

国立環境研究所特別研究報告

Report of Special Research from the National Institute for Environmental Studies, Japan

SR-90-2009

残留性有機汚染物質の多次元分離分析法の 開発に関する研究 (特別研究)

Development of analytical methods using multi-dimensional separation for persistent organic pollutants.

平成18～20年度

FY 2006～2008

NIES



独立行政法人 国立環境研究所
NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES
<http://www.nies.go.jp/>

残留性有機汚染物質の多次元分離分析法の 開発に関する研究

(特別研究)

Development of analytical methods using multi-dimensional
separation for persistent organic pollutants.

平成18～20年度

FY 2006～2008

特別研究「残留性有機汚染物質の多次元分離分析法の開発に関する研究」

(期 間 平成18～20年度)

特 別 研 究 責 任 者：橋本俊次

特 別 研 究 幹 事：橋本俊次

特別研究報告書編集担当：橋本俊次

序

本報告書は、平成18～20年度の3年間にわたって実施した特別研究「残留性有機汚染物質の多次元分離分析法の開発に関する研究」の研究成果を取りまとめたものです。

私たちの暮らしは、様々な化学製品に支えられているといえます。膨大な種類の化学物質の中には、人や生物に悪影響を及ぼすものもあります。毒性が強いうえに残留性が高く、広範囲に拡散する可能性のある有機汚染物質は、特にPOPsと呼ばれ、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs条約）により国際的な監視が義務づけられています。その中にはダイオキシン類やPCBも含まれます。近々、臭素系難燃剤のPBDEやPBBなどや、撥水剤や界面活性剤の原料として製造されたPFOS類もPOPs同条約の対象物質に追加される予定で、このような汚染物質は年々増加していくと予想されます。

しかし、化学物質を測る技術の進歩は、残念ながら対象物質の拡大に追いついておりません。一般には、分析装置で測定する前には様々な精製作業が必要になりますし、対象物質ごとに、分析方法自体を用意しなくてはなりません。そのため、対象物質が増えれば増えるほど、分析には膨大な時間と資源や費用が掛かることになります。このような現状では、世の中にどんな物質がどれくらいあるのかといったことを知ることは、到底、不可能といえます。知らない間に有害物質に暴露されているかもしれないという私たちの漠然とした不安は、いつになっても解消されません。

今、国立環境研究所では、このような問題を解決すべく、幾つかの新しい分析法の開発に取り組んでいます。

本研究は、環境中あるいは生体中の有機汚染物質の分析のために使われている一般的なガスクロマトグラフ（GC）よりも10倍以上の分離能力がある多次元ガスクロマトグラフ（GC×GC）と、広い範囲の物質の精密質量情報を網羅的に記録することができる高分解能飛行時間型質量分析計（HRTOFMS）を組み合わせた強力な分離測定方法を開発することにより、前処理を省略し、複数回必要だった測定を1回で済ませることができる分析法を開発しました。実試料への応用でも、環境汚染物質の中でも特に前処理が複雑で長く、異性体が多いため同定も困難なダイオキシン類の分析で、抽出液の直接測定に成功しました。また、この方法を応用し、試料量を少なくすることも可能になり、POPsやPCBの分析では、必要な大気や河川水の試料量を数百分の一にしています。さらに、試料中の化学物質の情報を余すことなくデータとして保存することが可能になりました。その中には未知物質も多数含まれているはずで、現在は、次の取り組みとして、それらの物質情報を効率よく取り出す手段を模索中です。

本研究の成果が、環境化学分野の研究の発展や、迅速できめの細かい行政政策への貢献などをおして、安全で安心な社会を守ることに役立つことを願っています。具体的な研究成果につきましては本編をご覧ください。

この間、研究を推進する過程で、国内外の多くの方々にご協力とご助言を頂きました。ここに深く感謝の意を表しますとともに、引き続きご指導ご支援を賜りたく、宜しくお願い申し上げます。

平成21年12月

独立行政法人 国立環境研究所

理事長 大垣 眞一郎

目 次

1	研究の目的と経緯	1
2	研究の成果	3
2.1	GC×GC-HRTOFMSによる一般廃棄物焼却施設排ガス及び飛灰中のダイオキシン類の直接定量	3
2.2	TD-GC×GC-HRTOFMSによる大気中POPsの測定	15
2.3	TD-GC-MSとTD-GC×GC-MSによる大気粒子中のPAHsと組成の測定	17
2.4	SBSE-TD-GC×GC-HRTOFMSによる水中POPsの高感度分析	27
2.5	フッ素処理製品中の残留性有機フッ素化合物の測定	31
2.6	GC×GC-HRTOFMSによる底質中水酸化PCBの測定	38
[資料]		
I	研究の組織と研究課題の構成	65
1	研究の組織	65
2	研究課題と担当者	65
II	研究成果発表一覧	66
1	誌上発表	66
2	口頭発表	67

1 研究の目的と経緯

1.1 研究の目的

我々の暮らしは、医薬品、食品添加物、農薬、洗剤、染料、塗料、化学繊維、合成樹脂など、様々な化学製品に支えられているといえる。2009年2月現在、世界のデータベースに登録されている化学物質の数は、4千3百万種類であるが、非意図的に生成した物質などはその中に全て含まれてはおらず、世の中に何種類の化学物質があるのかは、分かっていない。このように膨大な種類の化学物質の中には、人や生物に悪影響を及ぼすものもあり、サリンやマスタードガスのように意図的に作られた毒物や、フグ毒やボツリヌス菌毒のような生物毒はもとより、元来、人の暮らしを良くするために製造された物質にも、後に有害性が明らかになったものも少なくない。DDTやBHC、PCBなどはその代表といえるが、それらは、現在、地球的規模で環境を汚染しており、世界的な社会問題となっている。このように、毒性が強いうえに残留性、生物蓄積性が高く、広範囲に拡散する可能性のある有機汚染物質は、特に残留性有機汚染物質：Persistent Organic Pollutants (POPs) と呼ばれ、ストックホルム条約 (2004年5月発行) により国際的な監視と管理、削減が義務づけられている。従来、ダイオキシン類など12物質群が指定されていたが、臭素系難燃剤のPBDEやPBBなどや撥水剤や界面活性剤の原料として製造されたPFOS類など新たに9物質の追加が2009年の締約国会議で決定された。このような汚染物質は年々増加していくと予想されている。また、食品への残留農薬の基準も、対象となる物質が余りに多様化してきたため、個々の物質について規制することが現実的ではなくなってきた。このような背景から特定の物質については一定基準以下の含有を許容する「ポジティブリスト」の様な規制法もできてきた。我々の不安は、有害化学物質そのものに対してだけではなく、知らない間に有害なものに暴露されているのではないかと「未知」に対するものへと移りつつあるのではないかとと思われる。

一方、化学物質を測る技術の進歩は、対象物質の拡大に必ずしも追いついていない。有機環境化学の分野で、最も一般的な分析法は、ガスクロマトグラフィ (GC) あるいは液体クロマトグラフィ (LC) と質量分析法 (MS) を組み合わせた方法であるが、通常は、測定の前に試料の捕集や均質化、抽出や測定を妨げる物質を除くための

精製と濃縮が必要になる。また、測定対象物質が多い場合には、測定とデータ解析にも時間が掛かることになる。分析にはさらに、有機溶剤や試薬、装置や施設を稼働させるためのエネルギー、分析者の知識と熟練が必要になる。さらに、現在の分析法では、対象物質が変わると、抽出・精製・測定条件も変える必要がある。それは、化学物質の性状が非常に多岐に富んでいて、一つの方法で抽出・精製ができないことや、現在のGC-MS (LC-MS) 法をもってしても測定対象と妨害物質を完全に分離することができないことに起因している。従って、測らなければならない汚染物質が増えれば増えるほど、分析には膨大な時間と資源や費用が掛かることになる。このような現状では、世の中にどんな物質がどれくらいあるのかといったことを知ることも、到底不可能である。

近年、多次元ガスクロマトグラフィ (GC×GC) が、石油化学や食品・香料化学の分野では、数千物質を一度に分離同定できる手法として普及しつつある。GC×GCは、従来のガスクロマトグラフィ (GC) より、数十倍の分離性能を持つのが特徴で、環境分野への応用も始まっている。GC×GC検出器には電子捕獲型検出器 (ECD) や低分解能型 (整数質量型) 質量分析計 (LRMS) が用いられるのが一般的であるが、これらの検出器は、ダイオキシン類やPCBの分析に用いられている高分解能型 (二重収束型) 質量分析計 (HRMS) に比べ、感度と選択性の点で劣っている。しかし、一方のHRMSは、応答速度が遅く、質量範囲も限られるといった短所がある。また、発展がめざましい飛行時間型質量分析計 (TOFMS) は、十分高速で質量範囲も広く、感度も比較的高いことが特徴であるが、一般に普及しているものは整数質量型であり、選択性能が劣るといえる。

この超高分離能力をもつGC×GCと、質量分解性能が高く広い範囲の物質(質量)情報を網羅的に採取することができる高分解能型の飛行時間型質量分析計 (HRTOFMS) を組み合わせた強力な分離測定装置を開発し、その技術を利用することで、分析にかかる時間、手間、コストの削減と高精度な分析を両立した多成分一斉分析法の開発が現実性を帯びてきた。

本研究では、残留性有機汚染物質の分析に対する高いニーズに応えるために、注目される以下の化合物群を対象に高精度・高感度・迅速・多成分同時分析法を開発す

ることを目的とする。

ダイオキシン類 (DXNs) に代表されるように、いわゆる残留性有機汚染物質 (POPs) の分析には、媒体毎に前処理操作が異なることや多数の工程と高度な技術を要する等の難しさがああり、研究や対策を進める上で大きな障害となっている。そこで、第一に POPs の迅速・高精度・高感度分析法を開発することを旨とする。

広範な汚染が見いだされているパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) やパーフルオロオクタン酸 (PFOA) の環境挙動を解明するには、関連化合物や前駆体を包含した研究が不可欠である。特にフルオロテロメアアルコール (FTAs) 等の大気への放出や大気経由の輸送が注目されている。しかし、これらパーフルオロ化合物 (PFCs) の多成分分析法が整備されておらず、研究や対策を進める妨げとなっている。そこで、第二として PFCs の多成分・高精度分析法を開発することを旨とする。

保管ポリクロロビフェニル (PCBs) の分解処理が始まったが、環境中に蓄積された PCBs の問題は依然重要である。特に、PCBs の代謝物である水酸化 PCBs (HO-PCBs) は、甲状腺ホルモンかく乱作用が報告されるなど、人や他の生物への影響の解明が急がれている。HO-PCBs にはモノ水酸化体だけでも 837 種の理論異性体があり、毒性に大きな差があると考えられ、異性体の高度分離分析法の開発が求められている。そこで、第三には HO-PCBs 異性体の超高度分離分析法を開発することを旨とする。

分析法の開発を多次元ガスクロマトグラフ (GC×GC) 及び高分解能飛行時間型質量分析計 (TOFMS) の組み合わせによる超高分離・高精度測定技術の開発を中心に進め、その開発・改良により、有機分析の発展とブレークスルーを目指す。

1.2 研究の構成

(1) POPs 類の迅速分析法の開発

DXNs やその他の POPs などについて、GC×GC と TOFMS を組み合わせ、測定時に夾雑物から対象物質を分離し、高い分解能で選択的高感度検出することで、前処理を省略する迅速かつ正確な分析法の開発を行った。特に応用と効果が期待できる媒体と物質の組み合わせとして、大気中の HCHs, BHC, 排ガスあるいは大気中の PAHs, 環境試料全般の DXNs をとり上げた。物質に応じた測定条件の最適化や媒体毎の夾雑物の影響の把握とそ

