

【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、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、操作はすべて紫外線カットした蛍光灯を用いた試験室で、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、操作はすべて紫外線カットした蛍光灯を用いた試験室で、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400 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、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、50 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、操作はすべて操作はすべて紫外線カットした蛍光灯を用いた試験室で、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1L容のトールピーカーにとり(食事試料は1 kgをトールピーカー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300 ml及びヘキサン200 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200 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、操作はすべて紫外線カットした蛍光灯を用いた試験室で、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]

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、操作はすべて紫外線カットした蛍光灯を用いた試験室で、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リバースカラムに移し、ヘキサン60 ml、25 V/V%ジクロロメタン-ヘキサン溶液60 mlで洗浄後、カラムを反転しトルエン40 mlを流し、目的物質を溶出させた。この溶出液を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20~50 µlを加えて試料溶液とした。なお、操作はすべて紫外線カットした蛍光灯を用いた試験室で、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標準原液をデカンで希釈して、100~0.1 ng/ml [内標準20~100 ng/ml (PBDDs及びPBDFs)及び10 ng/ml (MoBPCDDs及びMoBPCDFs)]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、20~100 ng/ml (PBDDs及びPBDFs)及び10 ng/ml (MoBPCDDs及びMoBPCDFs)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。

【定量】

4～5段階濃度の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、各臭素化物の平均相対感度係数(RRF)を求めた。同様に、試料溶液について内標に対するピーク面積比(A)を求め、定量値を算出した。標準試料の無い物質に対しては対応するダイオキシンまたはジベンゾフランのRRFを用いた。なお、内標準物質の回収率はシリン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】

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

Q：内標準物質添加量

【ガスクロマトグラフ - 高分解能質量分析装置操作条件】

PBDDs及びPBDFsの測定(4~6臭素化物)

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 μ m

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)

カラム(確認用) : Fused Silica DB-17 [Agilent Technologies]

長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚0.1 μ m

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 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 : TeBDF

m/z 483.6955, 485.6934

[¹³C₁₂]TeBDF

m/z 495.7357, 497.7337

TeBDD

m/z 499.6904, 501.6883

[¹³C₁₂]TeBDD

m/z 511.7306, 513.7286

PeBDF

m/z 561.6060, 563.6039

[¹³C₁₂]PeBDF

m/z 573.6462, 575.6442

PeBDD

m/z 577.6009, 579.5988

[¹³C₁₂]PeBDD

m/z 589.6412, 591.6391

HxBDF

m/z 639.5165, 641.5144

[¹³C₁₂]HxBDF

m/z 651.5568, 653.5547

HxBDD

m/z 655.5114, 657.5094

[¹³C₁₂]HxBDD

m/z 667.5517, 669.5496

DB-5HT カラムでは1,2,3,4,7,8-HxBDD と 1,2,3,6,7,8-HxBDD はGC で分離しないため、
分析値は合計値で示した。

PBDDs及びPBDFsの測定(7~8臭素化物)

機種 : Autospec ULTIMA [micromass Ltd.]

カラム : Fused Silica BP-1 [SGE]

長さ 15 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 120 (2 min保持) 20 /min昇温 220

5 /min昇温 270 (11 min保持)

イオン源温度 : 280

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 : HpBDF m/z 719.4250 , 721.4229

HpBDD m/z 735.4199 , 737.4179

OBDF m/z 797.3355 , 799.3334

OBDD m/z 813.3304 , 815.3284

[¹³C₁₂]OBDD m/z 825.3707 , 827.3686

[¹³C₁₂]HxBDF m/z 651.5568 , 653.5547

[¹³C₁₂]PeBDF m/z 573.6462 , 575.6442

MoBPCDDs及びMoBPCDFs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

[¹³C₁₂]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

[¹³C₁₂]HpCDF m/z 419.8220 , 421.8190

【定量下限及び検出下限】

臭素系ダイオキシン類の標準的な定量下限及び検出下限を表-31～33に示した。

表-31 臭素系ダイオキシン類の定量下限・検出下限

分析項目	調査媒体 (標準的信試料量)		大気(1400 m ³) pg/m ³		降下ばいじん(15 day) pg/m ² /day		土壌・底質(20 g) 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	定量下限	検出下限
2,3,7,8-TeBDD	0.010	0.003	6	2	0.7	0.2		
TeBDDs	0.010	0.003	6	2	0.7	0.2		
1,2,3,7,8-PeBDD	0.007	0.002	4	1	0.5	0.1		
PeBDDs	0.007	0.002	4	1	0.5	0.1		
1,2,3,4,7,8/ 1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.10	0.03	50	20	7	2		
1,2,3,7,8,9-HxBDD	0.04	0.01	24	7	3.0	0.9		
HxBDDs	0.10	0.03	50	20	7	2		
HpBDDs	0.05	0.01	27	8	3	1		
OBDD	0.09	0.03	50	10	6	2		
2,3,7,8-TeBDF	0.0029	0.0009	1.6	0.5	0.20	0.06		
TeBDFs	0.0029	0.0009	1.6	0.5	0.20	0.06		
1,2,3,7,8-PeBDF	0.015	0.005	9	3	1.1	0.3		
2,3,4,7,8-PeBDF	0.009	0.003	5	2	0.7	0.2		
PeBDFs	0.015	0.005	9	3	1.1	0.3		
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.025	0.008	14	4	1.8	0.5		
HxBDFs	0.025	0.008	14	4	1.8	0.5		
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.05	0.01	27	8	3	1		
HpBDFs	0.05	0.01	27	8	3	1		
OBDF	0.9	0.3	500	100	60	20		
MoBrTrCDDs	0.013	0.004	7	2	0.9	0.3		
MoBrTeCDDs	0.012	0.004	7	2	0.9	0.3		
MoBrPeCDDs	0.017	0.005	10	3	1.2	0.4		
MoBrHxCDDs	0.06	0.02	30	10	4	1		
MoBrHpCDDs	0.05	0.01	25	8	3.2	0.9		
MoBrTrCDFs	0.008	0.003	5	1	0.6	0.2		
MoBrTeCDFs	0.010	0.003	5	2	0.7	0.2		
MoBrPeCDFs	0.0017	0.005	10	3	1.2	0.4		
MoBrHxCDFs	0.06	0.02	30	10	4	1		
MoBrHpCDFs	0.05	0.01	25	8	3.2	0.9		

表-32 臭素系ダイオキシン類の定量下限・検出下限

分析項目	地下水・水質(200 L) pg/L		水生生物・野生生物 (200 g) pg/g		野生生物(シヤチ) (20 g) 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-TeBDD	0.04	0.01	0.04	0.01	0.4	0.1
TeBDDs	0.04	0.01	0.04	0.01	0.4	0.1
1,2,3,7,8-PeBDD	0.019	0.006	0.019	0.006	0.19	0.06
PeBDDs	0.019	0.006	0.019	0.006	0.19	0.06
1,2,3,4,7,8/ 1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.28	0.08	0.28	0.08	2.8	0.8
1,2,3,7,8,9-HxBDD	0.13	0.04	0.13	0.04	1.3	0.4
HxBDDs	0.28	0.08	0.28	0.08	2.8	0.8
HpBDDs	0.16	0.05	0.16	0.05	1.6	0.5
OBDD	0.22	0.07	0.22	0.07	2.2	0.7
2,3,7,8-TeBDF	0.012	0.004	0.012	0.004	0.12	0.04
TeBDFs	0.012	0.004	0.012	0.004	0.12	0.04
1,2,3,7,8-PeBDF	0.03	0.01	0.03	0.01	0.3	0.1
2,3,4,7,8-PeBDF	0.04	0.01	0.04	0.01	0.4	0.1
PeBDFs	0.04	0.01	0.04	0.01	0.4	0.1
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.09	0.03	0.09	0.03	0.9	0.3
HxBDFs	0.09	0.03	0.09	0.03	0.9	0.3
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.16	0.05	0.16	0.05	1.6	0.5
HpBDFs	0.16	0.05	0.16	0.05	1.6	0.5
OBDF	1.8	0.5	1.8	0.5	18	5
MoBrTrCDDs	0.05	0.02	0.05	0.02	0.5	0.2
MoBrTeCDDs	0.030	0.009	0.030	0.009	0.30	0.09
MoBrPeCDDs	0.05	0.01	0.05	0.01	0.5	0.1
MoBrHxCDDs	0.14	0.04	0.14	0.04	1.4	0.4
MoBrHpCDDs	0.31	0.09	0.31	0.09	3.1	0.9
MoBrTrCDFs	0.05	0.01	0.05	0.01	0.5	0.1
MoBrTeCDFs	0.05	0.01	0.05	0.01	0.5	0.1
MoBrPeCDFs	0.05	0.01	0.05	0.01	0.5	0.1
MoBrHxCDFs	0.14	0.04	0.14	0.04	1.4	0.4
MoBrHpCDFs	0.31	0.09	0.31	0.09	3.1	0.9

