

<volume, page no.>

45, 1-4

<English title>

COMPREHENSIVE MULTI-DIMENSIONAL GAS CHROMATOGRAPHY FOR
THE DETERMINATION OF COMPLEX MIXTURES OF HALOGENATED
CONTAMINANTS

<Japanese title>

ハロゲン化汚染物質分析のための包括的マルチディメンジョンガスクロマトグラ
フィー (CMDGC-ECD)

<authors>

Jacob de Boer, Henk-Jan de Geus, Udo.A.Th. Brinkman

<key words>

MDGC, PCDD, PCDF, PCB,

<Japanese key words>

マルチディメンジョンGC, PCDD, PCDF, PCB

<captions>

Figure 1 Aroclor1248のCMDGC-ECDクロマトグラムの詳細

Table 1 CMDGCの再現性 (n=8)

Table 2 BCR CRM (タラの標準試料) の分析結果

<summary>

PCB, PCDDやPCDFのような環境中の様々なハロゲン化物の分析に, 全く違う種
類の液相のカラム (DB-1及びCP-WAX52) を使用した包括的マルチディメン
ジョンGC-ECDを用いて分析した結果, 再現性及び定量性ともに一部の物質を除
いてよい結果となった。

<translator>

宮崎雅弘

<volume, page no.>

45, 5-8

<English title>

VALIDATION OF AN LC-LC-GC METHOD FOR ENVIRONMENTAL MONITORING OF PLANAR PCBs AND DIOXINS

<Japanese title>

コプラナーPCBとダイオキシン類の環境モニタリングのためのLC-LC-GC-ECD 法の有効性

<authors>

Peter Haglund, Sture Bergek, Mats Olsson, Cynthia de Wit

<key words>

LC,LC-LC-GC,PCDD,PCDF,PCB,

<Japanese key words>

LC-LC-GC,PCDD,PCDF,PCB

<captions>

Figure 1 Harufjardenでとれたニシン中をLC-LC-GC-ECDとGC-HRMSで分析したときのPCB及びPCDD/Fsの平均値(○), 最大値(+)及び最小値(-)の比較, TCDD=2378DF, PF1=12378DF, PF2=23478DF, PD=12378DD, HF1=123478DF, HF2=123789DF, HD=123678DD

Figure 2 ニシン筋肉及び海ガラスの卵中の指示異性体(PCB77,126,157,PF2)とTEQ値のLC-LC-GC対GC-HRMSの相対平均濃度

<summary>

PCB, PCDDやPCDFのような難分解性有機汚染物質の分析は面倒でお金がかかるので, 今回LC-LC-GC-ECD法でニシン及び海ガラスの卵の分析をHRMSでの分析と比較した結果, 一部のモノオルソPCBを除いては概ね良好だった。

<translator>

宮崎雅弘

<volume, page no.>

45, 9-12

<English title>

A STATISTICAL METHOD FOR THE ANALYSIS OF PCB PROFILES IN THE PRESENCE OF VALUES BELOW THE DETECTION LIMIT

<Japanese title>

検出下限未満の値があるPCBプロファイル解析のための統計手法

<authors>

W. Talloen, B. Vrijens, M. Vleminckx, A. De Cock, G. De Poorter, S. Srebrnik, L. Goeyens, and J. Willems

<key words>

PCB, Detection Limit,

<Japanese key words>

PCB ,

<captions>

Figure 1 サンプルサイズ20でシミュレートした7PCBマーカースのプロファイル。検出下限なしのデータ(a)と検出下限を40としたとき, 検出下限以下をゼロ(b), $1/2$ (c)及び検出下限(d)で置き換えたときのプロファイル。

Table 1 シミュレートした2つのプロファイル (i 及び i') の例

Table 2 2つの統計モデルを使用したときの平均値と標準偏差の評価

<summary>

ベルギーの食品へのPCB混入事故の追跡調査において, PCBプロファイルを比較するため, 検出限界未満の扱い方を検討し, Monte Carlo Markov Chain (MCMC)でのアプローチが良い結果となった。

<translator>

宮崎雅弘

<volume, page no.>

45, 13-16

<English title>

HOW TO HANDLE NON-DETECTS

<Japanese title>

不検出の取扱

<authors>

Ronald Hoogerbrugge, A. K. Djien Liem

<key words>

non detect, LOD,

<Japanese key words>

検出下限,

<captions>

Figure 1 検出下限1のときTEQに0.5を添加したときの結果と参照結果との違いを標準偏差の2倍と比較したもの。

Figure 2 多重添加したときの平均結果と参照結果との違いを標準偏差の2倍と比較したもの。良い結果を示している。

Table 1 意図的に検出下限を設定したデータの系統偏差, 標準偏差(SD)及び相対標準偏差(RSD)。AからEの様々な添加方法の結果を示す。

<summary>

検出下限未満の値をほとんど持たない廃棄物焼却場周辺の牛乳に, 意図的に高めの検出下限を設定し, 様々な検出下限未満の値のTEQへの添加方法について検討した結果, 検出下限値の1/2を添加した場合はそれなりに良く, さらに若干良かったのは平均寄与率を添加した場合, 一番良かったのは多重添加法"multiple imputation"を使用した場合だった。

<translator>

宮崎雅弘

<volume, page no.>

45, 17-20

<English title>

ANALYSIS OF PRESISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs) USING
MICROBORE COLUMNS

<Japanese title>

マイクロボアカラムを使ったPOPsの分析

<authors>

E.J. Reiner, K.A. MacPherson, R.Brunato, T.Chen, M.A.Bogard, A.R.Boden,
G.Ladwig

<key words>

fastGC,microbore,PCDD,PCDF,PCB,PAH,POPs

<Japanese key words>

ファーストGC,マイクロボア,ナローボア,PCDD,PCDF,PCB,PAH,POPs

<captions>

Figure 1 PAHの重要なピーク

Table 1 GCカラムの比較

Table 2 EC-3標準底質試料のPCB同族体の分析結果

<summary>

fastGC/HRMSとマイクロボア（ナローボア）カラムを用いてダイオキシン類及びPAH類を分析した。GCシステムをFastGC用にアレンジし，PAHなら10m及び20m，ダイオキシン類なら20m及び40mを使用し，それぞれ通常に使用している30m，60mと比較して，PAHはベンゾ[b]フルオランテンとベンゾ[k]フルオランテンの分離，ダイオキシン類なら2378TCDDと1237/1238，1239の分離を確認し，56のPCB異性体について標準底質試料で正確性の確認をした。PAH及びダイオキシン類それぞれの分析時間が通常の1/2から1/4になり分析時間の大幅な短縮がはかれた。

<translator>

宮崎雅弘

<volume, page no.>

45, 21-24

<English title>

GC COLUMNS FOR THE DETERMINATION OF SPECIFIC
POLYCHLORINATED BIPHENYL (PCB) CONGENERS IN
ENVIRONMENTAL SAMPLES USING U.S.EPA METHOD 1668

<Japanese title>

USEPAメソッド1668を用いた環境試料中のPCB同族体分析のためのGCカラム

<authors>

John H.Garrett, Thomas O. Tiernan, Joseph G. Solch, Garrett F. VanNess,
Farai L. Rukunda, Roger K. Gilpin

<key words>

PCB, USEPAmethod1668, SPB-octyl, Rtx-5 sil MS

<Japanese key words>

PCB, USEPAメソッド1668 , SPB-octyl, Rtx-5 sil MS

<captions>

Figure 1 新しいSPB-octylカラムのヘキサクロロビフェニルのクロマトグラム

Figure 2 7日間使用したSPB-octylカラムのヘキサクロロビフェニルのクロマト
グラム

Figure 3 Rtx-5sil MSのヘキサクロロビフェニルのクロマトグラム

Table 1 SPB-octylカラムのPCB同族体の保持時間の5日間での変化

<summary>

PCB12成分を分析するUSEPAメソッド1668ではGC分析用カラムとしてスペルコ
製SPB-octylの使用を " suggested " 例示しているため分析に使用していたが, 5
日間で保持時間が1分近く変化したり, 更に6日間の使用で同族体の溶出パター
ンが変化するなど安定性に欠け, 分析に多大な労力が必要であった。一方, Rtx-5
sil MSなら非常に安定性, 分離能ともによかった。

<translator>

宮崎雅弘

<volume, page no.>

45, 25-28

<English title>

DETECTION OF LOW FEMTO GRAM DIOXINS -DEVELOPMENT OF COLUMN SWITCHING -
SOLVENT CUT - LARGE VOLUME / MULTIPLE INJECTION - CRYOFOCUS TRAP GC-HRMS-

