

表-20 食事試料(G1 試料 女性、年齢38歳、体重50 kg)

1 日目(1533 g)	2 日目(1722 g)	3 日目(1524 g)
パン(フランスパン、マフィン、ム、チーズ) ゆで卵(卵)	トースト(食パン、マーガリン) 玉子焼き(卵) ソーゼージ	チーズパン ベーコンエッグ(卵、ベーコン) ヨーヨー牛乳
スパゲッティ(パスタ、トマト、焼き肉、マーガリン) ミカ	お好み焼き(小麦粉、タネ、トウモロコシ、イモ) 味噌汁(ジャガイモ、ネギ)	ビーフソープ(米、トウモロコシ、コンソメ)
ご飯(米) 味噌汁(ジャガイモ、ネギ) 野菜あんかけ(豆腐、卵、タネ、コンソメ、 シイタケ、かぶ、水菜)	ご飯(米) 味噌汁(ダイコン、豆腐、山芋) 煮物(豚肉、レンコン、ゴボウ、コンニャク) 酢の物(わかめ、コンソメ、ゴマ)	竜田揚げ(マグロ、ダイコン) おでん 白あえ(豆腐、煮干し、ゴマ、わかめ、コンソメ、 コンニャク)
菓子(小麦粉、チーズ、クリーム) ヨーヨー 緑茶	菓子(黒砂糖、小麦粉) ルッコラ ココア(黒豆ココア) アロジューズ 緑茶	まんじゅう キャンディ 緑茶 紅茶

表-21 食事試料(G2 試料 女性、年齢61歳、体重52 kg)

1 日目(2323 g)	2 日目(2280 g)	3 日目(2334 g)
ご飯(米) 味噌汁(油揚げ、豆腐、ネギ) 魚(アジ、みりん干し) おひたし(わかめ、ゴマ) 佃煮(子持ち昆布) 漬物(ダイコン)	トースト(食パン、ブルーベリージャム) サラダ(ダイコン、キャベツ、ム) ゆで卵(卵) リンゴ	ご飯(米) 味噌汁(油揚げ、ダイコン) きのこ炒め(エリンギ、練り製品) 漬物(ダイコン、ハクサイ)
やきめし(米、タネ、コンソメ、ピーマン、卵) 味噌汁(油揚げ、豆腐、ネギ) 佃煮(子持ち昆布)	おしるこ(小豆) 餅 お茶漬(米) 魚(サケ) 漬物(ダイコン)	ご飯(米) スープ 餃子(ハクサイ、タネ、キノコ) ムニエル(アジ) 煮物(サケ、ダイコン、レンコン、コンニャク、豚肉)
ご飯(米) きのこ炒め(タネ、シイタケ、シイタケ、ベーコン) 焼き魚(サケ、ダイコン) 酢の物(たまご、ダイコン) 漬物(ダイコン)	ご飯(米) 煮物(サケ、ダイコン、レンコン、コンニャク、豚肉) トント焼き(豚肉) あんかけ(かぶ、トウモロコシ) 漬物(かぶ、ダイコン)	ご飯(米) 煮魚(カレイ) 煮物(ハクサイ、厚揚げ) スープ(かぶ、ベーコン) 納豆(納豆、かぼちゃ) 漬物(ダイコン)
ピーナッツ 緑茶 ヨーヨー ルッコラ 水	ヨーヨー 紅茶 お茶 清涼飲料水 水	バナナ 野菜ジュース お茶 ヨーヨー 水

表-22 食事試料(G3 試料 女性、年齢64歳、体重51 kg)

1 日目(2314 g)	2 日目(3078 g)	3 日目(2816 g)
ご飯(米) 味噌汁(湯葉、肴、ワ) ムニル(アジ) 納豆 プロヨーグル、チゲンサイ ヨーグルト(黒ゴマ)	ご飯(米) 味噌汁(ワカ、油揚げ、チゲンサイ、卵) 焼き魚(サ) 磯辺焼き(チウ、青川) おひたし(オクラ、カボチ) 漬物(ハカイ) ヨーグルト(抹茶)	ご飯(米) 味噌汁(ナ、油揚げ、チゲンサイ) 魚(イサ) 煮物(さつま揚げ、チゲンサイ、エニヤク) おひたし(ホウレンソウ、黒ゴマ) キビラ(ハ、ゴマ) ヨーグルト(抹茶)
そば(そば、牛肉、肴、さつま揚げ、ナシ)	やきめし(米、キャベツ、タネ、豚肉、肴) スープ(キウリ)	そば(そば、豚肉、白肴、カボチ)
ご飯(もち米) キビラ(リンゴ) 揚げなす(ナ) 焼き魚(サ)	ご飯(米) すきやき(牛肉、タネ、白肴、エニヤク、 エビ、卵) 刺身(ハツ、カボチ) 酢の物(チヤ)	ご飯(米) 天ぷら(ゴボウ、チウ、イサ) キャベツ サダ(ハツ、リンゴ、キウリ、マネズ) 佃煮(ゴボ、ササゲ、ゴマ、カボチ)
まんじゅう クラッカー 干し柿 和菓子(あん) 緑茶 水	マドレーヌ アイスcream(チョコレート) 緑茶 コーヒー 水	干し柿 おかき(ビシヤツ) 緑茶 水

表-23 食事試料(H1 試料 男性、年齢65歳、体重53 kg)

1 日目(2284 g)	2 日目(2555 g)	3 日目(2381 g)
ご飯(米) 味噌汁(シジミ) 目玉焼き(卵) 焼き海苔 漬物(菊いも)	ご飯(米) 味噌汁(豆腐、ワカ) 目玉焼き(卵) 焼き海苔	ご飯(米) 味噌汁(ジャガイモ、ワカ) ベーコンエッグ(卵、ベーコン) 焼き海苔 漬物(キウリ)
ご飯(米) 焼き魚(サ) からし和え(菜の花、ワカ、からし味噌)	ご飯(米) 煮物(ジャガイモ、ニンジン、キャベツ、タネ、豚肉) マカヒツサダ(マカヒ、キウリ、ニンジン、卵)	ご飯(米) シュウマイ 黒豆
ご飯(米) 照り焼き(ブリ、ダイン) 茶碗蒸し(鶏肉、卵、シイタケ、ヒ) ベーコンいため 仔ゴ、トマト	ご飯(米) 野菜炒め(豚肉、タネ、アスパラ) 和え物(オクラ、シラス、カボチ) 煮物(ヒジキ、ニンジン、油揚げ) 漬物(キウリ)	ご飯(米) 炸フライ(サ、キャベツ) サダ(レタス、プロヨーグル、ナ) 仔ゴ
ヨーグルト 緑茶	パン 緑茶	プリン 緑茶 リンゴジュース

表-24 食事試料(H2 試料 男性、年齢66歳、体重70 kg)

1 日目(2174 g)	2 日目(2389 g)	3 日目(2060 g)
ご飯(米) 味噌汁(ワカ、工片) 漬物(加、水菜) 梅干し	ご飯(米) 味噌汁(豆腐、ワ-工) 漬物(加、水菜) 梅干し	ご飯(米) 味噌汁(豆腐、ワ-工、岩のり) 漬物(水菜) 梅干し
ｽﾊﾟﾞ ｳｯﾁﾎﾟﾘﾀﾝ(ﾊﾟｽﾀ、ﾄﾏﾄ、ﾀﾞﾈ、ﾋﾟｰﾏﾝ、 ｺﾝｼﾞﾝ、ﾏｯｼﾞｵｰﾙﾑ) 牛乳	ｻﾄﾞ ｳｯﾁ(食ﾊﾟﾝ、ﾏｰｶﾞﾘﾝ、ﾙﾑ、卵、ｷｬﾞ、 ﾚﾀｽ) 牛乳	ｻﾀﾞ 巻き(米、川、卵、ｶｶ、ｼｰｷﾝ、 ﾎﾟﾂﾀﾞ) 牛乳
ご飯(米) 焼き魚(ﾋﾞ ﾀ) ｲﾁｲ 漬物(加、水菜) 落花生	ご飯(米) ﾌﾞｲ(ワｶ、ﾀﾞﾈ、ｷｬﾞ) 煮物(ｲ、ｼﾞｮ) 厚揚げ(豆腐、ｼﾞｮ) 納豆(納豆、ﾀﾞｲ、ﾀﾞ)	ご飯(米) 唐揚げ(合鴨、ｷﾞ ﾀ) ｲ焼 炒め物(ｲ、ﾀ) 漬物(水菜)
お茶 日本酒 ﾋｰﾙ	ﾊﾞ ﾀ お茶 ﾋｰﾙ 日本酒	お茶 ﾋｰﾙ 日本酒

表-25 食事試料(H3 試料 女性、年齢47歳、体重53 kg)

1 日目(1668 g)	2 日目(1486 g)	3 日目(1611 g)
ご飯(米) 味噌汁(ﾀﾞ) 焼き魚(ﾀﾞ) 佃煮(ｺﾞ、ｺ) ﾖｰｸﾞﾙﾄ	ﾁｮｺﾚｯﾄﾞ(ﾊﾟﾝ、ﾁｮｺﾚｯﾄﾞ、ﾏｰｶﾞﾘﾝ) ｻﾀﾞ(ﾚﾀｽ、ｺﾝｼﾞﾝ、ｷﾞ、ﾏﾈｰｽ) ﾙﾑ ﾖｰｸﾞﾙﾄ	ご飯(米) 味噌汁(ﾀﾞ、工) 焼き魚(ﾀﾞ) ﾖｰｸﾞﾙﾄ
ｽﾊﾟﾞ ｳｯﾁﾐﾄﾞｰｽ(ﾊﾟｽﾀ、ﾀﾞﾈ、ｷﾞ、ｺﾝｼﾞﾝ、 豚肉、ｺﾝ) ﾙﾑ ﾚｯﾄﾞ(ﾊﾟﾝ、卵、ﾙﾑ、ﾏﾈｰｽ、ﾏｰｶﾞﾘﾝ) ﾖｰｸﾞﾙﾄ	おにぎり(米、ｺ、梅干し) ｼﾞｮ ｶﾙﾒｲ ｻﾀﾞ(ｷﾞ、ﾏﾈｰｽ)	焼きそば(麵、ｷﾞ ﾀ、ｺﾝｼﾞﾝ、 ﾋﾟｰﾏﾝ) ﾖｰｸﾞﾙﾄ
ご飯(米) 煮魚(ﾀﾞのあら) 炒め物(豚肉、ｷﾞ ﾀのｷ) ｺﾞ(ｺ、卵) ｻﾀﾞ(ﾚﾀｽ、ｷ、ｷ、ﾄﾞ)	ご飯(米) 中華炒め(鶏肉、ｷ、ﾋﾟｰﾏﾝ、長) 水餃子(豚肉、工、ﾙ、) 春巻き(工、ﾙ、)	かつ丼(米、豚肉、卵、ﾀﾞ、長、 ｺﾝｼﾞﾝ、 ｼ) ｻﾀﾞ(ワ、ﾚﾀｽ、ｺﾝｼﾞﾝ、 ﾙ) お吸い物(ｺ)
ｸｯｷｰ ｺｰﾋｰ 緑茶	たまごケーキ ﾖｰｸﾞﾙﾄ ｺｰﾋｰ 緑茶	緑茶

