

## 4-3 ダイオキシン類分析における簡易前処理法の検討

### 1. 目的

ダイオキシン類の分析方法は、厚生省生活衛生局水道環境整備課発行の「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定マニュアル」（以下、マニュアルと略称）に準拠している。しかし、分析に長時間を要し、分析費用も高価となっている。そのために、迅速かつ分析費が安い分析方法の開発の要望が強まっている。そこで、マニュアルに準拠し、現有設備で対応可能な簡易・迅速な前処理法を開発する。

### 2. 実験方法

図4-3-1に現状の分析概略フローと簡略化する工程の方法を示す。

簡略化する工程は、2工程で、塩酸処理、ソックスレー抽出および液/液抽出工程を還流抽出法による一括処理法に変え、抽出時間を短縮すること、および硫酸処理、シリカゲルカラムクロマトグラフィ、アルミナカラムクロマトグラフィのクリーンアップ工程をミニカラムクロマトグラフィを用いて連続処理しクリーンアップ工程の短縮を計る。本法は、既に、高山、宮田<sup>1)</sup>が発表しており、その方法を改良するものである。

本研究の対象は、ごみ焼却プラントの焼却灰、飛灰および土壌とする。

実験に用いる試料は、市販品のダイオキシン類標準物質および検討用基準試料とした。この検討用基準試料は、ごみ処理プラントの焼却灰の焼却灰を採取し、これを分析機関2社に分析を依頼し、2社の分析値の平均値を基準値とし、簡略化工程の評価基準とする。ただし、2社の分析値に大きなばらつきが生じた場合には、更に他分析機関に依頼し、信頼性の高い基準値を得る。

#### 2-1 試薬類

本実験に用いた有機溶媒類を表4-3-1に示し、試薬類は、表4-3-2に示す。

ダイオキシン類（以下、DXNsと略称）標準試料は、WELLINGTON LABORATORIES社製を用いた。シリカゲルおよびアルミナカラム分画試験に用いたDXNs標準試料を、表4-3-3に示し、表4-3-4に、DXNsの定量に用いた検量線用標準試料を示す。また、アルミナカラム分画試験に用いたポリ塩化ビフェニル（以下、PCBsと略称）標準試料は、Kanechlor KC-300、KC-400、KC-500およびKC-600を各 $2\mu\text{g}/\mu\text{l}$ になるように調整した混合溶液を用いた。

#### 2-2 分析装置および条件

DXNsの分析は、ガスクロマトグラフー質量分析装置（以下、GC/MSと略称）によるSelected Ion Monitoring (SIM)法で行った。表4-3-5に、GC/MSの機種および測定条件を示し、表4-3-6に、DXNsのモニターイオンを、表4-3-7にPCBsのモニターイオンを示す。

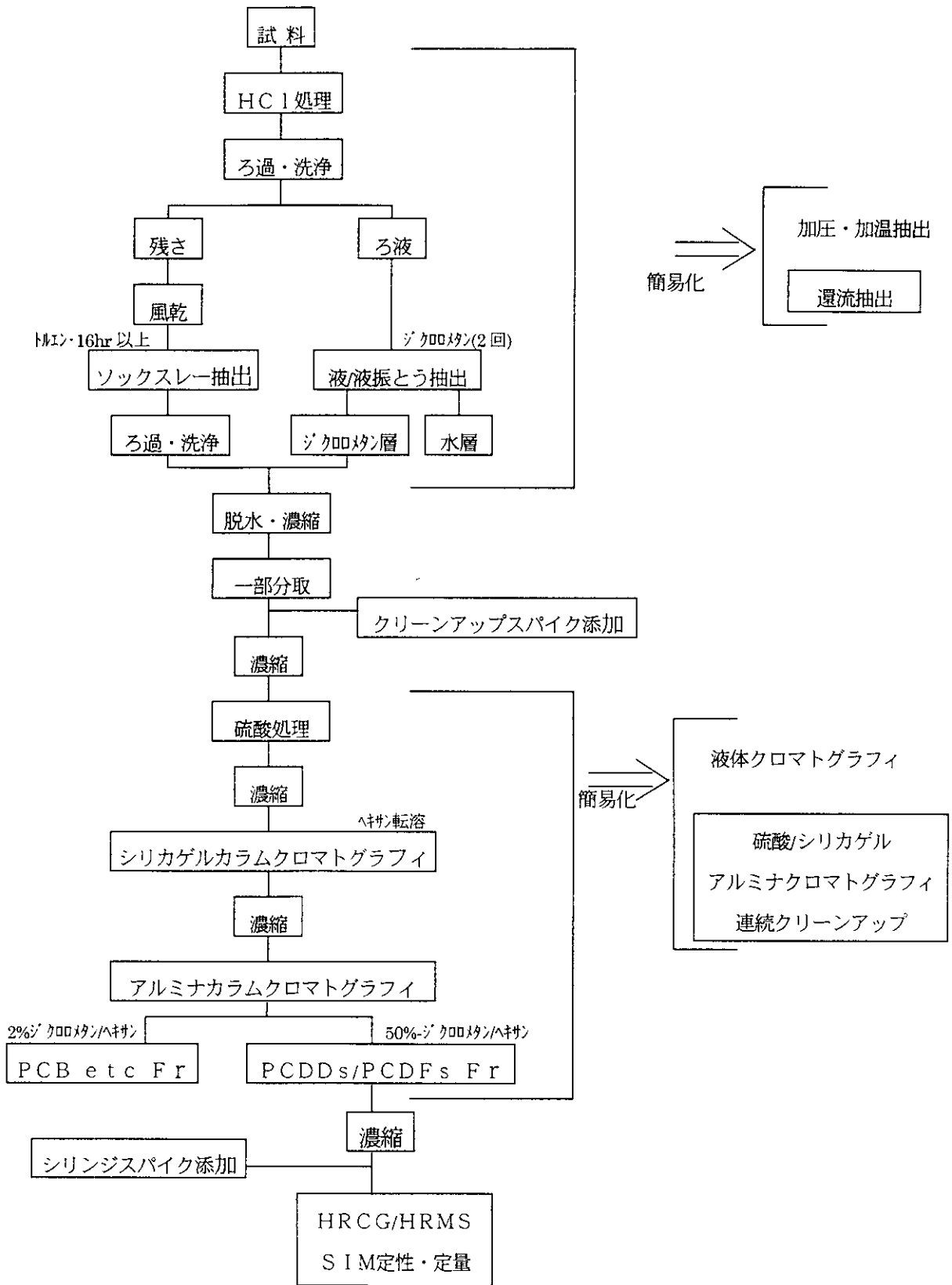


図 4 - 3 - 1 簡易前処理方法の検討工程

表 4 - 3 - 1 実験に用いた有機溶媒類

有機溶剤名	仕 様		メーカ
アセトン	残留農薬試験用	1000倍濃縮検定品	関東化学
n-ヘキサン	残留農薬試験用	1000倍濃縮検定品	関東化学
ジクロロメタン	残留農薬試験用	1000倍濃縮検定品	関東化学
トルエン	残留農薬試験用	1000倍濃縮検定品	関東化学
メタノール	残留農薬試験用	1000倍濃縮検定品	関東化学
n-デカン	試薬 特級	純度 99%以上	関東化学

表 4 - 3 - 2 実験に用いた試薬類

試薬名	仕 様		メーカ
シリカゲル	ICN Silica. active 60A		ICN
活性アルミナ	Aluminium oxide 90 active basic(70~230mesh)		MERCK
無水硫酸ナトリウム	PCB分析用		関東化学
硫酸	精密分析用	97~98%	関東化学
塩酸	精密分析用	35~37%	関東化学
硝酸銀	試薬特級	99.8%以上	関東化学
ジエチレングリコール	試薬特級	99.5%以上	関東化学
アゾベンゼン	試薬1級	96.0%以上	関東化学

表 4 - 3 - 3 分画試験に用いたダイオキシン類標準試料

PCDD/PCDF CONGENER	CONCENTRATION (in nonane)
Window Definers:	
1,3,6,8-TCDD	130ng/ml
1,2,8,9-TCDD	120ng/ml
1,3,6,8-TCDF	100ng/ml
1,2,8,9-TCDF	100ng/ml
1,2,4,7,9-PeCDD	100ng/ml
1,2,3,8,9-PeCDD	120ng/ml
1,3,4,6,8-PeCDF	100ng/ml
1,2,3,8,9-PeCDF	100ng/ml
1,2,4,6,7,9-HxCDD	100ng/ml
1,2,3,4,6,7-HxCDD	100ng/ml
1,2,3,4,8,9-HxCDF	100ng/ml
1,2,3,4,6,8-HxCDF	100ng/ml
1,2,3,4,6,7,9-HpCDD	100ng/ml
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100ng/ml
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100ng/ml
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100ng/ml
OCDF	100ng/ml
OCDD	100ng/ml
2378-TCDD Resolution Testing Isomers:	
1,2,3,4-TCDD	50ng/ml
1,2,3,7/1,2,3,8-TCDD	50ng/ml
2,3,7,8-TCDD	100ng/ml
1,2,3,9-TCDD	100ng/ml
13C-2,3,7,8-TCDD	50ng/ml
13C-1,2,3,4-TCDD	50ng/ml
Others:	
13C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	50ng/ml

