

# 土壌・底質中のダイオキシン類測定 について

## 目 次 (平成19年度ブロック会議資料)

1. ダイオキシン類の測定方法および環境基準
2. 過去の調査結果例について
  - (1) 概要
  - (2) TEQ
  - (3) PCDDs / DFs 異性体
  - (4) DL - PCB 異性体
3. ダイオキシン類分析における留意点  
過去のQ & A等について
4. ダイオキシン類分析技術における最近の動向

# 1. ダイオキシン類の測定方法および環境基準

ダイオキシン類による大気の汚染、水質の汚濁及び土壌の汚染に係る環境基準

媒体	基準値	測定方法
大気	0.6pg-TEQ / m <sup>3</sup> 以下	ポリウレタンフォームを装着した採取筒をろ紙後段に取り付けたエアサンプラーにより採取した試料を高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法
水質	1 pg-TEQ / l 以下	日本工業規格 K 0312に定める方法
水底の底質	150pg-TEQ / g以下	水底の底質中に含まれるダイオキシン類をソックスレー抽出し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法
土壌	1000pg-TEQ / g 以下	土壌中に含まれるダイオキシン類をソックスレー抽出し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法

備考

1. 基準値は、2,3,7,8 - 四塩化ジベンゾ - パラ - ジオキシンの毒性に換算した値とする。
2. 大気及び水質（水底の底質を除く。）の基準値は、年間平均値とする。
3. 土壌にあっては、環境基準が達成されている場合であって、土壌中のダイオキシン類の量が250pg-TEQ / g 以上の場合には、必要な調査を実施することとする。

# TEFの変更について

## － ダイオキシン類対策特別措置法施行規則の一部を改正する省令について －

- ・平成19年6月11日の環境省報道発表
- ・WHO/IPSにより2005年に提案されているTEFへの変更  
(現行は1998年のもの)
- ・平成20年4月1日から施行
- ・2005年に提案されているTEF  
後記「過去のQ & Aの3(9)」を参照

# (1) 土壤に関する測定方法

## ・試料採取

- 5点混合方式(中心、中心から4方位5～10mの4点)
- 地表面から5cm程度
- ステンレス製の容器等に採取

## ・分析試料の調製

- 風乾
- 2mmふるい通過部分
- 異物等の除去
- 5点の試料を等量混合
- 水分、強熱減量の測定

# (1) 土壤に関する測定方法

## ・前処理

### ・抽出操作

- クリーンアップスパイクの添加
- ソックスレー抽出
- 操作ブランクの実施

### ・クリーンアップ操作

- ・硫酸処理-シリカゲルカラムクロマトグラフィー  
又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー
- ・分画によるGC / MS測定用溶液の調製

例)

液を二分してそれぞれをアルミナカラムクロマトグラフィー  
活性炭カラムクロマトグラフィー  
活性炭カラムHPLC

ただし、必要に応じて硫黄分除去(硝酸銀シリカゲル又は銅処理等)

## (2) 土壤に関する測定方法

### ・GC / MS

- 装置

- GC : 溶融シリカ製のキャピラリーカラム

- MS : 二重収束方式、分解能10000以上、ロックマス方式によるSIM

- 検量線の作成

- 試料の測定

- 同定

- 定量

- 検出下限、定量下限(装置、測定方法、試料測定時)

- 毒性当量(TEQ)の算出

# (1) 土壤に関する測定方法

## ・品質管理例

- スパイク

クリーンアップスパイクの回収率: 50 ~ 120%

- 検出下限、定量下限の確認

- 装置の検出下限 : 4、5 塩素化物: 0.1pg以下 6、7 塩素化物: 0.2pg以下  
8 塩素化物 : 0.5pg以下 DL-PCB : 0.2pg以下

- 試料測定時の検出下限・定量下限 : 測定方法の検出下限・定量下限以下

- 空試験 (操作ブランク)

十分に低く抑える

- 二重測定

個々の測定結果 (定量下限以上の異性体) : 平均値の  $\pm 30\%$

全TEQ: 2つの差が平均値の30%以下

## (2) 底質に関する測定方法

### ・試料採取

- エクマンパーシ型採泥器あるいはそれに準ずる採泥器
- 地層(表面から10cm程度)
- 3回以上採取し、混合
- 異物等の除去
- ガラス製の容器等に採取

### ・分析試料の調製

- 風乾
- 2mmふるい通過部分
- 粉碎均一化



## (2) 底質に関する測定方法

### ・前処理

#### ・抽出操作

- クリーンアップスパイクを添加
- ソックスレー抽出 ただし、以下の抽出法でも可
  1. 1 mol/l 水酸化カリウムエタノール添加し、1夜放置  
ろ過後、ろ液はヘキサンで液・液抽出
  2. エタノール又はアセトン添加後、ろ過し、ろ液は液・液抽出、残渣はソックスレー抽出
- 操作ブランク

#### ・クリーンアップ操作 土壌と概略同じ

### ・GC / MS

土壌と概略同じ

### ・品質管理例

土壌と概略同じ

## 2. 過去の調査結果例について(1)概要

これまでの調査対象試料、対象項目、参加機関数

年度	試料	分析対象	回答機関数	参加機関数	備考
10	ばいじん試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体)	61	75	
	底質試料(海域)	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体)	59		
11	ノン溶液調製試料	PCDDs & PCDFs(異性体)	97	112	(標準液試料)
	土壌試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	96		
12	標準液試料 A	PCDDs & PCDFs(異性体)	62	140	A、Bのうち1試料を配布(ノン溶液)
	標準液試料 B	PCDDs & PCDFs(異性体)	64		
	底質試料(湖沼)	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	126		
13	ばいじん試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	153	165	
14	ばいじん試料 A	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	77	176	A～Dのうち2試料を配布
	ばいじん試料 B	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	81		
	ばいじん試料 C	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	83		
	ばいじん試料 D	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	73		
15	土壌試料 A	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	87	175	A～Dのうち2試料を配布
	土壌試料 B	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	88		
	土壌試料 C	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	88		
	土壌試料 D	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	87		
16	土壌試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	180	182	公定法による抽出が178回答、その他13
17	ばいじん抽出液試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	160	167	トルエン抽出液
18	底質試料(海域)	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	152	158	公定法による抽出が147回答、その他7