(9) ハウスダスト

各地域において一般家庭及び事業所をそれぞれ1地点選定し、ハウスダストを採取した。採取状況の概要を表-26～29に示した。

表-26 ハウスダストの採取状況

	E地域	
	一般家庭	事業所
区域	LDK24帖及び和室8帖	1区画
主な電化製品	カラーテレビ(2003年型)	パソコン(2000年～) 80台 プリンター(2000年～) 15台 コピー機(2000年～) 3台
採取状況	サイドボード 及び窓周辺	パソコン等周辺 ロッカー及び棚上部
採取量	0.5782 g	1.3479 g

表-27 ハウスダストの採取状況

	F地域	
	一般家庭	事業所
区域	LD12帖	1区画(70 m ²)
主な電化製品	カラーテレビ エアコン	パソコン 16台 プリンター 2台 ファックス 1台 テレビ 1台 ビデオ 1台
採取状況	カラーテレビ周辺 エアコン上部	机周辺 ロッカー上部
採取量	0.3892 g	1.1376 g

表-28 ハウスダストの採取状況

	G地域	
	一般家庭	事業所
区域	DK10帖及び和室6帖	1区画(300 m ²)及び応接室
主な電化製品	テレビ(1999年型) ビデオ エアコン 冷蔵庫	パソコン 49台 プリンター 1台 コピー機 2台 ファックス 1台 テレビ 5台 冷蔵庫 1台
採取状況	電化製品周辺 棚及びピアノ上部 窓付近	机、パソコン等周辺 ロッカー上部 LANターミナル
採取量	1.5408 g	6.6176 g

表-29 ハウスダストの採取状況

	H地域	
	一般家庭	事業所
区域	3部屋	3区画及び廊下
主な電化製品	テレビ(1986,96年型) 2台 ステレオ 冷蔵庫(1986,97年型) 2台 レンジ(1987年型) エアコン(2002,03年型) 2台 洗濯機(1986年型)	パソコン(2000年~) 45台 プリンター 6台 コピー機 1台 ファックス 3台 テレビ 4台 ビデオ 4台
採取状況	電化製品周辺 タンス	パソコン等周辺 ロッカー上部
採取量	1.2420 g	3.0587 g

4 分析方法

(1) 臭素系ダイオキシン類

【試料の前処理】

[大気・降下ばいじん]

採取したろ紙及びポリウレタンフォームを風乾後、ろ紙はトルエン、ポリウレタンフォームはアセトンでそれぞれ16時間ソックスレー抽出を行った。ろ紙及びポリウレタンフォームの抽出液を合わせ減圧濃縮器を用いて40℃以下で濃縮し、トルエンに溶解した。これを100 mlのメスフラスコに定容し前処理液とした。以下の操作は、前処理液を分取した後ヘキサン100 ml程度に転溶し、内標準物質を加えたものについて行った。なお、操作はすべて遮光した試験室で、褐色ガラス器具あるいはアルミ箔で包んだガラス器具を用いて行った。

[土壌・底質]

風乾した試料を2 mmでふるった後、円筒ろ紙に50 g採取し、銅粉20 gを加え、トルエンで16時間ソックスレー抽出を行った。抽出液を無水硫酸ナトリウム20 gを詰めた漏斗に通過させて脱水した後、減圧濃縮器を用いて40℃以下で濃縮し、100 mlのメスフラスコに定容し前処理液とした。以下の操作は、前処理液を分取した後ヘキサン100 ml程度に転溶し、内標準物質を加えたものについて行った。なお、操作はすべて遮光した試験室で、褐色ガラス器具あるいはアルミ箔で包んだガラス器具を用いて行った。

[地下水・水質]

固相抽出装置に試料200 Lを通水した後、採取したディスク型固相及びガラス繊維ろ紙を風乾した。ディスク型固相及びガラス繊維ろ紙をトルエンで16時間ソックスレー抽出を行った。抽出液を減圧濃縮器を用いて40℃以下で濃縮した後、ヘキサンに溶解し、内標準物質を加えた。なお、操作はすべて遮光した試験室で、褐色ガラス器具あるいはアルミ箔で包んだガラス器具を用いて行った。

[水生生物・野生生物・食事試料]

均一に調製された試料200 gを500 ml容のなす形フラスコ2本にとり(食事試料は500 gをなす形フラスコ5本に採取)、内標準物質を加え、2 mol/L水酸化カリウム溶液200 mlを加え、室温で12時間かくはんした。これを1 L容分液漏斗に移し、メタノール150 ml及びヘキサン100 mlを加え、10分間振とうした。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にはヘキサン100 mlを加え、同じ操作を2回繰り返した。ヘキサン抽出液を合わせ、2 W/V%塩化ナトリウム溶液200 mlを加えて回転するように緩やかに揺り動かした。静置後、水層を捨て、ヘキサン層に再び2 W/V%塩化ナトリウム溶液100 mlを加え、同じ操作を繰り返した。ヘキサン層は、無水硫酸ナトリウム20 gを詰めた漏斗に通過させて脱水した後、減圧濃縮器を用いて40℃以下で約100 mlまで濃縮して前処理液とした。なお、操作はすべて遮光した試験室で、褐色ガラス器具あるいはアルミ箔で包んだガラス器具を用いて行った。

[ハウスダスト]

風乾した試料を円筒ろ紙に全量採取し、トルエンで16時間ソックスレー抽出を行った。抽出液を無水硫酸ナトリウム20 gを詰めた漏斗に通過させて脱水した後、減圧濃縮器を用いて40 以下で濃縮し、100 mlのメスフラスコに定容し前処理液とした。以下の操作は、前処理液を分取した後ヘキサン100 ml程度に転溶し、内標準物質を加えたものについて行った。なお、操作はすべて遮光した試験室で、褐色ガラス器具あるいはアルミ箔で包んだガラス器具を用いて行った。

【試料溶液の調製】

前処理液を300 ml容の分液漏斗に移し、濃硫酸10 mlを加え緩やかに混合し、静置後、硫酸層を捨てた。この操作を硫酸層の色が消えるまで繰り返した後、ヘキサン層に精製水20 mlを加え、緩やかに振とうし、静置後、水層を捨て、更に2 W/V%塩化ナトリウム溶液50 mlによる洗浄を2回繰り返した。次いで、ヘキサン層に5 W/V%炭酸水素ナトリウム溶液10 mlを加え、緩やかに振とうし、静置後、水層を捨て、ヘキサン層を無水硫酸ナトリウム10 gを詰めた漏斗に通過させて脱水した。減圧濃縮器を用いて40 以下で濃縮して約5 mlとした。

底質試料については、必要に応じて更に還元銅による処理を加えた。硫酸処理したヘキサン溶液又はシリカゲルカラム後のヘキサン濃縮液に、還元銅5 gを加え10分間振とうした後、還元銅を分別除去し、減圧濃縮器を用いて40 以下で濃縮して約5 mlとした。

ヘキサン濃縮液をシリカゲルカラム(2 g)に移し、ヘキサン200 mlを流した。この溶出液を300 ml容なす形フラスコにとり、減圧濃縮器を用いて40 以下で濃縮して約5 mlとした。ヘキサン濃縮液をフロリジルカラム(5 g、1%含水)に移し、ヘキサン50 mlで洗浄後、60 V/V%ジクロロメタン-ヘキサン溶液200 mlを流し、目的物質を溶出させた。この溶出液を300 ml容なす形フラスコにとり、減圧濃縮器を用いて40 以下で濃縮して約5 mlとした。このヘキサン濃縮液を10 ml容濃縮用試験管に移し、窒素気流下で0.5 mlまで濃縮した。濃縮液を活性炭分散シリカゲルカラム(0.5 g)に移し、25 V/V%ジクロロメタン-ヘキサン溶液100 mlで洗浄後、トルエン300 mlを流し、目的物質を溶出させた。この溶出液を300 ml容なす形フラスコにとり、減圧濃縮器を用いて40 以下で約5 mlに濃縮した。

得られた濃縮液を少量のヘキサンで10 ml容の濃縮用試験管に移し、窒素気流下で溶媒を乾固直前まで濃縮し、シリンジスパイク50 μ l(又は20 μ l)を加えて試料溶液とした。なお、操作はすべて遮光した試験室で、褐色ガラス器具あるいはアルミ箔で包んだガラス器具を用いて行った。

【空試料溶液の調製】

試料を加えずに、【試料の前処理】及び【試料溶液の調製】と同様の操作をして得られたものを空試料溶液とした。

【標準溶液の調製】

臭素系ダイオキシン類標準原液及び¹³C標識臭素系ダイオキシン類をデカンで希釈して、100~0.1 ng/ml(内標準10 ng/ml)の定量用混合標準溶液を作成した。また、¹³C標識臭素系ダイオキシン類をデカンで希釈して、10 ng/mlのクリーンアップスパイク溶液及びシリンジスパイク溶液を作成した。

MoBPCDD及びMoBPCDFの測定

機種：Autospec ULTIMA [micromass Ltd.]

カラム：Fused Silica DB-5HT [Agilent Technologies]

長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚0.1 μm

導入系：スプリットレス

温度：試料注入口 260

カラム 160 (1 min保持) 5 /min昇温 300 (1 min保持)

10 /min昇温 310 (1 min保持)

イオン源温度：300

イオン化電流：500 μA

イオン化法：EI

イオン化電圧：30～40 V

分解能：10,000

設定質量数	MoB-TrCDF	m/z 349.8491, 351.8461
	MoB-TrCDD	m/z 365.8440, 367.8410
	MoB-TeCDF	m/z 383.8092, 385.8071
	MoB-TeCDD	m/z 399.8041, 401.8021
	[¹³ C ₁₂]MoB-TeCDD	m/z 411.8444, 413.8423
	MoB-PeCDF	m/z 417.7702, 419.7681
	MoB-PeCDD	m/z 433.7651, 435.7631
	MoB-HxCDF	m/z 451.7312, 453.7292
	MoB-HxCDD	m/z 467.7262, 469.7241
	MoB-HpCDF	m/z 487.6893, 489.6873
	MoB-HpCDD	m/z 503.6851, 505.6822
	[¹³ C ₁₂]HpCDF	m/z 419.8220, 421.8190

【定量】

定量用混合標準溶液1 μlをガスクロマトグラフ-高分解能質量分析装置に注入して、各臭素数に応じた設定質量数ごとにSIMを行った。得られたSIMチャートから、各臭素化物の内標に対するピーク面積比(A)を求めた。同様に、試料溶液についてもピーク面積比(B)を求め、定量値を算出した。なお、内標準物質の回収率はシリジスパイクを基準に算出し、40～120%の範囲に入ったものについて定量した。