の回避方法の検討を行い、環境試料の実測、既存分析法との比較などにより分析法の検証を行った。気体試料中の POPs や DXNs, PAHs については熱脱着 (TD) 技術を応用した全量注入による高感度化の検討も併せて行った。

(2) PFCs とその分解生成物の多成分高精度分析法の開発

PFCs が廃棄物や製品の燃焼で大気中に放出される可能性について、標準品やフッ素化学製品を様々な温度やガス雰囲気等で熱分解 GC/MS (Py-GC/MS) により測定し、発生する物質を検索した。大気中の FTAs と各種フッ素化合物の多成分同時分析法の開発を GC/MS を中心に行い、環境大気への適用によって開発した分析法の有効性を検証した。

(3) HO-PCBs の異性体分離分析法の開発

HO-PCBs 異性体のうち特に毒性学的に重要と考えられるモノ水酸化体について、GC×GC/TOFMS を用いた超高分離分析法の開発を行った。PCBs との同時分析を視野に入れた前処理法の検討や異性体分離条件の最適化の検討を標準品を用いて行った。標準品のない HO-PCB 異性体の分離を確認するために、複数の種類の GC カラムの組み合わせによる測定の有用性について検討を行った。開発した分析法を環境試料に適用し、その有効性について検証を行った。

2 研究の成果

2.1 GC×GC-HRTOFMSによる一般廃棄物焼却施設排ガス及び飛灰中のダイオキシン類の直接定量

2.1.1 はじめに

ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins; PCDDs) やポリ塩化ジベンゾジオキシン (polychlorinated dibenzofurans; PCDFs) などのダイオキシン類の超微量分析には、正確な測定の妨げとなる不純物を除くために、複雑で長い前処理工程が必須になっている。その前処理には、大量の試薬が必要になるほか、操作には熟練を要し、時間も掛かる。そのため、ダイオキシン類の分析には時間とコストが掛かり、迅速できめ細かい調査、研究や対策の足かせとなっている。最近、この分析法を簡略化するための研究報告が増えてきているが、その多くは2,3,7,8-四塩化ジベンゾパラジオキシン (2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxin; TCDD) 毒性等量 (TEQ) を得ることを目的にしており、多数ある異性体個々の定量値を得ることには関心がない^{1,2)}。しかしながら、異性体組成は、その汚染源の推定や環境動態の考察のためには非常に重要な情報を与えることが分かっている。従来のアプローチでは、正確な異性体の定量値を得ることと分析操作の簡略化の両立はほとんど不可能と考えられる。

近年、多次元ガスクロマトグラフィ (GC×GC) が、石油化学³⁻⁵⁾ や食品・香料化学⁶⁻⁸⁾ の分野では、数千物質を一度に分離同定できる手法として普及しつつある。GC×GCは、従来のガスクロマトグラフィ (GC) より、数十倍の分離性能を持つのが特徴で、環境分野への応用も始まっている。ポリ塩化ビフェニル (PCBs)⁹⁻¹⁴⁾、ポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDEs)^{11, 14, 15)}、トキサフェン¹⁶⁾、多感芳香族化合物 (PAHs)^{9, 17, 18)}、その他の有機ハロゲン化合物^{11, 12)} やダイオキシン類¹⁹⁻²¹⁾ についての応用も報告されている。しかしながら、GC×GCの環境分野への応用は始まったばかりであるといえる。GC×GCの検出器には電子捕獲型検出器 (ECD)^{10, 12, 13, 15, 19, 22, 23)} や低分解能型 (整数質量型) 質量分析計 (LRMS)^{3-8, 10-21, 23-26)} が用いられるのが一般的である。しかし、これらの検出器は、ダイオキシン類やPCBの分析に用いられている高分解能型 (二重収束型) 質量分析計 (HRMS) に比べ、感度と選択性の点で劣っている。一方のHRMSは、応答速度が遅く、質量範囲も限られるといった短所がある。

また、現在GC×GCに用いられている飛行時間型質量分析計 (HRTOFMS) は、十分高速で質量範囲も広く、感度も比較的高い。ただし、実用されているものは整数質量型^{8, 11, 14, 21, 23, 26)} であり、選択性能が劣るといえる。

この研究では、GC×GCと高分解能型のHRTOFMSの組み合わせと環境試料への応用について検討したが、本節では、GC×GC-HRTOFMSの超高分離・高選択性能を活用した一般廃棄物焼却施設からの排ガスと飛灰抽出液中のダイオキシン類の直接定量について報告する。前処理を全く省略し、さらに正確さを保ったまま個々の異性体分析を行うことで、簡易・迅速分析と正確な定量を両立した画期的な分析法の開発を目指した。

2.1.2 方法

2.1.2.1 試薬

実験に用いた標準試薬は、ウェリントン社製のものを使用した。検量線作成用として¹³Cラベル体と非ラベル体の2,3,7,8位塩素置換PCDDsとPCDFsの標準品混合液EPA-1613CVSシリーズを、内部標準品として¹³Cラベル体の2,3,7,8位塩素置換PCDDsとPCDFsの標準品混合液NK-LCS-Aを用いた。その他の試薬は、ダイオキシン分析用あるいはPCB分析用を用いた。

2.1.2.2 試料と試料の調整

飛灰抽出液：国立環境研究所製の環境標準試料 NIES CRM No.17飛灰抽出液を実験に使用した。このトルエン抽出液を3等分 (各100μL) し、それぞれに各異性体あたり5ngになるように¹³Cラベル化PCDD/Fs混合溶液を添加した。そのうちの一つは「粗抽出試料」として、直接GC×GC-HRTOFMSに注入し測定を行った。二つめは、ヘキサンで希釈し5gの44%硫酸含有シリカゲル (和光純薬社製) カラムに添加後、100mLのヘキサンで溶出させたものを濃縮し、100μLのトルエンに再溶解した (「簡易処理試料」)。三つめは、上記の硫酸シリカゲルカラムによる処理に加えて、0.5gの活性炭埋蔵シリカゲル (和光純薬社製) カラム処理を施した。濃縮した硫酸シリカゲルカラム溶出液を活性炭シリカゲルカラムに添加後、100mLの25% (v/v) ジクロロメタン/ヘキサンで不純物を溶出させた後、100mLのトルエンでダイオキシン類を溶出させた。このトルエン溶液を濃縮し「精密処理試

料」とした。

排ガス抽出液：5つの一般廃棄物焼却施設排ガスを試料とした。排ガスはJISK0311-2005²⁷⁾に従って採取と抽出を行った。それぞれの抽出液は2等分し、一方には、各異性体あたり500pgになるように¹³Cラベル化PCDD/Fs混合溶液を添加し、100μLに濃縮した後、直接GC×GC-HRTOFMSに注入し測定を行った。もう一方は、同様に¹³Cラベル化PCDD/Fs混合溶液を添加した後、JISK0311-2005に従い、多層シリカゲルカラム、アルミナカラム、活性炭カラムによる前処理を施した。これを濃縮しGC-HRMSにより測定を行った。

2.1.2.3 装置と測定条件

(1) GC×GC-HRTOFMS

本研究では、KT-2004 (Zoex社製)を内蔵した6890GC (アジレントテクノロジー社製)とJMS-T100GC (日本電子社製)を接続したGC×GC-HRTOFMSにより、試料の測定を行った。KT-2004は冷却窒素ガスによるクライオフォーカスと高温ガスによる瞬間脱着を行うことができる装置であり、JMS-T100GCは質量分解能(m+Δm)/Δm≥5000(半値幅)で、25Hzの周期でマスプルファイル測定が可能な飛行時間型質量分析計である。これらを接続し、測定に用いたのは世界で初めてである。

GC×GC用キャピラリーカラムには、InertCap 5MS/Sil (長さ60M, 内径0.25mm, 膜厚0.1μm, 液相5%-フェニル/メチルシリコーン;ジールサイエンス社製)とInertCap

17MS/Sil (長さ1.5m, 内径0.075mm, 膜厚0.1μm, 液相50%-フェニル/メチルシリコーン;ジールサイエンス社製)を接続したものを用いた。このGC×GC-HRTOFMSによるダイオキシン類の測定条件を表1に示す。

(2) GC-HRMS

結果を比較するため、ダイオキシン類のための精製前処理を施した試料液をGC-HRMSにより測定を行った。使用した装置は6890GCとJMS-700D (日本電子社製)二重収束型質量分析計(HRMS)で、使用したGC用キャピラリーカラムは、四塩化~六塩化ダイオキシン類にはSP-2331 (長さ60M, 内径0.25mm, 膜厚0.2μm, 液相シアノプロピル;シグマアルドリッチ社製)を、七塩化と八塩化ダイオキシン類にはDB-17 (長さ30m, 内径0.32mm, 膜厚0.25μm, 液相50%-フェニル/メチルシリコーン;アジレントテクノロジー社製)を用い、複数回に分けて測定を行った。測定条件を表2に示す。

2.1.2.4 GC×GC-HRTOFMSによる測定データの処理

GC×GC-HRTOFMSによる測定データの定性・定量には、独自に開発したプログラムを使用した。この自作ソフトウェアは、MS-Excel (マイクロソフト社製)で動作するマクロプログラムで、任意に設定した質量範囲の強度値をGC×GC-HRTOFMSデータから抽出し、その値をExcelのワークシート上に1本目のGCと2本目のGCの保持時間に従って二次元展開することが可能である。こ

表1 GC×GC-HRTOFMS測定条件

GC×GC	
Instrument	Agilent 6890 GC
GC×GC	Zoex KT2004
1st column	GL Science InertCap 5MS/Sil (60 m length, 0.25 mm i.d., 0.1 μm film thickness)
2nd column	GL Science InertCap 17MS/Sil (1.5 m length, 0.075 mm i.d., 0.1 μm film thickness)
Oven program	from 100 °C holding for 1 min to 270 °C at rate 2 °C min ⁻¹ holding for 0 min to 300 °C at rate 5 °C min ⁻¹ holding for 9 min
Injection	volume: 1 μl temp: 280 °C method: splitless
Carrier gas	type: He mode: constant flow initial head pressure: 638.5 kPa
Modulation	period: 3 sec releasing: 0.3 sec
HR-TOFMS	
Instrument	JEOL JMS-T100GC
Ion source	temp: 250 °C ionizing voltage: 35 V ionizing current: 600 μA
Analyzer	resolution: 5000 recording range: 35 - 550 m/z cycle: 25 Hz
Detector	MCP voltage: 2700 V

表2 GC-HRMS測定条件

GC	
Instrument	Agilent 6890 GC
Column	Spelco SP2331 (60 m length, 0.25 mm i.d., 0.2 μm film thickness) (for 4-6Cl DD/Fs) J&W DB-17 (30 m length, 0.32 mm i.d., 0.25 μm film thickness) (for 7,8Cl DD/Fs)
Oven program	(for 4-6Cl DD/Fs) from 100 °C holding for 1 min to 200 °C at rate 20 °C min ⁻¹ holding for 0 min to 260 °C at rate 2 °C min ⁻¹ holding for 24 min (for 7,8Cl DD/Fs) from 100 °C holding for 1 min to 280 °C at rate 20 °C min ⁻¹ holding for 10 min
Injection	volume: 1 μl temp: 280 °C method: splitless
Carrier gas	type: He mode: constant flow flow rate: 1.5 ml min ⁻¹
HRMS	
Instrument	JEOL JMS-700D
Ion source	temp: 260 °C ionizing voltage: 40 V ionizing current: 500 μA
Analyzer	resolution: 10000 mode: SIM
Detector	EM voltage: 1250 V

