

- 3.26 2,3,7,8-TeCDF : 2,3,7,8-テトラクロロジベンゾフラン
- 3.27 1,2,3,7,8-PeCDF : 1,2,3,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン
- 3.28 2,3,4,7,8-PeCDF : 2,3,4,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン
- 3.29 1,2,3,4,7,8-HxCDF : 1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン
- 3.30 1,2,3,6,7,8-HxCDF : 1,2,3,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン
- 3.31 1,2,3,7,8,9-HxCDF : 1,2,3,7,8,9-ヘキサクロロジベンゾフラン
- 3.32 2,3,4,6,7,8-HxCDF : 2,3,4,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン
- 3.33 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF : 1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾフラン
- 3.34 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF : 1,2,3,4,7,8,9-ヘプタクロロジベンゾフラン
- 3.35 3,3',4,4'-TeCB : 3,3',4,4'-テトラクロロビフェニル ; IUPAC#77
- 3.36 3,4,4',5'-TeCB : 3,4,4',5'-テトラクロロビフェニル ; IUPAC#81
- 3.37 3,3',4,4',5'-PeCB : 3,3',4,4',5'-ペンタクロロビフェニル ; IUPAC#126
- 3.38 3,3',4,4',5,5'-HxCB : 3,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル ; IUPAC#169
- 3.39 2,3,3',4,4'-PeCB : 2,3,3',4,4'-ペンタクロロビフェニル ; IUPAC#105
- 3.40 2,3,4,4',5'-PeCB : 2,3,4,4',5'-ペンタクロロビフェニル ; IUPAC#114
- 3.41 2,3',4,4',5'-PeCB : 2,3',4,4',5'-ペンタクロロビフェニル ; IUPAC#118
- 3.42 2',3,4,4',5'-PeCB : 2',3,4,4',5'-ペンタクロロビフェニル ; IUPAC#123
- 3.43 2,3,3',4,4',5'-HxCB : 2,3,3',4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル ; IUPAC#156
- 3.44 2,3,3',4,4',5'-HxCB : 2,3,3',4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル ; IUPAC#157
- 3.45 2,3',4,4',5,5'-HxCB : 2,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル ; IUPAC#167
- 3.46 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB : 2,3,3',4,4',5,5'-ヘプタクロロビフェニル ; IUPAC#189
- 3.47 TEF : 毒性等価係数²³
- 3.48 TEQ : 毒性等量²⁴
- 3.49 IDMS : 同位体希釈質量分析法²⁵
- 3.50 GC-MS : ガスクロマトグラフィー/質量分析法²⁶またはガスクロマトグラフ質量分析計²⁷
- 3.51 HRGC : 高分解能ガスクロマトグラフィー²⁸または高分解能ガスクロマトグラフ²⁹
- 3.52 HRMS : 高分解能質量分析法³⁰または高分解能質量分析計³¹
- 3.53 HRGC-HRMS : 高分解能ガスクロマトグラフィー/高分解能質量分析法³²または高分解能ガスクロマトグラフ/高分解質量分析計³³
- 3.54 SIM : 選択イオン検出法³⁴
- 3.55 RRF : 相対感度係数³⁵
- 3.56 N.D. : 目標定量下限値未満³⁶
- 3.57 EI法 : 電子イオン化³⁷法
- 3.58 IUPAC : 国際純正および応用化学連合³⁸
- 3.59 WHO : 国連世界保健機関³⁹
- 3.60 QA/QC : 品質保証・品質管理⁴⁰
- 3.61 QCCS : 品質管理チェック試料⁴¹

4 調査対象物質

本マニュアルでは PCDDs, PCDFs および Co-PCBs の内、『表-1. 定量する化合物の名称等 (p.17)』に示す化合物を調査対象とする。また、必要に応じて脂肪量を測定する。

5 目標定量下限値

本マニュアルでは『表-2. 本マニュアルで規定する PCDDs, PCDFs および Co-PCBs 各化合物の目標定量下限値 (p.18)』に示す目標定量下限値を設定する。通常、目標定量下限値は分析化学的な検出下限値を満足していなければならない。

6 分析に必要な施設・試薬・器具等

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

6.1 試料前処理室

器具や試薬の準備、抽出・濃縮・精製等の最終試料調製までの各作業を行う試料前処理室は試料の汚染を極力防ぐような構造とする⁴²。

6.2 試薬類⁴³

試薬類は、必要に応じて可能なものは蒸留、加熱処理、洗浄等の精製操作を行い、本方法によって使用する量が、PCDDs, PCDFs および Co-PCBs の定量に影響をおよぼさないことを確認した後使用する。以下に使用する試薬とその調製法の一例を示す。

6.2.1 アセトン

ダイオキシン分析用、残留農薬試験用等、高純度のものを使用する。必要に応じて蒸留精製する。

6.2.2 エタノール //

6.2.3 ジエチルエーテル //

6.2.4 ヘキサン //

6.2.5 トルエン //

6.2.6 ジクロロメタン //

6.2.7 ノナン //

6.2.8 デカン //

6.2.9 石油エーテル //

6.2.10 塩化ナトリウム

残留農薬用、または同等の純度を有するもの。

6.2.11 精製水

精製水製造装置等で得られるもの。必要に応じてヘキサン洗浄する。

6.2.12 シュウ酸カリウム水溶液

高純度の試薬適量をヘキサン洗浄水に溶かす。

6.2.13 硫酸

高純度の試薬を使用する。必要に応じてヘキサンで洗浄する等して精製する。

6.2.14 無水硫酸ナトリウム

残留農薬試験用等、高純度の試薬を使用する。必要に応じて市販の試薬を 450°C で 4 時間以上加熱処理する。

6.2.15 水酸化カリウム水溶液

高純度の水酸化カリウムを精製水に適量溶かす。必要に応じてヘキサンで洗浄する等して精製する。

6.2.16 2 mol/L 水酸化カリウム/エタノール (KOH/EtOH)