【計算】

$$\text{濃度 (pg/g, L, m}^3, \text{m}^2/\text{day}) = \frac{Q(\text{pg}) \times \frac{\text{試料溶液のピーク面積比(B)}}{\text{標準溶液のピーク面積比(A)}}}{\text{試料量 (g, L, m}^3, \text{m}^2/\text{day)}}$$

Q：内標準物質添加量

【検出下限】

臭素系ダイオキシン類の検出下限を表-30及び31に示した。

表-30 臭素系ダイオキシン類の検出下限

分析項目	大気 pg/m ³	降下ばいじん pg/m ² /day	土壌・底質 pg/g	地下水・水質 pg/L
TeBDD	0.004	2	0.3	0.01
PeBDD	0.007	4	0.5	0.02
HxBDD	0.04	20	3	0.1
HpBDD	0.07	40	5	0.2
OBDD	0.2	100	10	0.5
TeBDF	0.004	2	0.3	0.01
PeBDF	0.007	4	0.5	0.02
HxBDF	0.04	20	3	0.1
HpBDF	0.07	40	5	0.2
OBDF	0.2	100	10	0.5
MoB-TrCDD	0.004	2	0.3	0.01
MoB-TeCDD				
MoB-PeCDD	0.007	4	0.5	0.02
MoB-HxCDD	0.01	8	1	0.04
MoB-HpCDD	0.04	20	3	0.1
MoB-TrCDF	0.004	2	0.3	0.01
MoB-TeCDF				
MoB-PeCDF	0.007	4	0.5	0.02
MoB-HxCDF	0.01	8	1	0.04
MoB-HpCDF	0.04	20	3	0.1

表-31 臭素系ダイオキシン類の検出下限

分析項目	水生生物 野生生物 pg/g	野生生物 (スナメリ) pg/g	食事 pg/g	ハウスダスト pg/g
TeBDD	0.01	0.1	0.004	10
PeBDD	0.02	0.2	0.008	20
HxBDD	0.1	1	0.04	100
HpBDD	0.2	2	0.08	200
OBDD	0.5	5	0.2	500
TeBDF	0.01	0.1	0.004	10
PeBDF	0.02	0.2	0.008	20
HxBDF	0.1	1	0.04	100
HpBDF	0.2	2	0.08	200
OBDF	0.5	5	0.2	500
MoB-TrCDD	0.01	0.1	0.004	10
MoB-TeCDD				
MoB-PeCDD	0.02	0.2	0.008	20
MoB-HxCDD	0.04	0.4	0.02	40
MoB-HpCDD	0.1	1	0.04	100
MoB-TrCDF	0.01	0.1	0.004	10
MoB-TeCDF				
MoB-PeCDF	0.02	0.2	0.008	20
MoB-HxCDF	0.04	0.4	0.02	40
MoB-HpCDF	0.1	1	0.04	100

* スナメリ以外

【試薬】

ヘキサン、ジクロロメタン、トルエン、アセトン、メタノール

: ダイオキシン類分析用[和光純薬工業株式会社]

デカン

: 特級[東京化成工業株式会社]

硫酸

: 特級[関東化学株式会社]

水酸化カリウム

: 特級[和光純薬工業株式会社]

精製水

: あらかじめヘキサンで洗浄したもの

塩化ナトリウム

: 特級[和光純薬工業株式会社]

炭酸水素ナトリウム

: 特級[関東化学株式会社]

無水硫酸ナトリウム

: PCB 分析用[関東化学株式会社]

銅粉

: 鹿 1 級[関東化学株式会社]、あらかじめヘキサンで洗浄したもの

還元銅(粒状)

: 元素分析用[和光純薬工業株式会社]

シリカゲル

: Wako-gel DX[和光純薬工業株式会社]、あらかじめヘキサンで洗浄したもの

1%含水フロリジル

: フロリジル(残留農薬試験用)[和光純薬工業株式会社]に、1%となるように精製水を
加え、振とうし調製したもの

活性炭分散シリカゲル : ダイオキシン類分析用[関東化学株式会社]

【装置】

ガラス器具 : 分液漏斗、トールピーカー、なす形フラスコ、クロマト管、濃縮用試験管等

(ガラス器具は褐色を使用、又はアルミ箔によって遮光して使用した。)

ソックスレー抽出装置

ロータリーエバポレーター

ウォーターバス

振とう機

ガスクロマトグラフ - 高分解能質量分析計

【標準品】

すべて Cambridge Isotope Laboratories 社(米国)製

2,3,7,8-TeBDD	[¹³ C ₁₂]2,3,7,8-TeBDD*
1,2,3,7,8-PeBDD	[¹³ C ₁₂]1,2,3,7,8-PeBDD*
1,2,3,4,7,8-HxBDD	[¹³ C ₁₂]1,2,3,4,7,8-HxBDD*
1,2,3,6,7,8-HxBDD	[¹³ C ₁₂]1,2,3,6,7,8-HxBDD*
1,2,3,7,8,9-HxBDD	[¹³ C ₁₂]1,2,3,7,8,9-HxBDD*
OBDD	
2,3,7,8-TeBDF	[¹³ C ₁₂]2,3,7,8-TeBDF*
1,2,3,7,8-PeBDF	[¹³ C ₁₂]1,2,3,7,8-PeBDF**
2,3,4,7,8-PeBDF	[¹³ C ₁₂]2,3,4,7,8-PeBDF*
1,2,3,4,7,8-HxBDF	[¹³ C ₁₂]1,2,3,4,7,8-HxBDF*
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	
3-MoB-2,7,8-TrCDF	[¹³ C ₁₂]1-MoB-2,3,7,8-TeCDD*
2-MoB-3,7,8-TrCDD	[¹³ C ₁₂]1,2,3,7,8,9-HxCDD**
1-MoB-2,3,7,8-TeCDF	
1-MoB-2,3,7,8-TeCDD	
2-MoB-3,6,7,8,9-PeCDD	
1-MoB-2,3,6,7,8,9-HxCDD	
1-MoB-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	