## (1) 概要

これまでの参加機関数（機関区分別）

年度	都道府県	市	民間	計
10年	4	2	69	75
11年	10	3	99	112
12年	19	4	117	140
13年	24	4	137	165
14年	26	7	143	176
15年	25	7	143	175
16年	29	7	146	182
17年	25	5	137	167
18年	25	6	127	158

## (2) TEQ (土壌試料)

TEQの結果 (土壌試料)

(外れ値等を棄却前後の平均値及び精度)

年度	試料	項目	棄却 回数	平均値 (中央値) ng/g	室間精度 CV%	
11	土壌試料	PCDDs & PCDFs	前	96	0.0835 (0.081)	46.9
			後	93	0.0785 (0.081)	21.1
		DL-PCB	前	78	0.00139 (0.0013)	73.7
			後	74	0.00125 (0.0013)	27.3
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	78	0.0804 (0.082)	23.7
			後	76	0.0792 (0.082)	21.2
15	土壌試料 A	PCDDs & PCDFs	前	87	0.0955 (0.094)	20.2
			後	87	0.0955 (0.094)	20.2
		DL-PCB	前	87	0.00502 (0.0050)	20.2
			後	85	0.00503 (0.0050)	19.6
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	87	0.101 (0.099)	19.8
			後	87	0.101 (0.099)	19.8
	土壌試料 B	PCDDs & PCDFs	前	88	0.0840 (0.083)	19.1
			後	88	0.0840 (0.083)	19.1
		DL-PCB	前	88	0.00399 (0.0041)	19.8
			後	87	0.00404 (0.0041)	17.1
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	88	0.0880 (0.087)	19.0
			後	88	0.0880 (0.087)	19.0
	土壌試料 C	PCDDs & PCDFs	前	88	0.0661 (0.066)	21.3
			後	88	0.0661 (0.066)	21.3
		DL-PCB	前	88	0.00243 (0.0024)	25.7
			後	85	0.00239 (0.0024)	17.9
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	88	0.0685 (0.068)	21.0
			後	88	0.0685 (0.068)	21.0
	土壌試料 D	PCDDs & PCDFs	前	87	0.0505 (0.051)	23.4
			後	84	0.0493 (0.050)	20.1
		DL-PCB	前	87	0.00125 (0.0013)	23.0
			後	86	0.00123 (0.0012)	19.6
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	87	0.0518 (0.052)	23.3
			後	84	0.0505 (0.051)	19.9
16	土壌試料 (公定法に よる抽出)	PCDDs & PCDFs	前	178	0.0441 (0.045)	15.6
			後	177	0.0442 (0.045)	14.8
		DL-PCB	前	178	0.00235 (0.0024)	15.5
			後	176	0.00236 (0.0024)	14.2
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	178	0.0464 (0.047)	15.4
			後	177	0.0466 (0.047)	14.6

## (2) TEQ (底質試料)

### TEQの結果 (底質試料)

(外れ値等を棄却前後の平均値及び精度)

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値) ng/g	室間精度 CV%
10	底質試料 (海域)	PCDDs & PCDFs	前	59	0.112 (0.096)	81.1
			後	54	0.0946(0.095)	19.2
12	底質試料 (湖沼)	PCDDs & PCDFs	前	126	0.00960 (0.0084)	111.1
			後	121	0.00839 (0.0084)	14.6
		DL-PCB	前	123	0.000636(0.00047)	263.6
			後	116	0.000474(0.00047)	18.8
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	123	0.0102 (0.0089)	107.3		
	後	118	0.00887(0.0088)	14.9		
18	底質試料 (海域) (公定法による抽出)	PCDDs & PCDFs	前	147	0.584 (0.12)	944
			後	144	0.123 (0.12)	9.4
		DL-PCB	前	147	0.860 (0.041)	1150
			後	142	0.0409 (0.041)	9.7
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	147	1.47 (0.16)	1070
			後	144	0.164 (0.16)	8.6

# (3) PCDDs / DFs 異性体 (土壤試料)

PCDDs及びPCDFs異性体 (土壤試料)

(外れ値等を棄却前後の平均値及び精度)

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値) ng/g	室間精度 CV%
11	土壤試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	73	0.0127 (0.0078)	124.8
			後	67	0.00870 (0.0060)	93.3
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	26.4 ~ 77.0
		後	-	-	21.4 ~ 31.6	
15	土壤試料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	87	0.00403 (0.0036)	57.6
			後	83	0.00366 (0.0035)	25.0
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	16.0 ~ 25.9
		後	-	-	12.9 ~ 25.9	
	土壤試料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	88	0.00371 (0.0032)	59.1
			後	84	0.00334 (0.0032)	26.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	17.2 ~ 24.2
		後	-	-	10.8 ~ 24.2	
	土壤試料 C	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	86	0.00280 (0.0024)	60.5
			後	81	0.00249 (0.0023)	34.4
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.2 ~ 26.8
		後	-	-	10.6 ~ 26.3	
土壤試料 D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	86	0.00231 (0.0017)	72.5	
		後	76	0.00177 (0.0016)	32.2	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.6 ~ 29.5	
	後	-	-	13.8 ~ 29.5		
16	土壤試料 (公定法に よる抽出)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	177	0.00211 (0.0017)	84.8
			後	170	0.00185 (0.0017)	31.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.3 ~ 31.9
	後	-	-	13.8 ~ 29.5		

## (3) PDDDs / DFs 異性体 (底質試料)

### PCDDs及びPCDFs異性体 (底質試料)

(外れ値等を棄却前後の平均値及び精度)

年 度	試料	項目	棄 却	回 答 数	平均値 (中央値) ng/g	室間精度 CV%
10	底質試料 (海域)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	32	0.0274 (0.012)	170.1
			後	31	0.0202 (0.011)	116.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	26.3 ~ 246.3
			後	-	-	
12	底質試料 (湖沼)	2,3,7,8-TeCDD	前	87	0.000626 (0.00033)	270.1
			後	83	0.000413 (0.00033)	51.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	95	0.00160 (0.00090)	166.3
			後	86	0.000989 (0.00080)	60.3
		上記の2項目以外 の15異性体	前	-	-	24.9 ~ 247.4
			後	-	10.2 ~ 26.2	
18	底質試料 (海域) (公定法に よる抽出)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	146	0.0254 (0.018)	246
			後	138	0.0177 (0.017)	20.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	52.5 ~ 107
			後	-	10.1 ~ 16.7	