市販されているものの中で高純度の水酸化カリウムを用いてエタノールに溶解する。そのまま溶けにくい場合には全体の 1/10 量程度の精製水に溶かし、エタノールで定

- 容する。
- 6.2.17 40%(w/w) 硝酸銀水溶液
高純度の硝酸銀を精製水に適当量溶かす。必要に応じてヘキサンの洗浄等して精製する。
- 6.2.18 シリカゲル
カラムクロマトグラフィー用シリカゲルをメタノールにて超音波洗浄を行った後、減圧乾燥し、ガラス製ビーカーに入れ、層の厚さを 10 mm 以下にして 130°C で約 18 時間乾燥した後、密閉可能な容器に入れ、デシケータ内で保管する。
- 6.2.19 アルミナ
カラムクロマトグラフ用アルミナ（塩基性、活性度 I）は、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。活性化の必要のある場合には、ペトリ皿に層の厚さを約 5 mm 程度にして入れ 500°C で約 8 時間加熱し、デシケータ内で約 30 分間放冷後、密閉できる試薬瓶中で保存する。特に、活性化後は速やかに使用する。
- 6.2.20 22%硫酸含有シリカゲル
硫酸がシリカゲルに対して 22% (w/w) となるように加え、攪拌混合し、密閉可能な容器に入れ、デシケータ内で保管する⁴⁴。
- 6.2.21 44%硫酸含有シリカゲル
硫酸がシリカゲルに対して 44% (w/w) となるように加え、攪拌混合し、密閉可能な容器に入れ、デシケータ内で保管する⁴⁵。
- 6.2.22 10%硝酸銀含有シリカゲル
硝酸銀溶液を、シリカゲルに硝酸銀がシリカゲルに対して 10% (w/w) なるように加え、攪拌混合した後ロータリーエバポレーター等で減圧乾燥させ、密閉可能な容器に入れ、デシケータ内で保管する。調製および保管は遮光した状態で行う。
- 6.2.23 2% 水酸化カリウムシリカゲル
水酸化カリウム水溶液をシリカゲルに、水酸化カリウムがシリカゲルに対して 2% (w/w) となるように加え、攪拌混合した後、ロータリーエバポレーター等で減圧乾燥させ、密閉可能な容器に入れ、デシケータ内で保管する。
- 6.2.24 活性炭シリカゲル
活性炭シリカゲルをアセトンで超音波洗浄し濾過した後、トルエンでソックスレー洗浄し⁴⁶、ロータリーエバポレーターで減圧乾燥させ、密閉可能な容器に入れ、デシケータ内で保管する。同等のものとして活性炭硫酸ナトリウムを使用することが出来る。この場合、活性炭 1 g に対し無水硫酸ナトリウム 1000 g を混合し、乳鉢でよくこすって均一に分散させたものを使用する必要に応じてトルエンでソックスレー抽出、洗浄した後、ロータリーエバポレーターで減圧乾燥させ、デシケータ内で保管する。
- 6.2.25 標準物質
『表-3. 測定に用いる標準物質 (p.19) 』を用いる。
- 6.2.26 標準溶液
市販の標準溶液をノナンまたはデカン⁴⁷で希釈、混合して調製する。
- 6.2.27 内標準物質
『表5. 測定に用いるクリーンアップスパイク (p.20) 』およびシリンジスパイクを用いる。
- 6.2.28 内標準物質溶液

市販の溶液をノナンまたはデカン⁴⁸で希釈、混合調製する。

6.3 器具・機材

6.3.1 分析前処理器具・機材

使用する全ての器具および装置は PCDDs, PCDFs および Co-PCBs の測定分析に影響をおよぼさないことが要求される⁴⁹。分析途中の試料の汚染を防ぐ観点から使用する全ての器具等は母乳分析専用とすることが望ましい。GC-MS も超微量ダイオキシン類専用のものを用いるが望ましい。

6.3.1.1 乾燥機

ガラス製品および試薬類を加熱処理するもの（450℃程度で連続使用可能なもの）。

6.3.1.2 マッフル炉

セラミック製品（主に GC-MS のイオン源部品など）を加熱処理するもの（1000℃程度で連続使用可能なもの）。

6.3.1.3 ロータリーエバポレーター

大気開放コックの先に活性炭カラム、エアフィルターを装着、また、トラップ球を使用する等して汚染を防ぐようにすることが望ましい⁵⁰。

6.3.1.4 ロータリーエバポレーター用真空ポンプ

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

6.3.1.5 クデルナダニッシュ（KD）濃縮器

試料濃縮に用いる。ロータリーエバポレーターの代わりに用いることが出来る。

6.3.1.6 冷却水循環装置

ソックスレー抽出器、ロータリーエバポレーターおよび KD 濃縮器の冷却管（コンデンサー）に使用する。

6.3.1.7 ガス吹き付け装置

抽出精製試料を濃縮するために使用する。

6.3.1.8 シリカゲルカラムクロマトグラフ管

内径約 10 mm、長さ約 300 mm のガラス製カラムクロマト管にシリカゲル 1.5 g をヘキサンで充てんし、上部に無水硫酸ナトリウム 3.0 g を積層する。ヘキサン 200 ml を流速 2.5 ml/min で流し、充てん物を洗浄する⁵¹。

6.3.1.9 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ管

内径約 10 mm、長さ約 300 mm のガラス製クロマト管にシリカゲル 0.9 g、2% 水酸化カリウムシリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g、44% 硫酸シリカゲル 4.5 g、22% 硫酸シリカゲル 6.0 g、シリカゲル 0.9 g、10% 硝酸銀-シリカゲル 3.0 g、無水硫酸ナトリウム 6.0 g を順次ヘキサンで湿式充てんする⁵²。ヘキサン 200 ml を流速 2.5 ml/min で流し、充てん物を洗浄する。

6.3.1.10 アルミナカラムクロマトグラフ管

内径約 10 mm、長さ約 300 mm のガラス製カラムクロマト管にアルミナ 10 g をヘキサンで湿式充てんする。ヘキサンを流下させ、アルミナ層を安定させた後、その上に無水硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるように載せ、ヘキサン 100 ml を流速 2.5 ml/min で流し、充てん物を洗浄する。

6.3.1.11 活性炭シリカゲルカラムクロマト管

内径約 10 mm、長さ約 150 mm のガラス製カラムクロマト管に、無水硫酸ナトリウム 3.0 g、活性炭シリカゲル 0.5 g、最後に無水硫酸ナトリウム 3.0 g を乾式充

てんする。

6.3.2 ガスクロマトグラフ／質量分析計 (GC-MS)