のマクロプログラムでデータを処理する前には、JMS-T100GCにより測定されたマスプロファイルデータを装置に付属の DataManager (日本電子社製) でバー型化した後、AIA フォーマット (.cdf) に変換し、さらに Mass Transit ver.2.6.2 (Palisade社製) によりテキスト型 (.csv) に変換した。この変換により、約15GBのデータ (質量範囲 $m/z=35-550$, 25Hz, 65分間測定) は最終的に100MB以下になった。

2.1.3 結果と考察

2.1.3.1 GC×GCによるダイオキシン類の分離

試料液 (粗抽出液) の直接注入による一度の測定で正確な定量を可能にするために、GC×GC-HRTOFMSによる測定条件の最適化を図る際には、PCDD/Fsの異性体分離に重点を置いた。ダイオキシン類のGC×GC測定には、Rtx-50とBPX-5²¹⁾、Rtx-Dioxin2とRtx-500²⁸⁾、DB-XLBとLC-50^{19,20)}、Rtx-Dioxin2とRtx-PCB²⁹⁾などのGCカラムの組み合わせが報告されている。極性の高い液相のGCカラムは、ダイオキシン類の異性体をよく分離するが、試料抽出液の直接定量の場合には、液相の早い劣化が懸念された。そこで、我々は、分離性能と耐久性の高さから環境分析の分野で広く使用されている5%-フェニル/メチルシリコーン系の液相カラムを第一カラムとして選択した。クロマトグラム上で良好なピーク分離を得るためにデータポイント数が十分になるように、長さ60m内径

0.25mmのものを選択した。3秒間のGC×GCモジュレーション (すなわち二次元目の溶出時間) で、最高75ポイントのデータ採取を行うために、データ取得間隔をJMS-T100GCの設定可能最小値である0.04秒 (25Hz) に設定した。その3秒間のモジュレーションの間に十分なピーク分離を行うために第二カラムには、長さ1.5m、内径0.075mmの50%-フェニル/メチルシリコーン系の液相カラムを採用した。

分離条件の最適化の結果、TCDD毒性等価係数 (TEF) を保有する17種の異性体の全てを他の異性体から分離することに成功した。例えば、図1のPeCDFsの二次元クロマトグラム ($m/z=339.8597$) に示すように、通常のGCにおける5MS系キャピラリーカラムでは分離不能な2,3,4,7,8-五塩化ジベンゾフラン (PeCDF)³⁰⁾を第二カラム (二次元目) の分離によって他の異性体から分けることが可能になった。同じように、2,3,4,6,7,8-六塩化ジベンゾフラン (HxCDF) も5MSカラムでは共に溶出する異性体 (1,2,3,6,8,9-HxCDF) と分離された。このことは、従来は複数のGCカラムにより複数回の測定により求めていた試料のTCDD毒性等価量を、本法により一度の測定で正確な求めることができることを意味している。表3に本装置および条件でのTEF保有異性体のGC×GC溶出保持時間と相対保持時間を示す。また、図1に示すように、その他の異性体についても、従来のGCより良く分離しており、正確な定量が可能である。

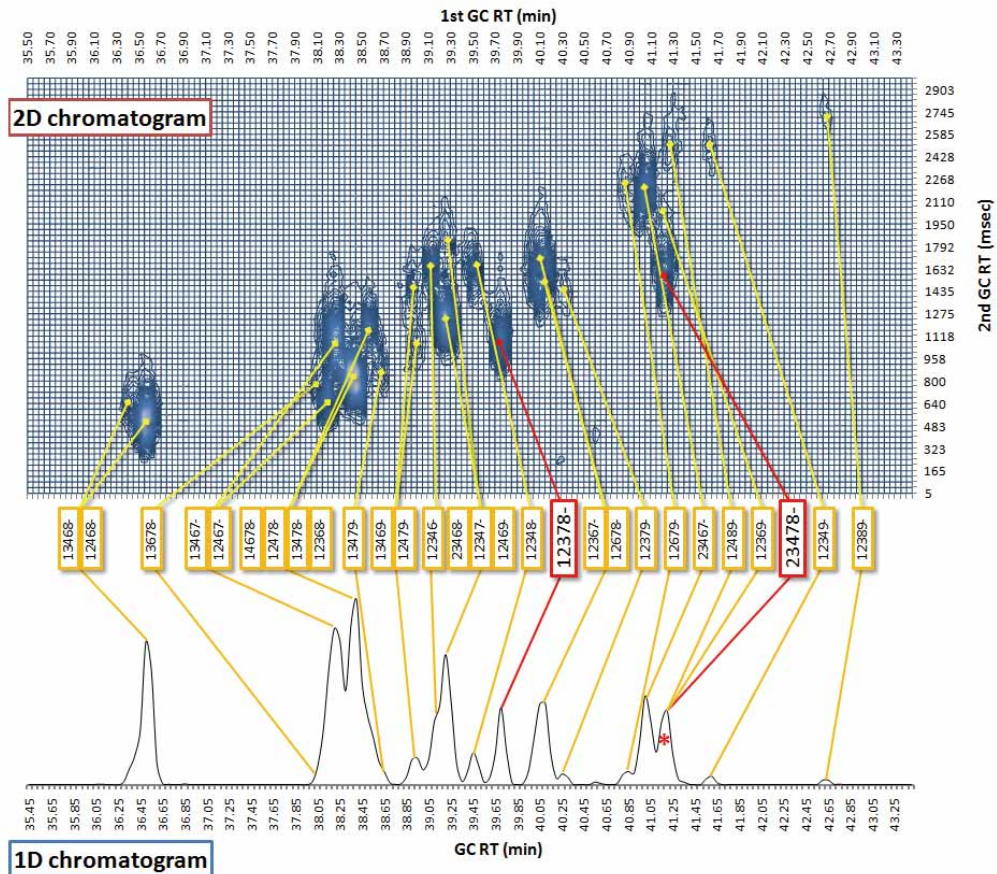


図1 排ガス中PeCDFをGC×GC-HRTOFMSにより測定した1次元および2次元SIMクロマトグラム ($m/z=339.8597$)
 一般的なGCでは分離不能な2,3,4,7,8-PeCDFと1,2,4,8,9-/1,2,3,6,9-PeCDFsのピーク (*印)がGC×GCにより分離されている

表3 GC×GCにおけるダイオキシン類主要異性体の保持時間と相対保持時間

	Retention Time						Relative Retention Time*	
	on 1st GC			on 2nd GC			on 1st GC	on 2nd GC
	mean (n=12) min	SD min	%RSD	mean (n=12) msec	SD msec	%RSD		
2,3,7,8-TCDD	34.32	0.151	0.441	1425	115	8.10	1.024	0.805
1,2,3,7,8-PeCDD	40.56	0.187	0.462	2699	97	3.59	1.210	1.525
1,2,3,4,7,8-HxCDD	46.37	0.172	0.372	863	174	20.2	1.383	0.488
1,2,3,6,7,8-HxCDD	46.59	0.180	0.386	926	169	18.3	1.389	0.523
1,2,3,7,8,9-HxCDD	46.99	0.186	0.396	1201	211	17.6	1.401	0.679
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	52.34	0.130	0.248	566	106	18.7	1.561	0.320
OCDD	56.70	0.087	0.153	333	86	25.7	1.691	0.188
2,3,7,8-TCDF	33.53	0.142	0.424	1769	109	6.19	1	1
1,2,3,7,8-PeCDF	38.68	0.185	0.479	2735	121	4.42	1.153	1.546
2,3,4,7,8-PeCDF	40.16	0.183	0.457	2870	104	3.62	1.198	1.622
1,2,3,4,7,8-HxCDF	44.80	0.179	0.399	943	224	23.7	1.336	0.533
1,2,3,6,7,8-HxCDF	45.02	0.193	0.430	953	206	21.6	1.343	0.538
1,2,3,7,8,9-HxCDF	47.54	0.192	0.403	2037	154	7.56	1.418	1.151
2,3,4,6,7,8-HxCDF	46.08	0.182	0.394	1448	204	14.1	1.374	0.818
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	50.30	0.178	0.353	1713	155	9.06	1.500	0.968
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	53.15	0.122	0.230	854	131	15.3	1.585	0.482
OCDF	56.89	0.085	0.150	928	106	11.4	1.697	0.525

相対保持時間は2,3,7,8-TCDDを基準とした
 測定条件は、表1参照

2.1.3.2 GC×GC-MSデータ解析用支援ソフトウェアの作成

JMS-T100GC から得られるマスプロファイル型データは、膨大な情報量があるが、装置に付属のソフトウェアで解析する必要がある。しかし、そのソフトウェアはGC×GCに対応しておらず、GC×GC-HRTOFMSのデータ解析のためには専用のソフトウェアを作成しなければならなかった。そこで、我々はMicrosoft Visual Basic for Application (VBA, マイクロソフト社製)を使い、GC×GC-HRTOFMS データから多数の化合物の同定と定量を支援するマクロプログラムを作成した。そのマクロプログラムは、任意に設定した質量範囲にある信号強度情報をテキスト型に変換した膨大なデータから抽出し、MS-Excelのシートのと列と行方向を第一カラム（一次元目）と第二カラム（二次元目）の保持時間として展開することができ、各セルに書き出された信号強度をピークに該当する部分を積算することで、1ピークのピーク体積を定量計算に用いることにした（図2）。この支援ソフトウェアによりPCDD/Fsの異性体の同定と定量を行うことが可能になった。

2.1.3.3 質量分解能による夾雑物分離

本実験では、JMS-T100GCの最大質量分解能である約5,000（半値幅、 $m/z=500$ ）に固定して測定を行った。これまでの研究^{14, 15, 28})に用いられているGC×GC-TOFMSは、整数質量型のもので、GC×GC-HRTOFMSによる定量は本研究が初めてである。GC×GCの分離性能を用いても、なお共溶出する物質が測定を妨害する恐れがあるため、それを質量分析計の質量分解性能によりさらに分離し、目的物質を選択的に検出するためには、質量分析計に高い質量分離性能が望まれる。実際に、HRTOFMSの高質量分解能によりモニターした質量数のクロマトグラム上に夾雑物ピークはほとんど認められなかった。図3に示すように飛灰粗抽出試料をHRTOFMSで測定した時の保持時間40.28分におけるマスプロファイルでは、PeCDFsのM⁺イオン質量ピーク ($m/z=337.8678$)とその周辺にみられる夾雑物イオンの質量ピーク ($m/z=338.2026$ や 337.3844 など)とは明確に分離しており、JMS-T100GCの質量分解能の有効性が分かる。また、図4に示すように、排ガスの粗抽出試料を質量分解能300相当と5000相当で測定した場合のPeCDFsの三次元クロマト