## (4) DL - PCB異性体(土壤試料)

### DL-PCB異性体の結果(土壤試料)

(外れ値等を棄却前後の精度：範囲)

年度	試料	棄却	室間精度 CV%
11	土壤試料	前後	45.7 ~ 152.7 21.1 ~ 64.8
15	土壤試料 A	前後	14.8 ~ 29.2 10.6 ~ 22.2
	土壤試料 B	前後	16.7 ~ 34.7 12.0 ~ 21.1
	土壤試料 C	前後	14.9 ~ 122.0 13.3 ~ 23.9
	土壤試料 D	前後	16.5 ~ 65.5 13.2 ~ 23.1
16	土壤試料	前後	13.1 ~ 49.4 10.9 ~ 16.4



## (4) DL - PCB異性体(底質試料)

### DL-PCB異性体の結果(底質試料)

(外れ値等を棄却前後の精度：範囲)

年度	試料	棄却	室間精度 CV%
12	底質試料 (湖沼)	前	19.7 ~ 509.9
		後	13.6 ~ 29.9
18	底質試料 (海域)	前	57.7 ~ 419
		後	9.0 ~ 14.4

# 3. ダイオキシン類分析における 留意点

## 過去のQ & A等について

### (1) 抽出について(H15:土壌)

[質問] 土壌試料(ダイオキシン類)の測定結果が中央値から3割程度低い結果となり、原因を検討した結果、ソックスレー抽出における温度と抽出サイクル数に問題があると考えられた。

抽出部の温度、抽出サイクル数等について留意点があればご教示願いたい。なお、アルミホイルを被せると温度が20 ぐらい高くなり測定値も平均値となった。

[回答] 抽出部及びフラスコ部はアルミホイルで囲むことにより抽出温度を高めに維持すること、光分解を防止する点でも重要である。抽出サイクルは、300mlの抽出器の場合は4～6回転/時間、約100回転での抽出を目途としていると思うが、それくらいでよい。

なお、500mlの大型抽出器を使用する場合は、1回/20～30分しか回らないので、もう少し温度を上げて回転数を上げた方がよい。

## (2) ソックスレー抽出について(H15:土壌)

[質問]ソックスレー抽出時の溶媒量、抽出時間、サイクル数、温度、遮光の有無等の詳細と分析結果との相関を教えてください。

[回答]抽出に関する条件としては、抽出の方法、抽出時間、抽出時の溶媒量、抽出後のろ過に使用するろ紙の種類については記入していただいておりますが、サイクル数、温度、遮光の有無はとっていません。

抽出方法、溶媒量、抽出時間等について示します。

## (2) ソックスレー抽出について(H15:土壌)

### ・抽出方法

抽出方法別の回答数としては、16時間以上のトルエンソックスレー抽出(公定法)回答数178、その他が13回答(うちASEが7)でした。

分析結果との関係では、ASEの平均値はソックスレー抽出(公定法)よりも大きな値となる傾向でした。

### 抽出方法と溶媒の種類

抽出溶媒	回答数					
	ソックスレー*	ASE	自動抽出	迅速ソックスレー	還流抽出	計
トルエン	178	6	3	2	1	190
ジクロロメタン	0	0	0	0	0	0
その他 アセトン	0	1	0	0	0	1
計	178	7	3	2	1	191

(注)\* : 公定法による抽出

## (2) ソックスレー抽出について(H16:土壌)

抽出方法によるTEQの比較

分析方法：抽出操作	TEQ(ダイオキシン類)				TEQ(コプラ-PCB)			
	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		回答数	平均値 (pg/g)	室間精度	
			S.D. (pg/g)	CV %			S.D. (pg/g)	CV %
1. 公定法による抽出	177	44.2	6.55	14.8	176	2.36	0.333	14.2
2. 公定法以外の抽出	11	50.0	7.91	15.8	11	2.56	0.441	17.2
1 ASE	6	54.7	7.97	14.6	6	2.83	0.396	14.0
2 自動ソックスレー	3	43.4	1.54	3.5	3	2.19	0.282	12.9
3 迅速ソックスレー	1	44.1	-	-	1	2.19	-	-
4 還流抽出	1	47.3	-	-	1	2.40	-	-