高分解能ガスクロマトグラフ／高分解能質量分析計 (HRGC-HRMS) を用いる。質量分析計の質量分離方式は二重収束型とする。

6.3.2.1 ガスクロマトグラフカラムオープン

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

6.3.2.2 ガスクロマトグラフキャピラリーカラム

内径 0.22～0.32 mm, 長さ 30～60 m 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。通常、微極性 (5%フェニルメチルシリコン系) のものを用いるが必要に応じて中極性 (25%フェニルメチルシリコン系)、強極性 (シアノプロピル系) のものを用いる。

例) BPX5 (長さ: 30 m, 内径: 0.25 mm, 膜厚: 0.25 μm, SGE 社製)

DB-5MS (長さ: 50 m, 内径: 0.25 mm, 膜厚: 0.25 μm, J&W 社製)

CP-SIL 8 CB-MS (長さ: 30 m, 内径: 0.25 mm, 膜厚: 0.25 μm, Chrompak 社製)

HT-8 (長さ: 50 m, 内径: 0.22 mm, 膜厚: 0.25 μm, SGE 社製)

SP-2331 (長さ: 60 m, 内径: 0.25 mm, 膜厚: 0.2 μm, Supelco 社製)

なお、ここで示した製品は参考のために表記したものであって、これら以外でも同等以上の性能を持つものを使用してもよい。

6.3.2.3 質量分析計 (MS)

二重収束型のもので、ロックマス方式⁵³により分解能 10,000 以上で測定可能なもの。イオン源は、温度を 160～350℃に保つことができ、EI 法が可能で、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 SIM 法が可能であり、磁場スイッチング使用時の必要な測定質量数のチャンネル数、感度、安定性の関係から SIM 法における周期を最大でも 1 sec 未満にできるもの⁵⁴。実際に試料を測定するときと同一の条件において、標準物質の 2,3,7,8-TeCDD 20～50 fg で SN>5、OCDD 50～100 fg で SN>5 の検出感度を得られるものが望ましい。

6.3.2.4 試料導入部

本マニュアルで要求する定量を満足する方式のもの。感度を稼ぐ目的で大量注入方式やマルチディメンジョン方式を採用してもよい。

6.3.2.5 キャリアーガス

純度 99.999%以上の高純度ヘリウム⁵⁵。

7 調査計画

採乳の実施にあたっては、被験者や協力者に対して十分なインフォームド・コンセントを行う。調査の目的および背景、実際に協力してもらう内容、実施後のデータの取り扱いなどについて事前に文書で説明し、調査に対する理解を得、文書で同意を得る必要がある。このため調査計画は事前に綿密に作成されなくてはならない。また、採乳時の事故を防ぐため、必要に応じてアドバイス、問診、健康診断等を行えるような体制を整備することが望ましい。研究目的によっては倫理指針等が作成されている場合があるので、その際はそれらに従うこと。

8 試料採取

採取は、母乳提供者本人あるいは医師、看護師（保健師、助産師を含む）、本人が協力を希望するものが行う。通常の試料採取には 50～100 ml の採乳バッグあるいはガラス製容器、フッ素樹脂製容器などを使用する。試料は 100 ml 程度を採取し、2 回分として小分けし（1 回 50 ml）、また一部は生化学試験に回せるようにしておくことと便利である。採取量は重量によって求める。試料採取に当たっては試料採取に関わる情報を記録する。容器の選択に当たってはブランク試験を行い、汚染のないことを確認する。採取した試料は、変質や脂肪の分離を避けるため、採取後すぐによく攪拌し、分析するまで冷凍し暗所に保存する。

9 測定分析

9.1 測定方法の概要

同位体希釈質量分析法（IDMS）による。すなわち、試料に内部標準物質として定量する目的化合物の ^{13}C 同位体を添加（スパイク）し、有機溶媒によって PCDDs, PCDFs および Co-PCBs を抽出・精製し、GC-MS を用いて同位体比を測定する。分析方法のフロー例を図-1（p24）に示す。

なお、PCDDs, PCDFs および Co-PCBs 濃度を脂肪あたりで表記する場合は、後述の方法によって脂肪量を測定する。

9.2 前処理

9.2.1 試料

採取した試料は容器内で十分混合した後、ダイオキシン類測定分析用（I）、二重測定用ダイオキシン類測定分析用（必要に応じて）、の 2 つに分けてフッ素樹脂製容器またはガラス製容器に分注する。分注した試料は分析を行うまで冷凍保存する。

9.2.2 内標準物質の添加

試料を解凍後、約 50 g の試料を量り取り、内標準物質を添加し⁵⁶、攪拌する。なお、クリーンアップスパイク内標準物質の添加量は各化合物 20～100 pg 程度とする⁵⁷。

9.2.3 脂質の抽出

25% シュウ酸カリウム水溶液 2 ml、エタノール 50 ml、ジエチルエーテル 25 ml、を順に加え、その都度よく攪拌する。最後にヘキサン⁵⁸ 30 ml を加え、10 分間振とう抽出を行う。ヘキサン層を分画後、残層にヘキサン（30 ml を添加し、さらに 10 分間振とう抽出を行う。この操作をもう 1 回繰り返す、計 3 回の抽出によるヘキサン（または石油エーテル）分画を混合する。得られたヘキサン分画を 2% 塩化ナトリウム含有精製水 50 ml で 3 回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水する。

9.2.4 脂質濃度の測定

あらかじめ 105 °C で 3 時間加熱、放冷し、あらかじめ重量を測定し恒量となったことを確認したナス型フラスコに、抽出液を移し、これをロータリーエバポレーターでヘキサン（または石油エーテル）がなくなるまで濃縮する。フラスコに付着する水をよく拭いて除いた後、放冷し、重量を測定する。ヘキサンの残留や水分の残留の無いように十分に留去する。水の残留がある時は、110 °C で 1 時間程度加熱すると除くことが出来る。得られた重量の差を抽出物重量とし、これを脂肪の重量とみなす⁵⁹。

9.2.5 アルカリ分解

100 ml の三角フラスコに正確に秤量した脂肪（1 g 程度）をエタノール 20 ml に溶解したものを加える。ここに 2 mol/L 水酸化カリウム/エタノール溶液 10 ml を加えて、よく振とうする。

