。

4.5.3.2 アルミナカラムクロマトグラフィー

(1) アルミナカラムクロマト管のn-ヘキサン液面を硫酸ナトリウム層まで下げ、『4.5.2 カラム

¹⁰ n-ノナンまたはイソオクタンでも良い。

¹¹ 必要に応じて注入量の補正を行うためシリンジスパイクを行う。シリンジスパイクには、サンプルスパイクで使用した以外の内標準物質を用いる。シリンジスパイクはGC/MS測定における各測定グループ毎に1種類以上使用することが望ましい。

クロマトグラフィー』で調製した試料を静かに移し入れ、少量のn-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。

(2) 2%ジクロロメタン含有n-ヘキサン溶液100mlを流速2.5mL/minで流し、第1画分を得る。更にジクロロメタン-n-ヘキサン (1:1v/v) 溶液150mlを流速2.5mL/minで流し、第2画分を得る。第2画分にダイオキシン類及びノンオルトPCBsが含まれる。

(3) 第2画分をロータリーエバポレーターで濃縮し、更に窒素吹き付けにより濃縮し、n-デカン¹³20~100 μ Lに転溶してGC/MS分析用溶液とする¹¹⁾。

4.6 試験操作

4.6.1 GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

GC/MS分析条件の一例を参考として示す。これを参考にして適宜設定する。

(1) ガスクロマトグラフ (GC)

a) 測定対象物質 : T₄CDDs, T₄CDFs, P₅CDFsの同族体及び2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体
溶融シリカキャピラリーカラム : SP-2331等

内径 : 0.32mm, 長さ : 60m, 液層膜厚 0.20 μ m等

カラム温度 : 100 $^{\circ}$ C (1.5min間保持) \rightarrow (20 $^{\circ}$ C/min. 昇温) \rightarrow

\rightarrow 180 $^{\circ}$ C (0min間保持) \rightarrow (3 $^{\circ}$ C/min昇温) \rightarrow 260 $^{\circ}$ C (保持)

注入口温度 : 260 $^{\circ}$ C

注入方法 : スプリットレス (スプリット保持時間 : 60-90sec)

b) 測定対象物質 : P₅CDDs, H₆CDFs, H₆CDFsの同族体及び2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体
溶融シリカキャピラリーカラム : SP-2331等

内径 : 0.32mm, 長さ : 60m, 液層膜厚 0.20 μ m等

カラム温度 : 100 $^{\circ}$ C (1.5min間保持) \rightarrow (20 $^{\circ}$ C/min昇温) \rightarrow

\rightarrow 180 $^{\circ}$ C (0min間保持) \rightarrow (3 $^{\circ}$ C/min昇温) \rightarrow 260 $^{\circ}$ C (保持)

注入口温度 : 260 $^{\circ}$ C

注入方法 : スプリットレス (スプリット保持時間 : 60-90sec)

c) 測定対象物質 : H₇CDDs, H₇CDFs, O₈CDD, O₈CDFの同族体及び2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体
溶融シリカキャピラリーカラム : DB-5, DB-17, BPX-50 等

内径 : 0.32mm, 長さ : 30m, 液層膜厚 0.15 μ m等

カラム温度 : 100 $^{\circ}$ C (1.5min間保持) \rightarrow (20 $^{\circ}$ C/min昇温) \rightarrow

\rightarrow 200 $^{\circ}$ C (0min間保持) \rightarrow (10 $^{\circ}$ C/min昇温) \rightarrow 280 $^{\circ}$ C (保持)

注入口温度 : 280 $^{\circ}$ C

注入方法 : スプリットレス (スプリット保持時間 : 60-90sec)

(2)質量分析計 (MS)

分解能	: 10,000以上(10%谷)
イオン化法	: 電子衝撃イオン化(EI)法
イオン化電圧	: 25-70eV
イオン化電流	: 500-1000 μ A
イオン源温度	: 280-300°C ¹²

(3)キャリアーガス : ヘリウム(25psi)

(4)検出法 : ロックマス方式によるSIM検出法

4.6.2 質量数校正

(1)質量分析計に質量校正用標準物質(PFK)を導入し、質量校正用プログラムにより、マススペクトルパターン、分解能(10,000以上、10%谷)等を測定目的に応じて所定の値に校正¹³する。質量校正結果を測定結果と共に保存する。

4.6.3 試料の測定 (SIM検出)