<Japanese title>

フェムトグラムレベルのダイオキシン類の分析-カラムスイッチング-ソルベントカット-大容量
/ マルチプルインジェクション-クライオフォーカストラップGC-HRMSの展開-

<authors>

Tohru Matsumura, Yuko Masuzaki, Tatsuya Ezaki, Makoto Ohashi, Masatoshi Morita

<key words>

Femtogram, PCDDs, PCDFs, Column Switching, Large Volume, Multiple Injection

<Japanese key words>

フェムトグラム, ダイオキシン類, カラムスイッチング, 大容量, マルチプルインジェク
ション,

<captions>

Figure 1 カラムスイッチング-ソルベントカット-大容量/マルチインジェクション-クライオ
フォーカストラップGCの概要図

Figure 2 マルチプルインジェクション時のオープンの昇温イメージ

Figure 3 カラムスイッチング-ソルベントカット-大容量/マルチインジェクション-クライオ
フォーカスダブルトラップGCの概要図

<summary>

二重収束型高分解能MSのダイオキシン類 (PCDDs/DFs) の感度は通常10fgでS/Nが5~10で
あり, これ以上の感度を得るには処理する試料量またはMSへの注入量を増やすことが必要であ
る。筆者らは大容量で複数回注入する方法すなわちカラムスイッチング-ソルベントカット-大容
量/マルチインジェクション-クライオフォーカストラップGC/高分解能MSシステムを開発してき
た。このシステムの特徴は, 溶媒がMSに入らない, クライオフォーカス部で従来の注入口の千倍
から一万倍濃縮されることによりピークがよりシャープになる, 内径0.15mmのような内径が狭
いカラムを使用できる, 大容量注入が可能である, 複数回注入できしかも分析時間はそれほど長
くならないなどである。

このシステムを使用した結果, 1fg/uLのダイオキシン類溶液10uL 1回注入時でS/N=10-20を
得た。

<translator>

宮崎雅弘

<volume, page no.>

45, 29-32

<English title>

HEXACHLOROXYANTHENE ANALYSIS WITH TCDD

<Japanese title>

4 塩素化ダイオキシンとヘキサクロロキサンテン(HCX)の分析

<authors>

Jeffrey Archer, Terry Crone

<key words>

Hexachloroxyanthene, TCDD,

<Japanese key words>

ヘキサクロロキサンテン, ダイオキシン

<captions>

Figure 1 EPAメソッド1613を用いた分析で得られたSIMクロマトグラムを示す。これらをHCXの定性及び定量に使用した。一番上のクロマトグラムは¹³C-HxDFのm+2であるがこれがほとんどHCXの分子イオンと等しい。45:31のピークは¹²³⁷⁸⁹HxDFだが、これを感度係数を計算するための内部標準に使用した。上から2及び3番目のクロマトグラムはnativeのHxDDのm+2及びm+4だが、これはHCXのm+4及びm+6に近く、HCXの定性及び定量に使用した。上から4番目のクロマトグラムはラベル化されたHxDDの保持時間に相当する3つのピークを示している。

<summary>

ヘキサクロロキサンテン(HCX)はヘキサクロルフェンの副生成物として2,3,7,8-TCDDとともに知られ、20年前に東ミズーリ地区から土壌から検出されているが、今回も東ミズーリ地区他1カ所で濃度レベルは低いが検出され、TCDDとHCXの比は以前より増加しておりTCDDより残留性が高かった。

<translator>

宮崎雅弘

<volume,page no.>

45,33-36

<section>

ANALYSIS 2

<English title>

A monoclonal antibody based immunoaffinity column for isolation of PCDD/PCDF from serum.

<Japanese title>

モノクローナル抗体を用いたイムノアフィニティカラムによる血清からのPCDD/PCDFの分離

<authors>

Weilin L.Shelver, Janice K.Huwe, Larry H.Stanker, Donald G.Patterson,Jr., and Wayman E.Turner

<key words>

monoclonal antibody, immunoaffinity column, isolation, PCBs, PCDDs, PCDFs

<Japanese key words>

モノクローナル抗体, 免疫親和力カラム, 精製,ダイオキシン類

<captions>

Table 1:1 ~ 25gの血清を用いたダイオキシン類分析における各異性体の回収率

<summary>

ダイオキシン類分析における血清試料の精製にモノクローナル抗体を用いたイムノアフィニティカラム(IAC)を用いた方法を検討した。25g血清試料添加回収試験において、25 ~ 150%の回収率の範囲に入った異性体は5つであった。回収率は0.5 ~ 2mlの範囲ではIACの容量に依存せず、カラムを通す流速に依存し、溶出前の平衡操作が必要であった。ELISA値が2.5ng以下のものはIACからの回収率が高かったが、その関係は定量的ではなかった。

<comments by translator>

<translator>

石田一恵

<end>

【序論】

ダイオキシン、ジベンゾフランやPCBの様なポリ塩化芳香族化合物は、環境汚染物質としていたるところに存在する。これらの化合物は半減期が長く、難分解性で代謝されにくい為、食物連鎖の中で生物濃縮されていく。加えてこれらの物質は、類似した特性をもった非常に多くの異性体からなり、その存在量も極微量であるために、その分析は複雑である。これらの特性の原因は現行のダイオキシン/ジベンゾフランの分析は、複合カラム操作や危険性の高い溶剤を大量に消費するといった操作を含む非常に困難な精製工程が必要である。また、極微量を検出するためには高分解能GC/MSのような装置が必要である。

その結果として、現行のダイオキシン/ジベンゾフランの分析は非常に高価なものとなっている。(1000\$/1検体)

規制措置またはリスク評価においては、汚染の拡大の回避や二次的な経済問題の発生を回避するために即時的なデータの採取が要求される。その為にはhigh sample throughputが必要である。抗体を用いた免疫親和力カラムを用いて、ダイオキシンの測定に要する時間の短縮及び溶媒消費量の軽減を検討した。本報告において、我々はダイオキシン/ジベンゾフラン/PCBの分析における血清試料の精製にモノクローナル抗体を用いた免疫親和力カラム(IAC)を用いた方法を考案した。

【方法及び試薬】

免疫親和力カラムの準備：免疫親和性カラムの作成の手順は、免疫の供給源としてマウスの腹水を用いる代わりに細胞培養液上清を用いたことを除けば既報の方法に従った。モノクローナル抗体作成細胞系としては、培養液中にダイオキシン添加状態で培養したものをを用いた。遠心分離によって細胞を集めた後、上清をprotein-GカラムでIgGを分離し、サイズ排除カラムを用いてバッファ交換を行った。メーカー(Pharmacia biotech)のプロトコールに従ってIgGフラクションをCNBr-Sepharoseビーズに結合させ、ガラスカラムに充填した。実験に用いたカラムは0.5mlのもので、カラム当たり2.5mgのIgG量になる。

免疫親和力カラムの作成：PCDDs / PCDFs / PCBs の濃度検定を行った標準品を血清試料に添加したもので、IACの回収率確認試験を行った。本研究では、1または25gの血清試料に濃度で標準物質を添加したものをを用いた。IAC回収率確認試験の手順は、既報の方法を改良して行った。簡潔に述べると、まず、各サンプルに13C標識した内部標準物質を添加した後、10%アセトンで洗浄したIACカラムに自然落下速度で通し、カラムに結合しない物質をカラムの5倍容量の10%アセトンで洗浄した。その後、回収したいダイオキシン-PCDDs/PCDFs/PCBs画分をカラムの5倍容量の50%アセトンで溶出させた。カラムから溶出したPCDDs/PCDFs/PCBsをジクロロメタンで抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水を行った。最終溶液は濃縮した後、抽出効率確認用内部標準を添加したドデカンに溶解した。

回収率の測定法：試料の測定には高分解能GC/MSを用いた。回収率は、EPAメソッド1613に従って、25 150%で合格とした。濃度の計算には、TEQ合計値を用いた。

【結果と考察】

25g血清試料において、25 150%の回収率を満足できる結果を得られた異性体は以下のものであった。：2,3,7,8-TCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、2,3,7,8-TCDD、1,2,3,7,8-PeCDD。これらの異性体はTEQ合計の内80%を占める。これら5つの異性体を持つ回収率は、すべて95%の信頼限界の範囲に入る分析が可能である。この分析による再現性は、各異性体の回収率の標準偏差が10 20%の範囲に入るものであった。(表 - 1)

1g血清試料においては、25g血清試料の場合と比較するとPCDDとPCDFの異性体ではおよそ1/3の回収率であり、PCBでは同等あるいはそれ以上の回収率であった。(表 - 1)