表 4 - 3 - 4 ダイオキシン類分析用標準試料

Native PCDFs	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5
UNIT	Pg/ $\mu$ l	Pg/ $\mu$ l	Pg/ $\mu$ l	Pg/ $\mu$ l	Pg/ $\mu$ l
2378-T <sub>4</sub> CDF	0.2	1.0	5.0	20	100
12378-P <sub>5</sub> CDF	1.0	5.0	25	100	500
23478-P <sub>5</sub> CDF	1.0	5.0	25	100	500
123478-H <sub>6</sub> CDF	1.0	5.0	25	100	500
123678-H <sub>6</sub> CDF	1.0	5.0	25	100	500
123789-H <sub>6</sub> CDF	1.0	5.0	25	100	500
234678-H <sub>6</sub> CDF	1.0	5.0	25	100	500
1234678-H <sub>7</sub> CDF	1.0	5.0	25	100	500
1234789-H <sub>7</sub> CDF	1.0	5.0	25	100	500
O <sub>8</sub> CDF	5.0	25	125	500	2500
Labeled PCDFs					
<sup>13</sup> C-2378-T <sub>4</sub> CDF	40	40	40	40	40
<sup>13</sup> C-12378-P <sub>5</sub> CDF	40	40	40	40	40
<sup>13</sup> C-123478-H <sub>6</sub> CDF	40	40	40	40	40
<sup>13</sup> C-1234678-H <sub>7</sub> CDF	40	40	40	40	40
<sup>13</sup> C-O <sub>8</sub> CDF	200	200	200	200	200
Native PCDDs					
2378-T <sub>4</sub> CDD	0.2	1.0	5.0	20	100
12378-P <sub>5</sub> CDD	1.0	5.0	25	100	500
123478-H <sub>6</sub> CDD	1.0	5.0	25	100	500
123678-H <sub>6</sub> CDD	1.0	5.0	25	100	500
123789-H <sub>6</sub> CDD	1.0	5.0	25	100	500
1234678-H <sub>7</sub> CDD	1.0	5.0	25	100	500
O <sub>8</sub> CDD	5.0	25	125	500	2500
Labeled PCDDs					
<sup>13</sup> C-2378-T <sub>4</sub> CDD	40	40	40	40	40
<sup>13</sup> C-12378-P <sub>5</sub> CDD	40	40	40	40	40
<sup>13</sup> C-123678-H <sub>6</sub> CDD	40	40	40	40	40
<sup>13</sup> C-1234678-H <sub>7</sub> CDD	40	40	40	40	40
<sup>13</sup> C-O <sub>8</sub> CDD	200	200	200	200	200

表4-3-5 ガスクロマトグラフ/質量分析装置測定条件

(1) 分析機種 : 島津/KRATOS ガスクロマトグラフ/質量分析装置 (GC/MS)  
 GC部 島津 GC-14A  
 MS部 KRATOS CONCEPT 32 I-S

(2) GC部測定条件:

分離カラム DXNs分析

(a) SP-2331(SUPELCO) fused silica capillary column  
 60m(length)×0.25mm(i.d),0.2 $\mu$ m(film)

(b) DB-17(J&W) fused silica capillary column  
 30m(length)×0.25mm(i.d),0.15 $\mu$ m(film)

分画試験

(c) DB-5(J&W) fused silica capillary column  
 60m(length)×0.32mm(i.d),0.25 $\mu$ m(film)

導入系 スプリットレス(60sec)

カラム温度 注入口

(a) 265 $^{\circ}$ C

(b) 280 $^{\circ}$ C

(c) 280 $^{\circ}$ C

カラム

(a) 150 $^{\circ}$ C(1min hold)→(25 $^{\circ}$ C/min 昇温)→200 $^{\circ}$ C→(3 $^{\circ}$ C/min 昇温)→  
 260 $^{\circ}$ C

(63.5min hold)

(b) 150 $^{\circ}$ C(1min hold)→(10 $^{\circ}$ C/min 昇温)→270 $^{\circ}$ C(17min hold)

(c) 150 $^{\circ}$ C(1min hold)→(10 $^{\circ}$ C/min 昇温)→210 $^{\circ}$ C(20min hold)→(4 $^{\circ}$ C/min  
 昇温)→250 $^{\circ}$ C(20min hold)→(6 $^{\circ}$ C/min 昇温)→290 $^{\circ}$ C(14min hold)

(3) MS部測定条件: イオン化方法 EI  
 イオン化電圧 40V  
 イオン化電流 500 $\mu$ A  
 加速電圧 8KV  
 インターフェイス温度 295 $^{\circ}$ C  
 イオン源温度 280 $^{\circ}$ C  
 分解能 10000 以上

表4-3-6 ダイオキシン類 (DXNs) モニターイオン

成分	Native Ions	Labeled Ions
T <sub>1</sub> CDD	319. 8965 (M+), 321. 8936 (M+2)	331. 9368 (M+), 333. 9339 (M+2)
P <sub>5</sub> CDD	355. 8546 (M+2), 357. 8516 (M+4)	367. 8949 (M+2), 369. 8919 (M+4)
H <sub>6</sub> CDD	389. 8157 (M+2), 391. 8127 (M+4)	401. 8559 (M+2), 403. 8530 (M+4)
H <sub>7</sub> CDD	423. 7766 (M+2), 425. 7737 (M+4)	435. 8169 (M+2), 437. 8140 (M+4)
O <sub>5</sub> CDD	457. 7377 (M+2), 459. 4348 (M+4)	469. 7780 (M+2), 471. 7750 (M+4)
T <sub>1</sub> CDF	303. 9016 (M+), 305. 8987 (M+2)	315. 9419 (M+), 317. 9389 (M+2)
P <sub>5</sub> CDF	339. 8597 (M+2), 341. 8567 (M+4)	351. 9000 (M+2), 353. 8970 (M+4)
H <sub>6</sub> CDF	373. 8208 (M+2), 375. 8178 (M+4)	385. 8610 (M+2), 387. 8580 (M+4)
H <sub>7</sub> CDF	407. 7818 (M+2), 409. 7789 (M+4)	419. 8220 (M+2), 421. 8191 (M+4)
O <sub>5</sub> CDF	441. 7428 (M+2), 443. 7399 (M+4)	453. 7831 (M+2), 455. 7801 (M+4)

表4-3-7 ポリ塩化ビフェニル (PCBs) モニターイオン

成分	Native Ions
T <sub>3</sub> CB	255. 9613 (M+), 257. 9585 (M+2)
T <sub>4</sub> CB	289. 9224 (M+), 291. 9195 (M+2)
P <sub>5</sub> CB	325. 8805 (M+2), 327. 8776 (M+4)
H <sub>6</sub> CB	359. 8415 (M+2), 361. 8386 (M+4)
H <sub>7</sub> CB	393. 8025 (M+2), 395. 7996 (M+4)
O <sub>5</sub> CB	427. 7636 (M+2), 429. 7606 (M+4)

### 3. 検討結果

#### 3-1 基準試料の作製

ごみ処理プラントの数カ所の焼却灰の中から、高濃度のダイオキシン類が含まれていると思われる焼却灰を採取し、これを分析機関2社に分析を依頼し、2社の分析値の平均値を工程評価用標準試料の基準値とした。

##### (1) 焼却灰試料の調製

焼却灰は還流抽出法検討用基準試料とするために調製した。採取した焼却灰約500gをJIS30メッシュ(0.5mm)以下に粉碎、混合し、クリーンドラフト内で風乾した後ガラス瓶に入れ、乾燥器に保存した。これを焼却灰基準試料とした。

##### (2) 液体試料の調製

液体試料はクリーンアップ法検討用基準試料とするため調製した。焼却灰試料から150gを秤量し、公定法の灰試料からの抽出操作に準拠し、塩酸処理後、ろ過、洗浄し、残渣は風乾した後トルエンでソックスレー抽出した。ろ過液および洗浄液はトルエンによる液/液振とう抽出を行い、ソックスレー抽出液と合わせてエバポレーターで濃縮したのち、100mlのメスフラスコに移し入れ、トルエンでメスアップした。この抽出・濃縮液を液体基準試料とした。