* : クリーンアップスパイク用

** : シリンジスパイク用

【分析法フローシート】

分析法フローシートを図-13～16に示した。

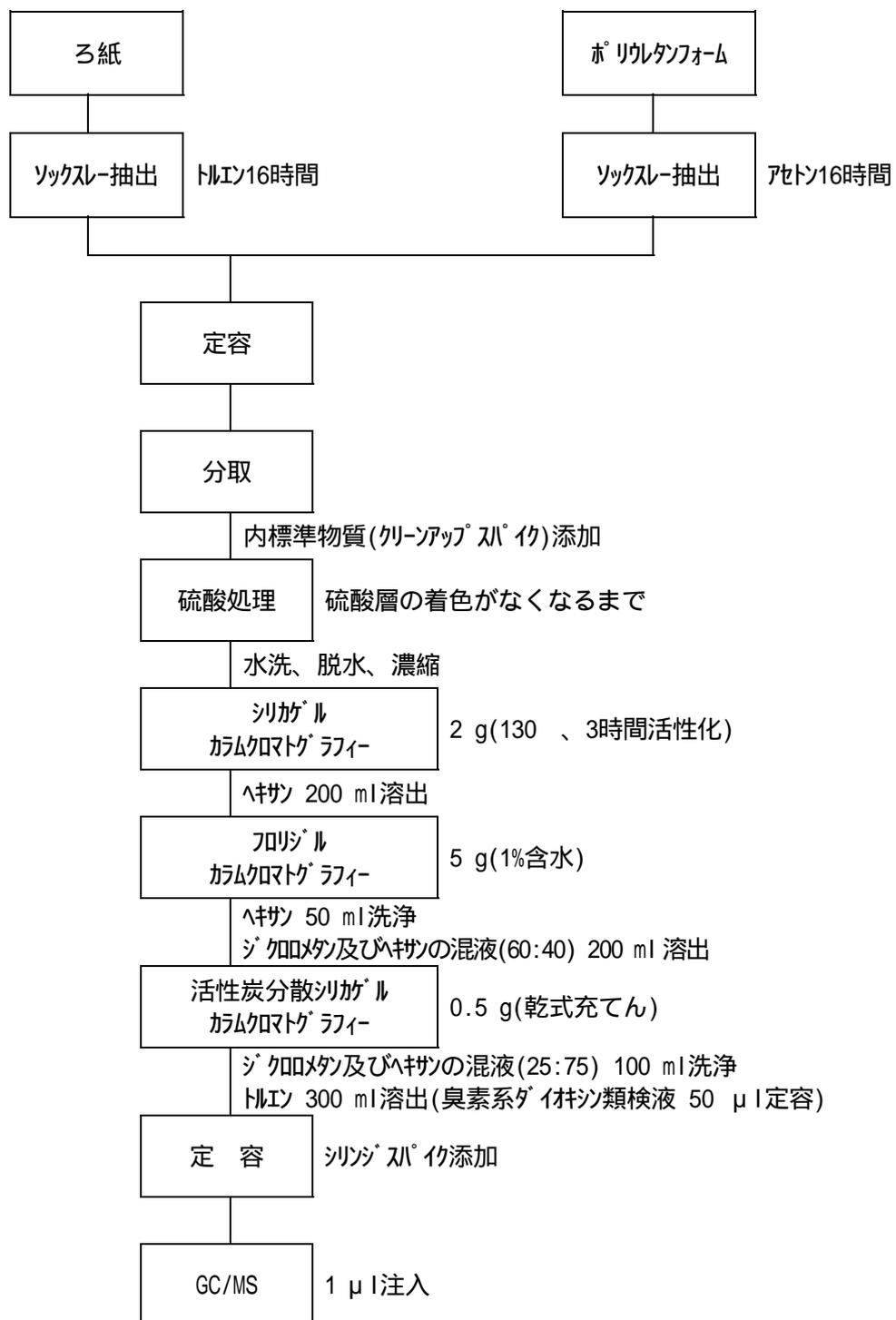


図-13 大気及び降下ばいじんの臭素系ダイオキシン類分析法フローシート

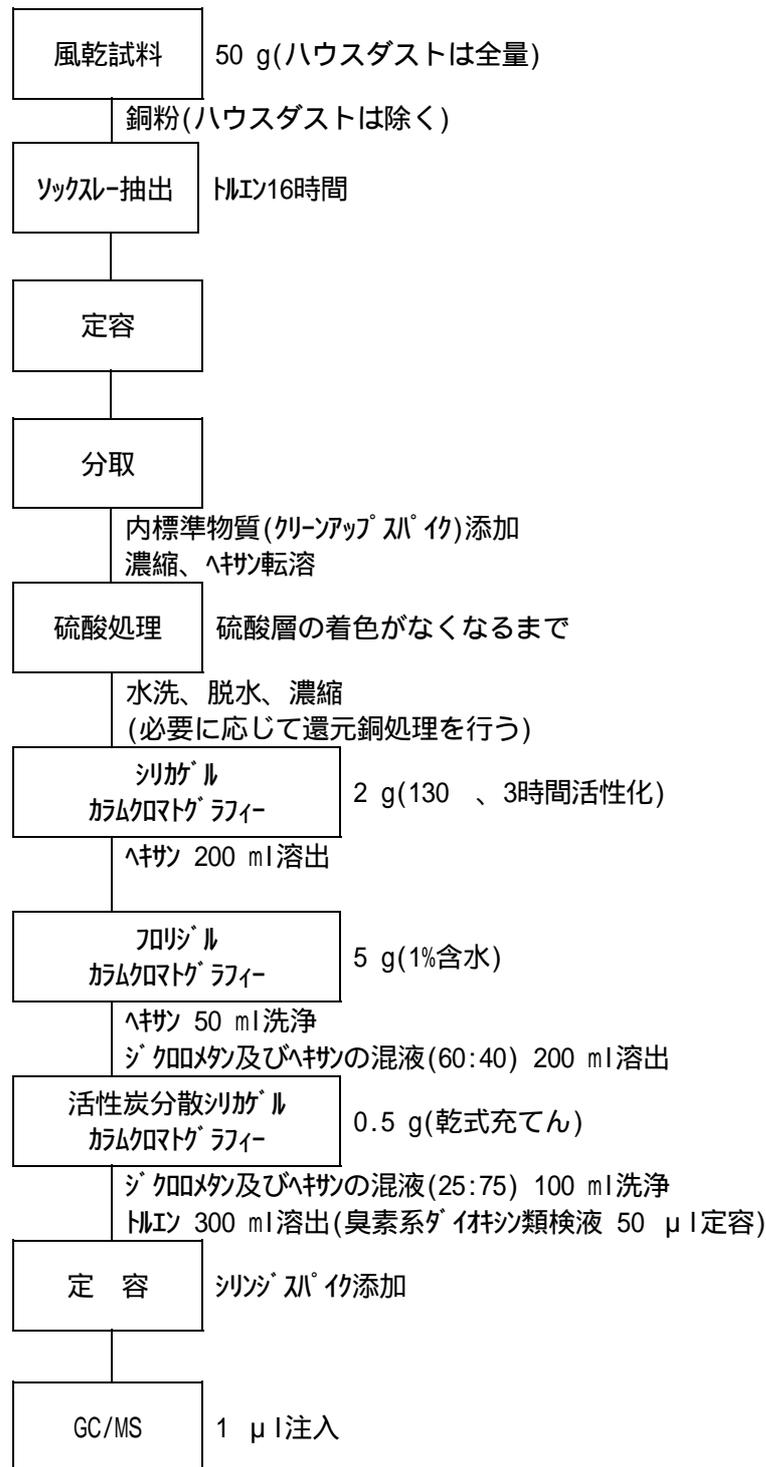


図-14 土壌、底質及びハウスダストの臭素系ダイオキシン類分析法フローシート

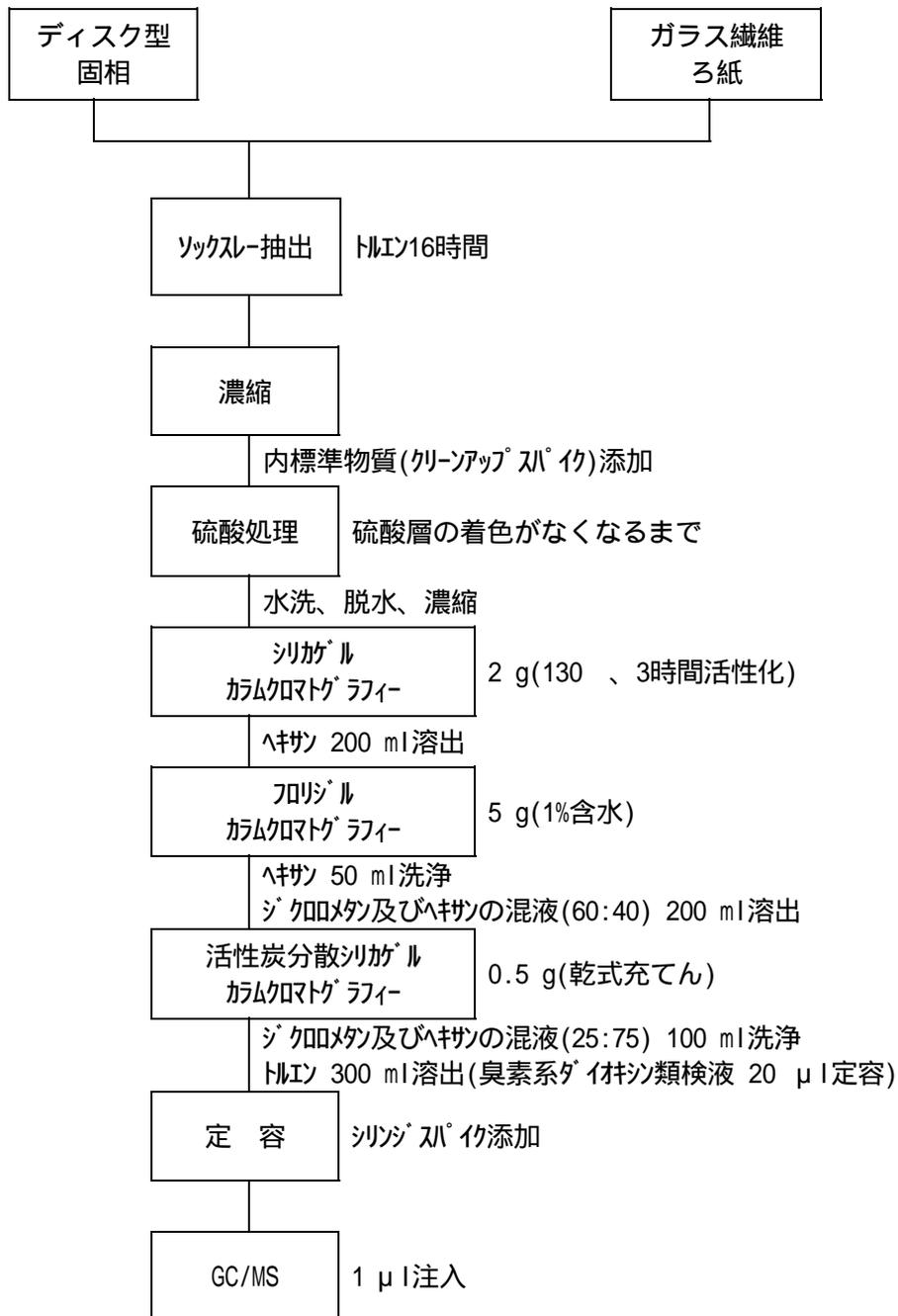


図-15 地下水及び水質の臭素系ダイオキシン類分析法フローシート

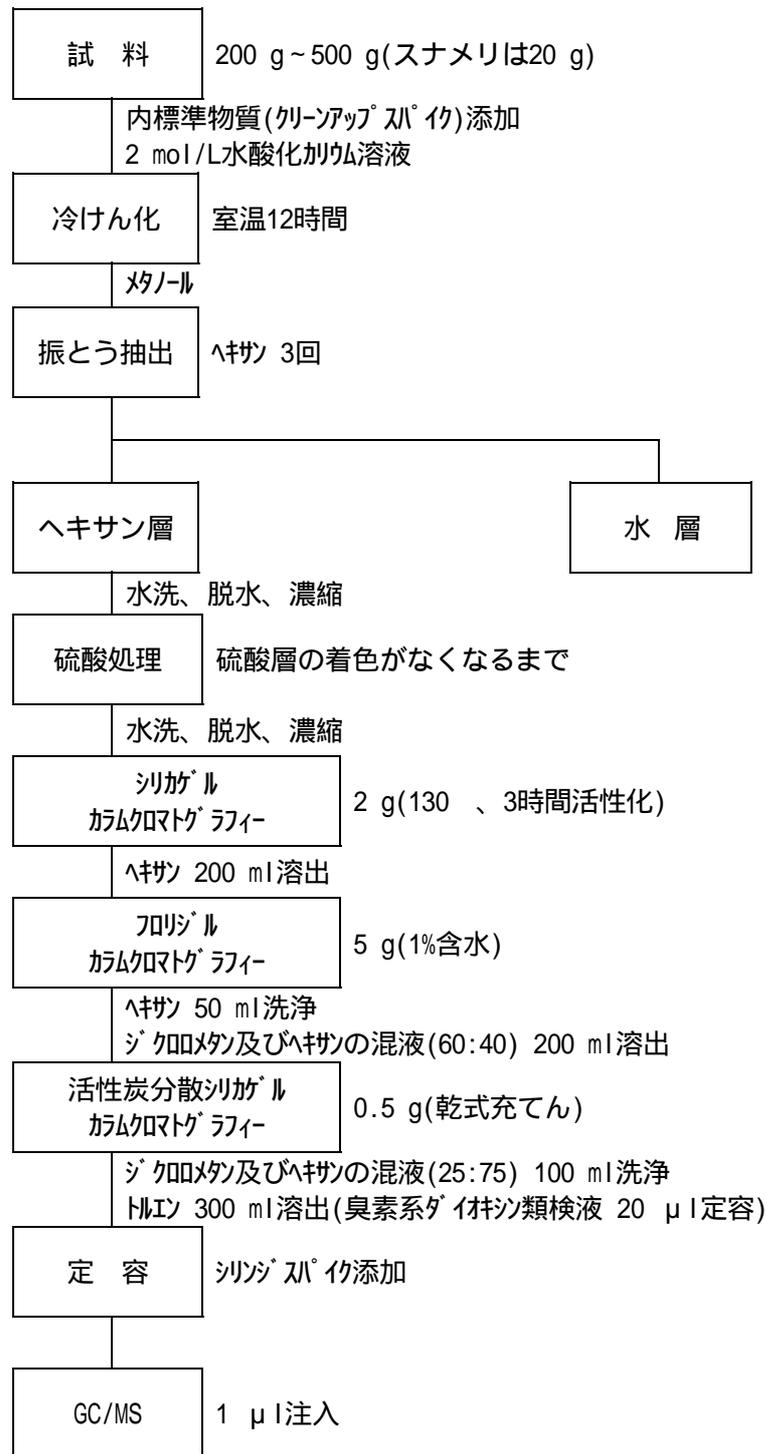


図-16 水生生物、野生生物及び食事試料の臭素系ダイオキシン類分析法フローシート

(2) (塩素化)ダイオキシン類

分析法フローシートを図-17～20に示した。

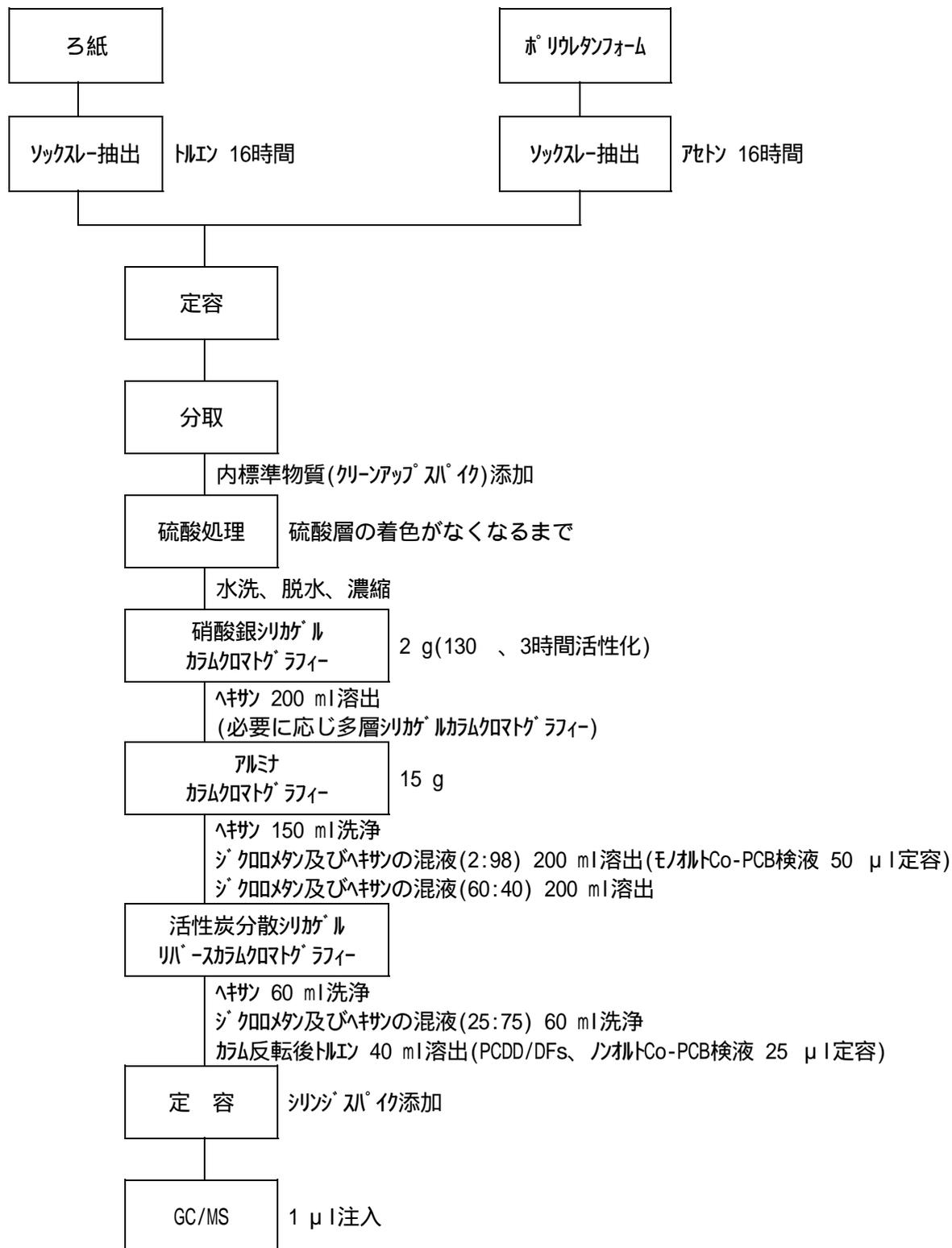


図-17 大気及び降下ばいじんの(塩素化)ダイオキシン類分析法フローシート

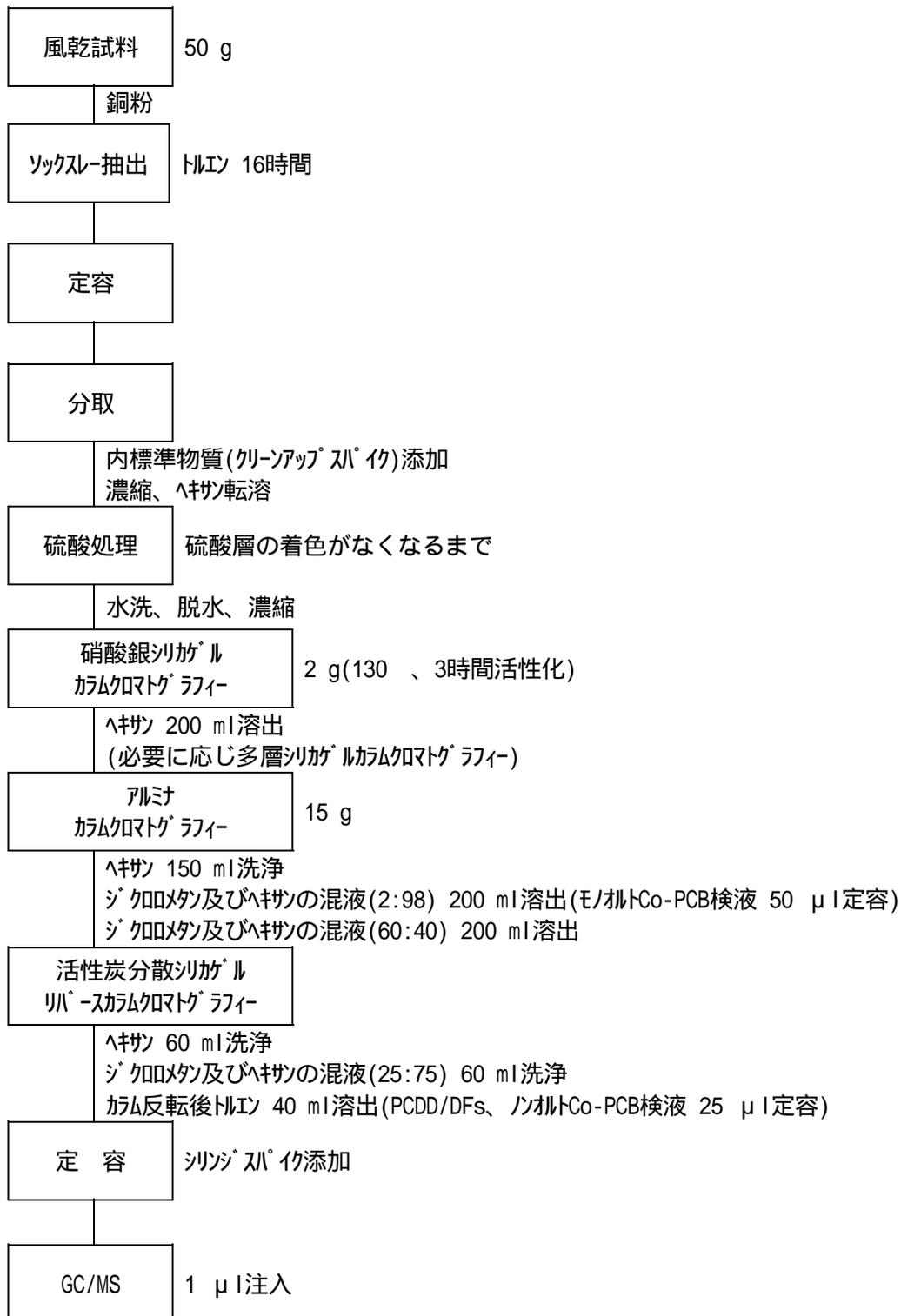


図-18 土壌及び底質の(塩素化)ダイオキシン類分析法フローシート

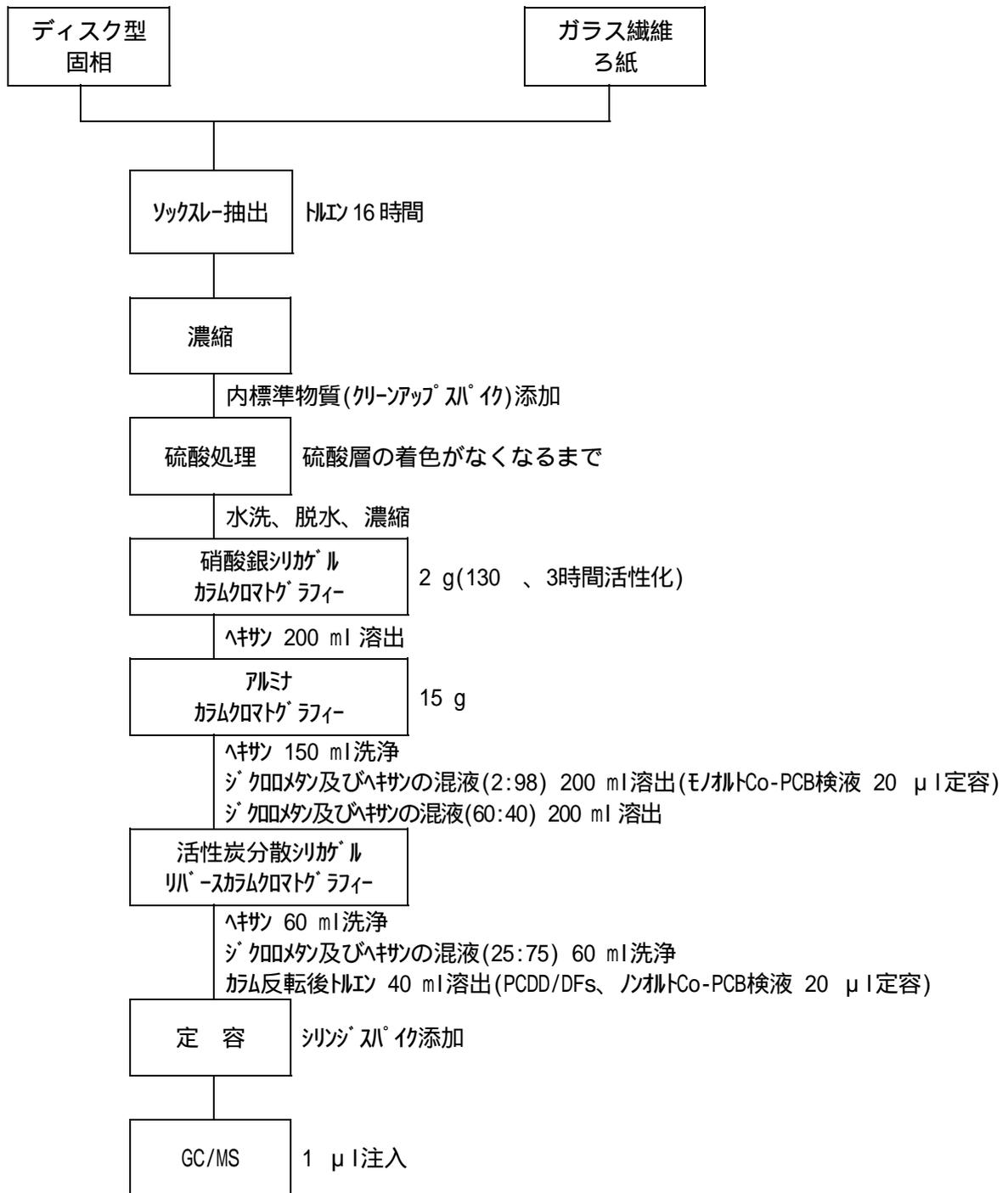


図-19 地下水及び水質の(塩素化)ダイオキシン類分析法フローシート

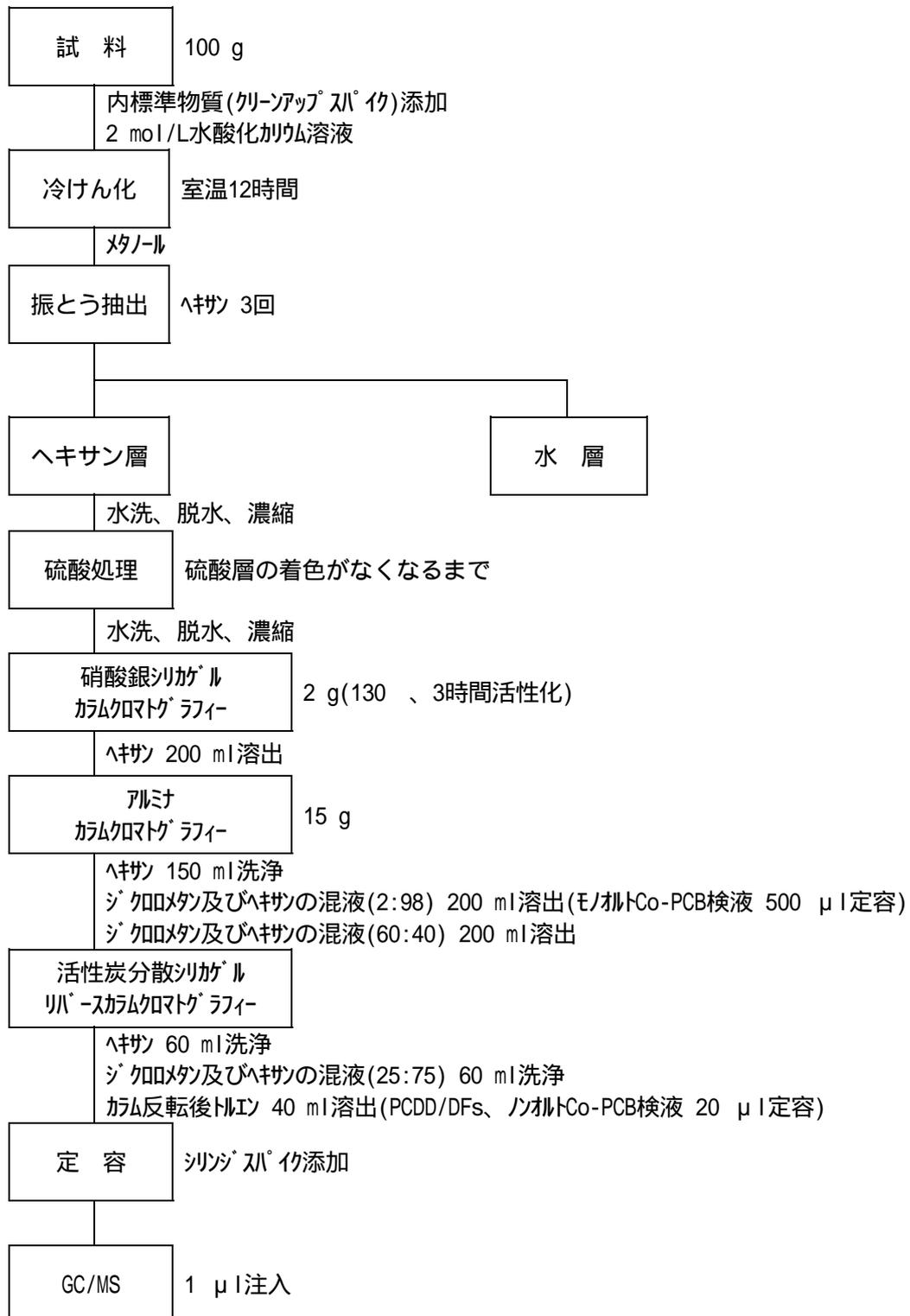


図-20 水生生物、野生生物及び食事試料の(塩素化)ダイオキシン類分析法フローシート

【ガスクロマトグラフ - 高分解能質量分析計操作条件】

機種： Autospec ULTIMA[Micromass Ltd.]

カラム： (a)Fused Silica SP-2331[SIGMA-ALDRICH]

長さ 60 m、内径 0.32 mm、膜厚 0.2 μm

(b)Fused Silica DB-17[Agilent Technologies]

長さ 60 m、内径 0.32 mm、膜厚 0.25 μm

(c)Fused Silica HT8-PCB[関東化学株式会社]

長さ 60 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm

導入系： スプリットレス

温度： 試料注入口 260~280

カラム

(a)150 (1 min保持) 15 /min昇温 200 (5 min保持)

2 /min昇温 250 (30 min保持)

(b)150 (1 min保持) 10 /min昇温 210

30 /min昇温 270 (30 min保持)

(c)160 (1 min保持) 15 /min昇温 220 (5 min保持)

2 /min昇温 280 20 /min昇温 300 (10 min保持)

イオン源温度	: 255 ~ 280	イオン化電流	: 500 μ A
イオン化法	: EI	イオン化電圧	: 30 ~ 40 V
分解能	: 10,000		
設定質量数	: TeCDF		m/z 303.9016 , 305.8987
	[¹³ C ₁₂]TeCDF		m/z 315.9419 , 317.9389
	TeCDD		m/z 319.8965 , 321.8936
	[¹³ C ₁₂]TeCDD		m/z 331.9368 , 333.9338
	PeCDF		m/z 339.8597 , 341.8568
	[¹³ C ₁₂]PeCDF		m/z 351.9000 , 353.8970
	PeCDD		m/z 355.8546 , 357.8517