回収率はカラムを通す流速に依存することが示唆され、分析上固相化抗体と結合するために十分な時間を与えてやる必要がある。25g血清試料と1g血清試料の回収率の対比は、サンプル負荷比も重要であることを示唆している。25gの血清試料の方が高い回収率が得られたのは、抗体の結合部位との相互作用をより効果的にするにはサンプル負荷をゆっくりと行う良いということであると考えられる。よって、溶出工程の前に2mlの牛胎児血清で溶解したサンプルを免疫親和力ゲルビーズと30分間平衡状態に達するまで共存させると、25gの血清試料と同等の回収率が得られた。

IACの大きさを2mlから0.5mlに減少させても、回収率に変化は見られなかった。よって0.5mlカラムはまだ分析上十分な結合部位を持つこととなり、カラム容量が小さいために回収率が減少するということは考えられない。カラム容量を縮小することは、抗体の必要量、及び洗浄、溶出、抽出工程の溶媒量を減少させることとなる；より経済的観点からのアプローチを与えることとなる。

抗原抗体試験法(ELISA)から、カラムでの異性体の回収率が概算で予想できる。表1には、PCDD、PCDF及びPCBの異性体のELISA I50値が示した。もしI50値が2.5ng以下であった場合、免疫親和力カラムにおいて強い結合を示す異性体である。しかしながら、I50値と回収率の関係は定量的ではない。ダイオキシンでは2,3,7,8-TCDDと1,2,3,7,8-PeCDDのI50値は3倍ほど違うが、そのIACからの回収率はほとんど同等である。ダイオキシンからジベンゾフランへの概想もあ

まり良くない。2,3,4,7,8-PeCDFの感度は2,3,7,8-TCDDの10%程度しかないが、IACにおいてこの2つの異性体は同等かそれ以上の回収率である。PCBはELISAの交差反応性や免疫親和力カラムによる回収率に見られるように、抗体はPCBと最小の結合力を示した。

将来的には、すべての異性体を保持することができる混合免疫ビーズを作成する。IACの自動化は、血清試料の精製工程の効率化を目指しさらに改良を重ね目下進行中である。

<volume,page no.>

45,41-44

<section>

ORGANOHALOGENE COMPOUNDS

<English title>

USING SFE FOR SIMULTANEOUS DETERMINATION OF PCBs AND PAHs IN VARIOUS MARINE SPECIES AND SEDIMENTS.

<Japanese title>

海生生物及び底質中のPCBs・PAHs同時定量におけるSFEの使用

<authors>

Luigi Turrio-Baldassari,Alessandro di Domenico,Nicola Iacovella,Cinzia La Rocca

<key words>

SFE,DETERMINATION,PCB,PAH,MARINE SPECIES,SEDIMENT

<Japanese key words>

SFE、定量、PCB、PAH、海生生物、底質

<captions>

表 - 1 同位体ラベル内部標準の平均回収率、変動係数、最小値、最大値 (2 8 底質サンプル)

表 - 2 同位体ラベル内部標準の平均回収率、変動係数、最小値、最大値 (4 7 魚類・軟体動物試料)

<summary>

SFE法によってPCB、PAHs測定をする場合、内部標準物質の回収率がどのように異なるかを研究した。対象は

海洋底質 2 8、魚試料 4 7 である。試料マトリックスによって回収率にばらつきが見られるが、実際、SFEは

試料種による影響を受けやすく、極性の大きい化合物は試料との相互作用も大きい。このような場合にはメタ

ノールを添加することで回収率を上げることができる場合もある。いずれにしてもSFE法における回収率は試

料による違いが大きく、今回はPAHsにおけるばらつきが大きく、PCBでは小さいという結果が得られた。

<comments by translator>

<translator>

福田和宏

<end>

<volume,page no.>

45,45-48

<section>

ANALYSIS 2

<English title>

MULTICOMPONENT ANALYSIS OF ORGANOCHLORINE AND ORGANOCHLORINE
CONTAMINANTS IN HUMAN MILK,BLOOD PLASMA, LIVER AND ADIPOSE TISSUE

<Japanese title>

人間のミルク、血漿、肝臓、脂肪組織中の有機塩素化合物及び有機臭素化合物汚染物質の多成分分析

<authors>

Daiva Meironyte Guvenius and Koidu Noren

<key words>

Multicomponent analysis, Organohalogen compounds, Clean-up ,Extraction, Blood plasma

<Japanese key words>

多成分分析、有機ハロゲン化合物、クリーンアップ、抽出、血漿

<captions>

図1 人体組織中の有機ハロゲン化合物の多成分分析の計画フロー

<summary>

増加する汚染物質を調べるために、多くの化合物が分析できる多成分同時分析の手法が求められている。この研究では、従来の手法を改良し、また、分析対象にPBDEs ,OH-PCBsを加えた。改良点として、従来、液-液分配を、液-ゲル分配に変更した。液-ゲル分配は、エマルジョン形成の問題を生じず、また、サンプルの液量を10mlに減らすことが可能になった。

<comments by translator>

多成分同時分析は、今後、重要になるであろう。今後の研究に期待したい。

<translator>

辻 聡志

<end>

<volume,page no.>

45,49-52

<section>

ANALYSIS 2

<English title>

New High Capacity Disposable Silica Columns (HCDS) instead of GPC for Automated Clean-up of Biological Fatty Matrices in PCDD/Fs and cPCBs Analysis.

<Japanese title>

GPCの代替法として大容量シリカカラムを用いた生物試料中ダイオキシン類の分析

<authors>

Jean-Francois Focant, Gauthier Eppe and Edwin De Pauw

<key words>

GPC,HCDS,biological fatty material,PCDD/Fs,cPCBs,clean-up

<Japanese key words>

ゲルろ過カラム、大容量シリカカラム、生物試料中の油性物質、ダイオキシン類、クリーンアップ

<captions>

Fig1. 精度管理図

Fig.2. HCDSおよびGPCを用いて行った卵試料とマッコウクジラ試料の分析結果

Table 1. 精度管理試料および日間精度管理試料の回収率の比較

<summary>

生物試料中のダイオキシン類の分析を行う際の前処理について、ゲルろ過法とPower-Prep SystemTMを用いた使い捨てシリカカラム処理（HCDS）の比較を行った。HCDS法を用いた場合、ゲルろ過法に比べ安価で迅速な処理が実行でき、油分を多く含んだ低濃度試料についても1日で10試料について抽出液からGC-MSに供するまでの処理が行えた。

<comments by translator>

<translator>

津田定豊

<end>

<volume,page no.>

45,53-56

<section>

ANALYSIS 2

<English title>

FRACTIONATION OF PCDD/DF AND PCB IN SPE CARBON TUBES.

COMPARISON TO OTHER FRACTIONATION METHODS IN HUMAN PLASMA ANALYSIS

<Japanese title>

SPEカーボンチューブを用いたPCDD/DF及びPCBの分画と他の分画方法との比較(人の血漿試料)

<authors>

M.Cabes, M.J.Montana, J.Diaz-Ferrero, R.Marti, F.Broto-Puig, L.Comellas, and M.C.Rodriguez-Larena

<key words>

Fractionation, SPE carbon tube, human plasma, automation,PCDD/F

<Japanese key words>

分画, 固相抽出, SPEカーボンチューブ, 人の血漿試料, 自動処理, ダイオキシン類

<captions>

Figure 1. SPEカーボンチューブにおけるPCDD/Fの溶出挙動:トルエンをdirect-flowで溶出した場合(a)、トルエンをreverse-flowで溶出した場合(b)

Table 1. 各分画法の比較結果

<summary>

SPEカーボンチューブ(Supelclean ENVI-Carb SPE tube)を用いてPCDDs/DFs、co-PCBs、other-PCBsについての分画を行った。トルエン等の溶媒をdirect-flowで展開した場合には4～5CDDs/DFsしか溶出しなかったが、reverse-flowで流した場合に良い回収が得られた。また、PCBs、co-PCBs、PCDDs/DFsの分画も良好であった。人の血漿試料についてSPE法とフロリジルオープンカラム法、HPLC法(pyrenyl-silica column)の比較を行った。回収率、溶媒使用量、処理時間、自動化などについて考えた場合、SPE法が最も有効であると言える。

<comments by translator>

<translator>

津田定豊

<end>

<volume,page no.>

45,57-59

<section>

ORGANOHALOGENE COMPOUNDS

<English title>

TOTAL SYNTHESIS OF (U-13C)DIELDRIN,ENDRIN,OXYCHLORDANE,AND RELATED
POLYCHLORINATED
NORBORNENE PESTICIDES

<Japanese title>

(炭素13)ディルドリン、エンドリン、オキシクロルデン及び関連する多塩素化norbornene
殺虫剤の全合成

<authors>

J.C.Bradley,D.J.Aberhart,T.J.Eckersley,R.PADYKULA,M.ElMasri,W.K.Banner,A.Racoveanu,and
S.S.Yuan,