##### (3) 基準値の決定

基準値を求めるために、液体基準試料の一部を分取し2社の分析機関に依頼した。分析は同時に2点秤量し、2点の平均値を求めた。その結果を表4-3-8および4-3-9に示す。表4-3-8は焼却灰試料ベースで表示したもの(ng/g)、表4-3-9は液体試料ベースで表示したもの(ng/ml)である。2社の分析値は良く一致しており、2社の平均値を基準値として採用した。結果を表4-3-10に示す。今後はこの基準試料を用いて簡易前処理法を検討する。

方法の検討は、まず、クリーンアップ工程を確立し、次いで、還流抽出法について検討する。



表 4-3-8 焼却灰中のダイオキシン類分析結果表

分析項目	財団法人 日本食品分析センター	
	実測濃度	毒性等価濃度
2,3,7,8-T <sub>1</sub> CDD	0.64	×1 0.64
T <sub>1</sub> CDDs	32	—
1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD	6.2	×0.5 3.1
P <sub>5</sub> CDDs	98	—
1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD	13	×0.1 1.3
1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD	23	×0.1 2.3
1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD	18	×0.1 1.8
H <sub>6</sub> CDDs	270	—
1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD	270	×0.01 2.7
H <sub>7</sub> CDDs	510	—
O <sub>8</sub> CDD	600	×0.001 0.60
Total PCDDs	1510	12.4
2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF	2.3	×0.1 0.23
T <sub>4</sub> CDFs	78	—
1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF	10	×0.05 0.50
2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF	14	×0.5 7.0
P <sub>5</sub> CDFs	160	—
1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF	25	×0.1 2.5
1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	22	×0.1 2.2
1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF	2.0	×0.1 0.20
2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	40	×0.1 4.0
H <sub>6</sub> CDFs	270	—
1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF	180	×0.01 1.8
1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF	17	×0.01 0.17
H <sub>7</sub> CDFs	270	—
O <sub>8</sub> CDF	150	×0.001 0.15
Total PCDFs	928	20.6
Total PCDDs + Total PCDFs	2420	31.2

注) 1. 実測濃度：ダイオキシン、ジベンゾフラン濃度 (ng/g)  
 2. 毒性等価濃度：2,3,7,8-T<sub>1</sub>CDD 毒性等価濃度 (ng-TEQ/g)  
 3. 毒性等価係数は International-TEF を適用

分析項目	石川島検査計測株式会社	
	実測濃度	毒性等価濃度
2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD	0.67	×1 0.67
T <sub>4</sub> CDDs	45	—
1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD	6.9	×0.5 3.5
P <sub>5</sub> CDDs	110	—
1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD	13	×0.1 1.3
1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD	28	×0.1 2.8
1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD	19	×0.1 1.9
H <sub>6</sub> CDDs	270	—
1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD	200	×0.01 2.0
H <sub>7</sub> CDDs	370	—
O <sub>8</sub> CDD	620	×0.001 0.62
Total PCDDs	1420	12.8
2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF	2.6	×0.1 0.26
T <sub>4</sub> CDFs	89	—
1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF	8.9	×0.05 0.45
2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF	13	×0.5 6.5
P <sub>5</sub> CDFs	150	—
1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF	25	×0.1 2.5
1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	24	×0.1 2.4
1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF	1.8	×0.1 0.18
2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	37	×0.1 3.7
H <sub>6</sub> CDFs	290	—
1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF	150	×0.01 1.5
1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF	18	×0.01 0.18
H <sub>7</sub> CDFs	260	—
O <sub>8</sub> CDF	140	×0.001 0.14
Total PCDFs	930	17.8
Total PCDDs + Total PCDFs	2350	30.6

注) 1. 実測濃度：ダイオキシン、ジベンゾフラン濃度 (ng/g)  
 2. 毒性等価濃度：2,3,7,8-T<sub>1</sub>CDD 毒性等価濃度 (ng-TEQ/g)  
 3. 毒性等価係数は International-TEF を適用

表 4-3-9 抽出液中のダイオキシン類分析結果表

分析項目	財団法人 日本食品分析センター	
	実測濃度	毒性等価濃度
2, 3, 7, 8-T <sub>4</sub> CDD	0.93	×1 0.93
T <sub>4</sub> CDDs	46	—
1, 2, 3, 7, 8-P <sub>5</sub> CDD	9.0	×0.5 4.5
P <sub>5</sub> CDDs	140	—
1, 2, 3, 4, 7, 8-H <sub>6</sub> CDD	19	×0.1 1.9
1, 2, 3, 6, 7, 8-H <sub>6</sub> CDD	33	×0.1 3.3
1, 2, 3, 7, 8, 9-H <sub>6</sub> CDD	26	×0.1 2.6
H <sub>6</sub> CDDs	390	—
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H <sub>7</sub> CDD	390	×0.01 3.9
H <sub>7</sub> CDDs	740	—
O <sub>8</sub> CDD	870	×0.001 0.87
Total PCDDs	2190	18.0
2, 3, 7, 8-T <sub>4</sub> CDF	3.3	×0.1 0.33
T <sub>4</sub> CDFs	118	—
1, 2, 3, 7, 8-P <sub>5</sub> CDF	15	×0.05 0.75
2, 3, 4, 7, 8-P <sub>5</sub> CDF	20	×0.5 10
P <sub>5</sub> CDFs	230	—
1, 2, 3, 4, 7, 8-H <sub>6</sub> CDF	36	×0.1 3.6
1, 2, 3, 6, 7, 8-H <sub>6</sub> CDF	32	×0.1 3.2
1, 2, 3, 7, 8, 9-H <sub>6</sub> CDF	2.9	×0.1 0.29
2, 3, 4, 6, 7, 8-H <sub>6</sub> CDF	58	×0.1 5.8
H <sub>6</sub> CDFs	390	—
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H <sub>7</sub> CDF	260	×0.01 2.6
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H <sub>7</sub> CDF	25	×0.01 0.25
H <sub>7</sub> CDFs	390	—
O <sub>8</sub> CDF	220	×0.001 0.22
Total PCDFs	1340	27.0
Total PCDDs +	3530	45.0
Total PCDFs		

注) 1. 実測濃度：ダイオキシン、ジベンゾフラン濃度 (ng/ml)  
 2. 毒性等価濃度：2, 3, 7, 8, -T<sub>4</sub>CDD 毒性等価濃度 (ng-TEQ/ml)  
 3. 毒性等価換算係数は International-TEF を適用

分析項目	石川島検査計測株式会社	
	実測濃度	毒性等価濃度
2, 3, 7, 8-T <sub>4</sub> CDD	0.97	×1 0.97
T <sub>4</sub> CDDs	65	—
1, 2, 3, 7, 8-P <sub>5</sub> CDD	10	×0.5 5.0
P <sub>5</sub> CDDs	160	—
1, 2, 3, 4, 7, 8-H <sub>6</sub> CDD	19	×0.1 1.9
1, 2, 3, 6, 7, 8-H <sub>6</sub> CDD	41	×0.1 4.1
1, 2, 3, 7, 8, 9-H <sub>6</sub> CDD	28	×0.1 2.8
H <sub>6</sub> CDDs	390	—
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H <sub>7</sub> CDD	290	×0.01 1.7
H <sub>7</sub> CDDs	540	—
O <sub>8</sub> CDD	900	×0.001 0.90
Total PCDDs	2100	17.4
2, 3, 7, 8-T <sub>4</sub> CDF	3.8	×0.1 0.38
T <sub>4</sub> CDFs	130	—
1, 2, 3, 7, 8-P <sub>5</sub> CDF	13	×0.05 0.65
2, 3, 4, 7, 8-P <sub>5</sub> CDF	19	×0.5 9.5
P <sub>5</sub> CDFs	220	—
1, 2, 3, 4, 7, 8-H <sub>6</sub> CDF	36	×0.1 3.6
1, 2, 3, 6, 7, 8-H <sub>6</sub> CDF	35	×0.1 3.5
1, 2, 3, 7, 8, 9-H <sub>6</sub> CDF	2.6	×0.1 0.26
2, 3, 4, 6, 7, 8-H <sub>6</sub> CDF	54	×0.1 5.4
H <sub>6</sub> CDFs	420	—
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H <sub>7</sub> CDF	220	×0.01 2.2
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H <sub>7</sub> CDF	26	×0.01 0.26
H <sub>7</sub> CDFs	380	—
O <sub>8</sub> CDF	200	×0.001 0.20
Total PCDFs	1350	26.0
Total PCDDs +	3450	43.4
Total PCDFs		

注) 1. 実測濃度：ダイオキシン、ジベンゾフラン濃度 (ng/ml)  
 2. 毒性等価濃度：2, 3, 7, 8, -T<sub>4</sub>CDD 毒性等価濃度 (ng-TEQ/ml)  
 3. 毒性等価換算係数は International-TEF を適用