* シヤチ以外

表-33 臭素系ダイオキシン類の定量下限・検出下限

分析項目	調査媒体 (標準的試料量)		食事(1000 g) pg/g		ハウスダスト(0.5 g) 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-TeBDD	0.007	0.002	28	9		
TeBDDs	0.007	0.002	28	9		
1,2,3,7,8-PeBDD	0.004	0.001	19	6		
PeBDDs	0.004	0.001	19	6		
1,2,3,4,7,8/ 1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.06	0.02	270	80		
1,2,3,7,8,9-HxBDD	0.025	0.008	120	40		
HxBDDs	0.06	0.02	270	80		
HpBDDs	0.03	0.01	130	40		
OBDD	0.04	0.01	240	70		
2,3,7,8-TeBDF	0.0025	0.0007	8	2		
TeBDFs	0.0025	0.0007	8	2		
1,2,3,7,8-PeBDF	0.007	0.002	40	10		
2,3,4,7,8-PeBDF	0.008	0.002	26	8		
PeBDFs	0.008	0.002	40	10		
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.018	0.005	70	20		
HxBDFs	0.018	0.005	70	20		
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.03	0.01	130	40		
HpBDFs	0.03	0.01	130	40		
OBDF	0.4	0.1	2500	700		
MoBrTrCDDs	0.011	0.003	40	10		
MoBrTeCDDs	0.006	0.002	30	10		
MoBrPeCDDs	0.010	0.003	50	10		
MoBrHxCDDs	0.029	0.009	170	50		
MoBrHpCDDs	0.06	0.02	130	40		
MoBrTrCDFs	0.009	0.003	24	7		
MoBrTeCDFs	0.010	0.003	27	8		
MoBrPeCDFs	0.010	0.003	50	10		
MoBrHxCDFs	0.029	0.009	170	50		
MoBrHpCDFs	0.06	0.02	130	40		