<key words>

synthesis, dieldrin, endrin, oxychlordan

<Japanese key words>

合成、ディルドリン、エンドリン、オキシクロルデン

<captions>

<summary>

ヘキサクロシクロペンタジエンから誘導されるクロルデン、エンドクリンのような塩素化物は
norbornene型をしており、環境汚染物質であるがゆえに正確な定量が不可欠である。この目的で
同位体希釈法が多く利用されている。本報では同位体希釈法に無くてはならない13Cラベル
体、
ディルドリン、エンドリン、オキシクロルデン及び関連するnorbornene殺虫剤の合成法を報告
している。

<comments by translator>

<translator>

福田和宏

<end>

<volume,page no.>

45,60-63

<section>

ORGANOHALOGENE COMPOUNDS

<English title>

LABORATORY STUDY ON THE EFFECTS OF MOLECULAR CHLORINE ON EPA METHODS 23
FOR

PCDD/PCDF SAMPLING AND ANALYSIS

<Japanese title>

研究室における分子塩素の及ぼす影響研究

～ PCDD/PCDFのサンプリング及び分析に関するEPA法23において～

<authors>

Gary Hinshaw,Scott Klamm,Karin Bauer,Carl Daly,and Linda Jacobson

<key words>

MOLECULAR CHLORINE, EPA METHOD 23, PCDD/PCDF

<Japanese key words>

分子塩素、EPA法 2 3、PCDD/PCDF

<captions>

表 - 1 試験マトリックスと実験条件

図 - 1 実験装置図、 図 - 2 ダイナミックスパイク回収率 - PCDDs、

図 - 3 ダイナミックスパイク回収率 - PCDFs

図 - 4 全異性体のダイナミックスパイク回収率

<summary>

米国Utah州Grantsville近郊の一次マグネシウム精錬工場から 1 9 0 0 0 ppmもの塩素ガスを
含むガス

が放出され、ダイオキシン生成の可能性が懸念されている。これを受けてEPAでは高濃度塩素
存在下

でのダイオキシン測定をラボレベルにおいて検討した。その結果、塩素が高濃度で存在すると
2378-PCDF

が初期添加量以上に検出された。これは塩素付加による影響と思われる、2378-PCDF以上に添
加した

5～8-PCDFについては増加が見られない。今後、更なる検討が必要である。

<comments by translator>

<translator>

福田和宏

<end>

<volume,page no.>

45,64-67

<section>

ANALYSIS 2

<English title>

HAIR ANALYSIS : ANOTHER APPROACH FOR THE ASSESSMENT OF HUMAN EXPOSURE TO PERSISTENT ORGANOCHLORINE POLLUTANTS (POPs)

<Japanese title>

毛髪分析：難分解性有機塩素化合物汚染物質(POPs)による人体暴露評価をするための別のアプローチ

<authors>

Adrian Covaci, Maria Tutudaki, Aristidis M. Tsatsakis and Paul Schepens

<key words>

Hair, Persistent organochlorine, Pesticide,Clean-up, Extraction,

<Japanese key words>

毛、難分解性有機塩素化合物、農薬、クリーンアップ、抽出、

<captions>

表1 液に漬けられた毛髪サンプルにおける内標準とp,p-DDEの回収率

表2 ギリシャ、ルーマニア、ベルギーの毛髪サンプルのPOPs濃度

<summary>

毛髪サンプルを用いた難分解性有機塩素化合物汚染物質(POPs)の人体暴露評価の研究は、「短期及び長期の暴露を評価できる」、「同じ検体から容易に繰り返しサンプリングできる」という利点があるにもかかわらず、過去にほとんど行われていない。この研究では、いくつかの抽出方法を試み比較した結果、「酸性の加水分解がケラチンの分解に有効であること」「ヘキサン:ジクロロメタン(4:1)混合溶媒による抽出が、DDTsの回収率を上げること」が明らかになった。

<comments by translator>

毛髪のサンプリングは、容易であるため、指標として用いるのに適している。著者らが述べているように、人体の他の部位の濃度との関連が明らかになれば、更に有効である。今後の研究に期待したい。

<translator>

辻 聡志

<end>

<volume,page no.>

45,68-71

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

Determination of Dioxins and Furans in water sample by HRGC/HRMS and Pretreatment using Solid-Phase Microextraction

<Japanese title>

SPMEを用いた前処理法並びに高分解能GC/MSによる水試料中のダイオキシン及びフランの定量

<authors>

Seok-won Eom, Seung-Koo Ahn, Min-Young Kim, Jae-Young Shin

<key words>

dioxins, furans, SPME, water sample, HRGC/HRMS

<Japanese key words>

マイクロ固相抽出法, 水試料, 高分解能GC/MS

<captions>

図1 抽出方法の違いによる抽出効率の比較

表1 7 μ M-PDMSファイバーを使用して水試料を分析した際の, 標準物質添加量, 分析平均値, 本法による下限値, 回収率並びに相対標準偏差 (分析平均値はn=16から算出)

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,72-73

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

ULTRA TRACE LEVEL POPs MONITORING IN VENICE LAGOON WATER BY LARGE VOLUME SAMPLING

<Japanese title>

大容量サンプリング装置によるベニス潟湖水における超微量レベルでの残留性有機汚染物質のモニタリング

<authors>

Stefano Raccanelli, Vladimiro Bonamin, Maurizio Favotto, Claudio Gianoli

<key words>

POPs, Large volume sampling, waste water, limit value

<Japanese key words>

残留性有機汚染物質, 大容量サンプリング装置, 排水, 検出限界値

<captions>

No captions

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,74-77

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

ANALYSIS OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN THE NEW ARK BAY
ESTUARY, NEW JERSEY, U.S.A

<Japanese title>

アメリカニュージャージー州ニューオーク湾入り江における残留性有機汚染物質の分析

<authors>

David I.Thai, Snell A.Mills, Timothy P.Wilson, and Jennifer L.Bonin

<key words>

POPs, sediment, large volume samples, GC/MS analysis

<Japanese key words>

残留性有機汚染物質, 底質, 大容量試料, ガスクロマトグラフ質量分析法

<captions>

no captions

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,78-80

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

COMPARISON OF THE EXTRATION EFFICIENCY OF POLYCHLORINATED DIBENZO-P-DIOXINS AND POLYCHLORINATED DIBENZOFURANS FROM SOILS USING ASE & SOXHLET

<Japanese title>

ASE及びソックスレー抽出を用いた土壌からのダイオキシン類抽出効率の比較

<authors>

In Cheol Ryu, Jung hoon Uom, Youn Goog Lee, Seok Won Eom, Jae young Shin

<key words>

PCDD/DF, ASE, Soxhlet, soil

<Japanese key words>

ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン, ポリ塩化ジベンゾフラン, 高速溶媒抽出, ソックスレー, 土壌

<captions>

表1 土壌からのASEとソックスレー抽出率の比較

表2 ASEとソックスレーを用いた土壌中のダイオキシン類濃度

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,82-85

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

CONGENER-SPECIFIC ANALYSIS AND TOXICOLOGICAL EVALUATION OF PCDDs,PCDFs
AND CO-PCBS IN YUSHO RICE OIL

<Japanese title>

油症ライスオイル中のポリ塩化ジベンゾパラジオキシン，ポリ塩化ジベンゾフラン及びコプラ
ナーポリ塩化ビフェニルの全異性体分析並びに毒性評価

<authors>

Yuan Yao, Takumi Takasuga, Shigeki Masunaga and Junko Nakanishi

<key words>

congener-specific analysis, PCDDs, PCDFs, co-PCBs, yusho rice oil

<Japanese key words>

異性体分析，ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン，ポリ塩化ジベンゾフラン，コプラナーポリ塩
化ビフェニル，油症ライスオイル

<captions>

表1 油症ライスオイル中のポリ塩化ジベンゾパラジオキシン及びポリ塩化ジベンゾフラン濃度
(ppb)

表2 油症ライスオイル中の2,3,7,8置換ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン，ポリ塩化ジベンゾフ
ラン異性体及びコプラナーポリ塩化ビフェニル濃度並びに毒性当量 (ppb)

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,86-89

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

Development of Dioxin Toxicity Evaluation Method in Human milk by Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (part 1: Basic Strategy for Methodology Construction)

<Japanese title>

エライザによる母乳中のダイオキシン毒性評価法の開発 (その1: 分析法構築のための基礎的戦略)

<authors>

Hiroyuki Nakazawa, Yukio Sugawara, Koichi Saito, Masahiko Ogawa, and Susumu Kobayashi, Yasuhiko Matsuki