- (1)各塩素化物のモニターイオン(表-3に示す質量数)を1つの塩化物について2つ以上設定する。
- (2)4.5で調製したGC/MS分析用試料液の0.5~2.5 μ LをGC/MSに注入して、測定を行う。
- (3)(1)で設定した各塩素化物の定量用質量数と確認用質量数についてクロマトグラムを記録し、2つ以上のモニターイオンのピーク面積比を計算する¹⁴。
- (4)測定終了後、定量作業に入る前に個々の試料毎にロックマスモニターチャンネルのレスポンスを確認する¹⁵。また、各塩素化物の定量用質量数及び内標準物質のピーク面積を求める¹⁶。

¹² 使用するキャピラリーカラムの使用上限温度に注意する。

¹³ ロックマスに使用するPFKの質量数における分解能のみでなく、測定する全質量数の範囲における分解能を確認すること。また実際の測定質量数における加速電圧における分解能も確認すること。

¹⁴ SIMクロマトグラム上の2つ以上のモニターイオンピーク面積比が標準物質のそれとほぼ同じであり、同位体の理論天然存在比に対して $\pm 15\%$ (定量下限値付近の濃度によっては $\pm 25\%$)以内であれば定量する(表-4参照)。標準物質の2つ以上のモニターイオンピーク面積比が同位体の理論天然存在比と比較して大きく異なっていた場合は、特定の質量数に関してGCカラム等からのバックグラウンドが存在するか、MSのチューニングに問題がある可能性がある。2,3,7,8-位塩素置換異性体に関しては、得られたSIMクロマトグラム上のピークの良い分離と共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が、クロマトパターンの判明している試料溶液を参考にすると便利である。

¹⁵ ロックマスチャンネルのクロマトグラムが波を打つ、あるいは感度が急激に変動するなどの現象があった場合、特に分析対象成分の溶出時間付近においてこの現象が認められた場合には、正確にロックマスピークを捕らえていない可能性があるため、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。

¹⁶ サンプルスパイクの回収率が50%以上120%以下の範囲から外れるときは、再度試料から前処理を行い再測定する。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、各塩素化物毎に存在する2,3,7,8-位塩素置換異性体の平均を基準として行う。

表-3. 測定質量数の例.

ここで示した質量数に関する有効桁数は本方法で設定する質量分析計の分解能と意味ある関係を持つものではない.

塩素置換体	M	M+2	M+4
T ₄ CDDs	319.8965**	321.8936*	323.8906
P ₅ CDDs	353.8576	355.8546*	357.8516**(1)
H ₆ CDDs	387.8186	389.8157*	391.8127**(2)
H ₇ CDDs	421.7796	423.7766*	425.7737**
O ₈ CDD	455.7407	457.7377**	459.7348*
T ₄ CDFs	303.9016**	305.8987*	307.8957
P ₅ CDFs	337.8627	339.8597*	341.8567**
H ₆ CDFs	371.8237	373.8208*	375.8178**
H ₇ CDFs	405.7847	407.7818*	409.7789**
O ₈ CDF	439.7457	441.7428**	443.7399*
¹³ C ₁₂ -T ₄ CDDs	331.9368**	333.9339*	335.9309
¹³ C ₁₂ -P ₅ CDDs	365.8978	367.8949*	369.8919**
¹³ C ₁₂ -H ₆ CDDs	399.8589	401.8559*	403.8530**
¹³ C ₁₂ -H ₇ CDDs	433.8199	435.8169*	437.8140**
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	467.7809	469.7779	471.7750*
¹³ C ₁₂ -T ₄ CDFs	315.9419**	317.9389*	319.9360
¹³ C ₁₂ -P ₅ CDFs	349.9029	351.9000*	353.8970**
¹³ C ₁₂ -H ₆ CDFs	383.8639	385.8610*	387.8580**
¹³ C ₁₂ -H ₇ CDFs	417.8250	419.8220*	421.8191**
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDF	451.7860	453.7830**	455.7801*

* : 存在比が最も高い塩素同位体の質量数

** : 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ので注意が必要である.

表-4. ダイオキシン類の塩素同位体の理論天然存在比。
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。