9.2.6 硫酸処理

濃硫酸 約 20 ml を加え、静置後硫酸層を除去する。新たに濃硫酸 約 20 ml を加え、2 回目以降は穏やかに振とうし、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。

9.2.7 水洗・濃縮

アルカリ分解で得られたヘキサン抽出液あるいは硫酸処理が終了したヘキサン分溶液を精製水 20 ml で 2 回洗浄する。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 2 ml まで濃縮し、カラムクロマトグラフィーに供する。

9.3 カラムクロマトグラフィー

アルカリ分解あるいは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さらに精製する。なお、ここではシリカゲルカラムクロマトグラフィー、硝酸銀カラムクロマトグラフィー、多層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が示されている。必要に応じてこれらを組み合わせるが、前 3 者はクリーンアップのために、後 2 者はクリーンアップおよび PCDDs, PCDFs, Co-PCBs などのフラクション分離のために使用される。なお、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に示したものであり、分画試験を行って決定する。一般的なダイオキシン類の分析フローを図-I に示した。

9.3.1 シリカゲルカラムクロマトグラフィー

次に示すシリカゲルカラムクロマトグラフィー、硝酸銀カラムクロマトグラフィーあるいは多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーのいずれかを行う。

9.3.1.1 シリカゲルカラムクロマトグラフィー

シリカゲルカラムクロマトグラフ管の液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げ、調製した試料を静かに移し入れ、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まで下げる。ヘキサン 80 ml を流速 2.5 ml/min で流し展開溶出させる。得られた溶出液をロータリーエバポレーターにて約 2 ml 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。

9.3.1.2 硝酸銀カラムクロマトグラフィー

硝酸銀カラムクロマトグラフ管の液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げ、調製した試料を静かに移し入れ、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まで下げる。ヘキサン 100 ml を流速 2.5 ml/min で流し展開溶出させる。得られた溶出液をロータリーエバポレーターにて約 2 ml まで濃縮し、活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィーに供する。

9.3.1.3 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー

多層シリカゲルクロマト管の液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げ、調製した試験溶液を静かに移し入れ、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まで下げる。ヘキサン 200 ml を流速 2.5 ml/min で流し展開溶出させる。得られた溶出液をロータリーエバポレーターにて約 2 ml まで濃縮し、活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィーに供する。

9.3.2 PCDDs, PCDFs および Co-PCBs の分取

次に示すアルミナカラムクロマトグラフィーおよび活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィーのいずれかを行う。あるいは両方を行う。

9.3.2.1 アルミナ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管の液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで溶出した画分を静かに移し入れ、ジクロロメタン含有ヘキサン溶液で分画する。最初に2%ジクロロメタン含有ヘキサン 65 ml で溶出させ（第1画分：mono-ortho Co-PCBs 画分）、次いで60%ジクロロメタン含有ヘキサン 100 ml で溶出する（第2画分：PCDDs, PCDFs, non-ortho Co-PCBs 画分）。第2画分を濃縮した後、活性炭シリカゲルカラムにかける⁶⁰。

9.3.2.2 活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィー

活性炭シリカゲルクロマト管に調製した試験溶液を静かに移し入れ、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まで下げる。これに25%ジクロロメタン含有ヘキサン溶液 100 ml を流速 2.5 ml/min で流し展開溶出させる。この画分には mono-ortho Co-PCBs が含まれる。次いで、トルエン 100 ml で溶出する。この画分には PCDDs, PCDFs, non-ortho Co-PCBs が含まれる。25%ジクロロメタン含有ヘキサン画分およびトルエン画分をロータリーエバポレーターで濃縮し、更にゆるやかに窒素を吹き付け⁶¹、濃縮した後、各画分へ測定に必要なシリンジスパイク⁶²を添加して 10 µl に定容し、GC-MS 分析用溶液とする。カラムクロマトグラフィーとして、活性炭/無水硫酸ナトリウムを充てんして用いることもできる。市販の活性炭シリカゲルによっては、mono-ortho Co-PCBs もトルエン画分にくるので、この場合、トルエン画分のみを GC-MS 分析すればよい。

9.4 検量線の作製

9.4.1 GC-MS 測定条件の設定および状態の確認

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製する。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（QA・QC 参照）。

9.4.2 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および標準溶液を変更した場合は、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）および 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、0.02~50 ng/ml の濃度範囲で 5 段階程度の標準溶液を調整する。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およびシリンジスパイクに用いたものと同じ内標準物質を、ダイオキシン類および Co-PCBs が 2~10 ng/ml となるように添加しておく⁶²。標準溶液の 1 µl 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⁶³。

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。各分析対象物質の対応するクリーンアップスパイク内標準物質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クリーンアップスパイク内標準物質内標準物質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。

9.4.2.1 相対感度係数（RRF）の算出

$$RRF = (ASTD \times CSTD-IS) / (ASTD-IS \times CSTD)$$

ASTD：標準溶液中の分析対象物質のクロマトグラムピーク面積値

ASTD-IS：標準溶液中のクリーンアップスパイクのクロマトグラムピーク面積値

CSTD：標準溶液中の各化合物の量（pg）

CSTD-IS：標準溶液中の各クリーンアップスパイクの量（pg）

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う。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。

9.4.2.2 相対感度係数 (RRFss) の算出

クリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度係数 (RRFss) を次式により算出する。

$$RRF_{ss} = (ASTD-IS \times CSTD-SS) / (ASTD-SS \times CSTD-IS)$$

ASTD-IS : 標準溶液中のクリーンアップスパイクのクロマトグラムピーク面積値

ASTD-SS : 標準溶液中のシリンジスパイクのクロマトグラムピーク面積値

CSTD-IS : 標準溶液中のクリーンアップスパイクの量 (pg)

CSTD-SS : 標準溶液中のシリンジスパイクの量 (pg)

9.5 試料の測定

標準溶液および試料の適当量をGC-MSに注入⁶⁴し、各同族体につき『表-5、測定質量数の例、(p19)』から任意の2つ以上の質量数のクロマトグラムを記録する。

9.6 濃度の算出

9.6.1 試料中濃度の算出

次式によって濃度を算出する。

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

C_{sample} : 分析対象物質の濃度 (pg/ml または pg/g)

A_{sample} : 分析試料中の各化合物のクロマトグラムピーク面積

$A_{\text{sample-IS}}$: 分析試料中の各クリーンアップスパイクのクロマトグラムピーク面積値

$C_{\text{sample-IS}}$: 分析試料へのクリーンアップスパイクの量 (pg)