(2) 塩素化ダイオキシン類

【分析法フローシート】

分析法フローシートを図-17～20に示した。

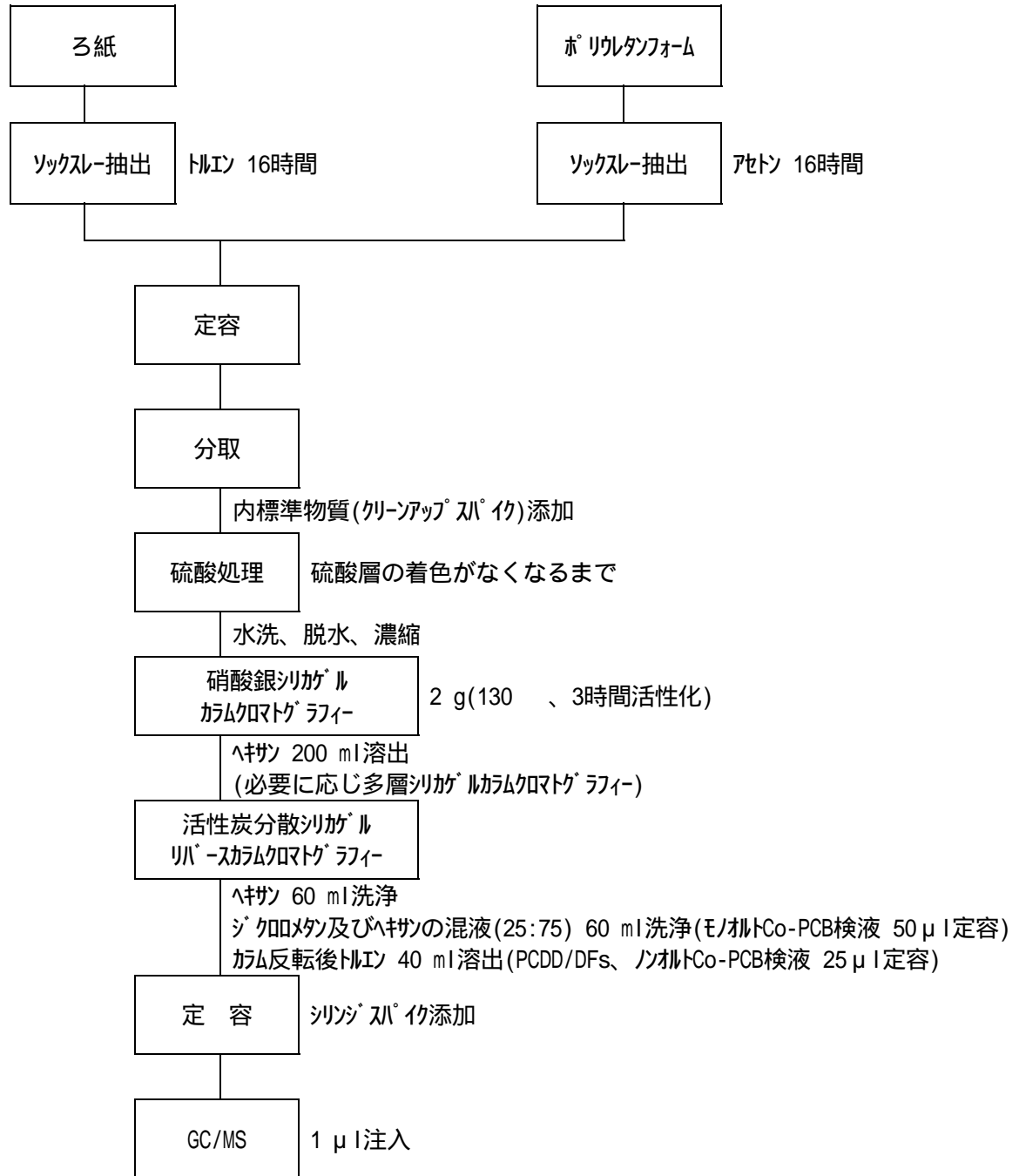


図-17 大気及び降下ばいじんの塩素化ダイオキシン類分析法フローシート

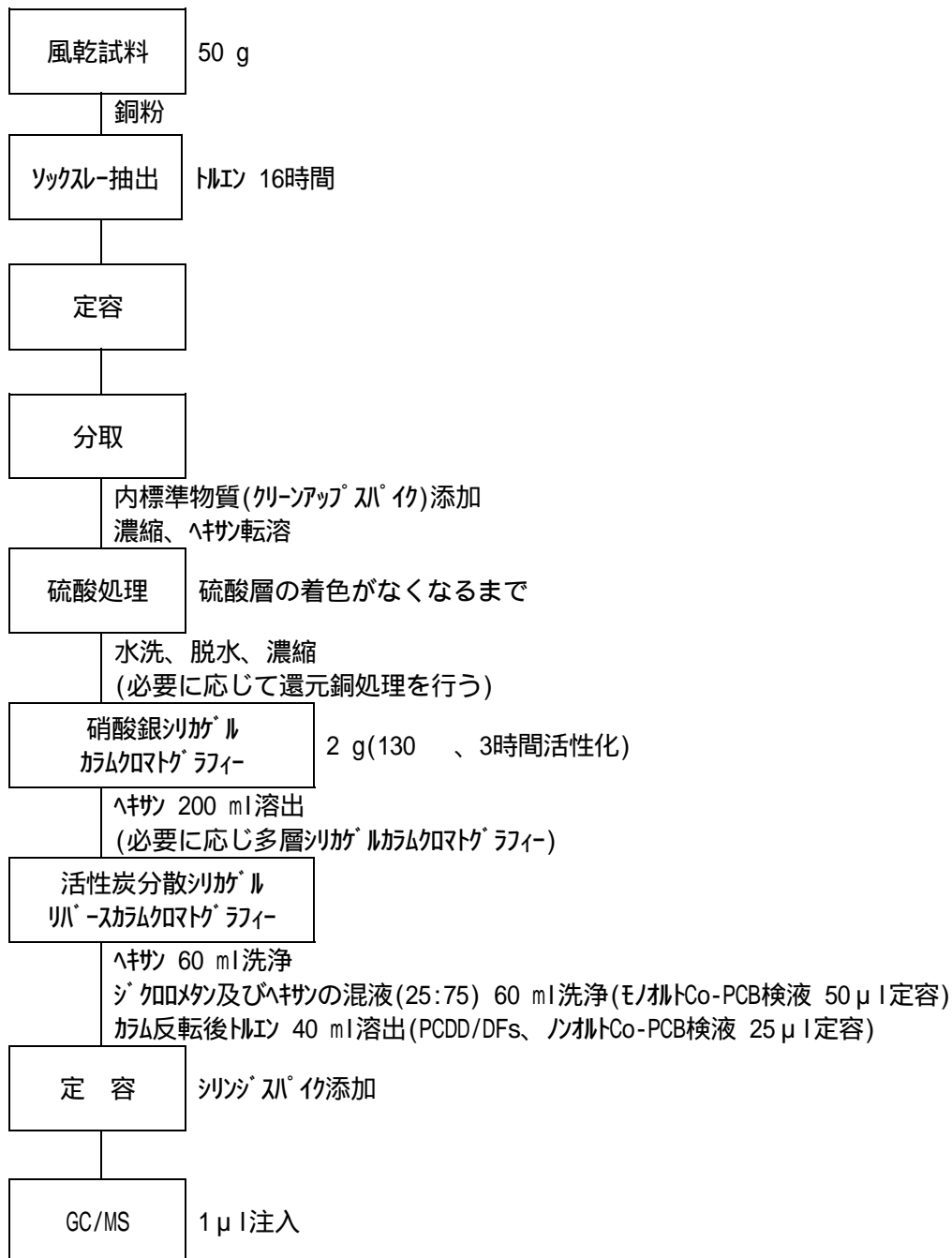


図-18 土壌及び底質の塩素化ダイオキシン類分析法フローシート

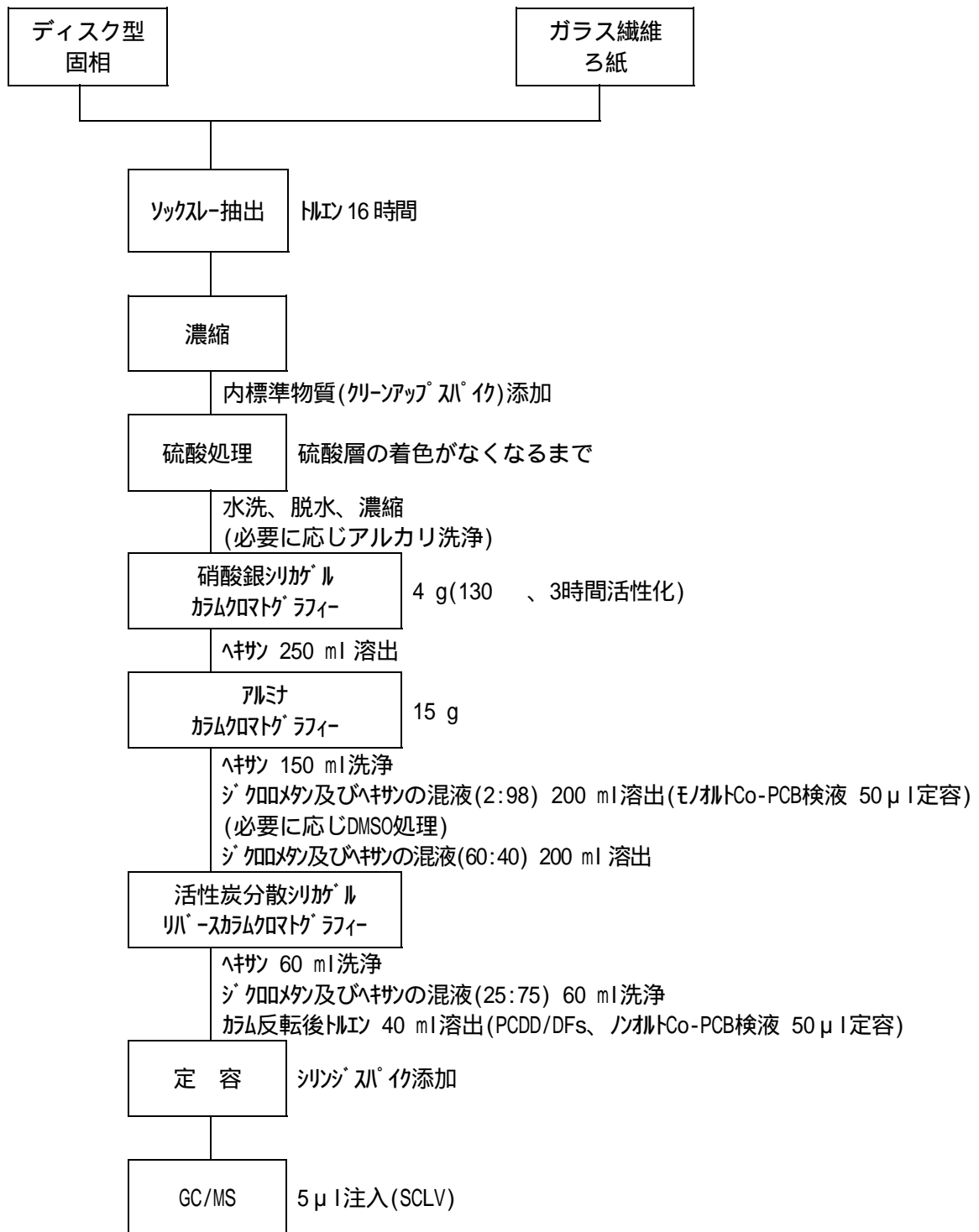


図-19 地下水及び水質の塩素化ダイオキシン類分析法フローシート

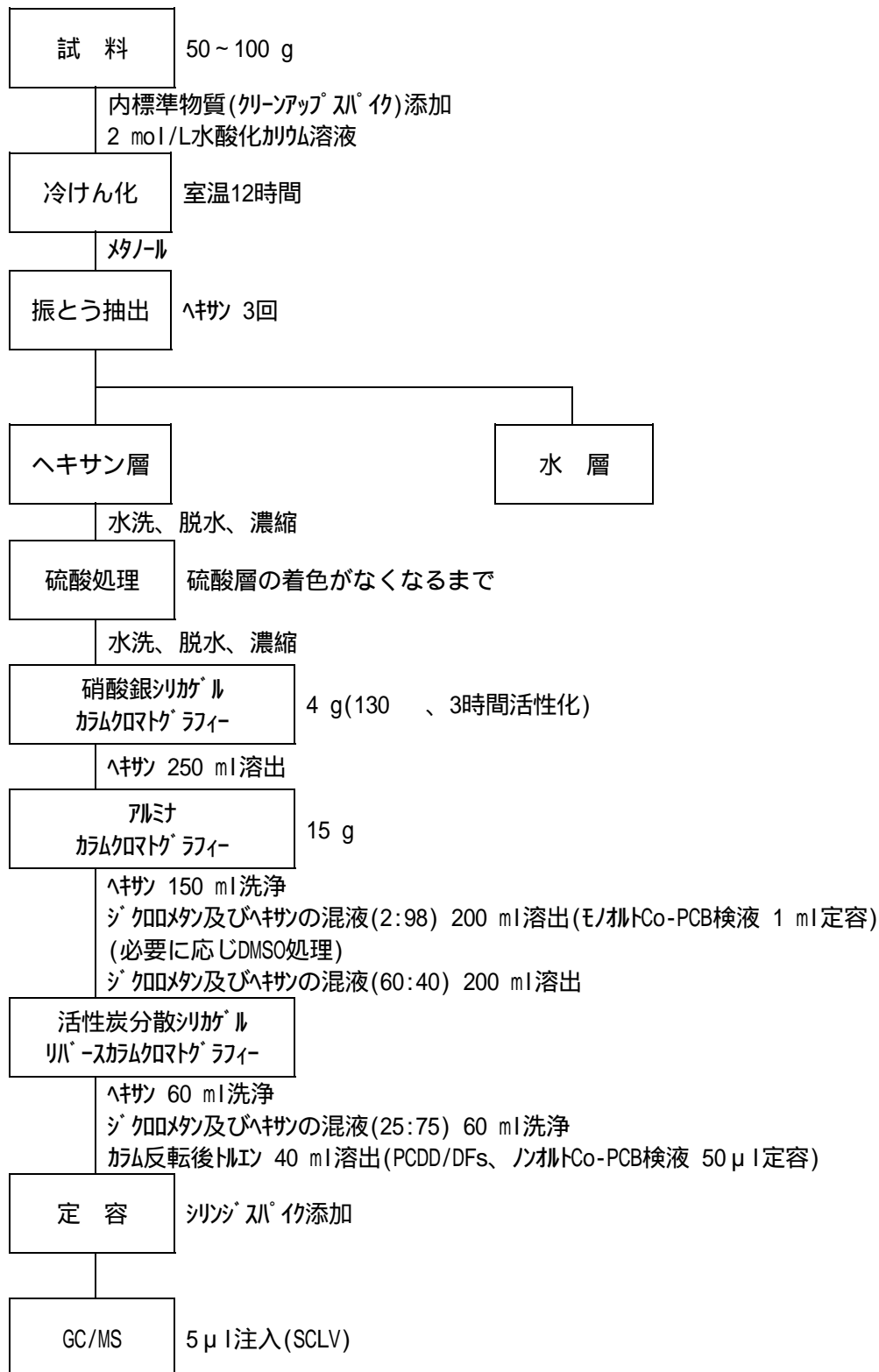


図-20 水生生物、野生生物及び食事試料の塩素化ダイオキシン類分析法フローシート

【ガスクロマトグラフ - 高分解能質量分析装置操作条件】

[大気、降下ばいじん、土壌、底質]

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

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) 8 /min昇温 210

30 /min昇温 270 (40 min保持)

20 /min昇温 280 (3 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)

[地下水、水質、水生生物、野生生物、食事試料]

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

長さ 60 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.2 μm

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

長さ 30 m、内径 0.25 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： 大量導入装置(SCLV)

温度： 試料注入口 280

カラム

(a)160 (2 min保持) (20 /min昇温) 265 (10.25 min保持)

(55 /min降温) 210 (2.5 min保持) (2 /min昇温)

265 (16.5 min保持)

(b)160 (2 min保持) (25 /min昇温) 300 (5.4 min保持)

(70 /min降温) 230 (2.5 min保持) (3 /min昇温)

300 (10 min保持)

(c)160 (2.5 min保持) (20 /min昇温) 300 (5 min保持)

(70 /min降温) 160 (1 min保持) (2 /min昇温)

280 (5 min保持)

機種： Autospec ULTIMA[Micromass Ltd.]

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。

【定量下限及び検出下限】

塩素化ダイオキシン類の標準的な検出下限及び定量下限を表-34～36に示した。

表-34 塩素化ダイオキシン類の定量下限・検出下限

分析項目	調査媒体 (標準的信試料量)		大気(700 m ³) pg/m ³		降下ばいじん(3 day) pg/m ² /day		土壌(10 g) 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	定量下限	検出下限
2,3,7,8-TeCDD	0.006	0.002	8	2	0.7	0.2		
1,3,6,8-TeCDD	0.007	0.002	8	2	0.7	0.2		
1,3,7,9-TeCDD	0.005	0.002	8	2	0.7	0.2		
TeCDDs	0.006	0.002	8	2	0.7	0.2		
1,2,3,7,8-PeCDD	0.009	0.003	8	3	0.5	0.2		
PeCDDs	0.009	0.003	8	3	0.5	0.2		
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.009	0.003	8	2	0.4	0.1		
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.006	0.002	9	3	0.7	0.2		