<key words>

human milk, ELISA, conventional GC/MS method, TEQ, optimal isomer

<Japanese key words>

母乳, エライザ, GC/MSによる公定法, 毒性当量, 最適な異性体

<captions>

図1 エライザ及びGC/MSによる母乳中のダイオキシン分析フローチャート

図2 ダイオキシン異性体と毒性当量間の相関: (A) 1,2,3,7,8-PeCDDとTEQ, (B) 2,3,4,7,8-PeCDFとTEQ

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,90-93

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

Development of pre-treatment method for Co-PCBs in biological materials

<Japanese title>

生物試料におけるコプラナーポリ塩化ビフェニルの前処理法の開発

<authors>

Noboru IMANO and Kenji NAKAAKI

<key words>

microwave, soxhlet extraction, Co-PCBs, biological material

<Japanese key words>

超音波抽出, ソックスレー抽出, コプラナーポリ塩化ビフェニル, 生物試料

<captions>

表1 種々の溶媒を用いた反応バイアル及び液々抽出時のコプラナーポリ塩化ビフェニルの抽出効率

図1 豚肝臓における超音波分解法とソックスレー/アルカリ分解法との関係

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,94-97

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

DETERMINATION AND COMPARISON OF PERSISTENT ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN
SOIL REFERENCE MATERIALS

<Japanese title>

土壤標準試料における残留性有機塩素化合物の定量並びに比較

<authors>

Joseph Palausky, Mark Davis, Anne-Marine Owens, Steven Baca, and Gerry
Henningesen

<key words>

PCDD, PCDF, Co-PCB, soil reference materials, TEQ

<Japanese key words>

ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン, ポリ塩化ジベンゾフラン, コプラナーポリ塩化ビフェニ
ル, 土壤標準試料, 毒性当量

<captions>

表1 分析対象物質並びに使用毒性等価係数

表2 濃度及び毒性当量の結果比較

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,98-100

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

ISOLATING LARGE AMOUNTS OF BIOACCUMULATED PERSISTENT ORGANIC
POLLUTANTS (POPs) FOR TOXICITY TESTS

<Japanese title>

毒性試験を目的とした生物中に濃縮された残留性有機汚染物質の大量精製

<authors>

John C.Meadows, Carl E.Orazio, Robert W.Gale, and Don E..Tillitt

<key words>

dialysis, PCDD/PCDFs, PCBs, PAH, OCPs

<Japanese key words>

透析, ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン, ポリ塩化ジベンゾフラン, ポリ塩化ビフェニル, 多
環芳香族炭化水素, 有機塩素系農薬

<captions>

No captions

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,101-104

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

Extraction of Dioxins from Municipal Incinerator Fly Ash with Supercritical CO₂ in Comparison with Soxhlet Extraction

<Japanese title>

超臨界CO₂抽出を用いた都市焼却炉飛灰からのダイオキシン類の抽出-ソックスレー抽出との比較

<authors>

Satoshi Kawajiri, Motonobu Goto and, Tsutomu Hirose

<key words>

Dioxins, fly ash, Supercritical CO₂, soxhlet extraction

<Japanese key words>

ダイオキシン類, 飛灰, 超臨界CO₂, ソックスレー抽出

<captions>

表1 飛灰試料の特性,

図1 ダイオキシン異性体の実濃度

図2 超臨界CO₂抽出の概略図

図4 ダイオキシンの超臨界抽出に対する圧力効果

図5 超臨界抽出とソックスレー抽出との比較

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45, 106-109

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

HRGC/HRMS ANALYSIS OF CHLORINATED DIOXINS AND FURANS, 209 PCB CONGENERS AND CHLORINATED PESTICIDES IN A SINGLE SAMPLE ALIQUOT: APPLICATION TO PLASMA SAMPLES.

<Japanese title>

単一試料における塩素化ダイオキシン及びフラン、209のPCB同族体、及び塩素化殺虫剤のHRGC/HRMS分析：血漿試料への応用

<authors>

M. Coreen Hamilton, Douglas J. Weir and Brian R. Fowler
Axys Analytical Services Ltd. PO Box 2219, 2045 Mills Road, Sidney, B.C. Canada
V8L 3S8

<key words>

HRGC/HRMS, dioxins, furans, PCB congeners, chlorinated pesticides

<Japanese key words>

高分解能ガスクロマトグラフ分析，ダイオキシン，フラン，ポリ塩化ビフェニル，有機塩素系農薬

<captions>

図1. 血漿試料のダイオキシン／フラン、PCB同族体、および塩素化殺虫剤の一斉分析の概略図 表1a. 1.7gの鳥類の血液試料におけるPCB同族体、およびダイオキシン／フランの代表的な結果 表1b. 1.7gの鳥類の血液試料における殺虫剤の代表的な結果

<content>

〔緒言〕

多様なマトリクス中に存在するダイオキシン、フラン、PCB、そして殺虫剤といった塩素化有機化合物の分析に関しては多くの分析方法が報告されているが、これら化学品の毒性や環境中における残存性、および脂質が豊富な生体試料における蓄積性とそれによる食物連鎖の問題から、優れた選択性と検出下限を提供する分析方法へと関心は移っている。高分解能質量分析検出器を装備した高分解能ガスクロマトグラフィー（HRGC/HRMS）の使用は、この目的に適した選択肢の一つであり、広範囲にわたる抽出・クリーンアップの手順と共に用いれば、この方法の優れた真価が発揮される。

ダイオキシンおよびフランに関するEPA Method 1613B(1)とPCB同族体に関するEPA Method

1668の草案(2)は、そのような技術の現状において使用されている方法である。これらの

方法は水質、土壌、生体試料やその他のマトリクスの分析において、pg/Lあるいはng/kgの低いレベルの検出下限で日常的に用いられている。これらの方法の欠点は各方法がそれぞれダイオキシン+フランのグループのように一つの塩素化化合物のグループのみを対象としている点である。Method 1613Bによるダイオキシン/フラン分析の抽出・クリーンアップ過程においては、ほとんどのPCB同族体はGC/MS分析の前に廃棄されてしまう。しかしながら、コプラナーPCB同族体はPCDD/PCDFからは分離されないため、サロゲート標準品として適切にラベルされたコプラナーPCBを添加することで、Method 1613Bは容易にコプラナーPCB(IUPAC #77、126、169)を含むように変更することが可能である。しかし、全PCBあるいは209のPCB同族体全てにわたる情報が必要な場合には、新たにサンプルを分け取ってMethod 1668等に従って分析を行わなければならない。DDTや他の塩素化殺虫剤の分析には、さらにまた別の分析手順が必要となるであろう。これらの分析方法のどの一つの方法を行った場合でも、試料は消費され、かつ対象となっていない有機塩素化合物の情報は失われてしまう。このことは分析試料が魚、鳥などの動物の器官組織や血液などのように手に入る量が限られている場合には深刻な問題となり得る。本論文においては、単一試料を用いた一連の作業で3つのグループの塩素化有機化合物(ダイオキシン/フラン、209のPCB同族体、および有機塩素系殺虫剤)の全てを測定する方法を示した。この方法は、Method 1613Bおよび1668の両方に完全に準拠している。従って、検出下限に関しては妥協する必要はなく、またデータ品質に関して他の基準を適用する必要はない。この方法には同位体希釈(標準品が手に入るならば)あるいは内部標準法を用いたHRGC/HRMSによる一連の塩素化殺虫剤の分析もまた含まれる。

[分析方法]

試料の処理および分析方法の概略を図1に示す。一連の¹³Cラベル化したサロゲート標準品を分析処理の前に添加した。標準品にはMethod 1668に対しては、ラベル化されたPCBs-77、105、118、126、156、157、169、180、および189が含まれ、またMethod 1613B

に示されている17種類の2,3,7,8置換ダイオキシンおよびフランのラベル化された類縁体が含まれている。殺虫剤に対しては¹³Cラベル化したヘキサクロロベンゼン、 γ -HCH、PCB-101、p,p'-DDE、p,p'-DDTが重水素ラベル化した α -エンドサルファンと同様に添加された。ラベル化されたクリーンアップ用標準品は抽出後、クリーンアップ直前に付加的に添加した。試料の処理終了後、GC/MS分析直前に最終的にその他のラベル化された標準品を加えた。これらの標準品についてはMethod 1613B および 1668に詳細に述べられている。

本法の血漿試料に対する適用についてここに示す。鶏の血液は屠殺場から入手し、遠心分離により血漿を分離した。血漿は分析するまで-20℃にて保管した。秤りとした試料にオーセンティックのダイオキシン、フラン、PCBそして殺虫剤の一定量を添加し、スパイクされた血漿試料を調製した。