注) 「公定法以外の抽出」では、棄却検定を行っていない。また、偏り及び精度に関する検定は行っていない。

注) 「公定法以外の抽出」では、「追跡調査」とおりでない2回答(公定法による抽出を行っていないもの)を含まない。

## (2) ソックスレー抽出について(H16:土壌)

### ・抽出時間

公定法では16時間以上であり、多くは20時間以内でした。その他の抽出方法については、8時間以内であり、ASEでは1時間以内が多かったです。

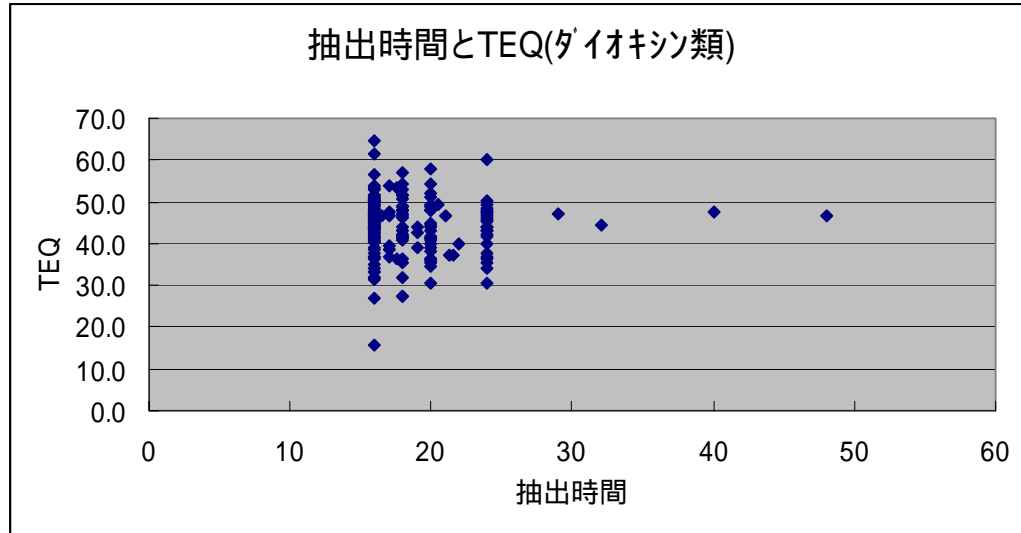
分析結果との関係については、明確な傾向はみられていません。

抽出方法と抽出時間

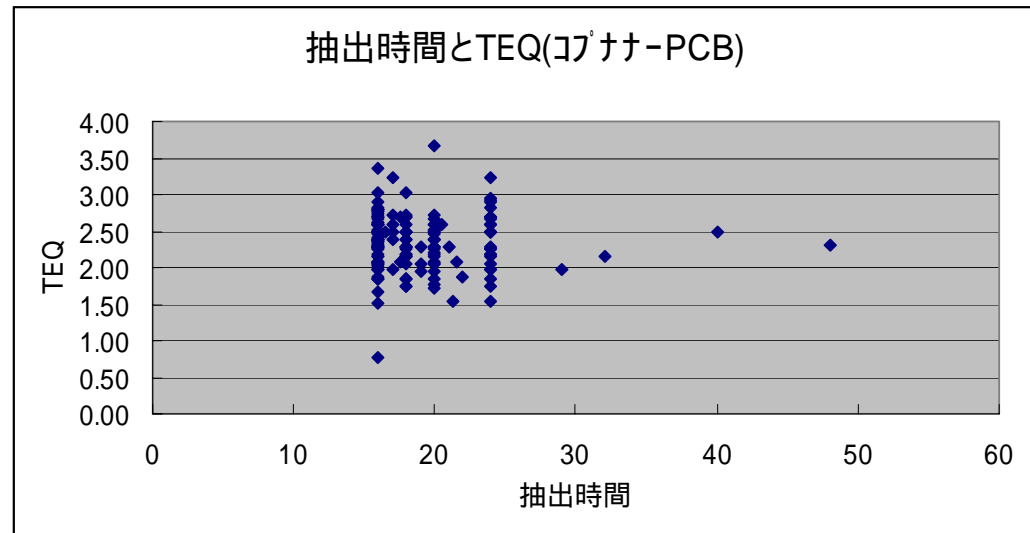
抽出時間	回答数					
	ソックス - *	ASE	自動抽 出	迅速ソッ クスレー	還流抽 出	計
1未満	0	5	0	0	0	5
1～4	0	2	2	2	0	6
4～8	0	0	1	0	1	2
8～12	0	0	0	0	0	0
12～16	0	0	0	0	0	0
16～20	117	0	0	0	0	117
20～24	32	0	0	0	0	32
24以上	29	0	0	0	0	29
計	178	7	3	2	1	191

(注)\* : 公定法による抽出

## (2) ソックスレー抽出について(H16:土壌)



抽出時間と分析結果(TEQ)の関係



## (2) ソックスレー抽出について(H16:土壌)

### ・抽出時の溶媒量

公定法でのトルエンの使用量は100～500mlの回答が多かったです。その他の抽出方法については、ASEでは公定法よりも少な目であり、すべての回答は200ml以内でした。

分析結果との関係については、明確な傾向はみられていません。

抽出方法と溶媒の使用量

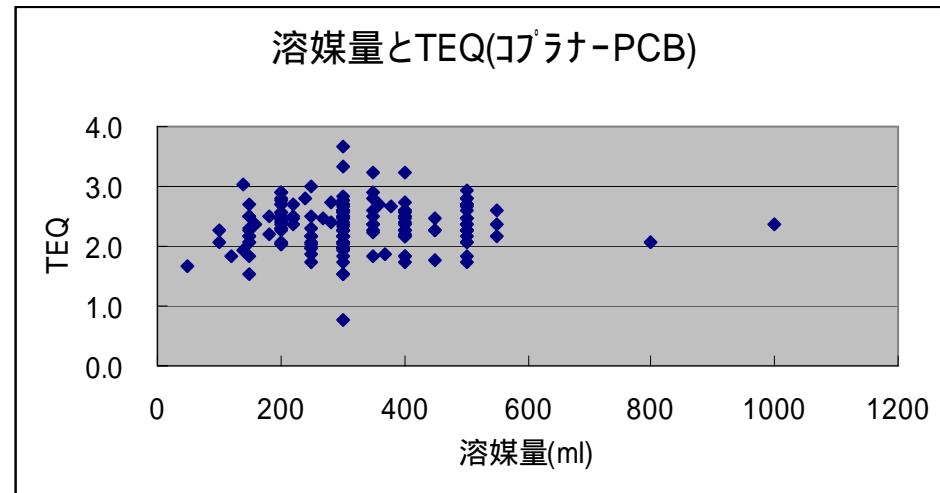
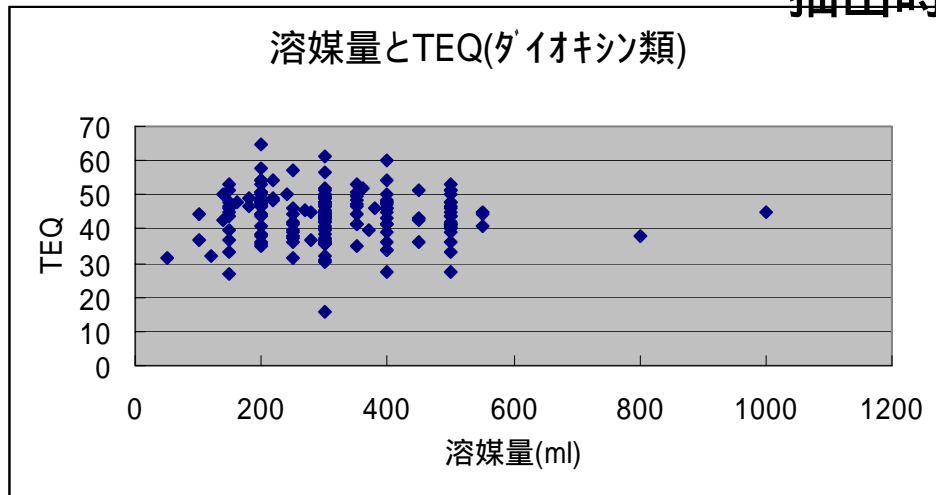
溶媒量(ml)	回答数					
	ソックス レー*	ASE	自動抽 出	迅速ソッ クスレー	還流抽 出	計
50以下	1	2	0	0	0	3
50～100	2	2	0	0	0	4
100～200	44	3	2	1	1	51
200～300	65	0	1	1	0	67
300～400	33	0	0	0	0	33
400～500	26	0	0	0	0	26
500を超える	5	0	0	0	0	5
計	176	7	3	2	1	189