塩素置換体	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12	M+14
T ₄ CDDs	77.43	100.00	48.74	10.72	0.94	0.01		
P ₅ CDDs	62.06	100.00	64.69	21.08	3.50	0.25		
H ₆ CDDs	51.79	100.00	80.66	34.85	8.54	1.14	0.07	
H ₇ CDDs	44.43	100.00	96.64	52.03	16.89	3.32	0.37	0.02
O ₈ CDD	34.54	88.80	100.00	64.48	26.07	6.78	1.11	0.11
T ₄ CDFs	77.55	100.00	48.61	10.64	0.92			
P ₅ CDFs	62.14	100.00	64.57	20.98	3.46	0.24		
H ₆ CDFs	51.84	100.00	80.54	34.72	8.48	1.12	0.07	
H ₇ CDFs	44.47	100.00	96.52	51.88	16.80	3.29	0.37	0.02
O ₈ CDF	34.61	88.89	100.00	64.39	25.98	6.74	1.10	0.11

4.6.4 検量線の作成

- (1) 標準溶液中の各化合物に対して0.5~1000pg/ μ L程度の濃度範囲で0を含めて5段階程度の標準濃度系列を調製する¹⁷。この標準濃度系列には内標準溶液を添加しておく。
- (2) (1)で調製した標準濃度系列の0.5~2.5 μ LをGC/MSに注入し、4.6.3の操作を行って、各塩化物に関する質量数のクロマトグラムを記録する。
- (3) (2)で測定した検量線用標準濃度系列の各塩素化物毎に定量用質量数と確認用質量数のピーク面積比を算出する。
- (4) (3)で求めた各塩素化物のピーク面積比が表-4の天然存在比とほぼ一致することを確認する¹⁸。
- (5) 各塩素化物の定量用質量数及び内標準物質のピーク面積を求め、それらのピーク面積比と注入した標準溶液中の各塩素化物の質量から検量線を作成する¹⁹。
- (6) 相対感度係数(RRF)を求める。RRFは次式によって算出する。

$$RRF = (A_S \times C_{IS}) / (A_{IS} \times C_S)$$

A_S : 分析対象物質のモニターイオンのレスポンス (ピーク面積値)

A_{IS} : 内標準物質のモニターイオンのレスポンス (ピーク面積値)

C_S : 標準溶液中の分析対象物質の濃度

C_{IS} : 標準溶液中の内標準物質の濃度

¹⁷ この濃度範囲は検出下限の値に近い低濃度を含み、予想される濃度の最高値またはGC/MSのダイナミックレンジ内でなければならない。

¹⁸ 注入量に関してはGCの注入口ライナーの内容積を考慮すること。

¹⁹ RRFや既知濃度の試料を測定し、検量線の検定を行う。

4.6.5 濃度の算出

次式によって濃度を算出する。

$$C = ((A_s \times I_s) / (A_{IS} \times RRF)) \times (1 / W)$$

C : 分析対象物質の濃度 (pg/m²/day)

A_s : 分析対象物質のモニターイオンのレスポンス (ピーク面積値)

A_{IS} : 内標準物質のモニターイオンのレスポンス (ピーク面積値)

I_s : 分析試料中の内標準物質の添加量 (pg)

RRF : 相対感度係数

W : 試料採取面積 (m²) と時間 (day) (または降下ばいじん量 (g))

定量は定量下限値以上のピークについてのみ行う²⁰。同位体濃度は、四塩素化物から八塩素化物の各同位体とその総和を表示する。また、同位体濃度は、2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体濃度及びその他の異性体濃度の総和で表示し、異性体濃度は、2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体 (17異性体) の各濃度について表示する。2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体 (17異性体) の各濃度は使用した標準物質の測定分析値を用いて定量する。また、それ以外の異性体の濃度 (総和濃度) は、使用した各塩素数毎の標準物質の測定値の平均値を用いて定量する。

定量された実測濃度にダイオキシン類の毒性等価係数 (表-5 : 2, 3, 7, 8-TCDD Toxicity Equivalency Factor : TEF) を乗じて毒性等量を算出し、その合計を求める²¹。定量結果の表示方法の例を表-6に示す。

²⁰各化合物毎の濃度及び各塩素化物の総和濃度は有効数字2桁で表す。このとき有効数字の1桁下以降を計算し、有効数字の1桁下の数字を四捨五入することによって数値の丸めを行う。

²¹毒性等量算出に当たっては、各異性体の毒性等量を計算し、その合計を以て有効数字2桁で数値を丸める。すなわち個々の異性体の毒性等量については丸めの操作は行わない。実測値に定量下限値未満の値が存在する場合、最大見積もり濃度として毒性換算係数を持つ各化合物の定量下限値を用いて毒性等量を算出し、括弧内に表示する。

表-5. ダイオキシン類の毒性等価係数(I-TEF ; WHO/IPCS, 1988).