表 4-3-10 簡易・迅速法検討用試料の基準値

分析項目	焼却灰	
	実測濃度	毒性等価濃度
2, 3, 7, 8-T <sub>4</sub> CDD	0.66	×1 0.66
T <sub>4</sub> CDDs	39	—
1, 2, 3, 7, 8-P <sub>5</sub> CDD	6.6	×0.5 3.3
P <sub>5</sub> CDDs	110	—
1, 2, 3, 4, 7, 8-H <sub>6</sub> CDD	13	×0.1 1.3
1, 2, 3, 6, 7, 8-H <sub>6</sub> CDD	26	×0.1 2.6
1, 2, 3, 7, 8, 9-H <sub>6</sub> CDD	19	×0.1 1.9
H <sub>6</sub> CDDs	270	—
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H <sub>7</sub> CDD	240	×0.01 2.4
H <sub>7</sub> CDDs	440	—
O <sub>8</sub> CDD	610	×0.001 0.61
Total PCDDs	1470	12.8
2, 3, 7, 8-T <sub>4</sub> CDF	2.5	×0.1 0.25
T <sub>4</sub> CDFs	84	—
1, 2, 3, 7, 8-P <sub>5</sub> CDF	9.5	×0.05 0.48
2, 3, 4, 7, 8-P <sub>5</sub> CDF	14	×0.5 7.0
P <sub>5</sub> CDFs	160	—
1, 2, 3, 4, 7, 8-H <sub>6</sub> CDF	25	×0.1 2.5
1, 2, 3, 6, 7, 8-H <sub>6</sub> CDF	23	×0.1 2.3
1, 2, 3, 7, 8, 9-H <sub>6</sub> CDF	1.9	×0.1 0.19
2, 3, 4, 6, 7, 8-H <sub>6</sub> CDF	39	×0.1 3.9
H <sub>6</sub> CDFs	280	—
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H <sub>7</sub> CDF	170	×0.01 1.7
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H <sub>7</sub> CDF	18	×0.01 0.18
H <sub>7</sub> CDFs	270	—
O <sub>8</sub> CDF	150	×0.001 0.15
Total PCDFs	944	18.7
Total PCDDs +	2410	31.5
Total PCDFs		

注) 1. 実測濃度：ダイオキシン、ジベンゾフラン濃度 (ng/g)  
 2. 毒性等価濃度：2, 3, 7, 8, -T<sub>4</sub>CDD 毒性等価濃度 (ng-TEQ/g)  
 3. 毒性等価換算係数は International-TEF を適用

分析項目	抽出液	
	実測濃度	毒性等価濃度
2, 3, 7, 8-T <sub>4</sub> CDD	0.96	×1 0.96
T <sub>4</sub> CDDs	57	—
1, 2, 3, 7, 8-P <sub>5</sub> CDD	9.6	×0.5 4.8
P <sub>5</sub> CDDs	160	—
1, 2, 3, 4, 7, 8-H <sub>6</sub> CDD	19	×0.1 1.9
1, 2, 3, 6, 7, 8-H <sub>6</sub> CDD	38	×0.1 3.8
1, 2, 3, 7, 8, 9-H <sub>6</sub> CDD	28	×0.1 2.8
H <sub>6</sub> CDDs	350	—
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H <sub>7</sub> CDD	290	×0.01 3.5
H <sub>7</sub> CDDs	640	—
O <sub>8</sub> CDD	890	×0.001 0.89
Total PCDDs	2140	18.7
2, 3, 7, 8-T <sub>4</sub> CDF	3.6	×0.1 0.36
T <sub>4</sub> CDFs	120	—
1, 2, 3, 7, 8-P <sub>5</sub> CDF	14	×0.05 0.70
2, 3, 4, 7, 8-P <sub>5</sub> CDF	20	×0.5 10
P <sub>5</sub> CDFs	230	—
1, 2, 3, 4, 7, 8-H <sub>6</sub> CDF	36	×0.1 3.6
1, 2, 3, 6, 7, 8-H <sub>6</sub> CDF	33	×0.1 3.3
1, 2, 3, 7, 8, 9-H <sub>6</sub> CDF	2.8	×0.1 0.28
2, 3, 4, 6, 7, 8-H <sub>6</sub> CDF	57	×0.1 5.7
H <sub>6</sub> CDFs	410	—
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H <sub>7</sub> CDF	250	×0.01 2.5
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H <sub>7</sub> CDF	26	×0.01 0.26
H <sub>7</sub> CDFs	390	—
O <sub>8</sub> CDF	220	×0.001 0.22
Total PCDFs	1370	26.9
Total PCDDs +	3510	45.6
Total PCDFs		

注) 1. 実測濃度：ダイオキシン、ジベンゾフラン濃度 (ng/ml)  
 2. 毒性等価濃度：2, 3, 7, 8, -T<sub>4</sub>CDD 毒性等価濃度 (ng-TEQ/ml)  
 3. 毒性等価換算係数は International-TEF を適用

### 3-2 シリカゲルカラムクリーンアップ法の検討

シリカゲルによるクリーンアップは、当初シリカゲルミニカラム法（パスツールピペットを用いる法）を考えていたが、有機物が多い場合は、シリカゲルを多くする必要があり、パスツールピペットでは容積が小さく、この方法を断念し、*n*-ヘキサン転溶後の検液に直接シリカゲルを加えてクリーンアップする方法について検討した。

図4-3-2にシリカゲルクリーンアップ操作のフローを示す。

シリカゲルクリーンアップに用いたシリカゲルは、多層シリカゲルクロマトグラフィーに用いられている10%(w/w)AgNO<sub>3</sub>/シリカゲルと44%(w/w)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/シリカゲルの2種類を用いた。シリカゲルが黒色を呈し検液の着色が認められたら更にシリカゲルを少しずつ追加し、検液が無色になるまで追加する。クリーンアップ後のシリカゲルに残存するDXNsを回収するための洗浄回数について検討した。

#### (1) 10%(w/w)AgNO<sub>3</sub>/シリカゲルクリーンアップ

表4-3-10の抽出液をマニュアルに従ってクリーンアップした検液（*n*-ヘキサン転溶）を用い、GC/MSのクロマトグラム最後までピークが検出された異性体のピーク強度から洗浄回数と回収率の関係を求めた。検液2 mlをピアースバイアル瓶（容量14 ml）に分取し、その中にAgNO<sub>3</sub>/シリカゲル1 gを直接加えて振とうしたのち、上澄液を別のピアースバイアル瓶に移し入れ、残っているAgNO<sub>3</sub>/シリカゲルに*n*-ヘキサンを加え振とう洗浄した。1回の洗浄は*n*-ヘキサン約1 ml（1 mlスポイト付きパスツールピペットで1回）とし、10回洗浄した。

結果は、図4-3-3に示す。洗浄5回以降の洗浄液からDXNsは、検出されなかった。PCDDs及びPCDFsは、ともに1回の洗浄で約80%が回収され、3回の洗浄で98%以上、4回の洗浄でほぼ全量が回収されることが分かった。残存DXNsの完全回収率を考えれば、5～6回の洗浄が好ましいと考えるが、洗浄および濃縮時間の短縮を考慮し、4回洗浄とした。

#### (2) 44%(w/w)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/シリカゲルクリーンアップ

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/シリカゲルクリーンアップの洗浄回数を検討した。方法は、AgNO<sub>3</sub>/シリカゲルクリーンアップと同様に操作し、評価した。結果は、図4-3-4に示す。洗浄回数と回収率の関係は、AgNO<sub>3</sub>/シリカゲルクリーンアップと同じであり、洗浄回数も4回とした。

回収した検液および洗浄液は、濃縮操作の手間と時間を省略するために直前に調整したアルミナミニカラムに直接注ぎ入れ、アルミナミニカラムによるクリーンアップを行う。

この方法で使用する器具は、ピアースバイアル瓶とパスツールピペット（使い捨て）のみで、器具の洗浄時間も少なく、また、*n*-ヘキサンの使用量は、約10 mlと極めて少ない。操作時間は、2時間以内で処理可能である。