	[¹³ C ₁₂]PeCDD		m/z 367.8949 , 369.8919
	HxCDF		m/z 373.8207 , 375.8178
	[¹³ C ₁₂]HxCDF		m/z 385.8610 , 387.8580
	HxCDD		m/z 389.8156 , 391.8127
	[¹³ C ₁₂]HxCDD		m/z 401.8559 , 403.8530
	* HpCDF		m/z 407.7818 , 409.7788
	* [¹³ C ₁₂]HpCDF		m/z 419.8220 , 421.8190
	* HpCDD		m/z 423.7767 , 425.7737
	* [¹³ C ₁₂]HpCDD		m/z 435.8169 , 437.8140
	* OCDF		m/z 441.7428 , 443.7398
	* [¹³ C ₁₂]OCDF		m/z 453.7830 , 455.7801
	* OCDD		m/z 457.7377 , 459.7348
	* [¹³ C ₁₂]OCDD		m/z 469.7779 , 471.7750
	** TeCB		m/z 289.9224 , 291.9194
	** [¹³ C ₁₂]TeCB		m/z 301.9626 , 303.9597
	** PeCB		m/z 325.8804 , 327.8775
	** [¹³ C ₁₂]PeCB		m/z 337.9207 , 339.9178
	** HxCB		m/z 359.8415 , 361.8385
	** [¹³ C ₁₂]HxCB		m/z 371.8817 , 373.8788
	** HpCB		m/z 393.8025 , 395.7995
	** [¹³ C ₁₂]HpCB		m/z 405.8428 , 407.8398

* DB-17カラムを使用し測定した。

** ノンオルトCo-PCBはDB-17カラム、モノオルトCo-PCBはHT8-PCBカラムを使用し測定した。

【検出下限及び定量下限】

(塩素化)ダイオキシン類の検出下限及び定量下限は表-32及び33に示した。

表-32 (塩素化)ダイオキシン類の定量下限・検出下限

分析項目	大気 pg/m ³		降下ばいじん pg/m ² /day		土壌・底質 pg/g	
	定量下限	検出下限	定量下限	検出下限	定量下限	検出下限
2,3,7,8-TeCDD	0.004	0.001	6	2	0.26	0.08
1,3,6,8-TeCDD	0.010	0.003	14	4	2.9	0.9
1,3,7,9-TeCDD	0.004	0.001	5	1	1.9	0.6
TeCDDs	0.004	0.001	6	2	0.26	0.08
1,2,3,7,8-PeCDD	0.005	0.001	7	2	0.20	0.06
PeCDDs	0.005	0.001	7	2	0.20	0.06
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.011	0.003	16	5	0.4	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.009	0.003	12	4	0.31	0.09
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.004	0.001	5	1	0.5	0.1
HxCDDs	0.011	0.003	16	5	0.5	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.006	0.002	8	2	0.4	0.1
HpCDDs	0.006	0.002	8	2	0.4	0.1
OCDD	0.021	0.006	29	9	1.5	0.5
2,3,7,8-TeCDF	0.006	0.002	8	2	0.23	0.07