V : 試料採取量 (ml または g)

PCDDs および PCDFs の 2,3,7,8-位塩素置換異性体は、それぞれに対応する 17 種類の 2,3,7,8-位塩素置換異性体の標準およびクリーンアップスパイクの濃度、添加量およびレスポンスを用いて濃度を算出する。Co-PCBs に関してはそれぞれに対応する 12 種類の Co-PCBs の標準物質およびクリーンアップスパイクの濃度、添加量およびレスポンスを用いて濃度を算出する。

9.6.2 回収率の算出

クリーンアップスパイク内標準物質のクロマトグラムピーク面積値とシリンジスパイク内標準物質のクロマトグラムピーク面積値の比、および対応する相対感度係数 (RRFss) を用いて、次式により回収率を算出する。

$$R_c = (A_{\text{sample-IS}} \times C_{\text{sample-ss}} \times 100) / (A_{\text{sample-SS}} \times RRF_{ss} \times C_{\text{sample-IS}})$$

$A_{\text{sample-IS}}$: 分析試料中の各クリーンアップスパイクのクロマトグラムピーク面積値

$C_{\text{sample-ss}}$: 分析試料中のシリンジスパイクの量 (pg)

$A_{\text{sample-SS}}$: 分析試料中のシリンジスパイクのクロマトグラムピーク面積値

RRFss: 検量線作成時に求めたクリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度係数

$C_{\text{sample-IS}}$: 分析試料へのクリーンアップスパイクの量 (pg)

PCDDs および PCDFs 2,3,7,8-位塩素置換異性体はそれぞれに対応する 17 種類の 2,3,7,8-位塩素置換異性体の標準物質およびクリーンアップスパイクの濃度、添加量およびレスポンスを用いて濃度を算出する。Co-PCBs に関してはそれぞれに対応する 12 種類の Co-PCBs の標準物質およびクリーンアップスパイクの濃度、添加量およびレスポンス

を用いて濃度を算出する。

9.7 測定結果の表記方法

母乳中の PCDDs, PCDFs および Co-PCBs は通常低濃度であると考えられ、本マニュアルの方法をもってしても目標定量下限値付近、あるいは目標定量下限値未満の数値が出現する場合もある。数値の取り扱い方法が異なることにより、得られる最終結果に差異が生じることがないように数値の取り扱い方法を定める。なお、有効数字の取扱方法は JIS Z 8401 にしたがう。

9.7.1 PCDDs, PCDFs および Co-PCBs の同定

PCDDs および PCDFs 各異性体は、モニターした 2 つ以上のイオンにおけるクロマトグラム上のピーク面積の比が標準物質のものとはほぼ同じであり、『表-6. PCDDs, PCDFs および Co-PCBs の塩素同位体の理論天然存在比 (p21)』に示す塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比に対して $\pm 30\%$ 以内であり、更にピークの保持時間が標準物質とはほぼ同じであり、対応する内標準物質との相対保持時間が標準物質と一致することで同定する。

9.7.2 実測濃度の表記

- ・2,3,7,8-位塩素置換異性体 (17 化合物) および Co-PCB (12 化合物) の各実測濃度は有効数字 2 桁にまるめて表記する。
- ・2,3,7,8-位塩素置換異性体 (17 化合物) および Co-PCB (12 化合物) の各実測濃度が目標定量下限値未満であった場合、2,3,7,8-置換位置異性体 (17 化合物) および Co-PCB (12 化合物) の各実測濃度は N.D. と表記する。
- ・2,3,7,8-位塩素置換異性体 (17 化合物) の濃度の総和を Total (PCDDs+PCDFs) として有効数字 2 桁で表記する⁶⁵。
- ・PCDDs に含まれる全ての化合物が目標定量下限値未満であった場合、PCDDs の実測濃度は N.D. と表記する。
- ・PCDFs に含まれる全ての化合物が目標定量下限値未満であった場合、PCDFs の実測濃度は N.D. と表記する。
- ・PCDDs と PCDFs が共に N.D. であった場合、Total (PCDDs+PCDFs) の実測濃度は N.D. と表記する。
- ・IUPAC #77, #81, #126, #169 の実測濃度を積算し、non-ortho Co-PCBs 実測濃度として有効数字 2 桁で表す。
- ・IUPAC #105, #114, #118, #123, #156, #157, #167, #189 の実測濃度を積算し、mono-ortho Co-PCBs 実測濃度として有効数字 2 桁で表す。
- ・IUPAC #77, #81, #126, #169, #105, #114, #118, #123, #156, #157, #167, #189 の濃度を積算し、Total Co-PCBs 実測濃度として有効数字 2 桁で表す⁶⁶。
- ・N.D. 表記となっている異性体に関しては、数値は 0 (ゼロ) として計算する。

9.7.3 TEQ の算出

- ・有効数字 2 桁にまるめた 2,3,7,8-位塩素置換異性体 (17 化合物) および Co-PCB (12 化合物) の各実測濃度に TEF を乗じ、TEQ を算出する。一例として WHO-1998 による TEF を『表-7. TEQ 算出のための TEF (p.23)』に示す。各 2,3,7,8-位塩素置換異性体および Co-PCBs の TEQ は 2 桁表記とする。
- ・2,3,7,8-位塩素置換異性体および Co-PCBs 濃度が目標定量下限値未満であった場合、毒性等量は 0 (ゼロ) として表記し、その右横にカッコ書きで最大見積 TEQ を記載す

る。最大見積 TEQ は各化合物の目標定量下限値の 1/2 に TEF を乗じたものとする⁶⁷。
・実測濃度に N.D. が表記された場合 (最大見積 TEQ が表記された場合)、Total PCDDs, Total PCDFs, Total (PCDDs+PCDFs), non-ortho Co-PCBs, mono-ortho Co-PCBs, Total Co-PCBs, Total (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs) にもカッコ書きで最大見積 TEQ を記載する。この最大見積 TEQ は各化合物の TEQ と最大見積 TEQ との積算で表す。