(注)\*：公定法による抽出



## (2) ソックスレー抽出について(H16:土壌)

抽出時の溶媒量と分析結果(TEQ)の関係



### (3) クリーンアップでの硫黄分の除去方法について(H15:土壌)

[質問] 試料中に硫黄分がどの程度混入していますか。硫黄分の測定方法も教えてください。

クリーンアップで硫黄分を除去しているが、その効果の判定は定性的なものである(例えば、銅が黒くならない)。除去する成分を定量しておけば、クリーンアップにあいまいさがなくなり、効率よく分析できる。

[回答] 硫黄分の測定等とクリーンアップでの硫黄分を除去に分けて、以下に示します。

#### (a) 硫黄分の測定等について

試料中の硫黄分は測定していないため、どの程度含まれているかわかりません(試料A～Dとも、強熱減量が23、24%と土壌としては大きな値であり、抽出液中に硫黄分が含むと考えられます)。

硫黄は、酸化還元状態により土壌・底質環境において各種の存在形態をもっています。硫酸塩、硫化物、単体硫黄(S<sub>2</sub>～S<sub>8</sub>)、有機硫黄化合物(二硫化炭素、ジメチルスフィド、含硫アミノ酸等)、硫化水素などがあり、pHの領域によっては硫化物を溶解させたり、HS<sup>-</sup>として存在したりします。堆積物から単体硫黄をヘキサンで抽出処理後、GC/MS分析によりS<sub>2</sub>～S<sub>8</sub>分子の定量イオンをSIMで同定(定量してもよい)したり、高炉スラグ中の硫黄については、ヘキサンで抽出処理後、吸光光度法で単体硫黄が測定されるなど、各種の有機溶媒により単体硫黄の分析方法は示されています。

### (3) クリーンアップでの硫黄分の除去方法について(H15: 土壌)

#### (b) クリーンアップでの硫黄分を除去について

わざわざ硫黄分を定量して、ダイオキシン類分析を行うところはないと思いますが、多層シリカゲルカラム中の硝酸銀シリカが茶黒に変色しなくても、銅チップや銅粉が変色しなくても、安心保険として処理をしておけばよいでしょう。

「除去する成分を定量しておけば、クリーンアップにあいまいさがなくなり、効率よく分析できる」とありますが、硫黄の影響を受ける度合いはキャピラリーカラムの液相の内容によって違いますから、厳密に言えば、効率よく分析できるかどうかは疑問です。

## (4) GC/MS測定で使用した分離カラムと分析との関係について(H17:土壌)

[質問] ダイオキシン分析において、使用した分離カラムで、分析値に違いはないか。そのような検討並びに吟味は行われたら、ご説明お願い致します。(SP-2331 (又はCP-SIL88)では、1,2,3,7,8-PeCDFと1,2,3,4,7,8-HxCDFが2,3,7,8-体以外の異性体が共溶出すると言われている。またBPX-DXN, RH-12msを用いた方法では、個別の異性体として数値化されることになっていることから、共溶出する異性体の存在量で数値が変化するのはないか。)

[回答] 1,2,3,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDFの分析結果とカラムの種類の間を関係を表に示す。なお、HxCDFの分析に使用したカラムが2種類となっていた場合には、4～6塩素化物対応のカラムとして、集計・解析を行った(6塩素化物や6～8塩素化物対応のカラムは、1,2,3,7,8,9-HxCDF対応のカラムと想定した)。

ばらつきがあるので、数値からみて、SP-2331又はCP-SIL88では少し高めである。今回調査でのデータ(1,2,3,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF)があるので、参考としてほしい。

## (4) GC/MS測定で使用した分離カラムと分析との関係について(H17:土壌)

1,2,3,7,8-PeCDF分析での分離カラムと分析結果

カラム	回数	平均値	SD	CV%	最小値	最大値	中央値
SP2331	129	16.1	2.63	16.3	6.0	23	16
DPX-DXN	19	11.0	2.36	21.5	6.8	17	11
CP-Si188	13	15.7	2.25	14.3	11	18	16
DB5(MS)	10	11.1	1.44	13.0	9.0	13	11.5
BPX5	3	10.6	2.42	22.9	7.8	12	12
DB17	1	17	-	-	-	-	-

## (4) GC/MS測定で使用した分離カラムと分析との関係について(H17:土壌)

1,2,3,4,7,8-HxCDFでの分離カラムと分析結果

カラム	回答数	平均値	S D	C V %	最小値	最大値	中央値
SP2331	129	25.2	3.75	14.9	12	37	25
DPX-DXN	19	22.6	3.58	15.9	14	27	23
CP-Si I88	13	24.3	3.15	12.9	18	29	24
DB5(MS)	10	23.8	2.61	10.9	20	28	24
BPX5	3	21.3	6.35	29.8	14	25	25
DB17	1	21	-	-	-	-	-

(注) HxCDFの分析に使用したカラムが2種類となっていた場合には、4～6塩素化物対応のカラムとして、集計・解析を行った(6塩素化物や6～8塩素化物対応のカラムは、1,2,3,7,8,9-HxCDF対応のカラムと想定した)

## (5) 1,2,3,7,8,9-HxCDFの分析結果とカラムの種類との関係について(H17:土壌)

[質問] 1,2,3,7,8,9の6塩素のフランが内径0.32mmのカラムではほとんど分離されていなかったが、内径0.25mmのカラムに変えると、2山に何とか分離できるようになった。分離が良くなった反面、値が高めに出た(シフトした)気がする。カラムの種類及び径とデータの関係が分かれば教示願いたい。

[回答] 1,2,3,7,8,9-HxCDFの分析結果とカラムの種類との関係を表に示す。  
なお、HxCDFの分析に使用したカラムが2種類となっていた場合には、6塩素化物や6～8塩素化物対応のカラムを対象として集計・解析する。4～6塩素化物対応のカラムは、1,2,3,7,8,9-HxCDF以外の6塩素化物対応のカラムと想定する。