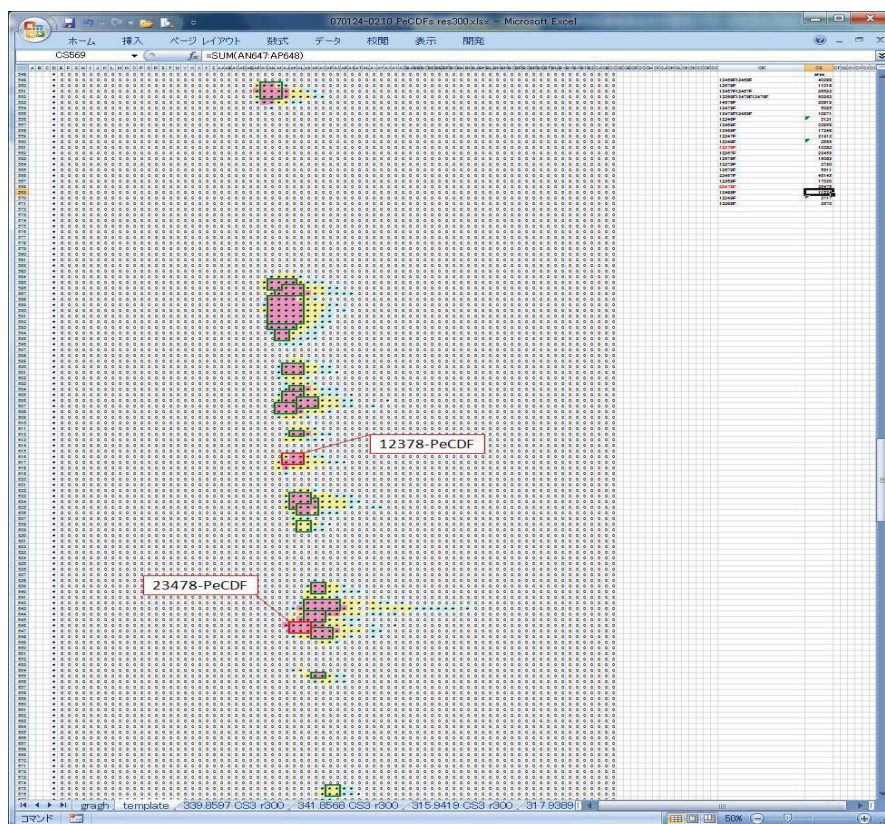


図2 GC×GC-HRTOFMSによる飛灰抽出液測定データからマクロプログラムによるマスクロマトグラムの出力例
図は表計算シート上でPeCDFs異性体をアサインした例

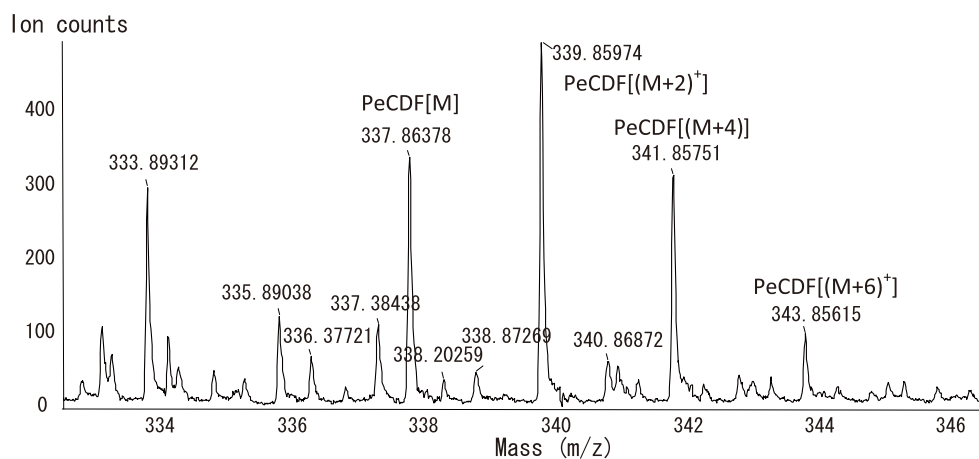
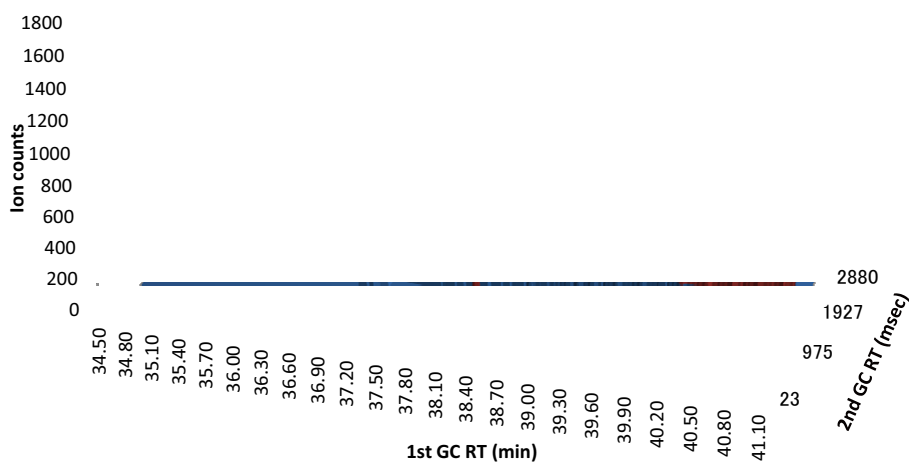


図3 GC×GC-HRTOFMSによる飛灰抽出液を測定した時のマスプロファイル
質量範囲：335 – 346 (m/z), 時間：40.28分

Mass resolution (m/Δm): 300



Mass resolution (m/Δm): 5,000

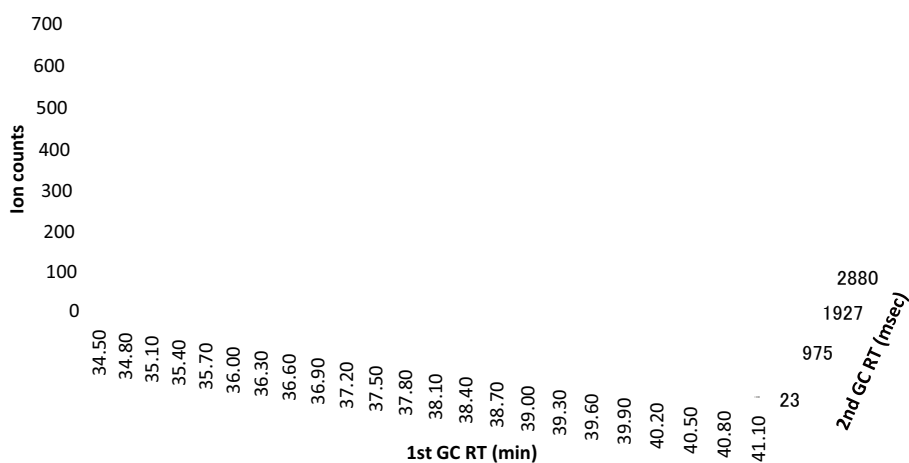


図4 廃棄物焼却施設排ガス抽出液測定時の質量分解能の比較
質量分解能 (m/Δm) 300 (上) と5000 (下) に設定した場合の3次元クロマトグラム

表4 各異性体のRFおよびRRFとその相対標準偏差

	Response Factor (response pg ⁻¹)			Relative Response Factor ¹		
	mean (n=12)	SD ²	%RSD ³	mean (n=12)	SD	%RSD
2,3,7,8-TCDD	21381	7387	34.6	1.154	0.183	15.8
1,2,3,7,8-PeCDD	17515	3740	21.4	0.973	0.019	1.99
1,2,3,4,7,8-HxCDD	13809	2158	15.6	0.747	0.129	17.3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	9543	3462	36.3	0.953	0.112	11.8
1,2,3,7,8,9-HxCDD	12115	2231	18.4	0.735	0.140	19.0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	8788	2180	24.8	0.949	0.148	15.6
OCDD	6263	3014	48.1	0.945	0.119	12.6
2,3,7,8-TCDF	24773	5142	20.8	0.975	0.072	7.40
1,2,3,7,8-PeCDF	28597	5616	19.6	0.976	0.034	3.49
2,3,4,7,8-PeCDF	27645	5576	20.2	0.995	0.028	2.86
1,2,3,4,7,8-HxCDF	21618	3572	16.5	0.947	0.082	8.68
1,2,3,6,7,8-HxCDF	22879	3494	15.3	0.935	0.044	4.72
1,2,3,7,8,9-HxCDF	14414	2385	16.5	0.826	0.095	11.6
2,3,4,6,7,8-HxCDF	18876	3118	16.5	0.922	0.075	8.13
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	16586	2495	15.0	0.925	0.059	6.39
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	10507	2254	21.5	0.812	0.116	14.2
OCDF	4235	4323	102	-	-	-
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	18150	4106	22.6			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	17998	3783	21.0			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	18890	3699	19.6			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	10166	4126	40.6			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	16829	3359	20.0			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	9296	1923	20.7			
¹³ C ₁₂ -OCDD	6567	3042	46.3			
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	25536	5221	20.4			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	29257	5279	18.0			
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	27721	5116	18.5			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	23043	4520	19.6			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	24542	3988	16.3			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	17611	3158	17.9			
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	20572	3576	17.4			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	18039	3117	17.3			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	13056	2697	20.7			

1 相対感度係数

2 標準偏差

3 相対標準偏差

測定条件は表1, 2参照

グラムを比較したところ、質量分解能300で測定した場合のクロマトグラム(図中上)には、夾雑物ピークが多数確認されたにもかかわらず、質量分解能5000で測定した場合のクロマトグラム(図中下)には、PeCDFs以外のピークはほとんど見られず、質量分解性能(選択性)の重要性が確認された。

2.1.3.4 ダイオキシン類に対するGC×GC-HRTOFMSの装置検出下限と相対感度係数

GC×GC-HRTOFMSの性能をダイオキシン類の標準品を用いて確認した。1 μLの検量線作成用ダイオキシン類混合標準液(EPA-1613CVS, ウェリントン社製)を装置

に導入し、それぞれの異性体に対する装置検出下限(IDL)、感度係数(RF)、相対感度係数(RRF)、検量線の作成を行った。RRFは¹³Cラベル標準品による同位体希釈法により、対応する異性体毎に算出した(OCDFについては、対応する¹³C-OCDFがないため計算しなかった)。その結果、ダイオキシン類のRFとRRFの相対標準偏差(RSD)は、それぞれ15.0-102%, 1.99-19.0%であった(表4)。このことから、試料間のバラツキが比較大きいことと、それに対して、1測定内におけるGC×GC-HRTOFMSの絶対感度の変動は小さいことが分かる。しかし、一部の異性体については、相対感度のバラツキもやや大きく、JIS K011の基準(RRFのRSDは10%未満)²⁷⁾を超えてい