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.007	0.002	11	3	0.7	0.2		
HxCDDs	0.009	0.003	11	3	0.7	0.2		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.007	0.002	11	3	0.5	0.2		
HpCDDs	0.007	0.002	11	3	0.5	0.2		
OCDD	0.020	0.006	40	10	1.7	0.5		
2,3,7,8-TeCDF	0.006	0.002	8	2	0.5	0.2		
1,2,7,8-TeCDF	0.006	0.002	8	2	0.5	0.2		
TeCDFs	0.006	0.002	8	2	0.5	0.2		
1,2,3,7,8-PeCDF	0.007	0.002	8	2	0.4	0.1		
2,3,4,7,8-PeCDF	0.006	0.002	8	2	0.5	0.1		
PeCDFs	0.007	0.002	8	2	0.5	0.1		
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.006	0.002	9	3	0.4	0.1		
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.006	0.002	8	2	0.6	0.2		
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.005	0.001	8	2	0.5	0.2		
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.008	0.002	8	2	0.5	0.2		
HxCDFs	0.008	0.002	9	3	0.6	0.2		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.010	0.003	14	4	0.7	0.2		
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.006	0.002	14	4	0.6	0.2		
HpCDFs	0.010	0.003	14	4	0.7	0.2		
OCDF	0.012	0.004	23	7	1.4	0.4		
3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.0031	0.0009	10	3	0.23	0.07		
3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.018	0.006	7	2	0.4	0.1		
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.004	0.001	9	3	0.4	0.1		
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.004	0.001	9	3	0.3	0.1		
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.007	0.002	10	3	0.5	0.1		
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.07	0.02	30	10	1.2	0.4		
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.04	0.01	15	4	1.0	0.3		
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.011	0.003	11	3	0.6	0.2		
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.008	0.002	7	2	0.5	0.1		
2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	0.013	0.004	6	2	0.7	0.2		
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.008	0.002	7	2	0.7	0.2		
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.008	0.002	12	3	0.6	0.2		

