

<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 SYSTEM 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>