PCDD 化合物名	毒性等価係数	PCDF 化合物名	毒性等価係数
2, 3, 7, 8-T ₄ CDD	1	2, 3, 7, 8-T ₄ CDF	0.1
1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDD	0.5	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 ₆ CDD	0.1	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF	0.1
1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD	0.1	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDF	0.1
1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDD	0.1	2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₆ CDF	0.1
		1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF	0.1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	0.01	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF	0.01
		1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₇ CDF	0.01
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-O ₈ CDD	0.001	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-O ₈ CDF	0.001
その他のCDD	0	その他のCDF	0

I-TEF : International-Toxicity Equivalency Factor

表-6. ダイオキシン類測定分析結果の表記例.

化合物の名称等	実測濃度(pg/m ² /day)	毒性等量(pg-TEQ/m ² /day)
P C D S	(1, 3, 6, 8-T ₄ CDD) *	x 0
	(1, 3, 7, 9-T ₄ CDD) *	x 0
	2, 3, 7, 8-T ₄ CDD	x 1
	T ₄ CDDs	—
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDD	x 0.5
	P ₅ CDDs	—
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDD	x 0.1
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD	x 0.1
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDD	x 0.1
	H ₆ CDDs	—
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	x 0.01
	H ₇ CDDs	—
	O ₈ CDD	x 0.001
	Total PCDDs	
P C D F S	(1, 3, 6, 8-T ₄ CDF) *	x 0
	2, 3, 7, 8-T ₄ CDF	x 0.1
	T ₄ CDFs	—
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDF	x 0.05
	2, 3, 4, 7, 8-P ₅ CDF	x 0.5
	P ₅ CDFs	—
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF	x 0.1
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF	x 0.1
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDF	x 0.1
	2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₆ CDF	x 0.1
	H ₆ CDFs	—
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF	x 0.01
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₇ CDF	x 0.01
	H ₇ CDFs	—
O ₈ CDF	x 0.001	
Total PCDFs		
Total PCDDs + Total PCDFs		()

備考 1. N. D. : 定量下限値未滿を示す.
 2. 定量下限値 : T₄CDD ; 2pg/m²/day, T₄CDF ; 2pg/m²/day
 P₅CDD ; 2pg/m²/day, P₅CDF ; 2pg/m²/day
 H₆CDD ; 4pg/m²/day, H₆CDF ; 4pg/m²/day
 H₇CDD ; 4pg/m²/day, H₇CDF ; 4pg/m²/day
 O₈CDD ; 8pg/m²/day, O₈CDF ; 8pg/m²/day

注釈 * : これら3化合物に関しては、必要であれば表示する.

4.6.6 定量下限値

定量下限値は表-7のとおりとする（装置の試料採取面積が約0.17m²で、約1ヶ月間試料を採取した場合）。

表-7. ダイオキシン類の定量下限値。単位は乾燥重量あたり。

	T ₁ CDD, T ₄ CDF, P ₁ CDD, P ₃ CDF	H ₆ CDD, H ₆ CDF, H ₇ CDD, H ₇ CDF	O ₈ CDD, O ₈ CDF
定量下限値	2pg/m ² /day	4pg/m ² /day	8pg/m ² /day