1,2,7,8-TeCDF	0.005	0.001	7	2	0.18	0.05
TeCDFs	0.006	0.002	8	2	0.23	0.07
1,2,3,7,8-PeCDF	0.004	0.001	6	2	0.22	0.07
2,3,4,7,8-PeCDF	0.004	0.001	5	2	0.13	0.04
PeCDFs	0.004	0.001	6	2	0.22	0.07
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.004	0.001	5	2	0.5	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.004	0.001	5	2	0.3	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.004	0.001	6	2	0.24	0.07
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.007	0.002	9	3	0.23	0.07
HxCDFs	0.007	0.002	9	3	0.5	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.009	0.003	13	4	0.22	0.06
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.006	0.002	8	2	0.25	0.07
HpCDFs	0.009	0.003	13	4	0.25	0.07
OCDF	0.016	0.005	23	7	0.6	0.2
3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.004	0.001	6	2	0.27	0.08
3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.014	0.004	20	6	0.13	0.04
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.006	0.002	8	2	0.15	0.04
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.004	0.001	6	2	0.30	0.09
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.005	0.001	7	2	0.28	0.08
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.08	0.02	110	30	0.8	0.2
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.023	0.007	30	10	0.7	0.2
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.007	0.002	10	3	0.17	0.05
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.007	0.002	10	3	0.26	0.08
2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	0.008	0.002	11	3	0.7	0.2
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.006	0.002	8	2	0.6	0.2
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.009	0.003	13	4	0.6	0.2