表-35 塩素化ダイオキシン類の定量下限・検出下限

分析項目	地下水・水質(16 L) pg/L		底質(10 g) pg/g		
	調査媒体 (標準的試料量)	定量下限	検出下限	定量下限	検出下限
2,3,7,8-TeCDD		0.023	0.007	0.26	0.08
1,3,6,8-TeCDD		0.025	0.007	2.9	0.9
1,3,7,9-TeCDD		0.021	0.006	1.9	0.6
TeCDDs		0.023	0.007	0.26	0.08
1,2,3,7,8-PeCDD		0.025	0.008	0.20	0.06
PeCDDs		0.025	0.008	0.20	0.06
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0.027	0.008	0.4	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0.05	0.02	0.31	0.09
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0.026	0.008	0.5	0.1
HxCDDs		0.05	0.02	0.5	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0.06	0.02	0.4	0.1
HpCDDs		0.06	0.02	0.4	0.1
OCDD		0.11	0.03	1.5	0.5
2,3,7,8-TeCDF		0.020	0.006	0.23	0.07
1,2,7,8-TeCDF		0.026	0.008	0.18	0.05
TeCDFs		0.020	0.006	0.23	0.07
1,2,3,7,8-PeCDF		0.024	0.007	0.22	0.07
2,3,4,7,8-PeCDF		0.020	0.006	0.13	0.04
PeCDFs		0.024	0.007	0.22	0.07
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0.04	0.01	0.5	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0.026	0.008	0.3	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0.07	0.02	0.24	0.07
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0.028	0.008	0.23	0.07
HxCDFs		0.07	0.02	0.5	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0.026	0.008	0.22	0.06
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0.05	0.01	0.25	0.07
HpCDFs		0.05	0.01	0.25	0.07
OCDF		0.09	0.03	0.6	0.2
3,4,4',5'-TeCB(#81)		0.05	0.01	0.27	0.08
3,3',4,4'-TeCB(#77)		0.05	0.02	0.13	0.04
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)		0.05	0.02	0.15	0.04
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)		0.05	0.01	0.3	0.09
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)		0.04	0.01	0.28	0.08
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)		0.4	0.1	0.8	0.2
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)		0.20	0.06	0.7	0.2
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)		0.05	0.02	0.17	0.05
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)		0.05	0.02	0.26	0.08
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)		0.07	0.02	0.7	0.2
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)		0.05	0.02	0.6	0.2
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)		0.07	0.02	0.6	0.2

表-36 塩素化ダイオキシン類の定量下限・検出下限

分析項目	水生生物・野生生物 (50 g) pg/g		野生生物(シヤチ) (10 g) pg/g		食事試料(100 g) pg/g	
	定量下限	定量下限	定量下限	検出下限	定量下限	検出下限
2,3,7,8-TeCDD	0.008	0.002	0.04	0.01	0.004	0.001
1,3,6,8-TeCDD	0.013	0.004	0.06	0.02	0.006	0.002
1,3,7,9-TeCDD	0.006	0.002	0.03	0.01	0.003	0.001
TeCDDs	0.008	0.002	0.04	0.01	0.004	0.001
1,2,3,7,8-PeCDD	0.010	0.003	0.05	0.01	0.005	0.001
PeCDDs	0.010	0.003	0.05	0.01	0.005	0.001
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.007	0.002	0.03	0.01	0.003	0.001
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.019	0.006	0.10	0.03	0.010	0.003
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.024	0.007	0.12	0.04	0.012	0.004
HxCDDs	0.024	0.007	0.12	0.04	0.012	0.004
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.012	0.004	0.06	0.02	0.006	0.002
HpCDDs	0.012	0.004	0.06	0.02	0.006	0.002
OCDD	0.029	0.009	0.14	0.04	0.014	0.004
2,3,7,8-TeCDF	0.006	0.002	0.03	0.01	0.003	0.001
1,2,7,8-TeCDF	0.008	0.003	0.04	0.01	0.004	0.001
TeCDFs	0.006	0.002	0.03	0.01	0.003	0.001
1,2,3,7,8-PeCDF	0.008	0.002	0.04	0.01	0.004	0.001
2,3,4,7,8-PeCDF	0.007	0.002	0.04	0.01	0.004	0.001
PeCDFs	0.008	0.002	0.04	0.01	0.004	0.001
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.013	0.004	0.07	0.02	0.007	0.002
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.007	0.002	0.03	0.01	0.003	0.001
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.020	0.006	0.10	0.03	0.010	0.003
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.013	0.004	0.07	0.02	0.007	0.002
HxCDFs	0.020	0.006	0.10	0.03	0.010	0.003
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.017	0.005	0.09	0.03	0.009	0.003
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.023	0.007	0.11	0.03	0.011	0.003
HpCDFs	0.023	0.007	0.11	0.03	0.011	0.003
OCDF	0.025	0.007	0.12	0.04	0.012	0.004
3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.012	0.004	0.06	0.02	0.006	0.002
3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.04	0.01	0.21	0.06	0.021	0.006
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.022	0.007	0.11	0.03	0.011	0.003
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.014	0.004	0.07	0.02	0.007	0.002
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.26	0.08	1.3	0.4	0.13	0.04
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.7	0.2	3	1	0.3	0.1
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.3	0.1	1.7	0.5	0.17	0.05
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.26	0.08	1.3	0.4	0.13	0.04
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.25	0.07	1.2	0.4	0.12	0.04
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	0.26	0.08	1.3	0.4	0.13	0.04
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.26	0.08	1.3	0.4	0.13	0.04
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.27	0.08	1.3	0.4	0.13	0.04