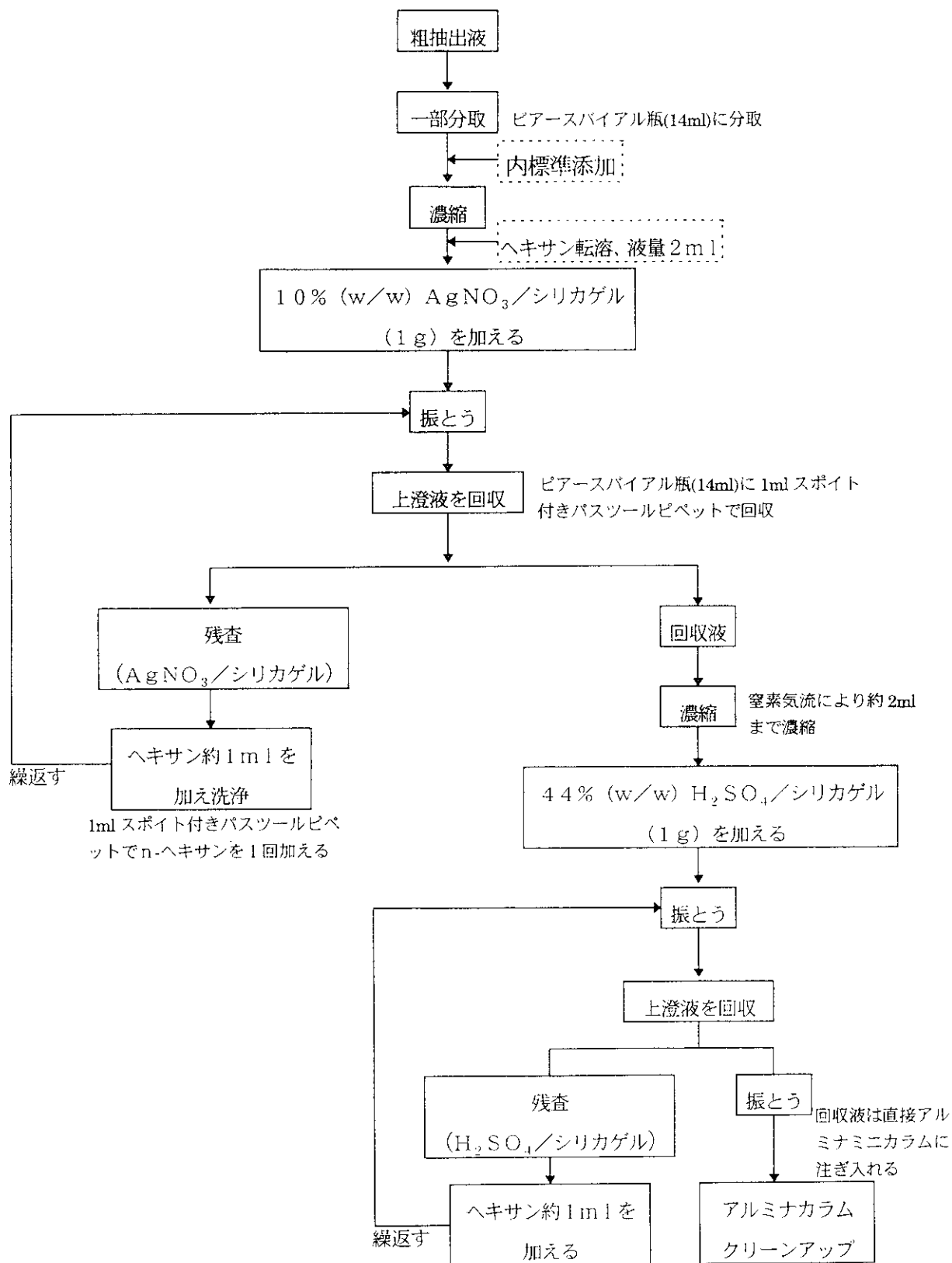


図 4-3-2 シリカゲルクリーンアップ操作フロー

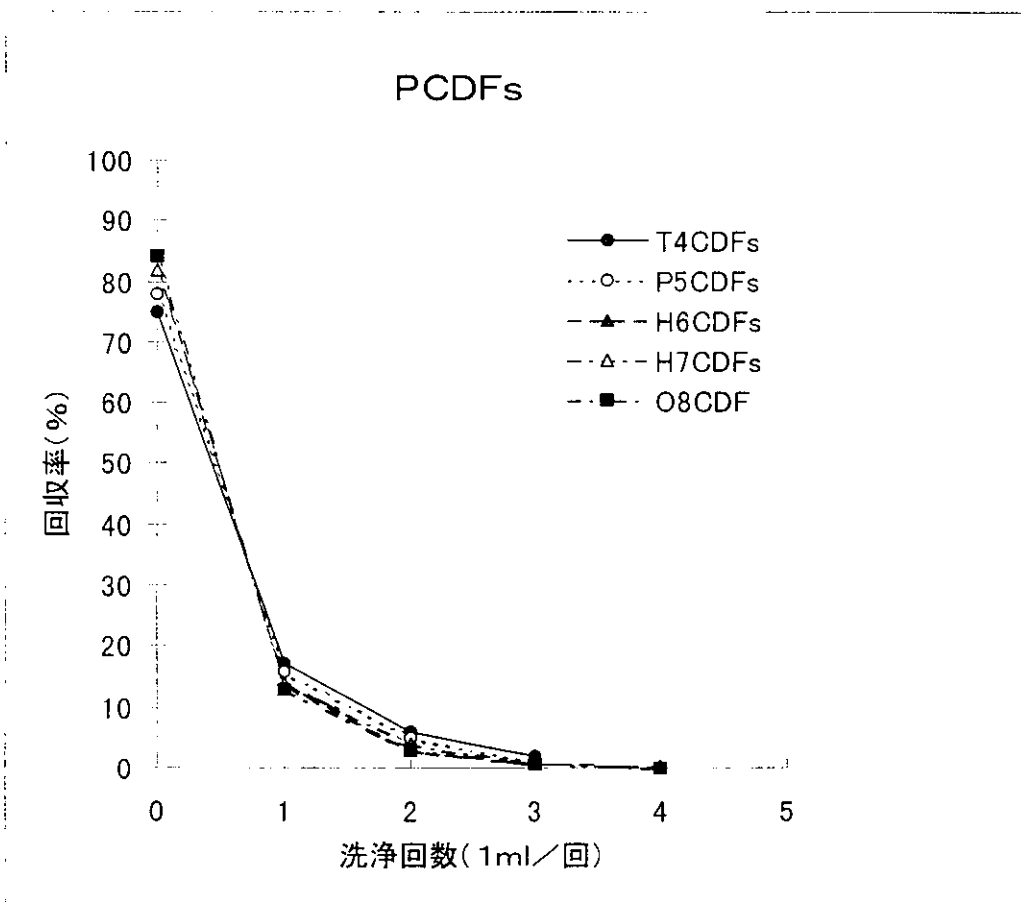
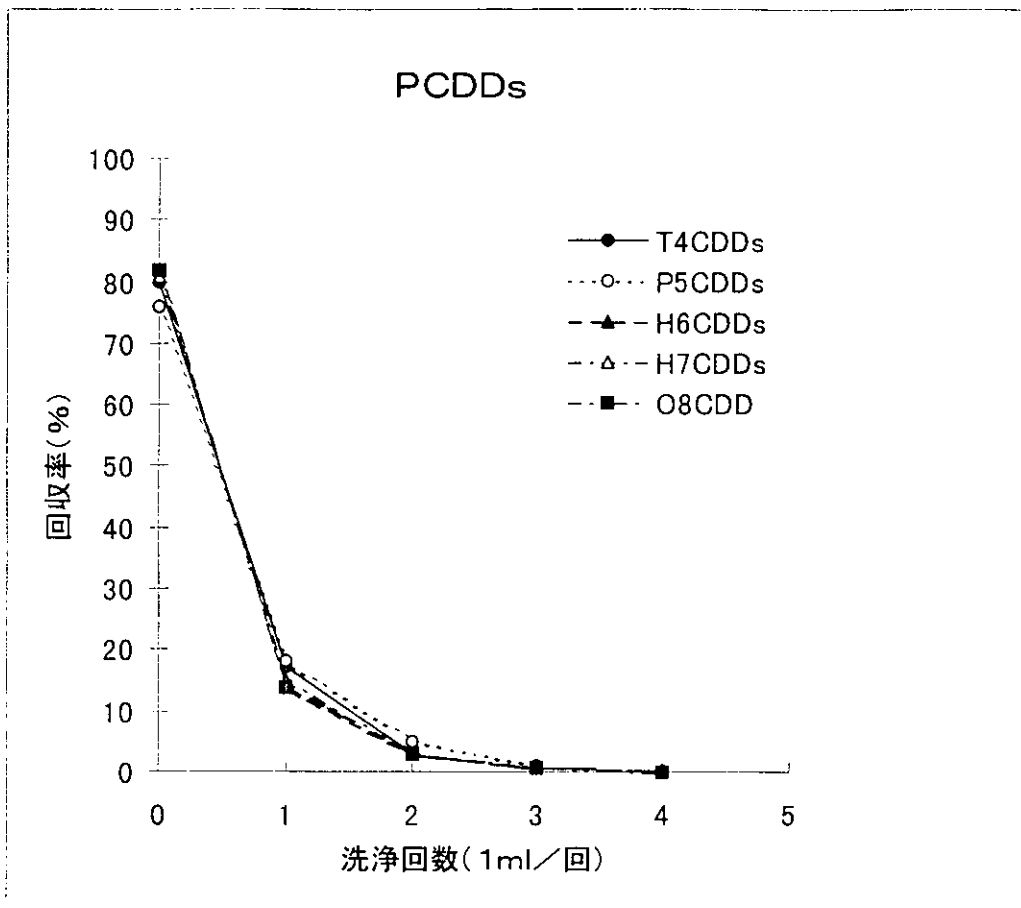