カラムの種類及び径とデータの関係ははっきりしていない。

# (5) 1,2,3,7,8,9-HxCDFの分析結果とカラムの種類との関係について(H17:土壌)

1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDFのカラム

カラム	回答数	内径 (mm)	長さ (m)	膜厚 ( $\mu$ m)
SP2331	95	0.25 0.32	60	0.2 0.25
DB17	42	0.25 0.32	30 60	0.15 0.25
RH12	17	0.25	60	-
CP-Si I88	13	0.25	60	0.1
BPX-DXN	4	0.15 0.25	30 60	-
BPX50	3	0.25	30 60	0.25
DB5	2	0.25 0.32	60	0.25
BPX5	1	0.15	25	0.25
ENV17	1	0.25	60	-
Rtx-2330	1	0.32	60	0.2



## (5) 1,2,3,7,8,9-HxCDFの分析結果とカラムの種類との関係について(H17:土壌)

1,2,3,7,8,9-HxCDFのカラム

カラム	回答数	外れ値 (ND)	平均値 (pg/g)	S D (pg/g)	C V %
SP2331	95	5(1)	1.91	0.663	34.6
DB17	42	0	1.72	0.376	21.8
RH12	17	0	1.76	0.454	25.8
CP-Si I 88	13	1	2.04	0.688	33.7
BPX-DXN	4	0	1.75	0.420	24.0
BPX50	3	0	1.67	0.0577	3.5
DB5	2	1	2.1	-	-
BPX5	1	1	-	-	-
ENV17	1	0	1.5	-	-
Rtx-2330	1	0	1.6	-	-

## (5) 1,2,3,7,8,9-HxCDFの分析結果とカラムの種類との関係について(H17:土壌)

### 1,2,3,7,8,9-HxCDFのカラム (内径)

カラム	内径 (mm)	回答数	外れ値 (ND)	平均値 (pg/g)	S D (pg/g)	C V %
SP2331	0.25	44	0	1.94	0.667	34.3
	0.32	49	5(1)	1.89	0.665	35.2
DB17	0.25	15	0	1.77	0.391	22.1
	0.32	26	0	1.69	0.356	21.1

### 1,2,3,7,8,9-HxCDFのカラム (膜厚)

カラム	膜厚 ( $\mu$ m)	回答数	外れ値 (ND)	平均値 (pg/g)	S D (pg/g)	C V %
SP2331	0.2	87	5(1)	1.91	0.660	34.6
	0.25	4	0	2.10	0.804	38.3
DB17	0.15	13	0	1.73	0.457	26.4
	0.25	28	0	1.72	0.341	19.9

## (6) 分離カラムについて(H11:土壤)

[質問] 分離の良いカラムはありますか。

DL - PCBの#118の良好な分離が得られるGCカラムはありますか。使用しているカラムはHT - 8、DB - 5msであり、分離が良くないです。

[回答] DL - PCBの#123と#118のピークの良好な分離が得られるキャピラリーカラムは今のところないようです。

マニュアルには、DB - 1、DB - 5、DB - 5ms (J & W社)、Ultra # 1、Ultra # 2 (HP社)、SPB - 1、SPB - 5 (SUPELCO社)、CP - SIL8CB (Chrompack社)、HT - 8 (SGE社)などこれと同等以上のものを使うことを奨励しています。同じ品のもので、より長いものを使用したり、また適切な昇温条件により良好な分離が得られることが考えられるのでそれぞれ工夫して定量します。

なお、最近ではRH-12ms、HT-8 PCBといった新しいカラムを使用する分析機関も増えています。

## (7) DL - PCBの分離条件について(H15:土壌)

[質問]DL - PCBの分離条件が良くないとのコメントをされましたが、四塩素化物から八塩素化物までの検出時間として、どの程度が妥当なのでしょうか。

[回答]DL - PCB分析での時間等の集計結果を示します。使用していたカラムとしては、多くはHT8、DB5(MS)、HT8(PCB)であり、他にRH12(MS)等が少しありました。

カラムの種類、注入量や昇温条件と時間には、全体の分析条件をみる限りでは明確な傾向はなさそうです。どの程度の時間といえ、平均的には40分程度となっています。

### DL - PCBの分析条件

項目	最小値	最大値	平均値	中央値	
注入量 ( $\mu$ l )	1	20	1.5	1	
昇温 条件	初期温度 ( )	100	160	130	130
	最終温度 ( )	280	330	305	300
	昇温回数	1	4	2.5	3
	全体の時間(分)	22	65	38	36

## (8) GC / MS測定における同族体の複数カラム 使用比率について(H17)

【質問】PCDDs / DFs測定において2カラム以上の使用が多い。重なって定量される異性体をなくすため多くのカラムを使用している機関もあると思われるが、カラム数2においてこれらを考慮されて測定されている機関の比率はどの程度か。また、今年度の調査で、ピークの重なり(重なって定量されている異性体名)について記述を求めることはないか。

【回答】PCDDs / DFs測定において2カラム以上の使用は多く、160回答のうち158となっている。このうち大部分(149)が2カラムとなっている。

2カラムでの分析の状況は、表のようになっている。多くは4~6塩素化物と7~8塩素化物の分析であり、同じ塩素数の化合物を複数のカラムで分析していない。同じ塩素数の化合物を複数のカラムで分析しているのは、65回答であり、6塩素化物の重なりが多くなっている。

## (8) GC / MS測定における同族体の複数カラム 使用比率について(H17)

PCDDs / DFs測定におけるカラム数2でのカラム毎の測定対象塩素化物

区分	カラム1	カラム2	回答数	備考
塩素数により 複数のカラム	4～8塩素化物 (4～7も少数あり)	4～8塩素化物 (4～6が多い)	38	各種の例を含む (4～8と4～6の組み合わせが一番多い)
	4～6塩素化物	6～8塩素化物	27	6塩素化物が複数
塩素数ごとに 単一のカラム	4～6塩素化物	7～8塩素化物	84	

## (9) 新しく提案されているTEFについて(H17)

**【質問】**WHO/IPSにより2005年に提案されているTEFは、どのようになっていますか。

**【回答】**2005年に提案されているTEFについては、OCDD、OCDFの8塩素化物の値が大きくなり、DL-PCBのほとんどの項目で変更されている。

なお、新しいTEFについての情報(URL)は、「[http://www.who.int/ipcs/assessment/tef\\_update/en/](http://www.who.int/ipcs/assessment/tef_update/en/)」で閲覧することができます。