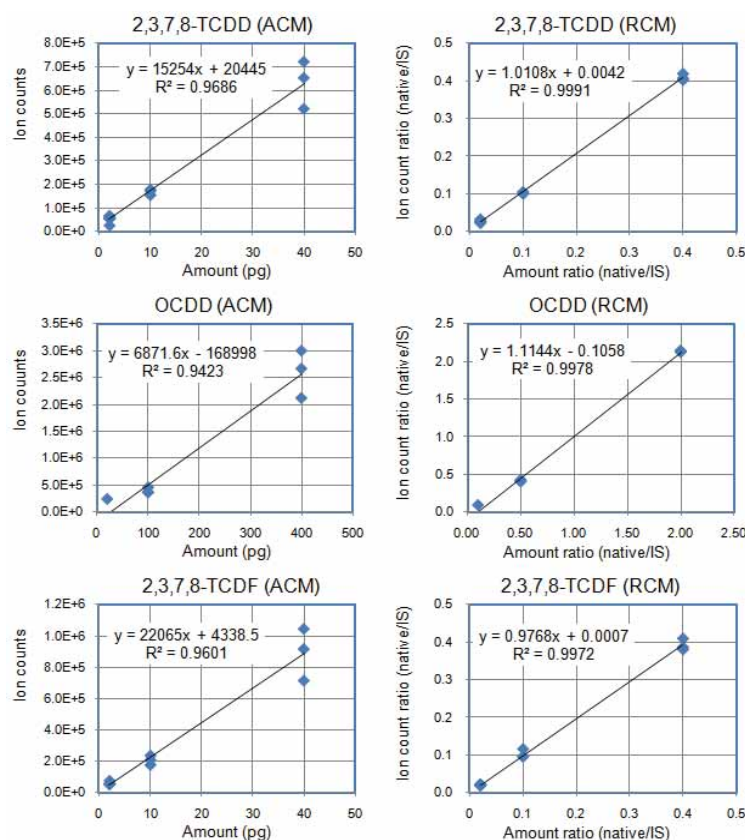


図5 GC×GC-HRTOFMS測定による2,3,7,8-TeCDD, 2,3,7,8-TeCDFとOCDDの検量線
ACM：絶対検量線法, RCM：相対検量線法

た。特に、TCDD, HxCDD, HpCDD, OCDDでバラツキが大きかったが、原因は特定できていない。

図5に2,3,7,8-TCDD, OCDDおよび2,3,7,8-TCDFの絶対検量線 (ACM, 図中左) と相対検量線 (RCM, 図中右) を示す。どちらの検量線でも全異性体において (図示した以外の異性体も含む) 物質量と検出器の応答には直線性が認められた。しかし、検量線の決定係数 (r^2) は、相対検量線の方が絶対検量線よりも1に近く、濃度の算出には相対検量線法を用いた方がより正確であることが確認された。また、JMS-T100GCにおけるダイオキシン類の検量線の直線範囲 (ダイナミックレンジ) は少なくとも2桁程度はあることも分かった。

検量線作成時の最低濃度のダイオキシン類異性体の6回測定より求めた標準偏差に3を乗じた値を装置の検出下限 (IDL) とし、表5に示した。この装置におけるダイオキシン類の検出下限は絶対検量線法で1~13pg, 相対検量線法で0.4~5pgであり、相対検量線法による検出下限は、全体検量線によるものより1桁程度低かった。

以上の結果より、精度と感度の両面で優れていた相対検量線法 (同位体希釈法) によりダイオキシン類の定量を行うこととした。

表5 GC×GC-HRTOFMSにおけるダイオキシン類の装置検出下限

	IDL ¹ (pg)	
	ACM ²	RCM ³
2,3,7,8-TCDD	2	0.9
1,2,3,7,8-PeCDD	6	0.7
1,2,3,4,7,8-HxCDD	5	4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	13	5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	6	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	10	4
OCDD	nc ⁴	nc
2,3,7,8-TCDF	1	0.4
1,2,3,7,8-PeCDF	5	1
2,3,4,7,8-PeCDF	5	0.9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	5	1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	4	0.9
1,2,3,7,8,9-HxCDF	6	2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	6	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	5	0.7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	8	2
OCDF	nc	nc

1 装置検出下限

2 絶対検量線法

3 相対検量線法

4 OCDDとOCDFの検出下限は、標準偏差が算出できなかったため計算しなかった

2.1.3.5 GC×GC-HRTOFMSによる試料抽出液の直接定量

我々はGC×GC-HRTOFMSによる廃棄物焼却施設飛灰粗抽出液（環境標準試料NIES CRM No.17, 国立環境研究所製）「粗抽出試料」の直接定量を試みた。比較のため、2.1.2.2の手順で調整した「簡易処理試料」と「精密処理試料」の測定も行った。また、「精密処理試料」については、ダイオキシン類の測定に一般的に用いられているGC-HRMSによる測定も行った。図6は、3つの試料をGC×GC-MSで測定して得られた三次元トータルイオンクロマトグラム（3D-TIC）である。測定の結果、「粗抽出試料」と「簡易処理試料」では、多数の夾雑物ピークが現れたが、3種の試料全ての3D-TIC上に小さなダイオキシン類のピークが確認できた（図中楕円内）。これらからGC×GCの高分離性能の有効性が改めて確認できた。表6には、3種の試料のGC×GC-HRTOFMSによるTEF保有異性体の定量結果とGC-HRMSによる「精密処理試

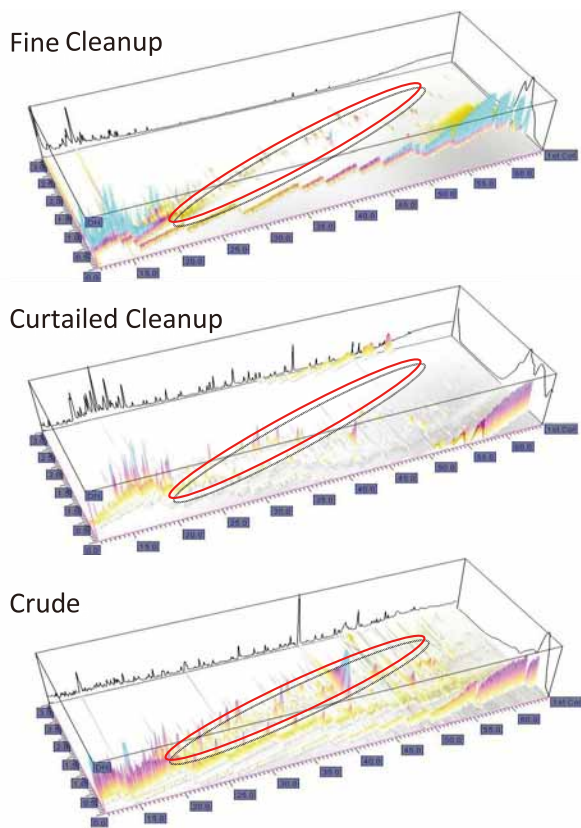


図6 精製度の異なる廃棄物焼却施設排ガス試料の3次元トータルイオンクロマトグラム

Fine Cleanup：公定法による精製試料
Curtailed cleanup：硫酸シリカによる精製試料
Crude：粗抽出試料（未精製）
楕円で囲った部分にダイオキシン類のピークが存在する

料」の測定結果を示した。GC×GC-HRTOFMSにより全てのTEF保有異性体を定量することができた。しかも、前処理を全く施していない「粗抽出試料」においても定量が可能であった。また、3種の試料の定量値は全ての異性体で比較的近い値を示した。2,3,7,8-TCDDについては、夾雑物イオンの影響が大きいいためか、値のズレがやや大きかった。GC×GC-HRTOFMSとGC-HRMSによる測定値も比較的良く一致していたが、PeCDFとHxCDD/Fs異性体の一部については、GC-HRMSよりも低い値を示した。定量値が低くなる傾向はGC×GC-HRTOFMSによる「粗抽出試料」において顕著で、 $(GC \times GC-HRTOFMS \text{による測定値}) / (GC-HRMS \text{による測定値})$ が最小で約0.4であった。このことは、GC-HRMSによる測定値が複数の定量条件（GCカラムの種類や規格、装置の種類など）により得られたものであることから、他の異性体と分離していない定量値を含んでいると考えられ、過大見積もりになっている可能性は否定できない。これに対し、GC×GC-HRTOFMSによる測定値による定量値は、高度に夾雑物や他の異性体と分離された結果、より正確な値となっているものと推察できる。

さらに、廃棄物焼却施設焼却排ガス抽出液中のダイオキシン類の定量を行った。GC×GC-HRTOFMSでは「粗抽出試料」を、GC-HRMSでは「精密処理試料」を定量し、TEF異性体の定量値を比較した。GC-HRMSによる測定では5つの試料全てからダイオキシン類を検出したが、GC×GC-HRTOFMSでは3つの試料（試料EG-A, B, D）からのみダイオキシン類を検出することができた。二つの方法で検出可能だった試料についてのみ、定量結果を表7に示した。実試料におけるGC×GC-HRTOFMSによるダイオキシン類の検出下限はおおよそ $0.1 \sim 0.2 \text{ pg/m}^3$ といえる。検出された異性体の値は、GC×GC-HRTOFMSによる定量値がやや低めになる異性体があるものの、二つの方法でかなり良く一致していた。この現象は、飛灰抽出液を測定した場合と似ているといえる。二つの方法によるTEF異性体の定量値の比較を散布図として図7に示す。図より双方の定量値が高い相関性と直線性を示していることが分かる（決定係数 $r^2=0.911$ ）。つまり、本研究で開発したGC×GC-HRTOFMSにより、廃棄物焼却施設の飛灰や排ガス抽出液中のダイオキシン類を全く前処理することなく定量することが可能になり、しかも、従来方法と遜色のない定量結果を得ることが可能であることが実証できた。

表6 各測定法による環境標準試料 (NIES CRM No.17) 中ダイオキシン類の測定結果

Measurement Method	GC×GC/HR-TOFMS						GC/HRMS ⁴	
	Fine cleanup ¹		Curtailed cleanup ²		Crude ³		Fine cleanup	
Pretreatment	conc. (ng ml ⁻¹)	ratio ⁵	conc. (ng ml ⁻¹)	ratio	conc. (ng ml ⁻¹)	ratio	conc. (ng ml ⁻¹)	SD ⁶
2,3,7,8-TCDD	4.3	1.3	1.6	0.47	2.4	0.71	3.4	1.3
1,2,3,7,8-PeCDD	42	0.68	43	0.71	46	0.75	61	17
1,2,3,4,7,8-HxCDD	70	0.73	69	0.72	68	0.71	96	28
1,2,3,6,7,8-HxCDD	125	0.54	116	0.50	101	0.44	231	51
1,2,3,7,8,9-HxCDD	112	0.64	103	0.59	111	0.64	174	35
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	730	0.88	759	0.91	701	0.84	832	160
OCDD	439	0.78	449	0.80	488	0.86	564	100
2,3,7,8-TCDF	8.6	0.70	11	0.87	14	1.1	12	4.8
1,2,3,7,8-PeCDF	20	0.56	21	0.57	15	0.42	36	4.6
2,3,4,7,8-PeCDF	38	0.79	35	0.73	20	0.41	48	8.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	33	0.57	31	0.53	28	0.47	58	11
1,2,3,6,7,8-HxCDF	34	0.55	33	0.54	29	0.46	62	14
1,2,3,7,8,9-HxCDF	4.1	0.42	4.7	0.48	5.0	0.51	10	4.3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	61	0.72	66	0.77	55	0.65	85	17
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	152	0.88	142	0.82	135	0.78	173	22
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	30	0.91	31	0.93	27	0.82	33	11
OCDF	74	0.75	75	0.76	61	0.61	99	21

- 1 公定法により精製した試料
- 2 硫酸シリカにより簡易精製した試料
- 3 粗抽出液 (未精製試料)
- 4 試験機関間比較試験の平均値 (n=24)
- 5 公定法 (GC/HRMS) との比
- 6 標準偏差