・ Total PCDDs (TEQ) および Total PCDFs (TEQ) は 2 桁表記とする。

・ Total PCDDs (TEQ) + Total PCDFs (TEQ) は 2 桁表記とする。

・ non-ortho Co-PCBs の TEQ は 2 桁表記とする。

・ mono-ortho Co-PCBs の TEQ は 2 桁表記とする。

・ Co-PCB の Total TEQ は 2 桁表記とする。

・ PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の Total TEQ は 2 桁表記とする。

・ 各実測濃度から PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の Total TEQ を算出するまでの過程で数値のまるめの操作は行わない。

9.7.4 測定結果の表記方法

測定結果の表記方法の例を『表-8. PCDDs, PCDFs および Co-PCBs 測定分析結果の表記例 (p.24)』に示す。

10 安全管理

ここでは、測定分析に関係する者の安全や区域外への化学物質の漏洩防御の観点から留意すべき事柄をまとめた。

10.1 試料前処理室および GC-MS 室の構造

試料前処理室および GC-MS 室内の空気は活性炭フィルターと HEPA フィルター等を通じた後屋外へ排気する構造とすることが望ましい。

10.2 試料前処理室への出入り

PCDDs, PCDFs および Co-PCBs の測定分析に関わる区域には許可なしに関係者以外の者が立ち入ることを禁止すること。また、区域入り口にはその旨表記すること。一時的に許可を与えられ、区域内に入ることが許された者がいる場合はその記録を取ること。区域内への入り口は施錠可能な構造でなければならない。

10.3 試薬の管理

測定分析に使用する有機溶媒の管理を行うこと。有機溶媒ごとに購入量と廃棄量の記録を取ること。有機溶媒が揮散することを可能な限り防御するように工夫し、さらに試料前処理室内の換気を十分とれるようにすること。

10.4 標準物質の管理

標準物質は施錠可能な冷蔵庫に保管し、購入および使用の記録を取ること。

10.5 分析者

区域内では専用の実験衣および靴を着用すること。試料前処理室内では常に耐溶剤製の不浸透手袋等および安全眼鏡を装着すること。

10.6 測定分析機関の義務

試料前処理室に立ち入る許可を持っている者に関しては労働安全衛生法に定められた特定化学物質に関わる定期的健康診断を年 2 回実施すること。

10.7 GC-MS

GC-MS ロータリーポンプの排気、GC のページガスは、活性炭フィルターを通じた後排

気されるようにすること。

10.8 母乳の付着したガラス器具の洗浄

必要に応じ、滅菌した後洗浄する。

10.9 母乳の付着した廃棄物の管理

母乳採取および搬入時に用いられた採乳バッグや作業中に母乳の付着した布等は、必要に応じてオートクレーブバッグに入れた後高圧蒸気滅菌し、感染性廃棄物として廃棄する。

10.10 その他の廃棄物の管理

上記以外に試料前処理室・検査室およびGC-MS測定室内で生じた各種廃棄物は種別に分類し、廃棄物処理業者までトレース可能なように管理すること。ダイオキシン類を含む廃棄物は適切に保管する。

11 品質保証／品質管理・内部精度管理

PCDDs, PCDFsおよびCo-PCBsの測定データに関しては、最終測定値のみでは結果の確からしさを確認することは困難である場合も多い。そこで、品質保証 (QA)/品質管理 (QC)・精度管理⁶⁸について記述した。本記述は、PCDDs, PCDFsおよびCo-PCBsに係る調査を行う機関が、一定水準以上の測定分析結果を報告することが可能となるように、調査に直接的に関わる事項に対して、記録として要求される項目について記述したものである。PCDDs, PCDFsおよびCo-PCBsに係る調査を行う全機関は、少なくともここで述べる項目に関する情報を記録・保管しなければならない。なお、本マニュアルではPCDDs, PCDFsおよびCo-PCBsの測定分析結果の報告までを対象としており、得られたデータを用いた考察や解析等の部分に関しては含まない。なお、ここで示した各項目が満足されていない場合、その原因を明らかにし、取り除いた後、再分析・再測定等適切な処置をおこなう。

11.1 調査

11.1.1 試料採取の記録

試料の採取方法（例えばどのような採乳方法であったか）を記録する。

11.1.2 試料確認の記録

試料採取後、試験機関に試料が入る段階（試料の受付）における試料の確認を記録する。試料確認の日時、確認した人の所属・氏名、試料の試料前処理室まで搬送された手段・状態、試料の媒体、試料の入っていた容器の種類・サイズ、保管する場合その保管場所、保管方法、試料の管理番号を記録する。運送業者を利用した場合、その配送伝票の複製を保管する。

11.2 測定分析

11.2.1 使用器具・機材・装置

使用した器具に関して、メーカー、準備方法（必要であれば洗浄方法）を記録する。

11.2.2 使用試薬

分析に用いた試薬のメーカー名、製品名、等級、精製方法等を記録する。

11.2.3 標準物質・標準溶液

分析に用いた試薬のメーカー名、製品名等を記録する。

11.2.4 標準溶液調製記録

標準溶液を調整調製した状況を記録する。

11.2.5 試料前処理室等の清浄度の記録

測定分析が行われた雰囲気客観的に判断可能なような記録（例えば試料前処理室およびGC-MS室の温度・清浄度の記録等）を取る。

11.2.6 分析前処理記録

分析者の所属、氏名、試料の状態、分析の各段階における操作日時、試料量（分析

に供した量)、各試薬使用量、試料前処理室雰囲気等一連の前処理において、必要な情報を記録する。

11.2.7 GC-MS の記録

11.2.7.1 GC-MS 日常点検記録

GC-MS の日常点検結果 (冷却水、真空ポンプ、真空度等の基本的な事項) を記録する。

11.2.7.2 GC-MS メンテナンス記録

GC-MS に関して日常点検の範疇を超える点検・調整事項 (修理、磁場調整等日常的には発生しない事柄) があれば記録する。

11.2.7.3 GC-MS 使用状況記録

GC-MS の使用状態 (各種消耗品の交換、イオン源の交換、GC カラムの交換、GC カラムエージング、フライトチューブベーキング、イオン源ベーキング、測定検体数等、どのような状況で使用されたか) を記録する。