その値を表として示します。

表には、1998の値と2005の提案の値を併記します。

## (9) 新しく提案されているTEFについて(H17)

Compound	WHO 1998 TEF、	WHO 2005 TEF
<hr/>		
chlorinated dibenzo-p-dioxins		
<hr/>		
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01
OCDD	0.0001	<u>0.0003</u>
<hr/>		
chlorinated dibenzofurans		
<hr/>		
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	<u>0.03</u>
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	<u>0.3</u>
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01
OCDF	0.0001	<u>0.0003</u>
<hr/>		



## (9) 新しく提案されているTEFについて(H17)

---

### non-ortho substituted PCBs

---

77	0.0001	0.0001
81	0.0001	<u>0.0003</u>
126	0.1	0.1
169	0.01	<u>0.03</u>

---

### mono-ortho substituted PCBs

---

105	0.0001	<u>0.00003</u>
114	0.0005	<u>0.00003</u>
118	0.0001	<u>0.00003</u>
123	0.0001	<u>0.00003</u>
156	0.0005	<u>0.00003</u>
157	0.0005	<u>0.00003</u>
167	0.00001	<u>0.00003</u>
189	0.0001	<u>0.00003</u>

---

# 4. ダイオキシン類分析技術における最近の動向

## - 土壌、底質 -

### 全自動前処理ロボット

攪拌ロッド  
(試料と薬品を攪拌混合  
します。)

ニードル自動洗浄器  
(試料に接触したニードル  
を自動で洗浄します。)



写真1 硫酸処理装置内部

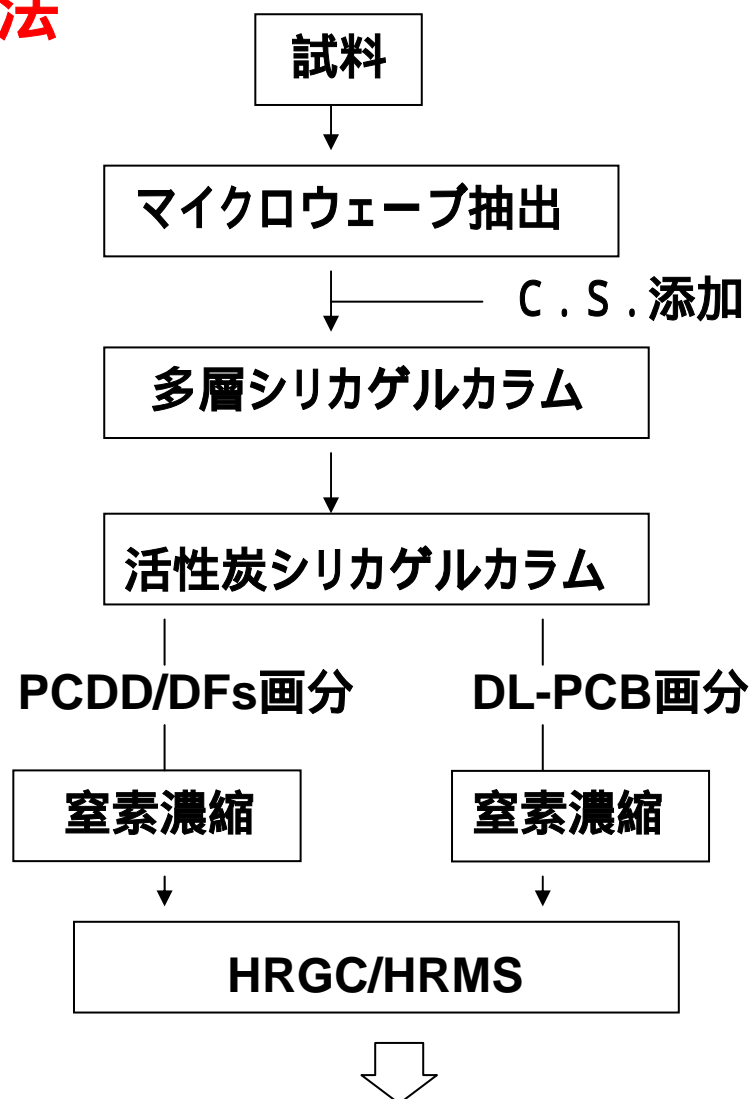
溶媒用ガラスシリンジ  
(試料の吸引・吐出作業  
を行います。)

硫酸用樹脂製シリンジ  
(濃硫酸・水の吸引・  
吐出作業を行います。)



写真2 カラムクロマト精製装置内部

## マイクロ波迅速抽出法

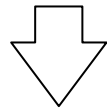


- ・抽出操作が30分で終了し、前処理工程の大幅な時間短縮が可能。
- ・湿試料であっても風乾処理を行わず、抽出できる利点がある。

## 土壤中ダイオキシン類の簡易抽出法

超音波発生装置を使用し、風乾せず土壌から直接抽出

### 抽出条件



試料量		2 g (湿重量ベース)
抽出溶媒	1	Acetone 5 mL
	2	Ace:Hex=1:1 5 mL
	3	
超音波抽出時間		20 min
遠心分離時間		3 min
使用機器	超音波発生装置	Yamato社製511型
	遠心分離器	As one社製CN810型
条件	超音波発生装置	135W/ 42KHz
	遠心分離器	3500 rpm/ 60Hz