表7 各測定法における廃棄物処理施設排ガス中のダイオキシン類測定結果

Method Instrument Pretreatment Sample	GC×GC/HR-TOFMS 6890GC-JMST100GC Crude						GC/HRMS ¹ 6890GC-JMS700 Fine cleanup		
	EG-A		EG-B		EG-D		EG-A	EG-B	EG-D
	conc. ³ (ng m ⁻³)	ratio ⁴	conc. (ng m ⁻³)	ratio	conc. (ng m ⁻³)	ratio	conc. (ng m ⁻³)		
2,3,7,8-TCDD	n.d. ²	-	0.72	1.8	0.63	1.7	0.034	0.40	0.37
1,2,3,7,8-PeCDD	0.14	0.56	0.56	0.79	1.6	0.82	0.24	0.71	1.9
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.16	0.47	n.d.	-	1.1	0.67	0.33	0.21	1.6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.53	0.61	n.d.	-	1.8	0.71	0.88	0.29	2.5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.24	0.48	n.d.	-	1.1	0.57	0.49	0.24	1.9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5.5	0.93	0.093	0.42	7.8	1.0	5.9	0.22	7.5
OCDD	4.5	0.81	n.d.	-	3.8	0.89	5.5	0.080	4.3
2,3,7,8-TCDF	0.21	0.91	2.3	0.79	2.2	0.93	0.23	2.9	2.4
1,2,3,7,8-PeCDF	0.40	0.43	2.1	0.66	3.0	0.50	0.94	3.1	6.0
2,3,4,7,8-PeCDF	0.89	0.81	2.3	1.1	4.4	0.69	1.1	2.0	6.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.57	0.44	0.57	0.67	3.8	0.72	1.3	0.85	5.3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.80	0.73	0.72	0.82	4.6	0.95	1.1	0.88	4.8
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.41	1.8	n.d.	-	0.89	1.9	0.23	0.067	0.48
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.1	0.89	0.42	0.77	5.5	0.86	2.4	0.54	6.4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3.2	0.78	0.31	0.71	9.8	1.2	4.1	0.44	8.3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.73	0.56	n.d.	-	0.72	0.60	1.3	0.049	1.2
OCDF	3.6	0.82	n.d.	-	1.4	0.85	4.4	0.047	1.6

- 1 北海道環境科学研究センター分析
- 2 検出下限未満
- 3 標準気体 (273.15 K, 101.32 kPa) 換算値
- 4 公定法 (GC/HRMS) との比

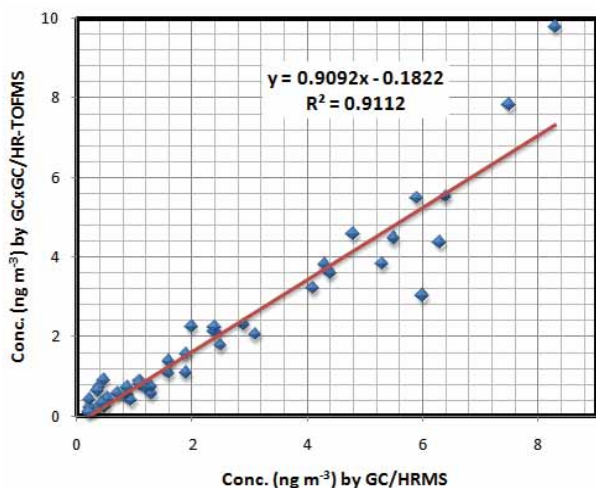


図7 廃棄物焼却施設排ガスの未精製試料のGC×GC-HRTOFMSによる測定結果と公定法による精製試料のGC-HRMS測定結果の比較

2.1.4 まとめ

本研究で開発したGC×GC-HRTOFMSにより、廃棄物焼却施設の飛灰や排ガス抽出液中のダイオキシン類を試料の精製操作を施すことなく、直接、異性体毎に正確に定量することを可能にした。公定法などの現行法では精密な試料の精製と複数のGCカラムによる複数回の測定が必要であったダイオキシン類の測定について、GC×GCによる二次元分離により、全てのTEF保有異性体を他の異性体から分離することが可能になり、装置への一回の注入で全TEF異性体の正確な定量が可能になった。GC×GC-HRTOFMSの感度と精度を一般的なGC-HRMSと比較することにより検証したところ、遜色のない結果が得られることを確認した。ただし、GC×GC-HRTOFMSの定量可能範囲（ダイナミックレンジ）は2桁程度と従来法（6桁程度）より狭かった。

文献

- 1) Masuzaki Y., Matsumura T., Ito H., Morita M. (2002) Dioxin analysis for human blood by 10ml sample size, *Organohalogen Compd.*, 55, 203-206
- 2) Nording M., Nickkova M., Spinnel E., Persson Y., Gee S.J., Hammock B.D., Haglund P. (2006) Rapid screening of dioxin-contaminated soil by accelerated solvent extraction/purification followed by immunochemical detection, *Anal. Bioanal. Chem.*, 385, 357-366
- 3) Blomberg J., Schoenmakers P.J., Beens J. and Tijssen

R. (1997) Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) and its applicability to the characterization of complex (petrochemical) mixtures, *Hrc-Journal of High Resol. Chromatogr.*, 20, 539-544

- 4) von Muhlen C., Zini C.A., Caramao E.B. and Marriott P.J. (2006) Applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the characterization of petrochemical and related samples, *J. Chromatogr. A*, 1105, 39-50
- 5) Vendeuvre C., Ruiz-Guerrero R., Bertocini F., Duval L. and Thiebaut D. (2007) Comprehensive two-dimensional gas chromatography for detailed characterization of petroleum products, *Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole*, 62, 43-55
- 6) Bicchi C., D'Amato A. and Rubiolo P. (1999) Cyclodextrin derivatives as chiral selectors for direct gas chromatographic separation of enantiomers in the essential oil, aroma and flavour fields, *J. Chromatogr. A*, 843, 99-121
- 7) Adahchour M., Beens J., Vreuls R.J.J., Batenburg A.M., Rosing E.A.E. and Brinkman U.A.T. (2002) Application of solid-phase micro-extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) for flavour analysis, *Chromatographia*, 55, 361-367
- 8) Cajka T., Hajslova J., Cochran J., Holadova K. and Klimankova E. (2007) Solid phase microextraction-comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for the analysis of honey volatiles, *Journal of Separation Science*, 30, 534-546
- 9) Hyotylainen T., Kallio M., Hartonen K., Jussila M., Palonen S. and Riekkola M.L. (2002) Modulator design two-dimensional for comprehensive gas chromatography: Quantitative analysis of polyaromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls, *Anal. Chem.*, 74, 4441-4446
- 10) Korytar P., Leonards P.E.G., de Boer J. and Brinkman U.A.T. (2002) High-resolution separation of polychlorinated biphenyls by comprehensive two-dimensional gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, 958, 203-218
- 11) Focant J.F., Sjodin A. and Patterson D.G. (2003) Qualitative evaluation of thermal desorption-programmable temperature vaporization-comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectro-

- metry for the analysis of selected halogenated contaminants, *J. Chromatogr. A*, 1019, 143-156
- 12) Kristenson E.M., Korytar P., Danielsson C., Kallio M., Brandt M. and Makela J. (2003) Evaluation of modulators and electron-capture detectors for comprehensive two-dimensional GC of halogenated organic compounds, *J. Chromatogr. A*, 1019, 65-77
 - 13) Kristenson E.M., Neidig H.C., Vreuls R.J.J. and Brinkman U.A.T. (2005) Fast minituarised sample preparation for the screening and comprehensive two-dimensional gas chromatographic determination of polychlorinated biphenyls in sludge, *Journal of Separation Science*, 28, 1121-1128
 - 14) Focant J.F., Sjodin A. and Patterson D.G. (2004) Improved separation of the 209 polychlorinated biphenyl congeners using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1040, 227-238
 - 15) Korytar P., Covaci A., Leonards P.E.G., de Boer J. and Brinkman U.A.T. (2005) Comprehensive two-dimensional gas chromatography of polybrominated diphenyl ethers, *J. Chromatogr. A*, 1100, 200-207
 - 16) Korytar P., van Stee L.L.P., Leonards P.E.G., de Boer J. and Brinkman U.A.T. (2003) Attempt to unravel the composition of toxaphene by comprehensive two-dimensional gas chromatography with selective detection, *J. Chromatogr. A*, 994, 179-189
 - 17) Kallio M. and Hyotylainen T. (2007) Quantitative aspects in comprehensive two-dimensional gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1148, 228-235
 - 18) Ochiai N., Ieda T., Sasamoto K., Fushimi A., Hasegawa S., Tanabe K. and Kobayashi S. (2007) Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry and simultaneous nitrogen phosphorous and mass spectrometric detection for characterization of nanoparticles in roadside atmosphere, *J. Chromatogr. A*, 1150, 13-20
 - 19) Korytar P., Danielsson C., Leonards P.E.G., Haglund P., de Boer J. and Brinkman U.A.T. (2004) Separation of seventeen 2,3,7,8- substituted polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans and 12 dioxin-like polychlorinated biphenyls by comprehensive two-dimensional gas chromatography with electron-capture detection, *J. Chromatogr. A*, 1038, 189-199
 - 20) Danielsson C., Wiberg K., Korytar P., Bergek S., Brinkman U.A.T. and Haglund P. (2005) Trace analysis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and WHO polychlorinated biphenyls in food using comprehensive two-dimensional gas chromatography with electron-capture detection, *J. Chromatogr. A*, 1086, 61-70
 - 21) Focant J.F., Reiner E.J., MacPherson K., Kolic T., Sjodin A., Patterson D.G., Reese S.L., Dorman F.L. and Cochran J. (2004) Measurement of PCDDs, PCDFs, and non-ortho-PCBs by comprehensive two-dimensional gas chromatography-isotope dilution time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-IDTOFMS), *Talanta*, 63, 1231-1240
 - 22) Bordajandi L.R., Ramos L. and Gonzalez M.J. (2005) Chiral comprehensive two-dimensional gas chromatography with electron-capture detection applied to the analysis of chiral polychlorinated biphenyls in food samples, *J. Chromatogr. A*, 1078, 128-135
 - 23) Song S.M., Marriott P. and Wynne P. (2004) Comprehensive two-dimensional gas chromatography-quadrupole mass spectrometric analysis of drugs, *J. Chromatogr. A*, 1058, 223-232
 - 24) Adahchour M., Brandt M., Baier H.U., Vreuls R.J.J., Batenburg A.M. and Brinkman U.A.T. (2005) Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to a rapid-scanning quadrupole mass spectrometer: principles and applications, *J. Chromatogr. A*, 1067, 245-254
 - 25) Mondello L., Casilli A., Tranchida P.Q., Dugo G. and Dugo P. (2005) Comprehensive two-dimensional gas chromatography in combination with rapid scanning quadrupole mass spectrometry in perfume analysis, *J. Chromatogr. A*, 1067, 235-243
 - 26) Shellie R., Marriott P. and Morrison P. (2001) Concepts and preliminary observations on the triple-dimensional analysis of complex volatile samples by using GC×GC-TOFMS, *Anal. Chem.*, 73, 1336-1344
 - 27) 日本工業規格, JIS K0311, 2005.
 - 28) Focant J.F., Eppe G., Scippo M.L., Massart A.C., Pirard C., Maghuin-Rogister G. and De Pauw E. (2005) Comprehensive two-dimensional gas chromatography with iso-

tope dilution time-of-flight mass spectrometry for the measurement of dioxins and polychlorinated biphenyls in foodstuffs - Comparison with other methods, J. Chromatogr. A, 1086, 45-60

- 29) Hoh E., Mastovska K. and Lehotay S.J. (2007) Optimization of separation and detection conditions for comprehensive two-dimensional gas chromatography- time-of-flight mass spectrometry analysis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans, J. Chromatogr. A, 1145, 210-221
- 30) Fishman V.N., Martin G.D. and Lamparski L.L. (2007) Comparison of a variety of gas chromatographic columns with different polarities for the separation of chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans by high- resolution mass spectrometry, J. Chromatogr. A, 1139, 285-300