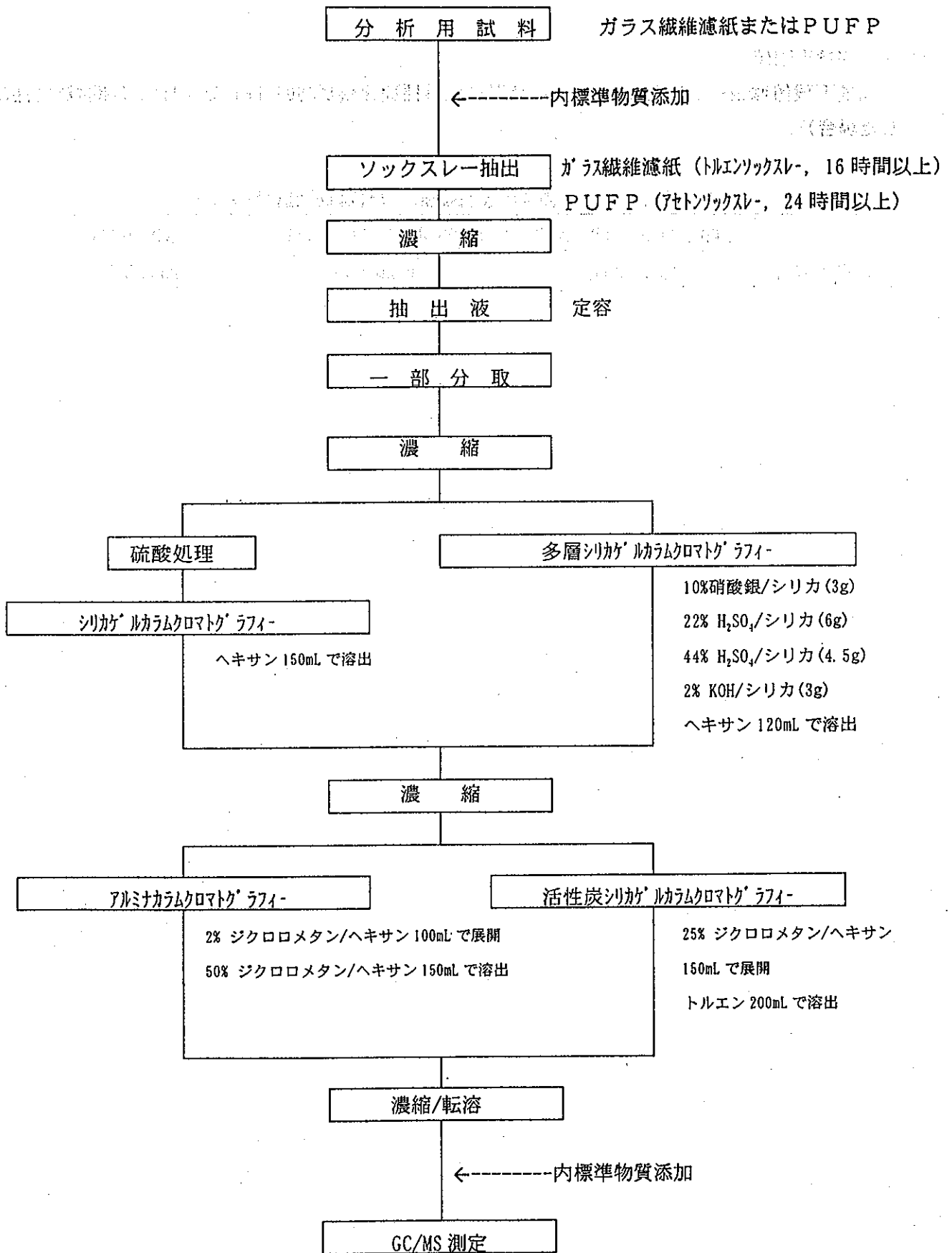


図-2. 分析フロー.

(参考) コプラナPCBsの測定分析方法

本法を一部変更することにより、コプラナPCBsの測定分析が可能である。指針本文と異なる部分あるいは追加部分を次に示す。(以下、参考以外の指針部分を「本文」と称する。)

1. 用語・略語の定義

(1) PCBs (polychlorinated biphenyls)

ポリ塩化ビフェニル

(2) CBs (chlorinated biphenyls)

塩化ビフェニル

(3) T₄CB (tetrachlorobiphenyl)

四塩化ビフェニル

(4) P₅CB (pentachlorobiphenyl)

五塩化ビフェニル

(5) H₆CB (hexachlorobiphenyl)

六塩化ビフェニル

(6) H₇CB (heptachlorobiphenyl)

七塩化ビフェニル

(7) Co-PCB (coplaner PCB, コプラナPCB)

共平面構造型塩化ビフェニル。ここでは塩化ビフェニルのオルト位に塩素が配位していないが、または1つあるいは2つ配位している化合物の内、14種を規定する。

(8) non-ortho CB

オルト位非塩素置換型塩化ビフェニル。ここでは塩化ビフェニルのオルト位に塩素が配位していない化合物の内、4種を規定する。

(9) mono-ortho CB

オルト位1塩素置換型塩化ビフェニル。ここでは塩化ビフェニルのオルト位に塩素が1つ配位している化合物の内、8種を規定する。

(10) di-ortho CB

オルト位2塩素置換型塩化ビフェニル。ここでは塩化ビフェニルのオルト位に塩素が2つ配位している化合物の内、2種を規定する。

2. 標準物質及び内標準物質 (本文4. 2. 23及び4. 2. 25に該当)