11.2.7.4 MS 調整の記録

GC-MS 測定分析条件を記録する。

11.2.7.5 透過率の記録

設定分解能時のイオン透過率の記録。

11.2.7.6 GC カラム分離能の記録

測定時に必要な GC カラム分離能が得られていることを確認できるクロマトグラムの記録。

11.2.7.7 感度の記録

測定時に必要な感度が得られていることを確認できる記録 (クロマトグラム等)。

11.2.7.8 標準物質の同位体比の確認

測定した標準物質中の各化合物に関して、2 つのモニターイオンのレスポンス比が理論値とずれていないことを確認できる記録。理論塩素同位体存在比と実測同位体比の採用範囲は 30%以内とする。『参照：表-7. PCDDs, PCDFs および Co-PCBs の塩素同位体の理論天然存在比。(p.22)』

11.2.7.9 相対感度係数 (RRF)

RRF の変動は前回の測定時と比較して±20%以内であることとする。

11.2.7.10 測定順の記録

GC-MS による測定の順番の記録。標準溶液、最終溶媒、全操作ブランク、試料、2 重測定 (同一測定バイアルからの GC-MS 測定)、2 重測定 (試料採取からの 2 重測定) 等試料の測定順番の記録。

11.2.7.11 クロマトグラムの記録

標準溶液、最終溶媒、全操作ブランク、試料に関する各測定質量数のクロマトグラムの記録。

11.3 計算

11.3.1 計算工程の記録

標準溶液の濃度、内部標準の添加量、GC-MS 測定面積値、試料採取量から最終濃度までの計算過程がトレース可能である記録。

11.3.2 同位体比の確認記録

測定に用いた同位体の理論比との差が判明する記録。上記計算の工程に含まれていれば良い。

- 11.3.3 回収率の確認記録
シリンジスパイクを用いて計算した回収率の記録。上記計算の工程に含まれていれば良い。回収率は、17種類のPCDDsおよびPCDFs各2,3,7,8-位塩素置換異性体および12種類のCo-PCBsにおいて、各々50-120%の範囲であることが望ましい。なお、範囲外であっても各異性体の定量下限値をクリア出来る場合はこの限りでない。
- 11.4 ブランク試験
- 11.4.1 保存容器ブランク
保存容器のブランク試験を行い、その結果を記録する。保存容器の製造ロットが変わるごとに行う。
- 11.4.2 全操作ブランク
試料に対して行う分析方法と同一の方法で操作を行う、全操作ブランクの試験の記録。全操作ブランクは分析検体数10に対して1以上の頻度で行う。
- 11.4.3 内標準物質の検査
内標準物質に存在する¹²C化合物が、用いる添加量で定量に影響を与えないことを確認した記録。
- 11.5 2重測定（試料の前処理から）⁶⁹
可能であれば試料採取の段階で2つの試料を採取し個々に測定分析を行うことが望ましい。この操作は分析検体数約10に対して1以上の頻度で行う。この2重測定の結果は各2,3,7,8-位塩素置換異性体の実測濃度と実測濃度の平均値との差で30%以内であることが要求される（実測濃度が目標定量下限値の3倍以上の化合物および全毒性等量（TEQ）について規定）。試料採取日時が異なっても同一のプロジェクト内で発生する分析検体数約10に対して1以上の頻度で行えば良い。分析試料の代わりに、QCサンプルで行うことも可能。
- 11.6 2重測定（GC-MS測定）
GC-MSによる2重測定を測定試料に対し、分析検体数約10に対して1以上の頻度で行う。この2重測定の結果は各2,3,7,8-位塩素置換異性体の実測濃度の差で30%以内であることが要求される（実測濃度が目標定量下限値の3倍以上の化合物および全毒性等量（TEQ）について規定）。同一のプロジェクト内における総検体数が10未満の場合、あるいはGC-MS測定のバッチが同一プロジェクトで10試料未満であるような場合、2重測定（GC-MS測定）の結果は他のプロジェクトの結果と共用でもよい。分析試料の代わりに、QCサンプルで行うことも可能。
- 11.7 品質管理チェック試料（QCCS）の測定
定期的にQCCSを測定し、その結果を記録する⁷⁰。
- 11.8 外部機関とのインターキャリブレーション
必要に応じて外部機関とのインターキャリブレーションを実施し、その結果を記録する。

表-1. 定量する化合物の名称等

化合物の名称等		CAS Registry Number	IUPAC Number	
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	1746-01-6	-	
	1,2,3,7,8-PeCDD	40321-76-4	-	
	1,2,3,4,7,8-HCDD	39227-28-6	-	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653-85-7	-	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408-74-3	-	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35822-39-4	-	
	OCDD	3268-87-9	-	
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	51207-31-9	-	
	1,2,3,7,8-PeCDF	57117-41-6	-	
	2,3,4,7,8-PeCDF	57117-31-4	-	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	70648-26-9	-	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	57117-44-9	-	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	72918-21-9	-	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	60851-34-5	-	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	67562-39-4	-	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	55673-89-7	-	
	OCDF	39001-02-0	-	
Co-PCBs	<i>non-ortho</i>	3,3',4,4'-TeCB	32598-13-3	# 77
		3,4,4',5'-TeCB	70362-50-4	# 81
		3,3',4,4',5'-PeCB	57465-28-8	#126
		3,3',4,4',5,5'-HxCB	32774-16-6	#169
	<i>mono-ortho</i>	2,3,3',4,4'-PeCB	32598-14-4	#105
		2,3,4,4',5'-PeCB	74472-37-0	#114
		2,3',4,4',5'-PeCB	31508-00-6	#118
		2',3,4,4',5'-PeCB	65510-44-3	#123
		2,3,3',4,4',5'-HxCB	38380-08-4	#156
		2,3,3',4,4',5'-HxCB	69782-90-7	#157
		2,3',4,4',5,5'-HxCB	52663-72-6	#167
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	39635-31-9	#189