2.2 TD-GC×GC-HRTOFMSによる大気中POPsの測定

2.2.1 はじめに

一般環境における大気中の残留性有機汚染物質 (POPs) 濃度は pg/m^3 と極めて微量であり、広義の対象物質は非常に多数に及ぶ。高分解能質量分析計でのSIM測定をベースとする従来の分析方法はハイボリウムサンプラー (100~700 L/minで、1,000 m^3 程度の捕集) を用いる場合がほとんどであり、その際の捕集材として石英繊維フィルタ、ポリウレタンフォーム、XAD樹脂、活性炭素繊維フェルトなどを組み合わせることによって、より多くの成分の同時捕集を可能としてきた。しかしながら、従来法の前処理は複数のカラムクロマトグラフィーを用いるなど非常に煩雑である。特に捕集材からのPOPs抽出には、ソックスレー抽出器で24時間以上を要するなど多くの時間を費やしている。さらに質量分析計への試料注入量を実試料量に換算すると5~10 m^3 の大気に相当することから、大気捕集量を減らすことは理論上可能と推測される。本研究の目的は、前処理をせずにPOPsを正確且つ迅速に測定することであり、そのための装置として超高分離性能を有する多次元ガスクロマトグラフ (GC×GC) と精密質量数でのデータ取得が可能な高分解能 ($R = 5,000$ 半値幅) を有する飛行時間型質量分析計 (HRTOFMS) さらに試料の直接分析を実現する加熱脱着装置を組み合わせた多成分分離分析法を構築し、大気中POPsへの適用性を検討した。

2.2.2 方法

測定には、GC×GC (ZOEX KT2004/Agilent 6890)、加熱脱着装置 (TDU, ゲステル製)、GC用多機能オートサンプラー (MPS2, ゲステル製) を装着したガスクロマトグラフ (6890GC, Agilent製) ならびに高分解能飛行時間

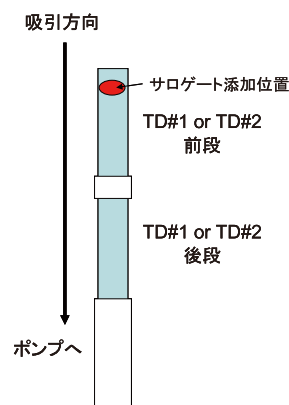


図8 熱脱着 (TD) 捕集管の取り付け

表8 TD-GC×GC-HRTOFMS法と従来法（HVサンプリング，GC-HRMS）の比較結果

化合物	濃度/pgm ⁻³			回収率/%			
	HV従来法	TD#1	TD#2	TD#1前段	TD#1後段	TD#2前段	TD#2後段
HCB	140	120	110	102	1.0	94	2.1
α-HCH	72	33	26	136	0.19	109	0.12
β-HCH	3.1	2.5	2.5	97	0.31	42	ND
γ-HCH	16	10	5.0	182	<0.1	153	ND
Heptachlor	11	19	11	120	<0.1	133	<0.1
c-HeptaEpo	3.9	6.8	4.7	82	ND	93	ND
t-Chlordane	85	93	68	96	ND	102	ND
c-Chlordane	66	60	43	-	-	-	-
t-Nonachlor	53	58	42	93	ND	107	ND
c-Nonachlor	2.9	5.8	4.1	59	ND	50	ND

型質量分析計 TOFMS（日本電子製 JMS-T100GC）を用いた。実試料の捕集はマスフローセンサ付き小型ポンプ MP-Σ300（柴田科学製）を用い国環研屋上にて実施した。大気捕集時の吸引流速は0.5 L/minに設定した。GC用の熱脱離管（TD捕集管）にはガラスフリット付きのTenaxTA管（外径6 mm，ゲステル製）を使用した（図8）。なお，TenaxTA管は使用前に窒素パージを行いながら，280℃で1時間加熱している。データ処理はAccuTOFによる測定データをAIAフォーマットに変換し，さらにMASSTransit（Palisade製）によりテキストファイル形式に再変換し，Excel上で動作するマクロプログラムにより定量と定性を行った。

2.2.3 結果と考察

2008年夏，国立環境研究所屋上にて本研究にて提案する加熱脱着(TD)-GC×GC-HRTOFMSを用いるTD法とハイボリウムサンプラーを用いる従来法の比較検討試験を実施した。従来法としては，170 L/minの流速で1,000m³の大気を捕集し，ソックスレー抽出にてPOPsを含む有機化合物成分を抽出し，ジメチルスルホキシド/ヘキサン分配，フロリジルカラムクロマトグラフィーおよびシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる前処理を行い，高分解能GC/MSにて測定を行った。サンプリングの開始と停止は，TD法と従来法とで同一のタイミングで行っており，捕集期間は4日間に設定された。TD法では，事前に熱処理したTD捕集管を図のように連結し0.5 L/minで2.6 m³の大気を捕集した。回収率算出のために添加した¹³Cラベル化サロゲート物質は，前段TD管の最上段に添加した。

結果を表8に示す。回収率の結果をみると，クロルデン類やHCBはHCH類よりも安定した回収率を示す傾向

にある一方で，添加したサロゲート物質のほぼすべては前段のTD捕集管内に留まっていた。特にHCH類において前段におけるPOPsの回収率が100%を超える要因については，HCH類の定量イオンに炭化水素類の妨害が見られたことから一部過大に回収率を見積った可能性が考えられる。しかしながら，少なくとも前段のTD捕集管にトラップされたPOPsがサンプリングの途中で破過を起こし後段のTD捕集管にトラップされる現象はほとんど起こっていないものと推測された。したがって，TD法での流速として0.5 L/minは十分に適用できるものと思われる。

一方，濃度を見ると，TD #1とTD #2は極めて類似した結果を示していた。これらの値をHV従来法と比較するとα-HCHで2倍以上の差が生じたが，それ以外のPOPsでは比較的良く一致しており，TD法の妥当性が示唆された。そこで，従来法とTD法との関係を把握するため，両者の相関図を作成した（図9）。これより，TD #1およびTD #2ともに，従来法との間には正の相関関係が成り

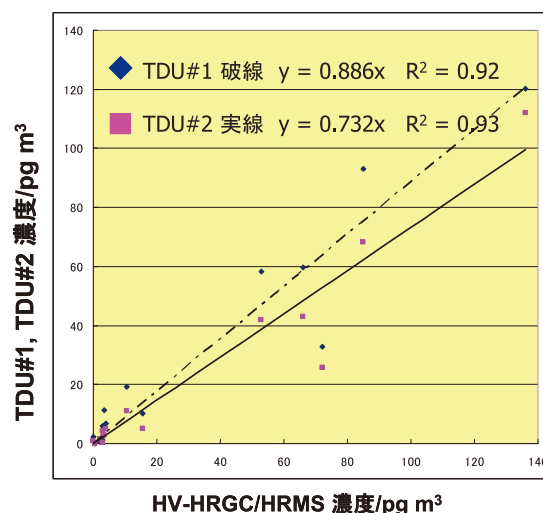


図9 従来法とTD法による測定値の相関

立っており、相関係数はそれぞれ $R^2 = 0.92, 0.93$ と良好な直線性を示した。傾きが1以下であったことから、単純に得られる濃度を比較するとTD法は従来法より2～3割程度低い値を示す傾向にあると言える。 α -HCHで2倍以上の差があった理由としては、使用したHVに使用されている部品からの汚染が考えられる。ここでは詳細についての言及は避けるが、現在、HVサンプラーのHCH汚染を裏付けるデータが得られつつあり、本研究でもこれに起因した濃度差がTD法と従来法との間で見受けられたものと推測している。

最後に、本法の適用限界を確認するため、POPsのバックグラウンドレベル候補地として小笠原を対象地点としてTD法によるサンプリングを実施した。本法による大気測定結果を表9に示す。サンプリングは2008年冬に実施されたが、TD法のサンプリング条件は、TD捕集管をシングルユースした事を除けば、上記検討と同一である。回収率の結果を見ると、45～133%の範囲に収まっており、多くの化合物は60～120%の範囲内にあった。得られた濃度はND～80 pg/m³であり、小笠原諸島のPOPs濃度は国環研屋上よりも低い値を示す傾向にあり、特にクロルデン類に関しては約1/10となった。最も優勢なPOPsはHCBであり、TD法によってその濃度は72および80 pg/m³と算出された。TD #1とTD #2により得られた濃度は良い一致を示していた。両者の比率を計算すると90～138%となり、pgレベルの微量定量であることを考慮すれば、十分に実用可能であるものと考えられた。

表9 TD-GC×GC-HRTOFMSによる小笠原諸島における大気中POPs濃度

化合物	濃度/pgm ³			回収率/%	
	TD#1	TD#2	TD#1/#2	TD#1	TD#2
HCB	72	80	90%	110	102
α -HCH	63	70	90%	123	113
β -HCH	ND	2.5	-	62	45
γ -HCH	23	18	128%	133	142
Heptachlor	2.5	2.5	100%	110	101
c-HeptaEpo	ND	ND	-	91	83
t-Chlordane	8.7	6.3	138%	88	78
c-Chlordane	6.1	5.1	120%	-	-
t-Nonachlor	5.8	6.2	94%	94	106
c-Nonachlor	ND	ND	-	63	69

2.3 TD-GC-MSとTD-GC×GC-MSによる大気粒子中のPAHsと組成の測定

2.3.1 TD-GC-MSの高感度化と沿道大気ナノ粒子中PAHs, *n*-アルカン, ホパンの定量

2.3.1.1 はじめに

粒径0.050 μ m以下の粒子（ナノ粒子）による生体への影響が懸念される一方、ディーゼル排気中や沿道大気中に高濃度のナノ粒子が存在することが報告されている。試料量が少ないナノ粒子の有機組成を明らかにするため、加熱脱着ーガスクロマトグラフィーー質量分析法（TD-GC-MS）による高感度有機分析法が開発され¹⁾、ディーゼル排気及び沿道・後背地大気中の粒径0.03～0.06 μ mの粒子の有機組成がオイルの組成に似ていることや、低沸点成分の減少からディーゼル排気、沿道、後背地と次第に揮発が進むことが明らかにされ、そのことが核モード粒子（粒径約0.01～0.03 μ mに個数濃度のピークを有する粒子）の大気中での消失に寄与している可能性が示されている。

この例のように、近年、TD-GC-MSの応用範囲は広がり、検出感度も高まってきている。しかし、同法により粒径0.03 μ m以下のディーゼル排気粒子（DEP）や大気粒子中の有機成分を定量した例や、その極めて少ない試料量（約30 μ g以下）での測定精度を検証した例は報告されていない。

本研究では、従来困難であった粒径0.03 μ m以下の粒子の測定を可能にするため、TD-GC-MSを一層高感度化するとともに定量対象成分の拡張及び分析条件の最適化を行った。さらに、TD-GC-MSの定量精度をDEP等の粒子標準試料（約20 μ g）で検証した後、同法を沿道大気中の粒径別粒子に適用した。

2.3.1.2 方法

(1) 高感度化と最適化

感度向上のため、熱分解装置の代わりに加熱脱着装置（TDU；ゲステル社製）と昇温気化型GC注入口（CIS 4；ゲステル社製）を用いることとし、四重極型MSの代わりに小型磁場型MS（GC-Mate II, 日本電子社製）を導入した。この加熱脱着ー注入口システムは、高流量（例えば50mL min⁻¹）でスプリットレス脱着・導入ができるため、スプリットや吸着等による試料のロスを経験して少なくできる。GCにはこれまで同様6890（アジレントテクノロジー社製）を用いた。