測定値は公定法と比較して50%～80%の範囲でやや低めであるが、調査指標値や環境基準値の判定のためのスクリーニングに有効

# バイオアッセイによる簡易測定1

## 1) 新しい細胞株を用いた高感度化

DE-EcoScreen細胞株を用いることで高感度化することができ、低濃度領域(数~数十pg-TEQ程度)でもHRGC/HRMS(公定法)と良好な相関関係



環境大気における低濃度ダイオキシン類測定にも適用可能

## 2) 迅速で簡便な酵母を用いるアッセイ法

アリルヒドロカーボン受容体(AhR)発現酵母



無菌設備、操作の必要がなく、培養時間も短く、迅速で簡便にアッセイが可能

## バイオアッセイによる簡易測定2

### 3) 前処理方法を間違えた場合の性能評価

組換え細胞を用いたAhレセプター / レポーター遺伝子アッセイ2法  
の前処理とアッセイの組み合わせを違えた場合



本来の前処理 / アッセイの組み合わせで求めた値と乖離する  
傾向にある

### 4) 公定法化以降に検討している新たな前処理手法

**精製: 多層シリカゲルクロマト**

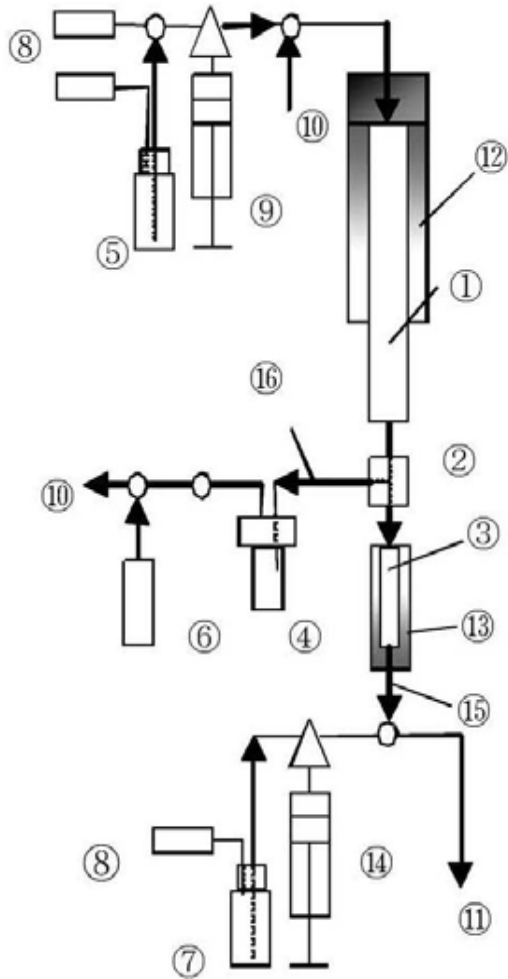
硝酸銀シリカゲルからの溶出物によると思われる影響はなく、  
一般的な積層順で問題ない。

**追加の精製: テフロンフィルタ、またはアルミナカラム**

析出の原因が直鎖の炭化水素: テフロンフィルタ

芳香族炭化水素: アルミナカラム

# 自動前処理装置の生物検定法への適用



- ①多層カラム  
(使い捨て可、ガラス製)
- ②継手(使い捨て可、洗浄可、ガラス製)
- ③アルミナカラム  
(使い捨て可、ガラス製)
- ④試料瓶  
(使い捨て可、ガラス製)
- ⑤ヘキサン
- ⑥窒素ガス
- ⑦ DMSO
- ⑧エアフィルタ
- ⑨シリンジポンプ(ヘキサン用)
- ⑩大気開放口
- ⑪有機廃液
- ⑫加熱ジャケット  
(多層カラム用)
- ⑬加熱ジャケット  
(アルミナカラム用)
- ⑭シリンジポンプ(DMSO用)
- ⑮配管1(使い捨て可、廃液用、PFA)
- ⑯配管2(使い捨て可、廃液用、PFA)
- 電磁弁

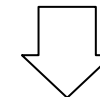
自動前処理装置(SPD - 600)

自動前処理装置(SPD - 600)



生物検定法

- ・ケイラックスアッセイ
- ・ダイオクラッカー



GC/MS測定値と良好な相関が得られ、前処理法として適用可能

## 四重極MSによる簡易測定

1) 四重極MS + 1異性体濃度からの換算



土壤のTEQを推定

2) 高速溶媒抽出装置 + 四重極MS + 1異性体濃度からの換算



河川底質のTEQを推定



## 高速GCによるPCBの迅速測定

・GCカラム: VF Rapid - MS PCB (Varian)

前段(注入口側)に内径0.1 mm、長さ0.6 m(液相は非公開)、  
後段(MS側)に内径0.53 mm、長さ10 m(液相は非公開)

カラム温度条件: 120 (1 min)-20 /min-170 - 2 /min-180  
-10 /min-230 -50 /min-300

・飛行時間型MS: JMS-T100GC(日本電子)

高分解能、高速スキャンが可能。



・209異性体の全PCBが6.5分で溶出可能。  
ただし、現在のところ、分離が確認できている異性体は、62種

## 多次元GC / TOFMS

1) 多次元ガスクロマトグラフ(GC×GC): ZOEX KT2000 GC×GC (ゲステル)

1stカラム: InertCap 5MS / Sil (長さ 60 m, 内径 0.25 mm,  
膜圧 0.1 μm, GLサイエンス)

2ndカラム: InertCap 17MS / Sil (長さ 1.5 m, 内径 0.075 mm,  
膜圧 0.1 μm, GLサイエンス)

2) 高分解能飛行時間型質量分析計(HR - TOF): JMS - T100GC (日本電子)

分解能: 5000



- ・前処理工程を一切省略することが可能
- ・飛灰試料には適用可能

## 選択異性体あるいは、代替指標による換算

1) 迅速前処理 - 指数異性体測定法 → 全209異性体の総TEQに換算

迅速前処理: 硫酸シリカゲル2層カラム + アルミナカラム

指数異性体測定法: 6種の異性体から換算

2) 15種の選択異性体 → 全209異性体の総濃度およびTEQに換算

3) 強熱減量(土壌) → ダイオキシン類毒性当量(Total TEQ)

強熱減量が5%以下

環境基準(1000 pg-TEQ/g)以下  
調査指標値(1250 pg-TEQ/g)以下

4) 低揮発性有機塩素(排ガス) → PCDD/Fsの総濃度とTEQ

PCDD/Fsの総濃度の1000倍の低揮発性有機塩素(LVOC)が検出され、回帰直線の傾きは0.9と、ほぼ比例に近い

## ダイオキシン類及びPCB類分析法の問題点（公定法）

1. 低塩素体の消失（拡散）
2. PCDFsの消失（光分解）
3. PCDDs類特に低塩素体の消失（アルミナカラム処理）
4. 2,3,7,8-TeCDDのみ消失

## 多層シリカゲルカラムの問題点（公定法）

1. 硝酸銀シリカゲルの水分量が1.0%以下では、2,3,7,8-TeCDD、TeCB(#77)及びTeCB(#88)の回収率が著しく低下する。
2. 硝酸銀シリカゲルの水分量が2.0%以上では、PAHの溶出が始まり、精製能力が低下する。