* シヤチ以外

(3) ポリ臭素化ジフェニルエーテル

【分析法フローシート】

分析法フローシートを図-21～24に示した。

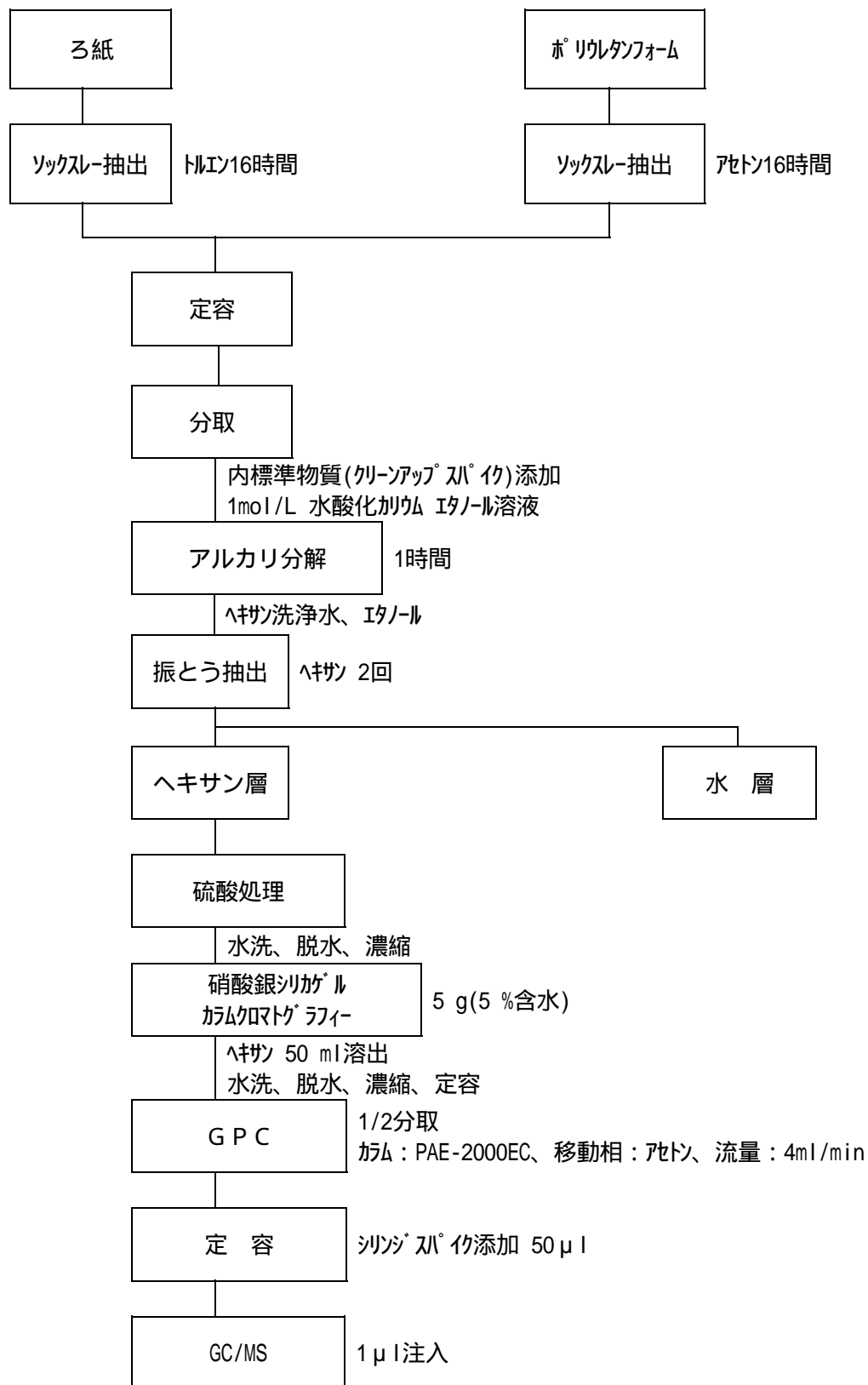


図-21 大気及び降下ばいじんのポリ臭素化ジフェニルエーテル分析法フローシート

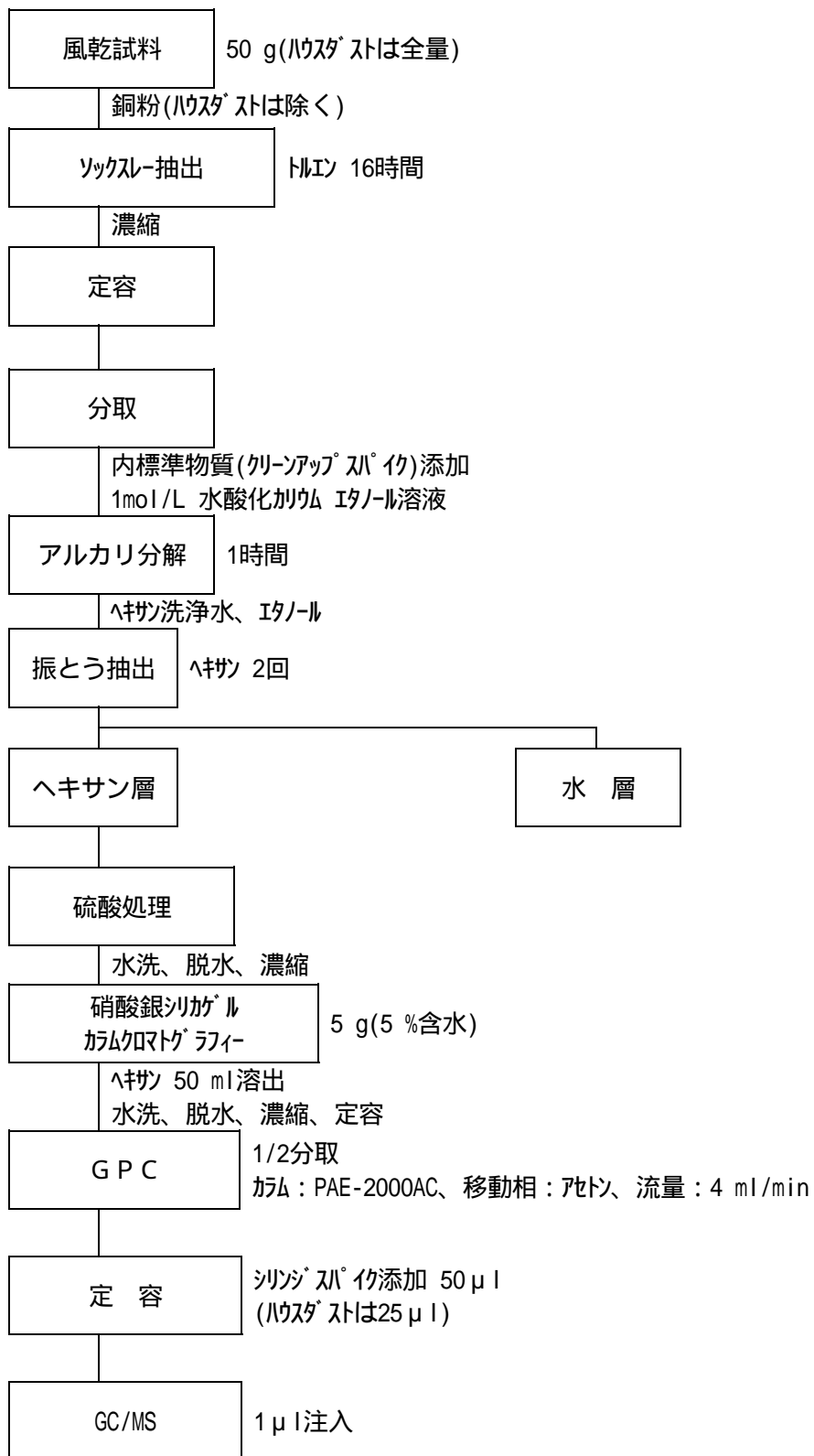


図-22 土壌、底質及びハウスダストのポリ臭素化ジフェニル分析手法フローシート

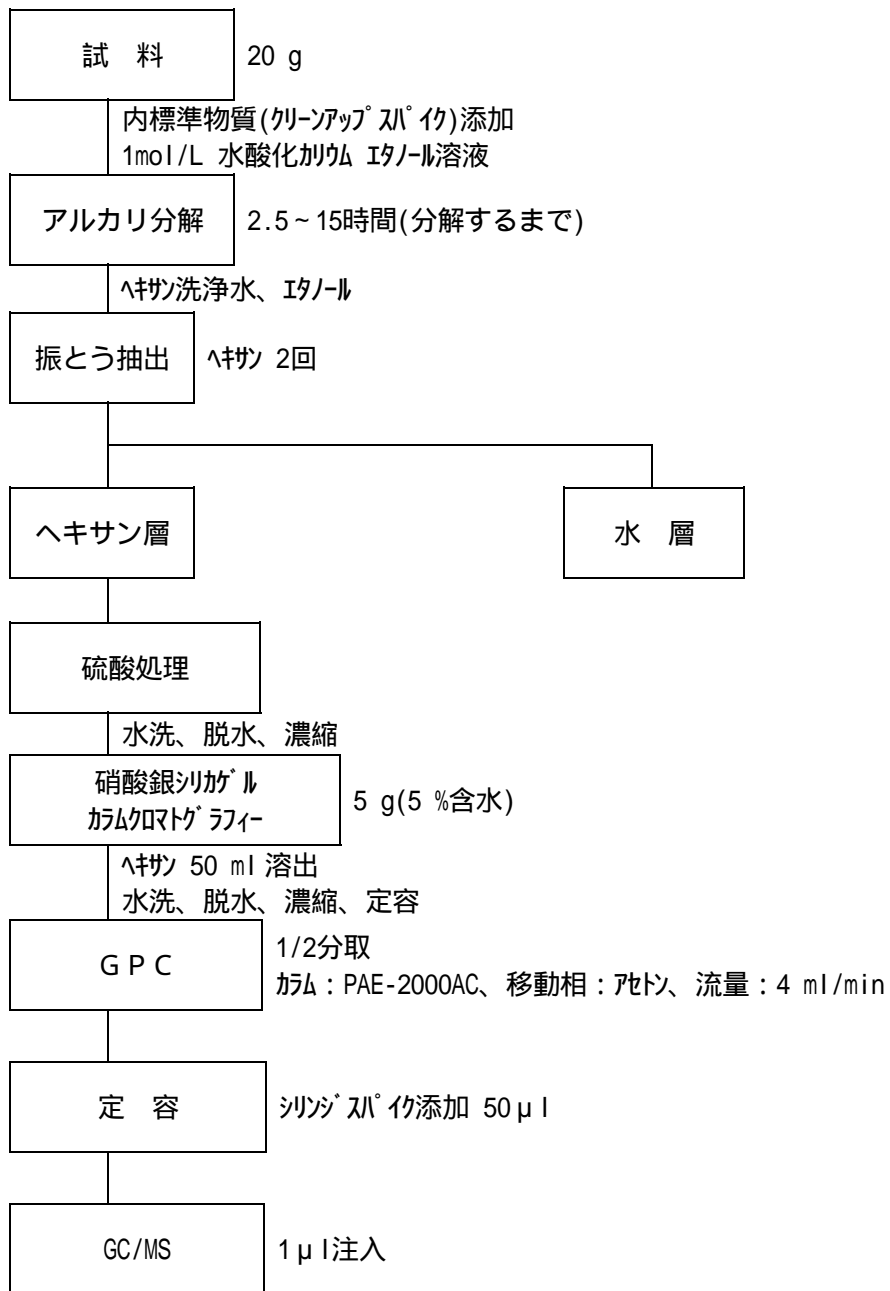


図-23 水生生物及び野生生物のポリ臭素化ジフェニル分析手法フローシート

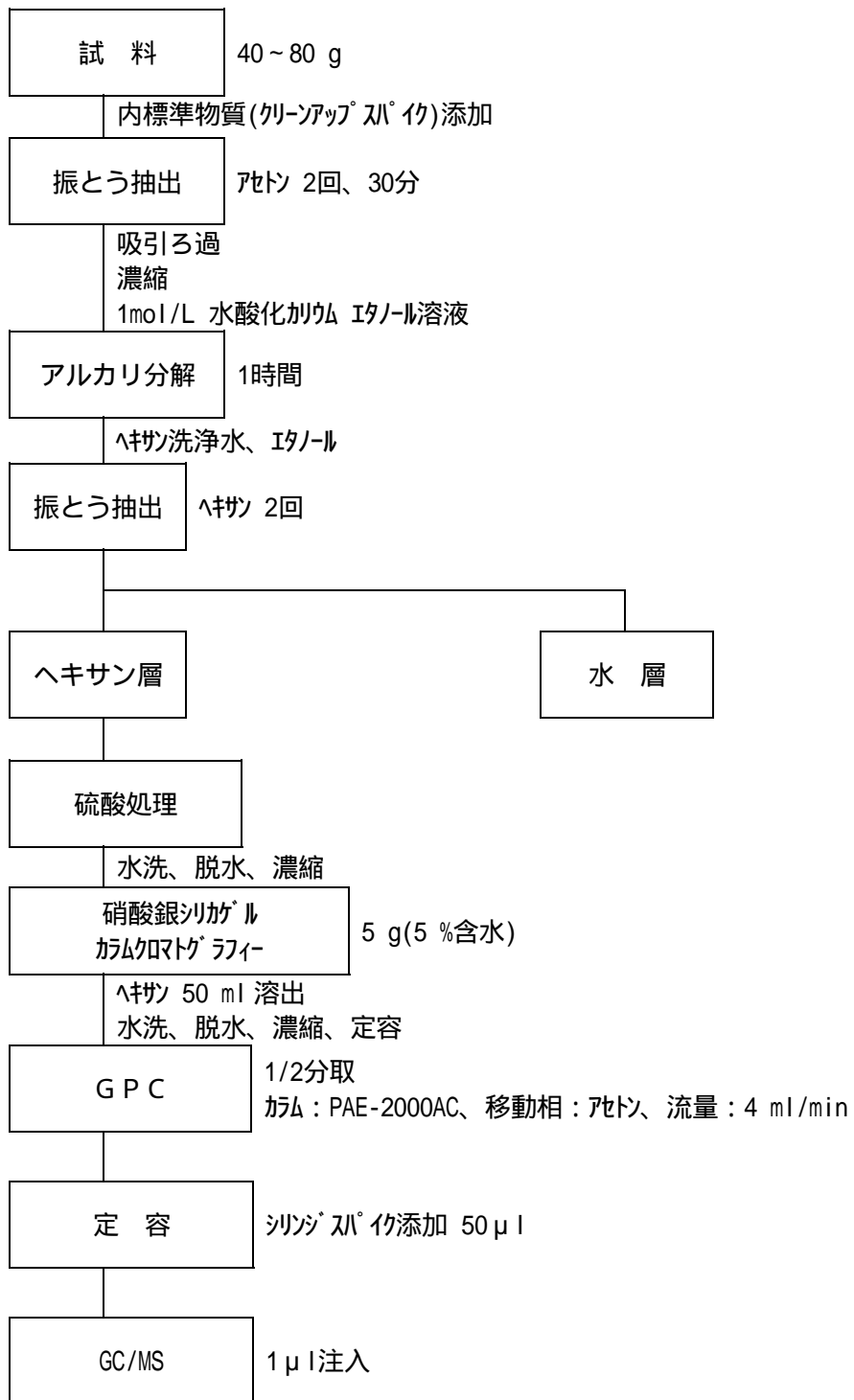


図-24 食事試料のポリ臭素化ジフェニル分析法フローシート

【ガスクロマトグラフ - 高分解能質量分析装置操作条件】

機種：Autospec ULTIMA [Micromass Ltd.]

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

長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm

(b)Fused Silica BP1(Proto Type I) [SGE]

長さ 15 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

(a)120 (1 min保持) 5 /min昇温 300 (10 min保持)[条件1]

150 (1 min保持) 5 /min昇温 300 (10 min保持)[条件2]

(b)120 (2 min保持) 20 /min昇温 220

5 /min昇温 270 (11 min保持)

イオン源温度：(a)300 (b)280

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：(a)300 (b)280

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
	TeBDE	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。