表-参考-1及び2に示す標準物質及び内標準物質から目的に応じて使用する。

表-参考-1. 測定に用いる標準物質. (本文 表-1. に該当)

<i>ortho</i> 位置	PCBs 化合物名	IUPAC No. (BZ No.)
non- <i>ortho</i> CBs	$^{12}\text{C}_{12}$ -3, 3', 4, 4'-T ₄ CB	77
	$^{12}\text{C}_{12}$ -3, 4, 4', 5-T ₄ CB	81
	$^{12}\text{C}_{12}$ -3, 3', 4, 4', 5-P ₅ CB	126
	$^{12}\text{C}_{12}$ -3, 3', 4, 4', 5, 5'-H ₆ CB	169
mono- <i>ortho</i> CBs	$^{12}\text{C}_{12}$ -2, 3, 3', 4, 4'-P ₅ CB	105
	$^{12}\text{C}_{12}$ -2, 3, 4, 4', 5-P ₅ CB	114
	$^{12}\text{C}_{12}$ -2, 3', 4, 4', 5-P ₅ CB	118
	$^{12}\text{C}_{12}$ -2', 3, 4, 4', 5-P ₅ CB	123
	$^{12}\text{C}_{12}$ -2, 3, 3', 4, 4', 5-H ₆ CB	156
	$^{12}\text{C}_{12}$ -2, 3, 3', 4, 4', 5'-H ₆ CB	157
	$^{12}\text{C}_{12}$ -2, 3', 4, 4', 5, 5'-H ₆ CB	167
	$^{12}\text{C}_{12}$ -2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-H ₇ CB	189
di- <i>ortho</i> CBs	$^{12}\text{C}_{12}$ -2, 2', 3, 3', 4, 4', 5-H ₇ CB	170
	$^{12}\text{C}_{12}$ -2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-H ₇ CB	180

表-参考-2. 内標準物質の例. (本文 表-2. に該当)

<i>ortho</i> 位置	PCBs 化合物名
non- <i>ortho</i> CBs	$^{13}\text{C}_{12}$ -3, 3', 4, 4'-T ₄ CB
	$^{13}\text{C}_{12}$ -3, 4, 4', 5-T ₄ CB
	$^{13}\text{C}_{12}$ -3, 3', 4, 4', 5-P ₅ CB
	$^{13}\text{C}_{12}$ -3, 3', 4, 4', 5, 5'-H ₆ CB
mono- <i>ortho</i> CBs	$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 3', 4, 4'-P ₅ CB
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 4, 4', 5-P ₅ CB
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3', 4, 4', 5-P ₅ CB
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2', 3, 4, 4', 5-P ₅ CB
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 3', 4, 4', 5-H ₆ CB
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 3', 4, 4', 5'-H ₆ CB
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3', 4, 4', 5, 5'-H ₆ CB
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-H ₇ CB
di- <i>ortho</i> CBs	$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 2', 3, 3', 4, 4', 5-H ₇ CB
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-H ₇ CB

(注) non-*ortho* CBsについては4種全てを用いること。

mono-*ortho* CBs, di-*ortho* CBsについては各塩素数毎に1種類以上を選択すること。

3. アルミナカラムクロマトグラフィー (本文4.5.3.2に該当)

- (1) アルミナカラムクロマト管のn-ヘキサン液面を硫酸ナトリウム層まで下げ、本文『4.5.2カラムクロマトグラフィー』で調製した試料を静かに移し入れ、少量のn-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。
- (2) 2%ジクロロメタン含有n-ヘキサン溶液100mlを流速2.5mL/minで流し、第1画分を得る。更にジクロロメタン-n-ヘキサン(1:1v/v)溶液150mlを流速2.5mL/minで流し、第2画分を得る。第2画分にダイオキシン類及びノンオルトPCBsが含まれる²²。
- (3) 第2画分をロータリーエバポレーターで濃縮し、更に窒素吹き付けにより濃縮し、n-デカン20~100 μ Lに転溶してGC/MS分析用溶液とする。

4. GC/MSの分析条件の設定と機器の調整 (本文4.6.1に該当)

(1) ガスクロマトグラフ (GC)