機器分析はMicroMass VG70-VSE あるいはAutospec Ultima 磁場型高分解能質量分析計にHP5890/6890ガスクロマトグラフおよびCTCオートサンプラーを装着したものをを用いて分析を行った。PCB同族体分析にはSPB-Octyl(30m, 0.25mm id)のカラムを使用した。殺虫剤およびPCDD/PCDF分析にはDB-5(60m, 0.25mm id, 0.1 μ m film thickness)のカラムを用いた。2,3,7,8-TCDFの濃度確認が必要な場合にはDB-225(30 m, 0.25 mm id, 0.15 μ m film thickness)を使用した。

ここに記載されている2つの方法を1つにまとめた方法には、Method 1613B および1668に示されている全ての試料および装置に関するQA/QCのプロトコールが適用されている。209のPCB同族体の校正方法はMethod 1668Aに記載されている。

[結果と考察]

広範囲なクリーンアップを必要とし、また、しばしばごく僅かの試料量しか得られない複雑なマトリクスである血漿試料を分析することで本法の有用性が示された。血漿試料のような場合にはここで示したようないくつかの方法をまとめた分析手順が必要不可欠となる。4 検体のスパイクした血漿試料の結果を以下に示す。各試料は対象となるダイオキシン、PCB同族体、および殺虫剤をスパイクした1gの血漿試料からなる。ラベル化されたダイオキシン、フランおよびPCB標準品はMethod 1613Bおよび1668の詳細に従って添加した。ラベル化された殺虫剤の標準品も同様に添加して、一連の処理を行った。Method 1613Bに従って、フロリジルのF1+F2画分（図 1 参照）は微極性殺虫剤が含まれるものとして分析を行い、フロリジルのF3+F4画分は極性殺虫剤が含まれるものとして分析が行われた。また、E2画分はダイオキシンおよびフランが含まれているものとして分析が行われた。フロリジルのF1+F2およびE2画分は、その後1つにまとめられてMethod 1668の草案にしたがってPCB同族体の分析が行われた。13の毒性のある同族体から209の全ての同族体に適用を広げるため、この方法にはいくつかの事項が追加された。これらの追加事項は順次EPA Method 1668Aに追加されている。

殺虫剤にスパイクした量は4.2から41.6ngだった。ブランクおよび血漿試料そのものについては殺虫剤は検出されなかった。スパイクしたサンプルについては4つの試料全てにおいて相対標準偏差(RSD)が15%以下で良好な再現性を示した。スパイクの絶対量についての回収率は65から120%の範囲だった。ダイオキシンは2,3,7,8-TCDDおよびTCDFについては200pgをスパイクし、OCDDおよびOCDFについては2000pgをスパイクした。また、他の同族体については1000pgをスパイクした。ブランク値はOCDDとOCDFについては<10pgであり、TCDDおよびTCDFについては<0.3pgだった。そして、他のダイオキシンおよびフランについては<0.2pgの存在量だった。全てのダイオキシンのサロゲートおよびオーセンティックの回収率は、Method 1613Bで許容されている範囲内に落ち着いた。今回の試料においてはオーセンティックのダイオキシン/フランについても、2つの化合物を除いてRSDで3.5%以下という良好な再現性を示した（OCDFと1,2,3,7,8,9-HxCDDはRSDで10%だった）。

フロリジルF1+F2およびE2画分を一緒にした後、それを用いて209のPCB同族体の分析を行った。スパイクした量は25ng(mono-およびdichloro-同族体)から75ng(nonachloro-およびdecachloro-同族体)だった。ブランクはPCB15を除いて10pg以下だった（PCB15は約20pg）。最初の実験結果ではEPA Method 1668の草案の基準を校正およびサロゲートの回収率は満たしていた。

本法の有用性を証明するため、1.7gの鳥の血液を抽出し、分析を行った。この単一試料の抽出物について、27の殺虫剤と同様にMethod 1613Bについてのダイオキシン/フランそして209のPCB同族体全てについての結果が得られた。いくつかの項目についての結果を以下に示す。

この試料の結果により、ダイオキシンが低濃度の時でも、コプラナーPCBやそのサロゲートがダイオキシン画分の定量に関して何の影響も及ぼさないことが示された。実際、この試料は典型的なMethod 1613BのQCの基準に適合していた。同様にダイオキシン、殺虫剤、それらのサロゲートおよび回収化合物の存在はMethod 1668の草案の手順による209のPCB同族体の定量に関して何の影響も及ぼさなかった。結論として、本法は限られた量の試料における残存性塩素化有機汚染物質の多成分分析の抽出および分析方法として効果的であることが示された。

謝辞：

本処理法の開発に参加し、Method 1668の草案の全同族体分析へ拡張、および殺虫剤のHRMS分析法の開発を助けてくれたAxys Analytical Services のスタッフに心より感謝致します。

[参考文献]

1. EPA Method 1613, Revision B, Tetra- Through Octa-Chlorinated Dioxins and Frans
by Isotope Dilution HRGC/HRMS, September 15, 1997
2. EPA Draft Method for the Mesurement of Toxic PCB congeners By Isotope Dilution
HRGC/HRMS, October 4, 1995 Draft Revision
3. Modified EPA Method 1668A. Draft Method for the Mesurement of Toxic PCB congeners
By Isotope Dilution HRGC/HRMS, October 4, 1995 Draft Revision incorporating additional protocols developed by Axys for quantification of 209 congeners(the basis
for Method 1668, Revision A).

<volume,page no.>

45,110-113

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

REPEATABILITY (PRECISION) OF DIOXIN STACK GAS CONCENTRATION MEASUREMENTS

<Japanese title>

ダイオキシンの排ガス濃度測定における繰返し精度

<authors>

H.Gregor Rigo

<key words>

repeatability, dioxin, stack gas

<Japanese key words>

繰返し精度, ダイオキシン, 排ガス

<captions>

図1 データ範囲によるダイオキシンの排ガス濃度測定における繰返し精度 (I-TEQ)

表1 I-TEQ適用結果並びに全ダイオキシン異性体データに基づく統計値の概要

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,114-117

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

DIFFERENCE IN THE RATIOS OF PCDD/PCDF TOXIC CONGENERS IN ORGANIC AND INORGANIC MATRICES. STATISITICAL EVALUATION OF ANALYTICAL MEASUREMENTS

<Japanese title>

有機及び無機試料における毒性を有するダイオキシン，フラン異性体比の相違並びに分析・測定に関する統計的な評価

<authors>

Sergei S.Yufit

<key words>

PCDD/DF, toxic congeners, organic and inorganic matrices

<Japanese key words>

ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン，ポリ塩化ジベンゾフラン，有毒性異性体，有機及び無機マトリックス

<captions>

図1 統計的スケール

表1 無題，

表2 無機試料

表3 有機試料

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,118-121

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

FIRST WORLDWIDE INTERLABORATORY STUDY ON POLYBROMINATED DIPHENYL
ETHERS (PBDEs)

<Japanese title>

世界初のポリ臭素化ジフェニルエーテルにおけるインターラボラトリースタディ（外部精度管理）

<authors>

Jacob de Boer

<key words>

interlaboratory study, PBDEs, RSD values

<Japanese key words>

精度管理，ポリ臭素化ジフェニルエーテル，相対標準偏差値

<captions>

表1 ポリ臭素化ジフェニルエーテルの精度管理における未確定結果の概要

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,122-125

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

ONLINE MEASUREMENT SYSTEM FOR PCDD/F AND OTHER ORGANIC POLLUTANTS IN
STACK GASES OF WASTE INCINERATORS AND THERMAL PROCESSES

<Japanese title>

産業廃棄物の排ガス並びに熱工程におけるダイオキシン類及び他の有機汚染物質に対するオン
ライン測定システム

<authors>

Ludwig T., Jager J.