表-33 (塩素化)ダイオキシン類の定量下限・検出下限

分析項目	水生物・野生生物 pg/g		地下水・水質 pg/L		食事試料 pg/g	
	定量下限	検出下限	定量下限	検出下限	定量下限	検出下限
2,3,7,8-TeCDD	0.011	0.003	0.07	0.02	0.011	0.003
1,3,6,8-TeCDD	0.023	0.007	0.12	0.04	0.023	0.007
1,3,7,9-TeCDD	0.018	0.005	0.07	0.02	0.018	0.005
TeCDDs	0.011	0.003	0.07	0.02	0.011	0.003
1,2,3,7,8-PeCDD	0.021	0.006	0.08	0.02	0.021	0.006
PeCDDs	0.021	0.006	0.08	0.02	0.021	0.006
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.020	0.006	0.10	0.03	0.020	0.006
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.020	0.006	0.10	0.03	0.020	0.006
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.020	0.006	0.10	0.03	0.020	0.006
HxCDDs	0.020	0.006	0.10	0.03	0.020	0.006
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.024	0.007	0.11	0.03	0.024	0.007
HpCDDs	0.024	0.007	0.11	0.03	0.024	0.007
OCDD	0.07	0.02	0.4	0.1	0.07	0.02
2,3,7,8-TeCDF	0.008	0.002	0.03	0.01	0.008	0.002
1,2,7,8-TeCDF	0.016	0.005	0.05	0.01	0.016	0.005
TeCDFs	0.008	0.002	0.03	0.01	0.008	0.002
1,2,3,7,8-PeCDF	0.014	0.004	0.08	0.02	0.014	0.004
2,3,4,7,8-PeCDF	0.017	0.005	0.07	0.02	0.017	0.005
PeCDFs	0.017	0.005	0.08	0.02	0.017	0.005
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.021	0.006	0.12	0.04	0.021	0.006
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.019	0.006	0.14	0.04	0.019	0.006
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.029	0.009	0.12	0.04	0.029	0.009
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.019	0.006	0.09	0.03	0.019	0.006
HxCDFs	0.029	0.009	0.14	0.04	0.029	0.009
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.031	0.009	0.07	0.02	0.031	0.009
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.022	0.006	0.08	0.02	0.022	0.006
HpCDFs	0.031	0.009	0.08	0.02	0.031	0.009
OCDF	0.06	0.02	0.32	0.09	0.06	0.02
3,4,4',5-TeCB(#81)	0.04	0.01	0.10	0.03	0.04	0.01
3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.05	0.02	0.15	0.04	0.05	0.02
3,3',4,4',5-PeCB(#126)	0.031	0.009	0.16	0.05	0.031	0.009
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.04	0.01	0.13	0.04	0.04	0.01
2',3,4,4',5-PeCB(#123)	0.5	0.1	0.08	0.02	0.5	0.1
2,3',4,4',5-PeCB(#118)	1.1	0.3	0.9	0.3	1.1	0.3
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.7	0.2	0.4	0.1	0.7	0.2
2,3,4,4',5-PeCB(#114)	0.6	0.2	0.15	0.05	0.6	0.2
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.5	0.2	0.12	0.04	0.5	0.2
2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	0.6	0.2	0.13	0.04	0.6	0.2
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.7	0.2	0.14	0.04	0.7	0.2
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.5	0.2	0.12	0.04	0.5	0.2