測定対象物質：コプラナー-PCB

溶融シリカキャピラリーカラム：DB-5, HT8等

内径：0.22mm, 長さ：50m, 液層膜厚 0.25 μ m等

カラム温度：130 $^{\circ}$ C (1.0min間保持) - (20 $^{\circ}$ C/min昇温) -

→220 $^{\circ}$ C (0min間保持) - (5 $^{\circ}$ C/min昇温) →300 $^{\circ}$ C (保持)

注入口温度：280 $^{\circ}$ C

注入方法：スプリットレス(スプリット保持時間：60-90sec)

(2) 質量分析計 (MS)

分解能 : 10,000以上(10%谷)

イオン化法 : 電子衝撃イオン化(EI)法

イオン化電圧 : 25-70eV

イオン化電流 : 500-1000 μ A

イオン源温度 : 280-300 $^{\circ}$ C²³

(3) キャリアーガス : ヘリウム(25psi)

(4) 検出法 : ロックマス方式によるSIM検出法

²² モノオルト及びジオルトPCBsはアルミナカラムに試料を移し入れた後、n-ヘキサン30~40mLで洗浄し、5%(V/V)ジクロロメタン含有n-ヘキサン120mLにて溶出する。

²³ 使用するキャピラリーカラムの使用上限温度に注意する。

5. 試料の測定 (SIM検出) (本文4.6.3に該当)

表-参考-3に測定質量数の例を示す。また、表-参考-4にPCBsの塩素同位体の理論天然存在比を

示す。これらを参考に、適宜決定する。

表-参考-3. 測定質量数の例。(本文表-3.に該当)

表-参考-3. 測定質量数の例。(本文表-3.に該当)

表-参考-3. 測定質量数の例。(本文表-3.に該当)

ここで示した質量数に関する有効桁数は本方法で設定する質量分析計の分解能と意味ある関係を持つものではない。

塩素置換体	M	M+2	M+4
T ₁ CBs	289.9224**	291.9194*	293.9165
P ₃ CBs	323.8834	325.8804*	327.8775**
H ₅ CBs	357.8444	359.8415*	361.8385**
H ₇ CBs	391.8054	393.8025*	395.7995**
¹³ C ₁₂ -T ₁ CBs	301.9626**	303.9597*	305.9567
¹³ C ₁₂ -P ₃ CBs	335.9236	337.9207*	339.9177**
¹³ C ₁₂ -H ₅ CBs	369.8847	371.8817*	373.8788**
¹³ C ₁₂ -H ₇ CBs	403.8457	405.8428*	407.8398**

* : 存在比が最も高い塩素同位体の質量数

** : 存在比が2番目に高い塩素同位体の質量数

表-参考-4. コプラナPCBsの塩素同位体の理論天然存在比。(本文表-4.に該当)

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。

塩素置換体	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10
T ₁ CBs	76.67	100.00	49.11	10.83	0.93	
P ₃ CBs	61.42	100.00	65.29	21.43	3.56	
H ₅ CBs	51.22	100.00	81.48	35.51	8.75	1.17
H ₇ CBs	43.93	100.00	97.67	53.09	17.38	3.43

6. 濃度の算出 (本文4.6.5に該当)

濃度の算出は表-参考-5に示す毒性等価係数を利用し、毒性等量を算出する。コプラナPCBs測定分析結果の表記例を表-参考-6に示す。

表-参考-5(1) 毒性等価係数
(TEF WHO/IPCS, 1993)

コプラナPCBs	IUPAC No.	WHO-TEF
3,3',4,4'-T ₄ CB	# 77	0.0005
3,3',4,4',5-P ₅ CB	#126	0.1
3,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	#169	0.01
2,3,3',4,4'-P ₅ CB	#105	0.0001
2,3,4,4',5-P ₅ CB	#114	0.0005
2,3',4,4',5-P ₅ CB	#118	0.0001
2',3,4,4',5-P ₅ CB	#123	0.0001
2,3,3',4,4',5-H ₆ CB	#156	0.0005
2,3,3',4,4',5'-H ₆ CB	#157	0.0005
2,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	#167	0.00001
2,3,3',4,4',5,5'-H ₇ CB	#189	0.0001
2,2',3,3',4,4',5-H ₇ CB	#170	0.0001
2,2',3,4,4',5,5'-H ₇ CB	#180	0.00001

表-参考-5(2) (参考) 毒性等価係数
(TEF WHO, 1997)