<key words>

stack gas, PCDD/F, online measurement system, indicator isomer

<Japanese key words>

排ガス, ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン, ポリ塩化ジベンゾフラン, オンライン測定システ
ム, 指標異性体

<captions>

図1 I-TEQ適用の17種ダイオキシン, フラン異性体プロファイル,

図2 廃棄物測定装置の流れ図

図3 連続測定装置の配置

図4 指標異性体-1,2,3,4,6,7,8-7塩素化体フランに対する結果

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45, 126-129

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

THE STABILITY OF THE ETHER BOND OF PCDD/PCDF STRUCTURE BY METHYLATION REACTION IN THE INJECTOR OF GC/MS AT 300 °C USING REAGENT TRIMETHYLANILINIUMHYDROXYDE IN METHANOL

<Japanese title>

トリメチルアニリウムヒドロキシドのメタノール溶液を試薬として用いた、300 °C の GC/MS インジェクターでのメチル化反応におけるPCDD/PCDF骨格のエーテル結合の安定性

<authors>

Ernest Voncina and Darinka Brodnjak Voncina
Public Health Institute, Prvomajska 1, 2000 Maribor, Slovenia
Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Smetanova 17, Maribor University, 2000 Maribor, Slovenia

<key words>

dibenzo-p-dioxin, dibenzofurans, trimethylaniliniumhydroxyde, aromatic ether bond, 2,2'-dimethoxy diphenylether

<Japanese key words>

ジベンゾ-p-ダイオキシン, ジベンゾフラン, トリメチルアニリウムヒドロキシド, 芳香族性エーテル結合, 2,2'-ジメトキシ ジフェニルエーテル

<captions>

図1. TMAOHのメタノール溶液なしで導入した時のGC/MSクロマトグラム(a)、1,3,6,8-TCDDおよび1,2,8,9-TCDD由来のマスフラグメントであるm/z 320のクロマトグラム(b)、および2,2'-ジメトキシ-テトラクロロ-ジフェニルエーテルを代表するフラグメントであるm/z 366のクロマトグラム。

図2. TMAOHのメタノール溶液を用いてガスクロマトグラフのインジェクター部分で反応を行った時のGC/MSクロマトグラム(a)、1,3,6,8-TCDDおよび1,2,8,9-TCDD由来のマスフラグメントであるm/z 320のクロマトグラム(b)、および生成した2,2'-ジメトキシ-テトラクロロ-ジフェニルエーテルを代表するフラグメントであるm/z 366のクロマトグラム。

図3. 2,2'-ジメトキシ-テトラクロロ-ジフェニルエーテルのEI(+)マススペクトル

図4. トリメチルアニリウムヒドロキシドのメタノール溶液を試薬として用いると、熱分解生成物のメチル化が起こった。1,3,6,8-TCDDおよび1,3,7,9-TCDDのエーテル結合解裂時には塩素化誘導体である2,2'-ジメトキシ-ジフェニルエーテルが生成した。

<content>

[緒言]

塩素化ジベンゾ-p-ダイオキシンとジベンゾフランは熱的および化学的に安定な化合物である。ほとんどの場合、それらは焼却により熱的に分解される。分解の第二の可能性としては触媒作用による酸化あるいは還元である。濃硫酸や強塩基を用いて分離および精製という処理を行っている間は、それらは実質的には不変である。実験室レベルで最もしやすいダイオキシンの分解方法はUV光源を用いた適切な溶媒中での光分解である。

ジベンゾ-p-ダイオキシン骨格の芳香族性エーテル結合の安定性については300 のガスクロマトグラフのインジェクターでのトリメチルアニリウムヒドロキシド(TMAOH)のメタノール溶液を用いたメチル化反応により研究が行われている。この試薬は微量の有機化合物の分析測定において誘導体化のためにしばしば用いられる。関連化合物の安定性と反応性については前もって知られている所である。

[分析方法]

イオントラップ型質量分析計Finnigan GCQを用いて、ガスクロマトグラフのインジェクターで直接誘導体化が行われた。使用カラムは溶融シリカカラムであるDB-5(30m x 0.25 mm i.d.)で、インジェクターの温度は300 だった。スプリットレス法が用いられた。分離条件を以下に示す。キャリアガスのヘリウムの流速は1ml/min.でイオントラップ型検出器の温度は250 だった。オープン温度は10 /min.の速度で125から300 まで昇温し、最終温度を10分間保持するようにプログラムを行った。1,3,6,8-TCDDと1,2,8,9-TCDDのノナン標準溶液を用いた(濃度は5ng/ul)。実験は以下の手順に従って行った。ダイオキシン溶液の最初の導入は試薬無しで行った。2回目の実験では試薬(TMAOH)のメタノール溶液とダイオキシン溶液を一緒に導入した。

[結果と考察]

インジェクター部分において、試薬はおそらく異方的あるいは等方的に熱分解したと思われる(1,2)。高い誘電率を持ち、かつ適度に反応性の低い溶媒であるメタノールにおいてはイオン対とラジカル対の共存が可能となる。芳香族性エーテル結合の解裂はアニリンの四級窒素のカチオンと求核性溶媒であるメタノールにより影響を受ける。ダイオキシンのエーテル結合の解裂は300 において容易に行われた。GC/MSクロマトグラムと2つの特徴的なフラグメントの質量数におけるクロマトグラムを図1および2に示す。フラグメントm/z 320は1,3,6,8-TCDDと1,2,8,9-TCDDを代表するものである。そして、m/z 366はTMAOHのメタノール溶液による反応生成物由来のフラグメントである。生成した2,2'-ジメトキシ-テトラクロロ-ジフェニルエーテルのスペクトルの一つを図3に示す。PCDDおよびPCDF双方のエーテル結合の解裂は非常に容易に行われた。2,2'-ジメトキシ-ジフェニルエーテルはダイオキシンより生成する。

図3の質量スペクトルは塩素化 ortho-ortho ジメトキシジフェニルエーテルの構造を支持している。エーテル結合の解裂はテトラクロロダイオキシン異性体に限らず、4塩素化から8塩素化までのジベンゾダイオキシンおよびジベンゾフランの高塩素化化合物においても同様に起こる。

TMAOHのメタノール溶液による開環反応は、これら有毒化合物の化学的分解の進行における一つの段階であると思われる。2,2'-ジメトキシ-ジフェニルエーテル生成における推定生成経路を図4に示す。

[参考文献]

1. E. Voncina, T. Solmajer, Thermolysis on Aluminium Oxides Chemisorbed 3-

Chlorophenol as Example for the Fly Ash Mediated Surface Catalysis Reaction,
Chemosphere, 1998, 37, 2335-2350

2. E. Voncina(2000) Formation Mechanism of Polychlorinated Dibenzodioxins and
Polychlorinated Dibenzofurans(Thesis), Ljubljana University, COBISS-ID
107195648

<volume,page no.>

45,130-133

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

Optimized Ionization Condition for the Trace Analysis of PCDD/PCDF with Ion Trap MS/MS

<Japanese title>

イオントラップ型MS/MSによるダイオキシン類分析のためのイオン化条件の最適化

<authors>

Yukio Kemmochi, Ken-ichi Futami, and Kaori Tsutsumi

<key words>

optimization, PCDD/PCDF, ion trap MS/MS, emission current, electron energy

<Japanese key words>

最適化, ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン, ポリ塩化ジベンゾフラン, イオントラップMS/MS, エミッション電流, イオン化エネルギー

<captions>

図1 イオン化条件及び面積値 (標準試料, 5塩素化体フラン)

図2 イオン化条件及び面積値 (土壌抽出液, 5塩素化体フラン)

表1 定量値からの偏差

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,134-137

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

QUALITY ASSURANCE IN PLANAR PCBs ANALYSIS-VALIDATION OF THE METHOD AND RESULTS FROM FRESHWATER FISH ANALYSIS

<Japanese title>

コプラナーポリ塩化ビフェニル分析のバリデーションにおける分析値の保証（淡水魚の分析より得られた方法並びに結果から）

<authors>

Pavel Gregor, Jana Hajslova, Vladimir Kocourek and Jacob de Boer

<key words>

planar PCBs, analysis-validation, freshwater fish

<Japanese key words>

プラナーポリ塩化ビフェニル，分析バリデーション，淡水魚

<captions>

表1 プラナーポリ塩化ビフェニル分析における相対標準偏差の比較

表2 チャブ（淡水魚）におけるプラナーポリ塩化ビフェニル定量値の分析機関間の比較

図1 魚可食部からの脂質単離における抽出方法の相違による比較

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,138-140

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

NEW SAMPLING FILTER FOR PCDDs/PCDFs AND Co-PCBs IN EXHAUST GAS FROM INCINERATORS

<Japanese title>

焼却炉排ガスにおけるポリ塩化ジベンゾパラジオキシン，ポリ塩化ジベンゾフラン及びコプラナーポリ塩化ビフェニルのための新しい採取フィルター（の開発）

<authors>

Osamu Kajikawa, Katsuhisa Honda, and Takamoto Fujii

<key words>

new sampling filter, impinger method, PCDDs/PCDFs, Co-PCBs, exhaust gas

<Japanese key words>

新採取フィルター，インピンジャー法，ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン，ポリ塩化ジベンゾフラン，コプラナーポリ塩化ビフェニル，排ガス