図 4-3-3 硝酸銀/シリカゲル クリーンアップ時の回収率と洗淨回数

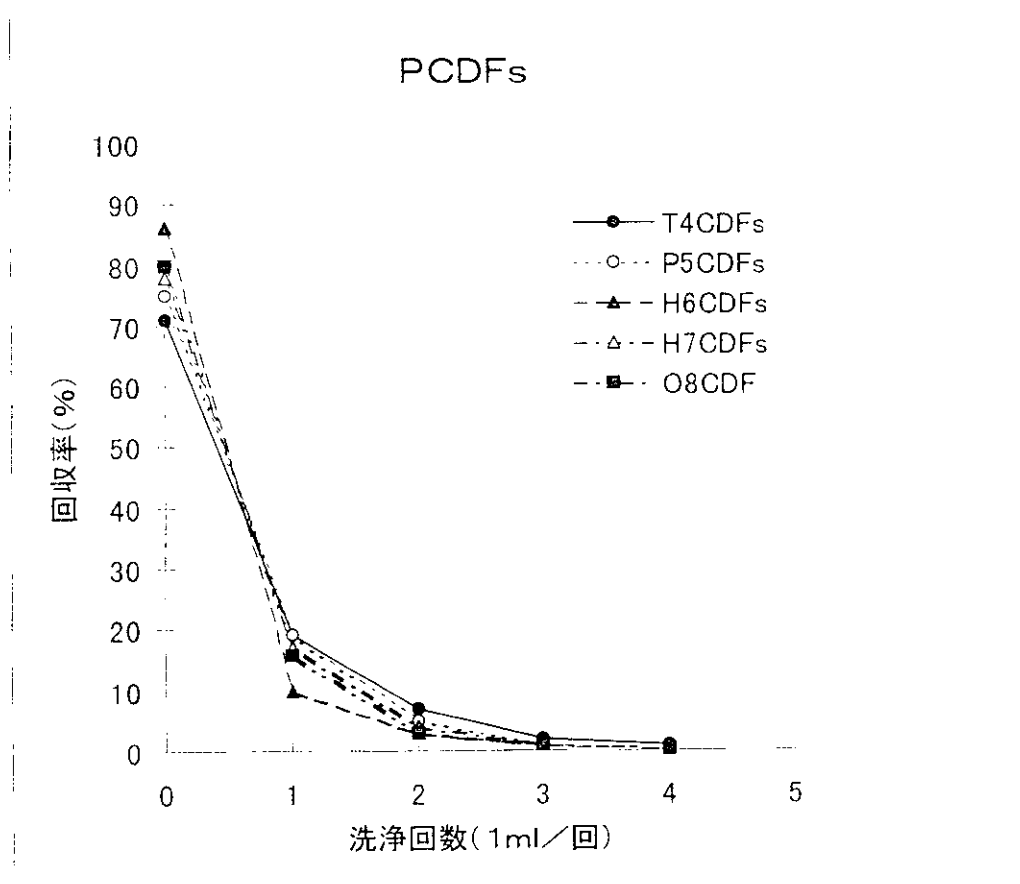
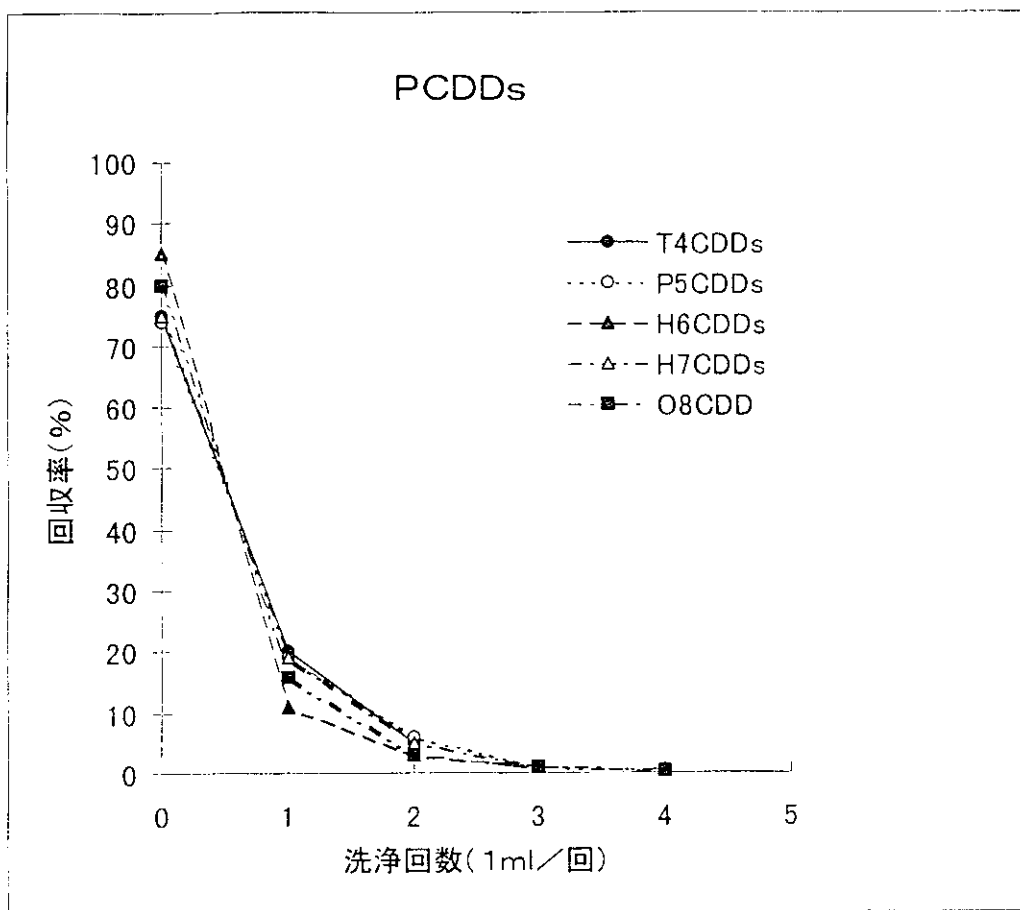


図 4-3-4 硫酸/シリカゲル クリーンアップ時の回収率と洗浄回数

### 3-3 アルミナカラムクリーンアップ法の検討

#### (1) アルミナの簡易品質評価法の検討

アルミナはクリーンアップ工程においてDXNsと性質が類似しているPCBsと分離するために用いる。クリーンアップでは塩基性活性度1のアルミナを用いているが、開封後経時変化(特に水分の吸着)により活性度が低下する現象が起きる。その対応策として、簡易品質評価法について検討した。

方法は、Brockmann活性度測定法を参考に簡易化したもので、4-メトキシアゾベンゼンとアゾベンゼン0.02gをベンゼン10mlおよび石油エーテル40mlに溶かした色素混合溶液を調製する。アルミナを直径15mmのカラムに高さ50mm位になるように充填し、カラム上部から色素混合溶液を20ml加え展開する。この時の分離状況から色素活性度を評価する。

試験の結果、開封直後のNEW-アルミナは2種類の色素は吸着し、展開液は無色透明であるのに対し、開封後数ヶ月のOLD-アルミナは展開液が黄色を呈し、特にアゾベンゼンが流出しており、活性度が低下していることがわかった。また、NEW-アルミナではDXNsとPCBsは分画されているが、OLD-アルミナではPCBsと同時にDXNsも流出していることが確認された。本法は、若干複雑であり、また、4-メトキシアゾベンゼンは、ほとんど活性度に影響がないことが分かり、色素としてアゾベンゼンのみを用い、少量のアルミナで評価できる方法を検討した。

図4-3-5にアルミナ活性度簡易試験方法を示す。アルミナカラムクリーンアップは、カラムにパスツールピペットを用い、それにアルミナ1gを充填(ミニカラム調整)し行う。そのため、アルミナミニカラムクリーンアップと同じようにアルミナを充填し、アゾベンゼン色素溶液(アゾベンゼン0.02gをn-ヘキサン50mlに溶解)2mlを滴下したのち、n-ヘキサン約10mlを滴下し、アゾベンゼン色素の着色層の広がりから、活性度を評価する。