【定量下限及び検出下限】

ポリ臭素化ジフェニルエーテルの標準的な定量下限及び検出下限を表-37～39に示した。

表-37 ポリ臭素化ジフェニルエーテルの定量下限・検出下限

分析項目	調査媒体 (標準的試料量)	大気(700 m ³) pg/m ³		降下ばいじん(3day) pg/m ² /day		土壌・底質(10 g) 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
4-MoBDE(#3)		0.19	0.06	270	90	13	4
MoBDEs		0.19	0.06	270	90	13	4
2,4-DiBDE(#7)		0.07	0.02	90	30	5	2
4,4'-DiBDE(#15)		0.03	0.01	50	20	2.3	0.8
DiBDEs		0.07	0.02	90	30	5	2
2,2',4-TrBDE(#17)		0.07	0.02	100	30	5	2
2,4,4'-TrBDE(#28)		0.06	0.02	80	30	4	1
TrBDEs		0.07	0.02	100	30	5	2
2,2',4,5'-TeBDE(#49)		0.05	0.02	70	20	4	1
2,3',4',6-TeBDE(#71)		0.04	0.01	50	20	2.7	0.9
2,2',4,4'-TeBDE(#47)		0.07	0.02	90	30	5	2
2,3',4,4'-TeBDE(#66)		0.03	0.01	50	20	2.4	0.8
3,3',4,4'-TeBDE(#77)		0.05	0.02	70	20	4	1
TeBDEs		0.07	0.02	90	30	5	2
2,2',4,4',6-PeBDE(#100)		0.05	0.02	70	20	3	1
2,3',4,4',6-PeBDE(#119)		0.04	0.01	60	20	3	1
2,2',4,4',5-PeBDE(#99)		0.05	0.02	70	20	4	1
2,2',3,4,4'-PeBDE(#85)		0.05	0.02	70	20	4	1
3,3',4,4',5-PeBDE(#126)		0.12	0.04	180	60	9	3
PeBDEs		0.12	0.04	180	60	9	3
2,2',4,4',5,6'-HxBDE(#154)		0.10	0.03	140	50	7	2
2,2',4,4',5,5'-HxBDE(#153)		0.09	0.03	120	40	6	2
2,2',3,4,4',5'-HxBDE(#138)		0.12	0.04	170	60	8	3
2,3,3',4,4',5'-HxBDE(#156)		0.07	0.02	100	30	5	2
HxBDEs		0.12	0.04	170	60	8	3
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)		0.13	0.04	190	60	9	3
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE(#183)		0.10	0.03	140	50	7	2
2,3,3',4,4',5',6-HpBDE(#191)		0.10	0.03	140	50	7	2
HpBDEs		0.13	0.04	190	60	9	3
2,2',3,3',4,4',6,6'-OcBDE(#197)		0.08	0.03	110	40	5	2
2,2',3,4,4',5,5',6-OcBDE(#203)		0.21	0.07	300	100	15	5
2,2',3,3',4,4',5,6'-OcBDE(#196)		0.21	0.07	300	100	15	5
2,3,3',4,4',5,5',6-OcBDE(#205)		0.21	0.07	300	100	15	5
OcBDEs		0.21	0.07	300	100	15	5
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)		0.3	0.1	400	100	21	7
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE(#206)		0.3	0.1	500	200	24	8
NoBDEs		0.3	0.1	500	200	24	8
DeBDE(#209)		0.8	0.3	1100	400	50	20

表-38 ポリ臭素化ジフェニルエーテルの定量下限・検出下限

分析項目	調査媒体 (標準的試料量)	水生生物・野生生物 (20 g) pg/g		野生生物(シヤチ) (5 g)** pg/g	
		定量下限	検出下限	定量下限	検出下限
4-MoBDE(#3)		7	2	26	9
MoBDEs		7	2	26	9
2,4-DiBDE(#7)		2.3	0.8	900	300
4,4'-DiBDE(#15)		1.2	0.4	500	200
DiBDEs		2.3	0.8	900	300
2,2',4-TrBDE(#17)		2.6	0.9	1000	300
2,4,4'-TrBDE(#28)		2.1	0.7	800	300
TrBDEs		2.6	0.9	1000	300
2,2',4,5'-TeBDE(#49)		1.8	0.6	700	200
2,3',4',6'-TeBDE(#71)		1.3	0.4	500	200
2,2',4,4'-TeBDE(#47)		2.3	0.8	900	300
2,3',4,4'-TeBDE(#66)		1.2	0.4	500	200
3,3',4,4'-TeBDE(#77)		1.8	0.6	700	200
TeBDEs		2.3	0.8	900	300
2,2',4,4',6-PeBDE(#100)		1.7	0.6	700	200
2,3',4,4',6-PeBDE(#119)		1.4	0.5	600	200
2,2',4,4',5-PeBDE(#99)		1.8	0.6	700	200
2,2',3,4,4'-PeBDE(#85)		1.9	0.6	700	200
3,3',4,4',5-PeBDE(#126)		4	1	1700	600
PeBDEs		4	1	1700	600
2,2',4,4',5,6'-HxBDE(#154)		4	1	1400	500
2,2',4,4',5,5'-HxBDE(#153)		3	1	1200	400
2,2',3,4,4',5'-HxBDE(#138)		4	1	1700	600
2,3,3',4,4',5'-HxBDE(#156)		2.4	0.8	1000	300
HxBDEs		4	1	1700	600
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)		5	2	18	6
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)		3	1	13	4
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE(#191)		3	1	14	5
HpBDEs		5	2	18	6
2,2',3,3',4,4',6,6'-OcBDE(#197)		2.7	0.9	11	4
2,2',3,4,4',5,5',6-OcBDE(#203)		7	2	30	10
2,2',3,3',4,4',5,6'-OcBDE(#196)		7	2	30	10
2,3,3',4,4',5,5',6-OcBDE(#205)		7	2	30	10
OcBDEs		7	2	30	10
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)		11	4	40	10
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE(#206)		12	4	50	20
NoBDEs		12	4	50	20
DeBDE(#209)		26	9	100	30

* シヤチ以外

** 1及び7~10臭素化物は5 g、2~6臭素化物は0.05 gで分析

表-39 ポリ臭素化ジフェニルエーテルの定量下限・検出下限

分析項目	調査媒体 (標準的試料量)	食事(80 g) pg/g		ハウスダスト(0.02g) pg/g	
		定量下限	検出下限	定量下限	検出下限
4-MoBDE(#3)		1.7	0.6	3000	1000
MoBDEs		1.7	0.6	3000	1000
2,4-DiBDE(#7)		0.6	0.2	1200	400
4,4'-DiBDE(#15)		0.3	0.1	600	200
DiBDEs		0.6	0.2	1200	400
2,2',4-TrBDE(#17)		0.6	0.2	1300	400
2,4,4'-TrBDE(#28)		0.5	0.2	1100	400
TrBDEs		0.6	0.2	1300	400
2,2',4,5'-TeBDE(#49)		0.5	0.2	900	300
2,3',4',6'-TeBDE(#71)		0.3	0.1	700	200
2,2',4,4'-TeBDE(#47)		0.6	0.2	1200	400
2,3',4,4'-TeBDE(#66)		0.3	0.1	600	200
3,3',4,4'-TeBDE(#77)		0.4	0.1	900	300
TeBDEs		0.6	0.2	1200	400
2,2',4,4',6-PeBDE(#100)		0.4	0.1	900	300
2,3',4,4',6-PeBDE(#119)		0.4	0.1	700	200
2,2',4,4',5-PeBDE(#99)		0.4	0.1	900	300
2,2',3,4,4'-PeBDE(#85)		0.5	0.2	900	300
3,3',4,4',5-PeBDE(#126)		1.1	0.4	2200	700
PeBDEs		1.1	0.4	2200	700
2,2',4,4',5,6'-HxBDE(#154)		0.9	0.3	1800	600
2,2',4,4',5,5'-HxBDE(#153)		0.8	0.3	1500	500
2,2',3,4,4',5'-HxBDE(#138)		1.1	0.4	2100	700
2,3,3',4,4',5'-HxBDE(#156)		0.6	0.2	1200	400
HxBDEs		1.1	0.4	2100	700
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)		1.2	0.4	2300	800
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)		0.8	0.3	1700	600
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE(#191)		0.9	0.3	1700	600
HpBDEs		1.2	0.4	2300	800
2,2',3,3',4,4',6,6'-OcBDE(#197)		0.7	0.2	1400	500
2,2',3,4,4',5,5',6-OcBDE(#203)		1.9	0.6	4000	1000
2,2',3,3',4,4',5,6'-OcBDE(#196)		1.9	0.6	4000	1000
2,3,3',4,4',5,5',6-OcBDE(#205)		1.9	0.6	4000	1000
OcBDEs		1.9	0.6	4000	1000
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)		2.6	0.9	5000	2000
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE(#206)		3	1	6000	2000
NoBDEs		3	1	6000	2000
DeBDE(#209)		7	2	13000	4000