表-2. 本マニュアルで規定するPCDDs, PCDFsおよびCo-PCBs各化合物の目標定量下限値

化合物の名称等		IUPAC Number	目標定量下限値		
			(pg/g-fat)	(pg/g または ml)	
PCDDs		2,3,7,8-TeCDD	-	1	0.015
		1,2,3,7,8-PeCDD	-	1	0.015
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	-	2	0.025
		1,2,3,6,7,8-HxCDD	-	2	0.025
		1,2,3,7,8,9-HxCDD	-	2	0.025
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-	2	0.025
		OCDD	-	4	0.05
	PCDFs		2,3,7,8-TeCDF	-	1
		1,2,3,7,8-PeCDF	-	1	0.015
		2,3,4,7,8-PeCDF	-	1	0.015
		1,2,3,4,7,8-HxCDF	-	2	0.025
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	-	2	0.025
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	-	2	0.025
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	-	2	0.025
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-	2	0.025
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-	2	0.025
		OCDF	-	4	0.05
Co-PCBs		non-ortho	3,3',4,4'-TeCB	# 77	10
	3,4,4',5'-TeCB		# 81	10	0.15
	3,3',4,4',5'-PeCB		#126	10	0.15
	3,3',4,4',5,5'-HxCB		#169	10	0.15
	mono-ortho	2,3,3',4,4'-PeCB	#105	50	0.75
		2,3,4,4',5'-PeCB	#114	50	0.75
		2,3',4,4',5'-PeCB	#118	50	0.75
		2',3,4,4',5'-PeCB	#123	50	0.75
		2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	50	0.75
		2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	50	0.75
		2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	50	0.75
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	50	0.75

pg/g-fat : 脂肪重量あたりの濃度

pg/gまたはml : 試料全量あたりの濃度

表-3. 測定に用いる標準物質

化合物の名称等		IUPAC Number	
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	-	
	1,2,3,7,8-PeCDD	-	
	1,2,3,4,7,8-HCDD	-	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	-	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	-	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-	
	OCDD	-	
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	-	
	1,2,3,7,8-PeCDF	-	
	2,3,4,7,8-PeCDF	-	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	-	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	-	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	-	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	-	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-	
	OCDF	-	
Co-PCBs	<i>non-ortho</i>	3,3',4,4'-TeCB	# 77
		3,4,4',5'-TeCB	# 81
		3,3',4,4',5'-PeCB	#126
		3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169
	<i>mono-ortho</i>	2,3,3',4,4'-PeCB	#105
		2,3,4,4',5'-PeCB	#114
		2,3',4,4',5'-PeCB	#118
		2',3,4,4',5'-PeCB	#123
		2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156
		2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157
		2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189

表-4. 測定に用いるクリーンアップスパイク

		化合物の名称等
PCDDs		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDD
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
		$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD
PCDFs		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF
Co-PCBs	<i>non-ortho</i>	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-TeCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -3,4,4',5'-TeCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5'-PeCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5,5'-HxCB
	<i>mono-ortho</i>	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4'-PeCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4',5'-PeCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5'-PeCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2',3,4,4',5'-PeCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5,5'-HxCB
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB

表-5. 測定質量数の例

化合物の名称等			測定質量数		
			M	M+2	M+4
PCDDs	¹² C ₁₂	¹² C ₁₂ -TeCDDs	319.8965**	321.8936*	323.8906
		¹² C ₁₂ -PeCDDs	353.8576	355.8546*	357.8516**(1)
		¹² C ₁₂ -HxCDDs	387.8186	389.8157*	391.8127**(2)
		¹² C ₁₂ -HpCDDs	421.7796	423.7766*	425.7737**
		¹² C ₁₂ -OCDD	455.7407	457.7377**	459.7348*
	¹³ C ₁₂	¹³ C ₁₂ -TeCDDs	331.9368**	333.9339*	335.9309
		¹³ C ₁₂ -PeCDDs	365.8978	367.8949*	369.8919**
		¹³ C ₁₂ -HxCDDs	399.8589	401.8559*	403.8530**
		¹³ C ₁₂ -HpCDDs	433.8199	435.8169*	437.8140**
		¹³ C ₁₂ -OCDD	467.7809	469.7779	471.7750*
PCDFs	¹² C ₁₂	¹² C ₁₂ -TeCDFs	303.9016**	305.8987*	307.8957
		¹² C ₁₂ -PeCDFs	337.8627	339.8597*	341.8567**
		¹² C ₁₂ -HxCDFs	371.8237	373.8208*	375.8178**
		¹² C ₁₂ -HpCDFs	405.7847	407.7818*	409.7789**
		¹² C ₁₂ -OCDF	439.7457	441.7428**	443.7399*
	¹³ C ₁₂	¹³ C ₁₂ -TeCDFs	315.9419**	317.9389*	319.9360
		¹³ C ₁₂ -PeCDFs	349.9029	351.9000*	353.8970**
		¹³ C ₁₂ -HxCDFs	383.8639	385.8610*	387.8580**
		¹³ C ₁₂ -HpCDFs	417.8250	419.8220*	421.8191**
		¹³ C ₁₂ -OCDF	451.7860	453.7830**	455.7801*
Co-PCBs	¹² C ₁₂	¹² C ₁₂ -TeCBs	289.9224**	291.9194*	293.9165
		¹² C ₁₂ -PeCBs	323.8834	325.8804*	327.8775**
		¹² C ₁₂ -HxCBs	357.8444	359.8415*	361.8385**
		¹² C ₁₂ -HpCBs	391.8054	393.8025*	395.7995**
	¹³ C ₁₂	¹³ C ₁₂ -TeCBs	301.9626**	303.9597*	305.9567
		¹³ C ₁₂ -PeCBs	335.9236	337.9207*	339.9177**
		¹³ C ₁₂ -HxCBs	369.8847	371.8817*	373.8788**
		¹³ C ₁₂ -HpCBs	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

(1)および(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。

表-6. PCDDs, PCDFsおよびCo-PCBsの塩素同位体の理論天然存在比

化合物の名称等		理論天然存在比				
		M	M+2	M+4	M+6	M+8
PCDDs	TeCDDs	77.43	100.00	48.74	10.72	0.94
	PeCDDs	62.06	100.00	64.69	21.08	3.50
	HxCDDs	51.79	100.00	80.66	34.85	8.54
	HpCDDs	44.43	100.00	96.64	52.03	16.89
	OCDD	34.54	88.80	100.00	64.48	26.07
PCDFs	TeCDDs	77.55	100.00	48.61	10.64	0.92
	PeCDDs	62.14	100.00	64.57	20.98	3.46
	HxCDDs	51.84	100.00	80.54	34.72	8.48
	HpCDDs	44.47	100.00	96.52	51.88	16.80
	OCDD	34.61	88.89	100.00	64.39	25.98
Co-PCBs	TeCBs	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
	HpCBs	43.93	100.00	97.67	53.09	17.38

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。