アルミナは、開封直後(活性あり)と、一昼夜大気に放置したアルミナを用いて試験した。その結果、開封直後のアルミナの着色層は、表面層のみであるが、大気放置したアルミナは、開封直後のアルミナ着色層の約3倍の広がりが見られ、活性が低下していることが確認できた。この方法は、アゾベンゼン色素溶液を調製してあれば、数分で評価でき、アルミナミニカラムクリーンアップ前にアルミナの活性度が確認できる。今後は、着色層とDXNs溶出の関係を求め、着色層の広がりかどの程度までなら使用出来るか否かについて検討する予定である。

#### (2) アルミナミニカラム分画試験

図4-3-6にアルミナミニカラムの調整方法を示す。アルミナミニカラムの調整は、(1)項のアルミナ簡易品質評価法の検討で述べた通りであり、クリーンアップは、ドライ方式で行う。

分画試験に用いた検液は、次のように調製した。

DXNsは、表4-3-3の標準試料100 $\mu$ l(100pg/ $\mu$ l)を1mlのバイアル瓶に採取し、それに、100ng/mlに調製したPCBs標準試料を100 $\mu$ l(100pg/ $\mu$ l)を加え、窒素気流により乾固直前まで濃縮したのち、1mlのn-ヘキサンを加え、分画試験用検液とした。

この混合検液をアルミナミニカラムに注ぎ入れ、少量のn-ヘキサンで試料容器(バイアル瓶)を洗い込み、その後、2%ジクロロメタン-n-ヘキサン溶媒でPCBsを溶出させ、溶出液を2ml毎にスピッツに採取し、全量で20mlを流した。更に、ジクロロメタン+n-ヘキサン(1+1)溶媒を流し、PCBs画分と同様に、2ml毎にスピッツに採取し、全量で20mlを流



した。

採取した溶出液は、窒素気流により乾固直前まで濃縮したのち、100 $\mu$ lのn-デカンを加え、GC/MSにより、PCBsおよびDXNsを分析した。

PCBsの分析は、三塩素化物から八塩素化物とし、それぞれのピーク面積強度の総和を求め、それぞれ溶出液の面積比率から回収率を求めた。

DXNsの分析は、四塩素化物から八塩素化物とした。DXNs標準試料には、各塩素化物毎に、GC/MSで測定したときに最初と最後に現れる2成分の異性体が含まれている。回収率の算出は、PCBsと同じようにした。

PCBsの溶出液量と回収率の関係を図4-3-7に示す。PCBsは、10mlの溶出で、99.5%以上が回収され、14mlまでに、100%が回収された。それ以後の溶出液からPCBsは、検出されなかった。なお、この溶出液からDXNsは、全て検出されなかった。DXNsとPCBsを完全に分画するには、2%ジクロロメタン-n-ヘキサン溶媒によるPCBsの画分は、14mlが最適と考えるが、クリーンアップ時間短縮を考慮し、スピッツ（容量10ml）の容量からも10mlとした。

PCDDsの溶出液量と回収率の関係を図4-3-8に示し、PCDFsの溶出液量と回収率の関係を図4-3-9に示す。PCDDsおよびPCDFsは、ともに、塩素数の少ない塩素化物が早い時点で溶出し、塩素数の多い塩素化物は、溶出が遅くなり、だらだらと溶出している。溶出の早い1,3,6,8-四塩素化物と溶出が遅い八塩素化物について、溶出液量と回収率の関係を図4-3-10に示す。1,3,6,8-四塩素化物は、4mlで100%回収されているが、八塩素化物は、10(O<sub>8</sub>CDF)から12ml(O<sub>8</sub>CDD)で100%回収される。この結果から、ジクロロメタン+n-ヘキサン(1+1)溶媒によるDXNsの画分は、溶出不足を見込めば、14mlが適していると考えますが、クリーンアップ時間短縮および溶出液の濃縮とスピッツ（容量10ml）の容量を考慮し、10mlとした。

本法で使用する器具は、パスツールピペット（使い捨て）とスピッツで、器具の洗浄は、検液が入っていたピアースバイアル瓶とスピッツのみである。また、n-ヘキサンの使用量は、約20mlと少ない。操作時間は、ミニカラム調整からn-デカン転溶まで2時間以内で処理可能である。