(3) ポリ臭素化ジフェニルエーテル
 分析法フローシートを図-21～24に示した。

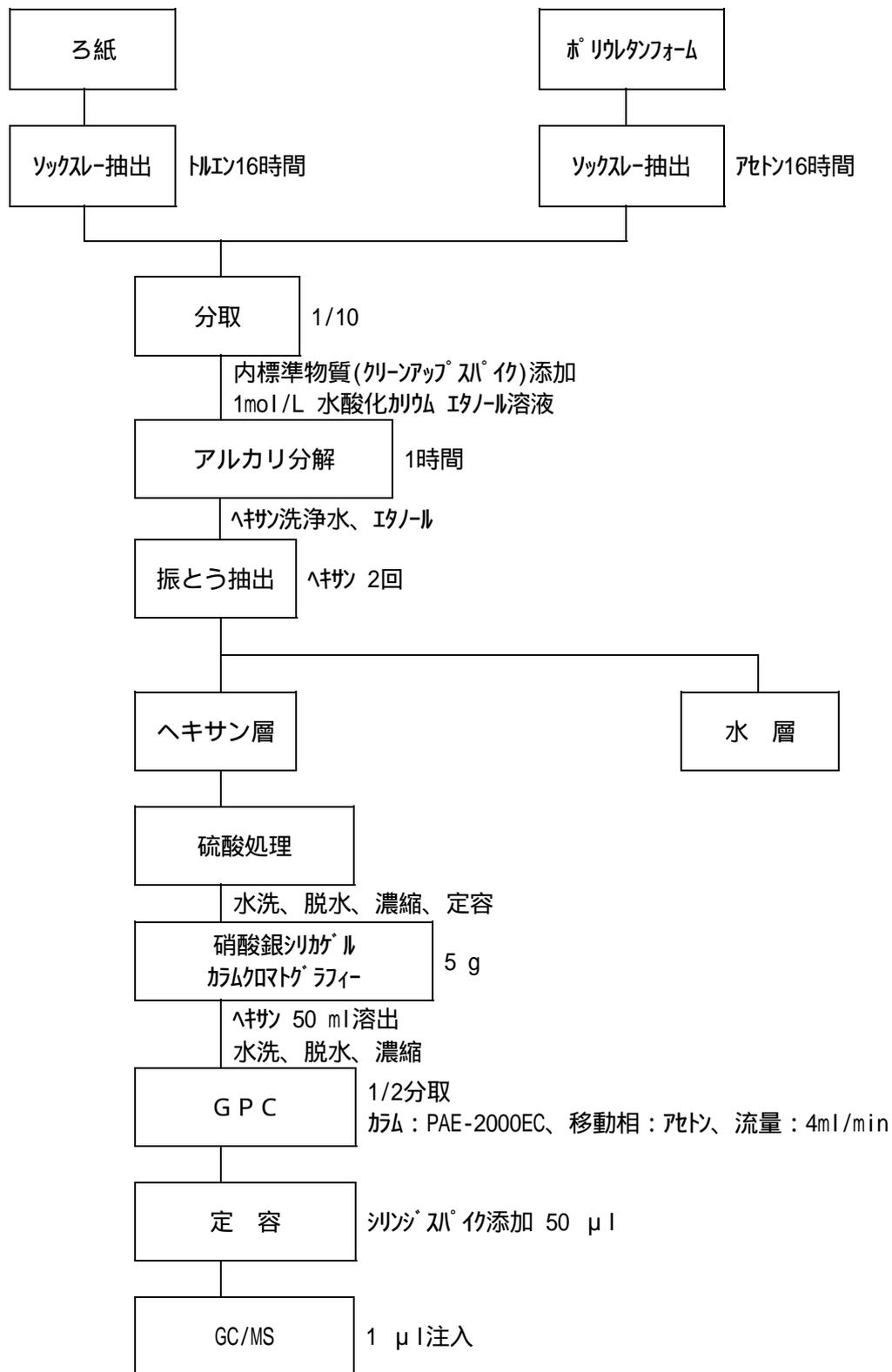


図-21 大気及び降下ばいじんのポリ臭素化ジフェニルエーテル分析法フローシート

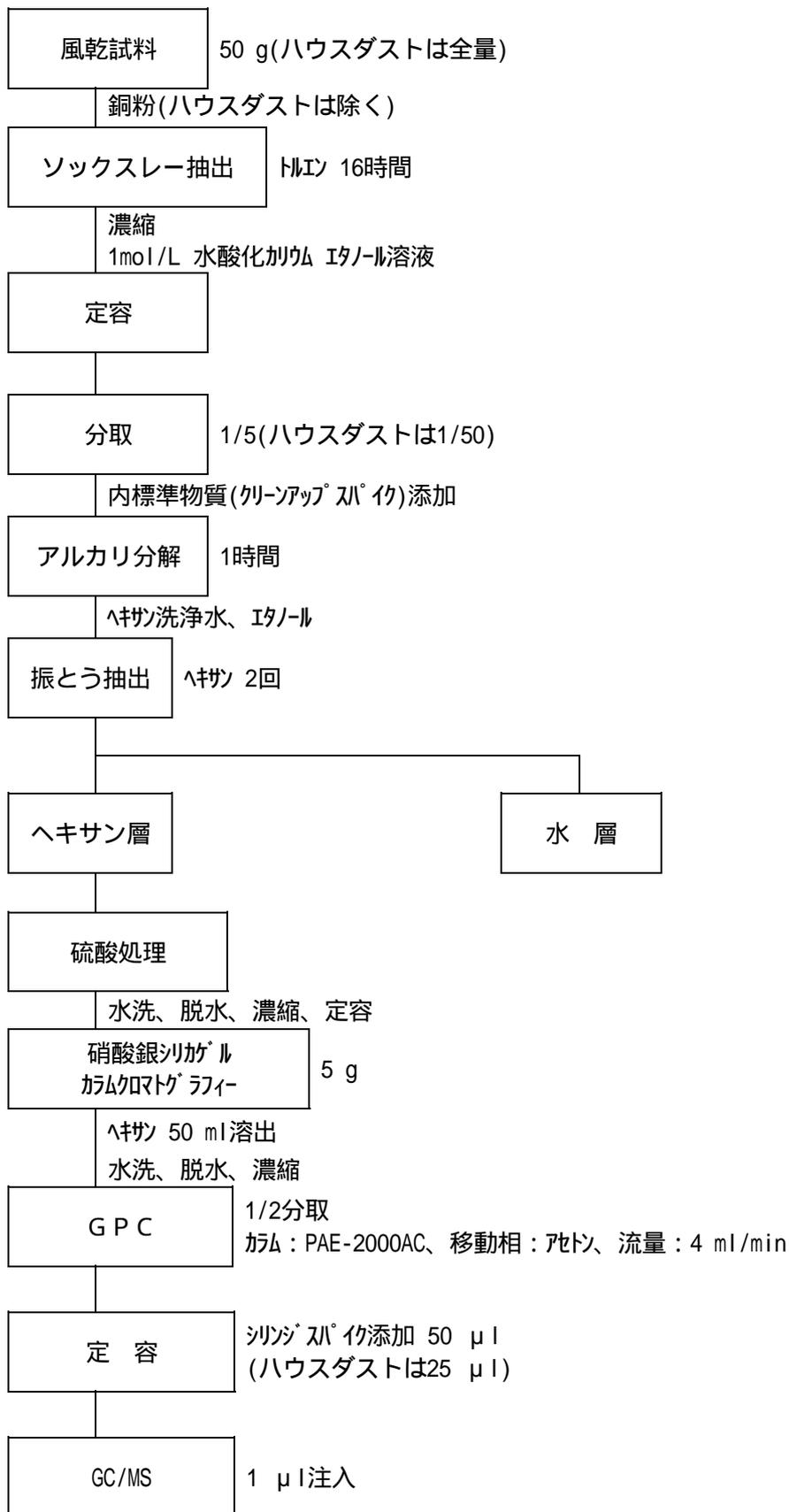


図-22 土壌、底質及びハウスダストのポリ臭素化ジフェニル分析手法フローシート

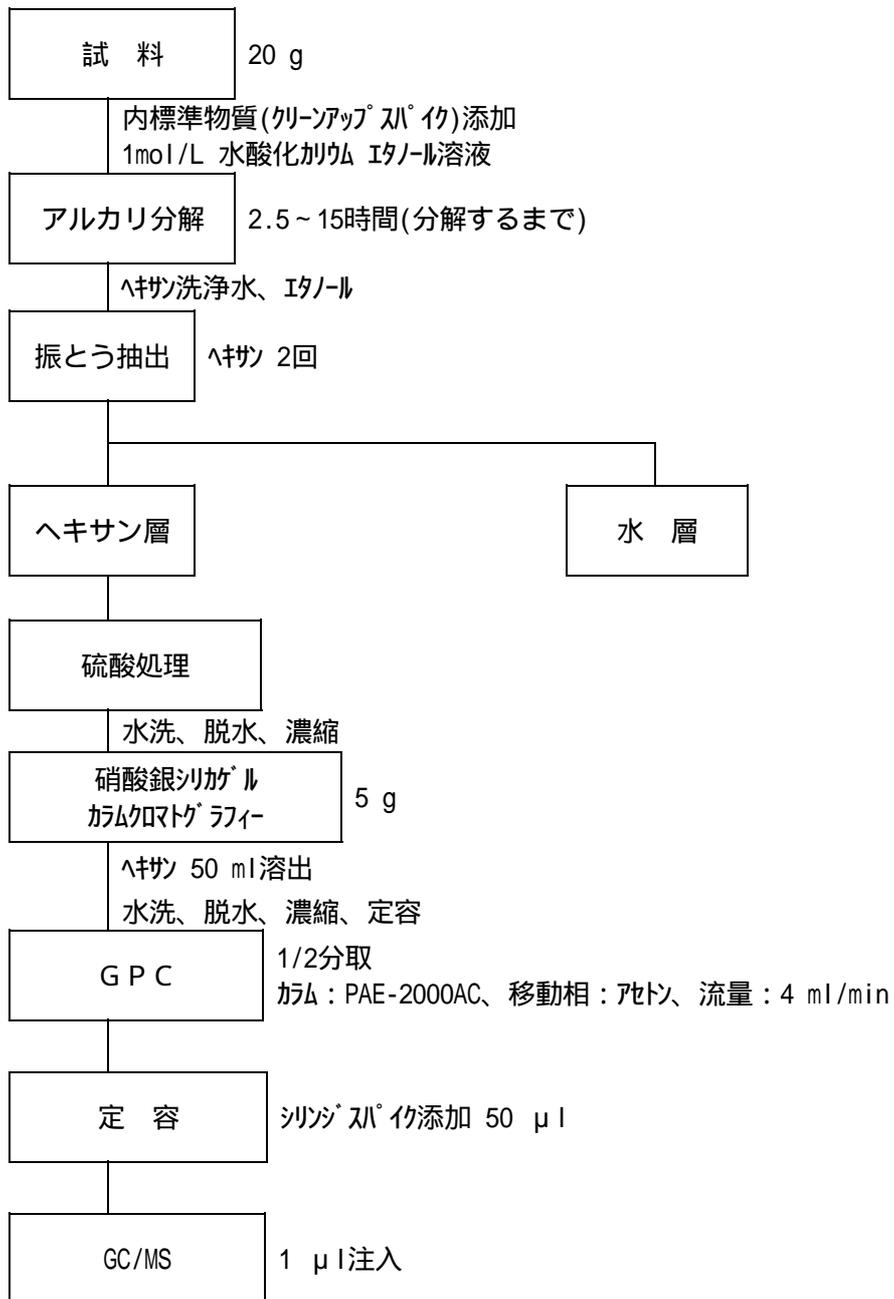


図-23 水生生物及び野生生物のポリ臭素化ジフェニル分析手法フローシート

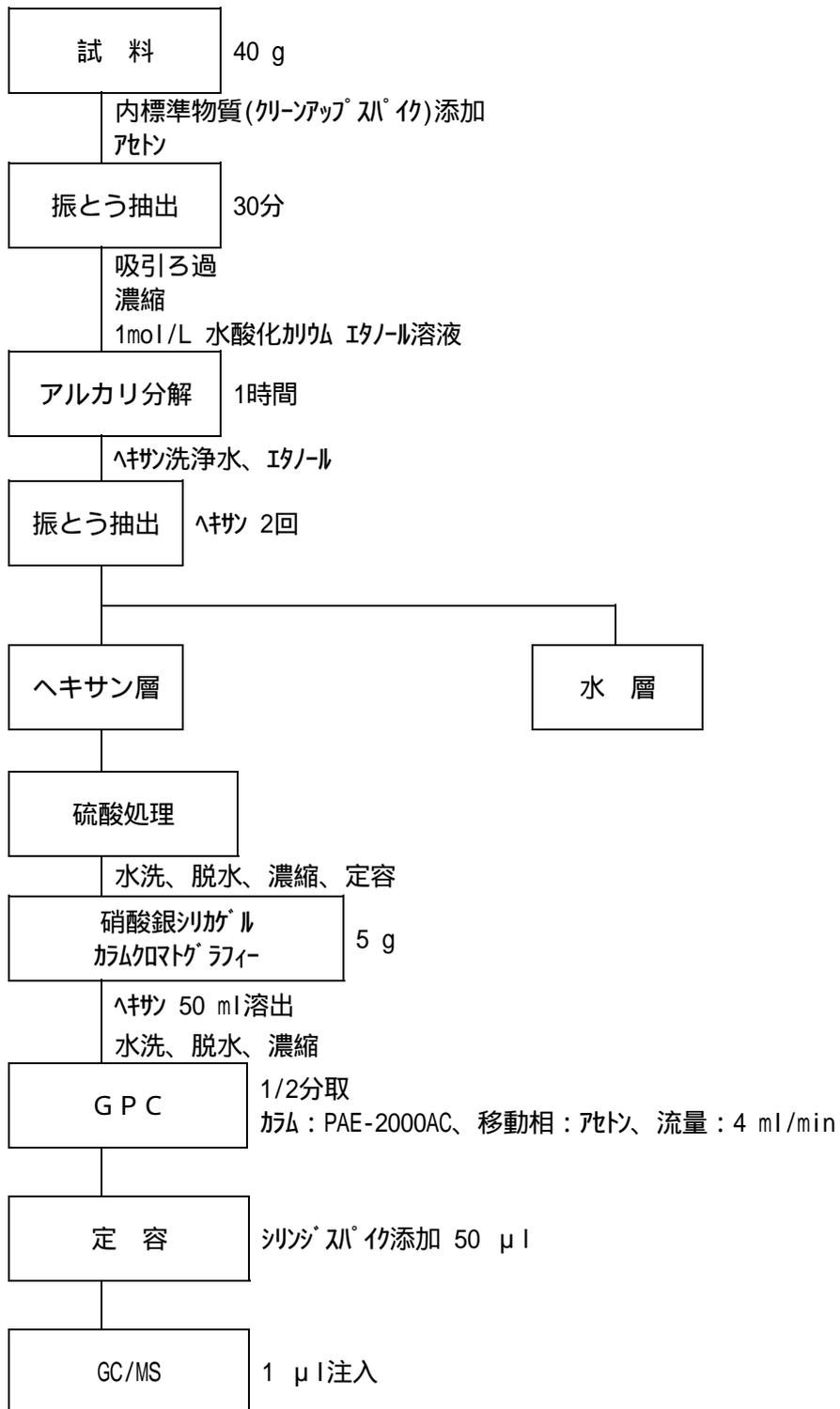


図-24 食事試料のポリ臭素化ジフェニル分析手法フローシート

【ガスクロマトグラフ - 高分解能質量分析計操作条件】

機 種 : Autospec ULTIMA [Micromass Ltd.]

カラム : (a) Fused Silica TC-1 [GL Sciences] 0.25 mm×30 m (膜厚 0.25 μm)

(b) Fused Silica BP1(Proto Type I) [SGE] 0.25 mm×15 m (膜厚 0.1 μm)

導入系 : スプリットレス

温 度 : 試料注入口 270

カラム

(a) 100 (1 min保持) 15 /min昇温 160 (5 min保持)

10 /min昇温 320 (10 min保持)

(b) 150 (1 min保持) 10 /min昇温 220 (5 min保持)

10 /min昇温 320 (10 min保持)

イオン源温度 : 300

イオン化法 : EI

イオン化電圧 : 30 ~ 40 V

イオン化電流 : 500 μA

インターフェイス温度 : 300

分 解 能 : 10,000

設定質量数 :	MoBDE	m/z 247.9837 , 249.9817
	[¹³ C ₁₂]MoBDE	m/z 260.0239 , 262.0219
	DiBDE	m/z 325.8942 , 327.8921
	[¹³ C ₁₂]DiBDE	m/z 337.9344 , 339.9324
	TrBDE	m/z 405.8027 , 407.8006
	[¹³ C ₁₂]TrBDE	m/z 417.8429 , 419.8409
	TeCBDE	m/z 483.7132 , 485.7111
	[¹³ C ₁₂]TeBDE	m/z 495.7534 , 497.7514
	* PeBDE	m/z 403.7870 , 405.7850
	* [¹³ C ₁₂]PeBDE	m/z 415.8273 , 417.8252
	* HxBDE	m/z 481.6975 , 483.6955
	* [¹³ C ₁₂]HxBDE	m/z 493.7378 , 495.7357
	* HpBDE	m/z 561.6060 , 563.6039
	* [¹³ C ₁₂]HpBDE	m/z 573.6462 , 575.6442
	*,** OcBDE	m/z 639.5165 , 641.5144
	*,** [¹³ C ₁₂]OcBDE	m/z 651.5567 , 653.5547
	*,** NoBDE	m/z 719.4250 , 721.4429
	*,** [¹³ C ₁₂]NoBDE	m/z 731.4652 , 733.4632
	*,** DeBDE	m/z 797.3355 , 799.3334
	*,** [¹³ C ₁₂]DeBDE	m/z 809.3757 , 811.3737

* -2Brのフラグメントイオンで測定。

** BP1(Proto Type I)カラムで測定。

【検出下限】

ポリ臭素化ジフェニルエーテルの検出下限を表-34及び35に示した。

表-34 ポリ臭素化ジフェニルエーテルの検出下限

分析項目	大気 ng/m ³	降下ばいじん ng/m ² /day	土壌・底質 ng/g	地下水・水質 ng/L
MoBDE	0.0001	0.1	0.01	0.05
DiBDE	0.00007	0.07	0.005	0.03
TrBDE	0.00007	0.07	0.005	0.03
TeBDE	0.00007	0.07	0.005	0.03
PeBDE	0.00007	0.07	0.005	0.03
HxBDE	0.0001	0.1	0.01	0.05
HpBDE	0.0001	0.1	0.01	0.05
OcBDE	0.0001	0.1	0.01	0.05
NoBDE	0.0001	0.1	0.01	0.05
DeBDE	0.0003	0.3	0.02	0.1

表-35 ポリ臭素化ジフェニルエーテルの検出下限

分析項目	水生生物 ng/g	野生生物 ng/g	食事 ng/g	ハウスダスト ng/g
MoBDE	0.005	0.005	0.003	3
DiBDE	0.003	0.003	0.001	1
TrBDE	0.003	0.003	0.001	1
TeBDE	0.003	0.003	0.001	1
PeBDE	0.003	0.003	0.001	1
HxBDE	0.005	0.005	0.003	3
HpBDE	0.005	0.005	0.003	3
OcBDE	0.005	0.005	0.003	3
NoBDE	0.005	0.005	0.003	3
DeBDE	0.01	0.01	0.005	5