コプラナPCBs	IUPAC No.	WHO-TEF
3,3',4,4'-T ₄ CB	# 77	0.0001
3,4,4',5-T ₄ CB	# 81	0.0001
3,3',4,4',5-P ₅ CB	#126	0.1
3,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	#169	0.01
2,3,3',4,4'-P ₅ CB	#105	0.0001
2,3,4,4',5-P ₅ CB	#114	0.0005
2,3',4,4',5-P ₅ CB	#118	0.0001
2',3,4,4',5-P ₅ CB	#123	0.0001
2,3,3',4,4',5-H ₆ CB	#156	0.0005
2,3,3',4,4',5'-H ₆ CB	#157	0.0005
2,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	#167	0.00001
2,3,3',4,4',5,5'-H ₇ CB	#189	0.0001

表-参考-6(1). コプラナPCBs測定分析結果の表記例. (TEF:WHO/IPCS, 1993に対応)

	化合物の名称等 IUPAC No.	実測濃度 (pg/m ² /day)	毒性等量 (pg-TEQ/m ² /day)
C o p l a n a r C B s	3, 3', 4, 4'-T ₄ CB #77		x 0.0005
	3, 3', 4, 4', 5-P ₅ CB #126		x 0.1
	3, 3', 4, 4', 5, 5'-H ₆ CB #169		x 0.01
	non-ortho CBs		—
	2, 3, 3', 4, 4'-P ₅ CB #105		x 0.0001
	2, 3, 4, 4', 5-P ₅ CB #114		x 0.0005
	2, 3', 4, 4', 5-P ₅ CB #118		x 0.0001
	2', 3, 4, 4', 5-P ₅ CB #123		x 0.0001
	2, 3, 3', 4, 4', 5-H ₆ CB #156		x 0.0005
	2, 3, 3', 4, 4', 5'-H ₆ CB #157		x 0.0005
	2, 3', 4, 4', 5, 5'-H ₆ CB #167		x 0.00001
	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-H ₇ CB #189		x 0.0001
	mono-ortho CBs		—
	2, 2', 3, 3', 4, 4', 5-H ₇ CB #170		x 0.0001
	2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-H ₇ CB #180		x 0.00001
di-ortho CBs		—	
Total Coplanar CBs			

備考 1. N. D. : 定量下限値未満を示す.

2. 定量下限値: T₄CB ; 2pg/m²/day, P₅CB ; 2pg/m²/day, H₆CB ; 2pg/m²/day, 2H₇CB ; pg/m²/day

表-参考-6(2). (参考) コプラナPCBs測定分析結果の表記例. (TEF:WHO/IPCS, 1997に対応)

	化合物の名称等	IUPAC No.	実測濃度 (pg/m ² /day)	毒性等量 (pg-TEQ/m ² /day)	
C o p l a n a r C B s	3, 3', 4, 4'-T ₄ CB	#77		x	0.0001
	3, 4, 4', 5-T ₄ CB	#81		x	0.0001
	3, 3', 4, 4', 5-P ₅ CB	#126		x	0.1
	3, 3', 4, 4', 5, 5'-H ₆ CB	#169		x	0.01
	non-ortho CBs				—
	2, 3, 3', 4, 4'-P ₅ CB	#105		x	0.0001
	2, 3, 4, 4', 5-P ₅ CB	#114		x	0.0005
	2, 3', 4, 4', 5-P ₅ CB	#118		x	0.0001
	2', 3, 4, 4', 5-P ₅ CB	#123		x	0.0001
	2, 3, 3', 4, 4', 5-H ₆ CB	#156		x	0.0005
	2, 3, 3', 4, 4', 5'-H ₆ CB	#157		x	0.0005
	2, 3', 4, 4', 5, 5'-H ₆ CB	#167		x	0.00001
	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-H ₇ CB	#189		x	0.0001
mono-ortho CBs				—	
Total Coplanar CBs					

備考 1. N.D. : 定量下限値未満を示す.

2. 定量下限値: T₄CB ; 2pg/m²/day
 P₅CB ; 2pg/m²/day
 H₆CB ; 2pg/m²/day
 H₇CB ; 2pg/m²/day

7. 定量下限値 (本文4. 6. 6に該当)

表-参考-7にコプラナPCBsの定量下限値を示す. 単位は乾燥重量あたりとする.

表-参考-7. コプラナPCBsの定量下限値.

(本文 表-7. に該当)

単位は乾燥重量あたり.

	T ₄ CB, P ₅ CB, H ₆ CB, H ₇ CB
定量下限値	2pg/m ² /day