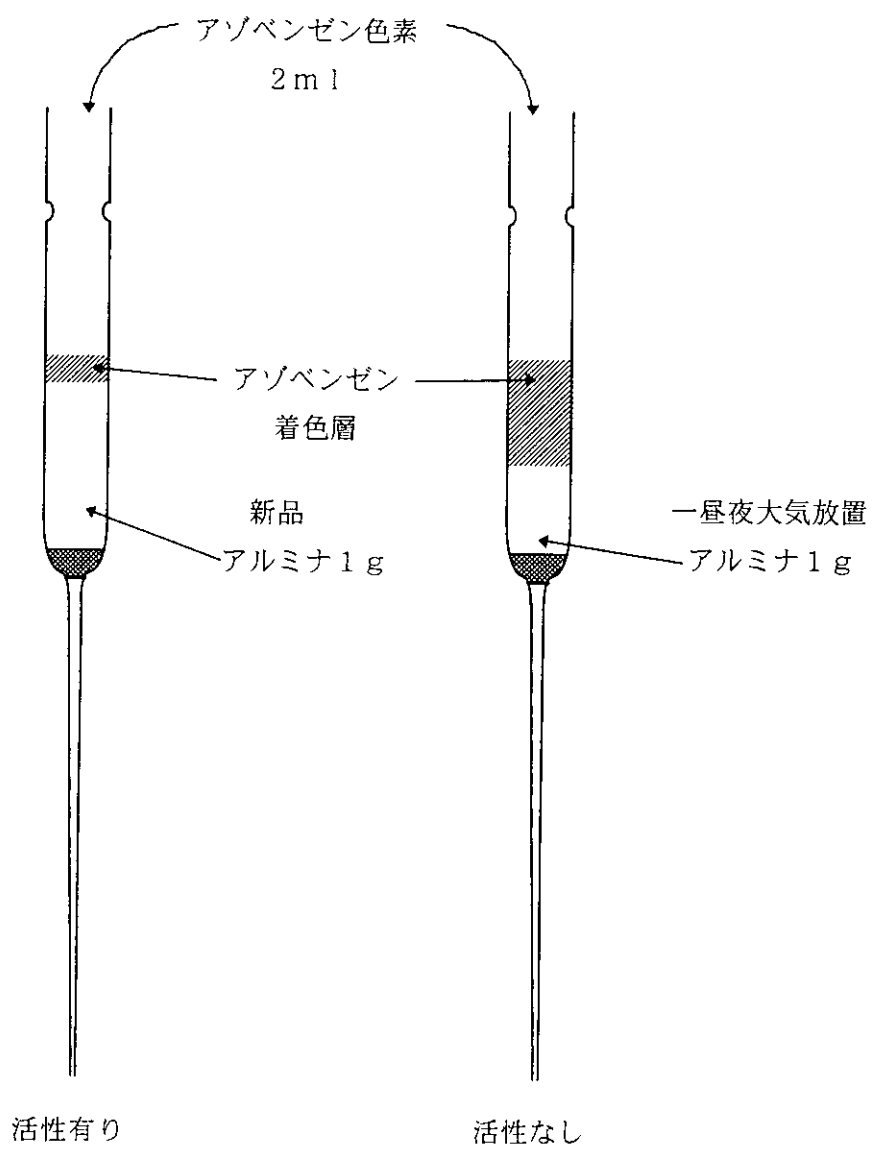


図 4 - 3 - 5 アルミナ活性度簡易試験方法図

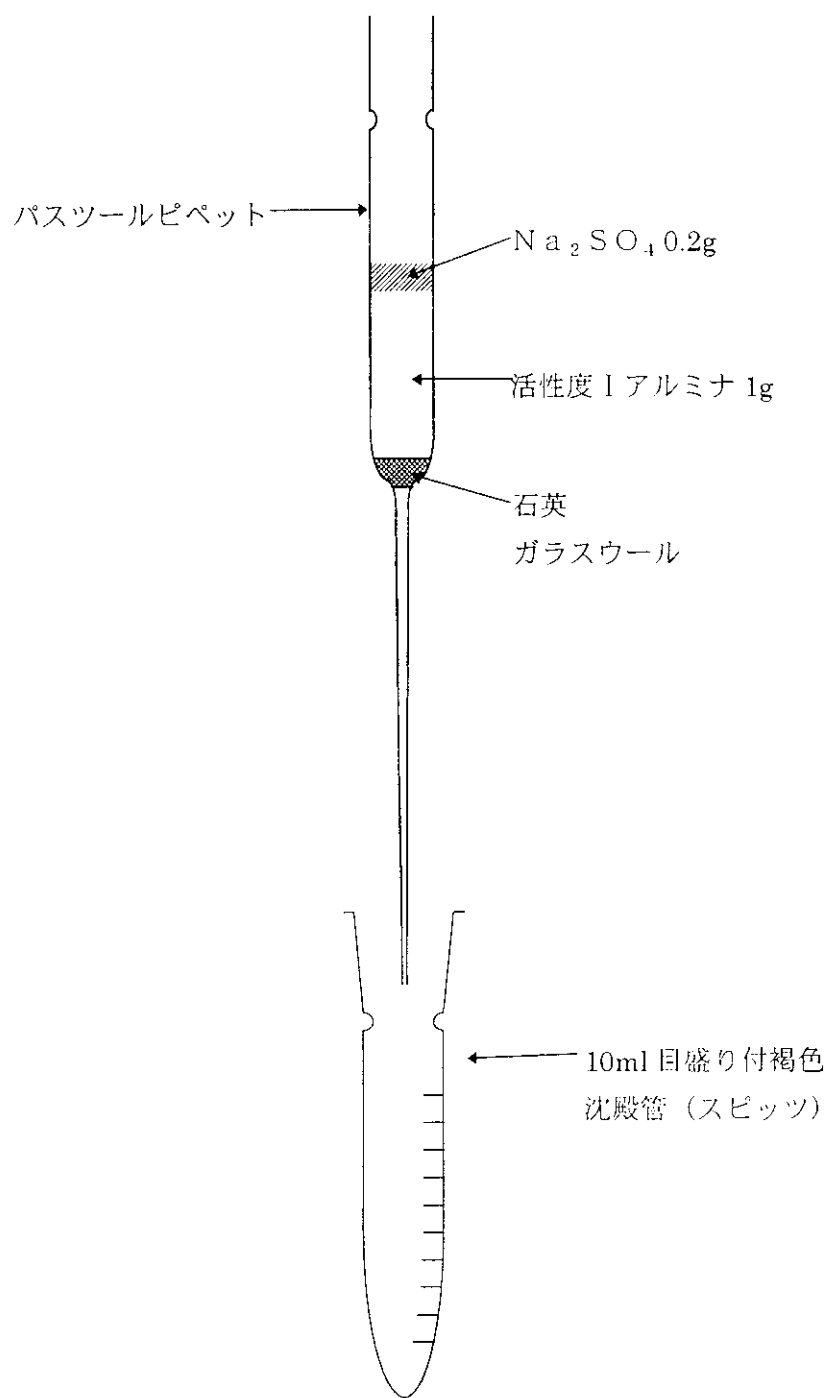


図 4 - 3 - 6 アルミナミニカラムクリーンアップ方法図

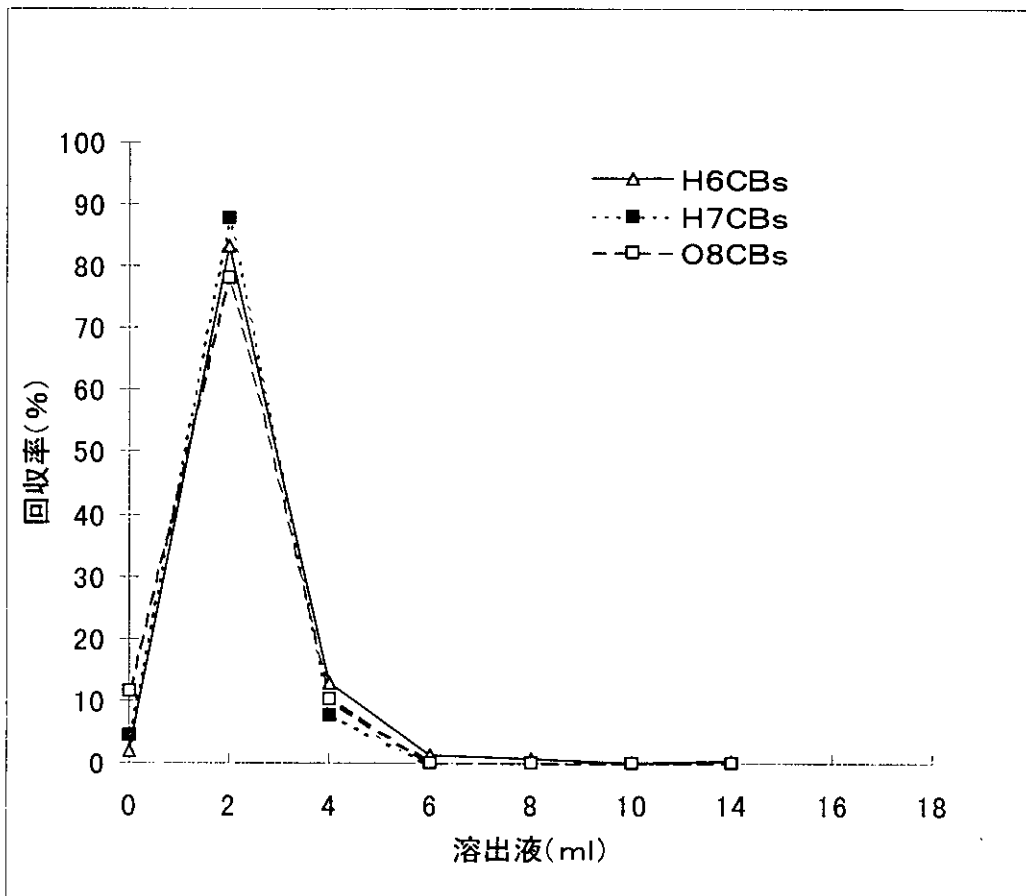
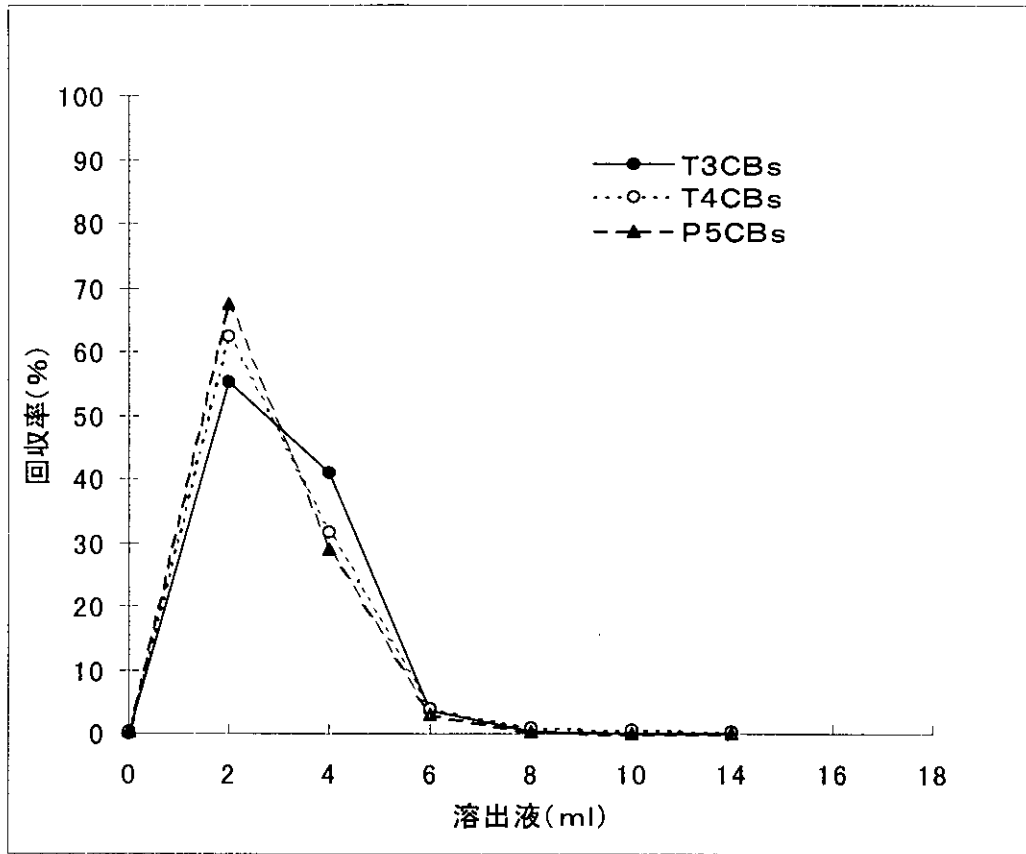


図 4 - 3 - 7 PCBs 分画試験結果