<captions>

表1 新しく開発したポリ塩化ジベンゾパラジオキシン/ポリ塩化ジベンゾフラン/コプラナーポリ塩化ビフェニル採取フィルターの仕様，図1 試験方法

図2 ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン及びポリ塩化ジベンゾフラン濃度（相関）

図3 コプラナーポリ塩化ビフェニル濃度（相関）

図4 ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン及びポリ塩化ジベンゾフラン（濃度比較）

図5 コプラナーポリ塩化ビフェニル（濃度比較）

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,141-144

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

DEVELOPMENT OF A REAL-TIME CONTINUOUS EMISSIONS MONITOR FOR HAZARDOUS AROMATIC AIR POLLUTANTS

<Japanese title>

有害芳香族大気汚染物質のためのリアルタイムによる連続モニターの開発

<authors>

Harald Oser, Michael J.Coggiola, Gregory W.Faris, Bengt Volquardsen, and David R.Crosley

<key words>

Jet-REMPI, TOF-MS, HAPs

<Japanese key words>

ジェット-共振増幅型多光子イオン化，飛行時間型質量分析計，有害芳香族大気汚染物質

<captions>

図1 259nm周辺のベンゼンの遷移に対する相対するイオンシグナル及び分光の一致状況

図2 ベンゼン（78amu），トルエン（92amu）及びクロロベンゼン（112amu）に対する REMPIスペクトル由来の波長

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,145-148

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

Intercalibration Study on PCDD,PCDF and planar PCBs for Standard Solutions and Flyash Sample in Japan

<Japanese title>

日本における標準溶液及び飛灰試料でのポリ塩化ジベンゾパラジオキシン，ポリ塩化ジベンゾフラン及びコプラナーポリ塩化ビフェニルに関するインターキャリブレーションスタディ（外部精度管理）

<authors>

Takumi Takasuga, Tohru Matsumura, Shozo Asada

<key words>

intercalibration study, dioxin analysis, standard solution, fly ash sample

<Japanese key words>

外部精度管理，ダイオキシン分析，標準溶液，飛灰試料

<captions>

表1 分析機関内の標準溶液の結果（19機関）

表2 分析機関内の飛灰試料（A,B,C）の結果（単位:ng/g（乾燥重量））

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,149-151

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

AN ONLINE SYSYTEM FOR MONITORING DIOXIN PRECURSOR IN FLUE GAS

<Japanese title>

排ガス中のダイオキシン前駆物質モニタリングのためのオンラインシステム

<authors>

Masuyoshi Yamada, Yuichiro Hashimoto, Masao Suga, Yasuaki Takada, Atsumu Hirabayashi, Minoru Sakairi, Yoshinari Hori, Shinji Tanaka, Mamoru Mizumoto, and Masami Sakamoto

<key words>

online system, dioxin precursor, flue gas, negative APCI, ITMS

<Japanese key words>

オンラインシステム, ダイオキシン前駆物質, 排ガス, ネガティブ大気圧化学イオン化, イオントラップ型質量分析計

<captions>

図1 モニタリングシステムの概略図

図2 排ガスのマススペクトル,

図3 排ガス中のトリクロロフェノールおよび一酸化炭素濃度

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,153-155

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

DESIGN OF A NEW GAS CHROMATOGRAPHIC COLUMN AND STATIONARY PHASE FOR DIOXIN ANALYSIS USING A NOVEL COMPUTER MODELING TECHNIQUE

<Japanese title>

新しいコンピューターモデル技術を用いたダイオキシン分析のための新ガスクロマト用カラム及び固定相の考案

<authors>

Frank L.Dorman, Christopher M.English, Eric J.Reiner, Karen MacPherson

<key words>

gas chromatograph, column, stationary phase, computer modeling

<Japanese key words>

ガスクロマトグラフ, カラム, 固定相, コンピューターモデリング

<captions>

図1 カラム間の相関関係に対する保持プロット

図2 2種類のダイオキシン異性体 (1,2,3,8-, 2,3,7,8-T4CDD) に対し, 仮想液相上による選択性の違いを確定するところの図

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,156-159

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

A REFERENCE MATERIAL FOR ROUTINE PERFORMANCE MONITORING OF METHODS
MEASURING DIOXIN-LIKE COMPOUNDS IN SOLID MATERICES

<Japanese title>

ダイオキシン類分析法の日常確認用標準試料（固体試料）

<authors>

S.Selliah, S.Cussion, E.J.Reiner,K.A.Macpherson, T.M.Kolic, D.Toner and B.Chittim

<key words>

CRM, dioxin-like compounds, sediment, interlaboratory study

<Japanese key words>

標準試料，ダイオキシン類，底質，外部精度管理

<captions>

表1 生データ（オンタリオ環境省，外部精度管理99-2）

図1 2,3,7,8-4塩素化ダイオキシン及びポリ塩化ビフェニル126のヨーデン（youden）プロット

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,160-163

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

ANALYSIS OF PCDD/PCDFs BY ION-TRAP DETECTOR. APPLICATION TO WASTE SAMPLE

<Japanese title>

イオントラップ型検出器によるポリ塩化ジベンゾパラジオキシン，ポリ塩化ジベンゾフランの分析並びに廃棄物試料への適用

<authors>

Begona Fabrellas, Paloma Sanz, David Larrazabal and Esteban Abad

<key words>

PCDD/PCDFs, ion-trap, GC/MS/MS, waste sample

<Japanese key words>

ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン，ポリ塩化ジベンゾフラン，イオントラップ，ガスクロマトグラフタンデム質量分析法，廃棄物試料

<captions>

表1 ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン及びポリ塩化ジベンゾフラン分析のための最適化したGC/MS/MS条件，

表2 化合物固有のMS/MSパラメーター，

図1 一般廃棄物焼却炉の飛灰中の2,3,7,8置換異性体分布（HRGC/MS/MS）

図2 一般廃棄物焼却炉の飛灰中の2,3,7,8置換異性体分布（HRGC/HRMS）

図3 都市固形廃棄物中の2,3,7,8置換異性体分布（HRGC/MS/MS）

図4 都市固形廃棄物中の2,3,7,8置換異性体分布（HRGC/HRMS）

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,164-167

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

INTERLABORATORY EXERCISE FOR THE ANALYSIS OF PCDD/FS IN SAMPLES OF SEWAGE SLUDGE

<Japanese title>

下水汚泥試料中のダイオキシン類分析のためのインターラボラトリーエクササイズ（外部精度管理）

<authors>

Joanna L.Stevens, Nicholas J.L.Green and Kevin C.Jones

<key words>

interlaboratory exercise, PCDD/Fs, sewage sample

<Japanese key words>

外部精度管理，ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン，ポリ塩化ジベンゾフラン，下水汚泥

<captions>

表1 下水汚泥試料に対する相対標準偏差-パーセント表示（n=5）

表2 dx2 標準底質試料に対する報告値における中央値（n=5），参照値，95%信頼限界値（pg/g乾）並びに 標準溶液に対する報告値における中央値（n=5）及び実濃度（pg/μl）

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,168-171

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

Development of Dioxin Toxicity Evaluation Method in Human Milk by Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (part 2-Examination of Preprocessing Technique to Make ELISA compatible with GC/MS method)

<Japanese title>

エライザによる母乳中のダイオキシン毒性評価法の開発（その2:ガスクロマトグラフ質量分析法と適合性のあるエライザ法開発のための前処理技術の検討）

<authors>

Koichi Saito, Masahiko Ogawa, Mikiko Takekuma, Susumu Kobayashi, Yukio Sugawara, Hiroyuki Nakazawa and Yasuhiko Matsuki

<key words>

dioxin, human milk, surrogate, three layer-sulfuric acid silicagel column

<Japanese key words>

ダイオキシン，母乳，サロゲート，3層硫酸シリカゲルカラム

<captions>

図1 2種類並びに10種類の内部標準物質を使用，測定して得られたデータ間の相関（ $n=19, r=0.956$ ）

<translator>

中村朋之

<end>

<volume,page no.>

45,172-175

<section>

ANALYSIS-POSTER

<English title>

Development of Dioxin Toxicity Evaluation Method in Human Milk by Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (part Ⅱ: Assay Validation for Human Milk)

<Japanese title>

エライザによる母乳中のダイオキシン毒性評価法の開発（その3:母乳に対するアッセイ系の評価）

<authors>

Yukio Sugawara, Koichi Saito, Masahiko Ogawa, Susumu Kobayashi, Guomin Shan, Bruce D.Hammock, Hiroyuki Nakazawa and Yasuhiko Matsuki

<key words>

ELISA, human milk, hapten, cross-reaction

<Japanese key words>

エライザ, 母乳, ハプテン, 交差反応

<captions>

表1 TCDD（2,3,7,84塩素化ダイオキシン）, サロゲート標準物質であるTMDD及びダイオキシンハプテンの構造式

表2 エライザ法によるTMDD等量とガスクロマトグラフ質量分析法に基づき計算されたダイオキシン及びフランによる毒性等量値との相関（n=17,r=0.920）

<translator>

中村朋之

<end>