これまで対象にしてきた*n*-アルカンの他、有害性と発生源指標の観点から重要と思われる多環芳香族炭化水素 (PAHs) 及びエンジンオイルの指標になり得ると言われているホパンを定量対象成分に加えた。対象化合物とその略称を表10に示す。PAHsは3～6環の12種類、ホパンはオイルや大気粒子中から一般的に検出される17 α (H),21 β (H)-hopaneを対象とし、*n*-アルカンは奇数アルカンを含むC₁₈～C₃₆の19成分を対象とした。

標準溶液として、PAHsにはEPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons mix (16成分、メタノール：塩化メチレン (50:50) 溶液、スペルコ社製) を、*n*-アルカンにはASTM D5442 (C₁₆～C₄₄, シクロヘキサン溶液、スペルコ社製) を、17 α (H),21 β (H)-hopaneにはChiron AS社製 (イソオクタン溶液) を用いた。PAHsの内標準物質には全対象成分が¹³Cラベル化されたPAHs標準溶液 (16成分、US EPA 16 PAH cocktail, ノナン溶液, CIL, 以下「¹³C-PAHs」) を用いた。C₁₈～C₂₆ *n*-アルカンの内標準物質にはC₂₄D₅₀ (CDN Isotopes) を、C₂₇～C₃₆ *n*-アルカンと17(α), 21(β)-hopaneにはC₃₀D₆₂ (CDN Isotopes社製) をそれぞれ用いた。標準溶液と内標準物質はヘキサンで希釈・調製

し用いた。溶媒は全てダイオキシン類分析用 (和光純薬工業社製) を用いた。

質量分析計の測定条件として、これまでは組成の全体像を把握するためScan法を用いてきたが、更なる高感度化を図るため、選択イオン検出 (SIM) 法を用いることとした。SIM測定における定量イオン・確認イオンを表10に示す。

GC注入口初期温度と試料量を最適化するため、下記の沿道大気総粒子、DEP、及び粒子標準試料を用いて検討を行った。沿道大気総粒子は、神奈川県川崎市の幹線道路沿い (池上新町交差点) で、2004年7月26～27日に石英繊維フィルター上に捕集した (以下、「KwTSP」)。DEPは国立環境研究所ナノ粒子健康影響実験施設のエンジンダイナモメータにおいて、ディーゼルエンジン (8L, 直噴, コモンレール式, 長期規制対応, 排気後処理無し) からの排気粒子を希釈トンネルで希釈した後採取した。試料は (a) JE05モード (新長期排出ガス規制用の過渡運転モード, 希釈流量55m³ min⁻¹, 希釈率9.0, 採取時間183分間, 以下「8L-JE05」) 及び (b) 無負荷運転 (2000 rpm × 0 Nm, 希釈流量55m³ min⁻¹, 希釈率8.3, 採取時間180分

表10 TD-GC-MSの対象成分の検量線と定量下限値

Compound	MW	BP (°C)	RT (min)	TI	QI	Calibration curve		QL (ng)	
						Range (ng)	R ²		
PAHs									
Phenanthrene	PHE	178	340	13.5	178	179	0.006–6.3	0.999	0.015
Anthracene	ANT	178	342	13.6	178	179	0.006–6.3	0.999	0.007
Fluoranthene	FLA	202	375	16.1	202	203	0.012–13	0.998	0.006
Pyrene	PYR	202	393	16.6	202	203	0.006–6.2	0.999	0.006
Benz[<i>a</i>]anthracene	BaA	228	400	19.5	228	229	0.006–6.2	0.998	0.004
Chrysene	CHR	228	448	19.6	228	229	0.006–6.3	0.999	0.007
Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	BbF	252	481	21.9	252	250	0.012–13	1.00	0.009
Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	BkF	252	480	21.9	252	250	0.006–6.3	1.00	0.004
Benzo[<i>a</i>]pyrene	BaP	252	496	22.5	252	250	0.006–6.3	0.997	0.005
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	IcdP	276	536	24.6	276	274	0.006–6.3	0.997	0.008
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	DahA	278	524	24.7	278	274	0.012–13	0.999	0.017
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	BghiP	276	545	25.0	276	274	0.012–13	1.000	0.008
<i>n</i>-Alkanes									
Octadecane	C ₁₈	254	316	13.5	85	71	0.01–39	1.00	0.039
Eicosane	C ₂₀	282	342	15.4	85	71	0.01–39	1.00	0.023
Docosane	C ₂₂	310	368	17.2	85	71	0.01–39	1.00	0.017
Tetracosane	C ₂₄	338	391	18.9	85	71	0.01–39	1.00	0.016
Hexacosane	C ₂₆	366	412	20.5	85	71	0.01–39	1.00	0.016
Octacosane	C ₂₈	394	432	22.0	85	71	0.01–39	1.00	0.015
triacontane	C ₃₀	422	450	23.3	85	71	0.01–39	1.00	0.013
Dotriacontane	C ₃₂	450	467	24.6	85	71	0.01–39	1.00	0.013
Hexatriacontane	C ₃₆	506	–	27.3	85	71	0.01–39	0.998	0.015
Hopane									
17 α (H),21 β (H)-hopane	Hopane	413	–	24.3	191	192	0.006–6.3	1.00	0.013

MW: 分子量, BP: 沸点, RT: 保持時間, TI: 定量イオン, QI: 確認イオン, QL: 定量下限値. *n*-アルカンは、混合標準試薬に含まれる成分のみ表示した。

間、以下「8L-無負荷」の2条件で採取した。試料捕集には石英繊維フィルター(47 mmΦ, 2500QAT-UP, Pall)を用い、8L-JE05, 8L-無負荷ともに捕集流量は15 L min⁻¹とし、捕集時間はそれぞれ92, 60分とした。粒子標準試料(Standard Reference Material: SRM)には、National Institute of Standards and Technology (NIST)により作製されたSRM 1649a, 1650b, 2975の3種類を用いた。SRM 1649aはワシントンDCで1976~1977年に採取された都市大気粒子、SRM 1650bは複数の直噴大型ディーゼルエンジンからの排気粒子(DEP)の混合物、SRM 2975はディーゼルフォークリフトからの排気粒子(DEP)である。

GC注入口(CIS 4)初期温度がPAHsの回収率に与える影響を調べるため、沿道大気総粒子(KwTSP) 20μgを用い、注入口初期温度を-100, -30, 0, +30℃と変えてPAHs標準溶液(5.7~11μg mL⁻¹, 1 μL)の添加回収試験を行った。なお、沿道大気総粒子やDEPからの*n*-アルカンと17α(H),21β(H)-hopaneの添加回収率はPAHsの回収率より高いことが確認されたため、詳細な検討はPAHsを対象に行った。同一条件で、(1)標準溶液のみ、(2)KwTSPのみ、(3)KwTSP+標準溶液をTD-GC-MSで測定し、それぞれの定量結果に基づき回収率を算出した。

加熱脱着時の試料導入には、TDU用ガラスライナー(長さ60mm, 外径6mm, 内径5mm, 狭窄部のある素管, ゲステル)を使用した。標準溶液は、ライナー狭窄部に少量充填した石英ウールに添加し分析した。フィルター試料への添加回収試験では、試料に標準溶液を添加した後、ライナー内のウール上部に入れ分析した。

試料量がPAHsの回収率に与える影響を調べるため、まず沿道大気総粒子(KwTSP)を対象に、試料量(粒子質量)を9.9, 20, 40, 160μgと変えてPAHsの添加回収率を求めた。

次に、KwTSP(22μg)の他、性質の異なる試料として、DEP(8L-JE05総粒子, 22μg及び7.7μg)及び粒子標準試料(SRM 1649a, 1650b, 2975, 約20μg)を対象に、¹³C-PAHs(1.0μg mL⁻¹, 1 μL)の添加回収率を調べた。¹³C-PAHsの回収率は、¹³C-PAHs溶液を石英ウールに添加した際のピーク面積値と粒子試料に添加した際のピーク面積値の比から算出した。なお、¹³C-PAHsはPAHsと近い回収率を示すことが事前に確認された。粒子標準試料は、ガラス製カップ(高さ25mm, 外径4.5mm, 内径3mm, ゲステル)に入れ、フィルター用電子天秤(最小読取値1 μg, M5P-F, ザルトリウス)で秤量した後、内標準溶

液を試料に添加し、カップをTDUライナーに入れ分析した。KwTSPと8L-JE05は同一試料を2回ずつ、粒子標準試料は4回ずつTD-GC-MSで測定し、その平均回収率を算出した。

最適化された分析条件で各成分の相対検量線(表10に示した濃度範囲の7点, 原点を通る直線)を作成し、その直線性を確認した。標準溶液は、TDUライナー内のウールに内標準溶液(¹³C-PAHs, 1 μg mL⁻¹, 1 μLまたはC₂₄D₅₀(20μg mL⁻¹)・C₃₀D₆₂(19μg mL⁻¹)混合溶液1 μL)とともに添加し分析した。なお、標準溶液に含まれない奇数アルカンとC₃₄*n*-アルカンの検量線は、保持時間が両隣の偶数アルカンの平均ピーク面積から作成した。各成分の定量は、PAHsの回収率試験では絶対検量線に基づき行ったが、それ以外は相対検量線を用いて行った。また、検量線最小濃度の標準溶液を5回測定し、その標準偏差の10倍として定量下限値を算出した。

(2) 粒子標準試料による定量精度の検証

開発したTD-GC-MSによるPAHs定量精度を検証するため、値付けされた粒子標準試料(SRM 1649a, 1650b, 2975)約20μgに¹³C-PAHsを添加した後、各々4回ずつ上記のように本法で測定し、PAHs定量値を保証値と比較した。

(3) 粒径別沿道大気粒子への適用

TD-GC-MSを沿道大気中の粒径別粒子に適用し、有機成分を定量した。粒径別沿道大気粒子は、総粒子(KwTSP)の場合と同じ池上新町交差点において、2006年1月30日~2月3日に低圧多段分級インパクター(NanoMoudi II, Model 125B, MSP, 流量10 L min⁻¹)を用いて採取した。捕集材には金ホイル(バックアップフィルターは石英繊維フィルター)を用いた。

金ホイル上に捕集された粒径別試料は、捕集部(28 mmφ)の外側を切り落とした後、それぞれ粒子質量が約10, 20 μg以下となるよう扇形に切り、TDUライナー内のウール上部に試料を入れ、内標準溶液を試料に添加し測定した。バックアップフィルターは、その8 mmφを同様に分析した。

2.3.1.3 結果と考察

(1) 高感度化と最適化

GC注入口初期温度を検討した結果、PAHs標準溶液の

みの分析において、初期温度が+30℃の場合、0℃以下の場合に比べ、PHEより保持時間の早い成分のピーク強度が顕著に減少した。これは、注入口での冷却が不十分のため揮発性の高い成分が注入口で十分保持されなかったためと考えられた。一方、初期温度が-30℃以下の時には、0℃以上の場合より高沸点成分 (IcdP, DahA, BghiP等) のピーク強度が弱くなる傾向が認められた。同様に、沿道大気総粒子 (KwTSP) 20μgへの添加回収試験においても、注入口初期温度が低いほど対象成分の回収率が低下する傾向が認められた。

これは、注入口初期温度が低いと、脱着時に十分温度が上がらないライナー上部に高沸点成分の一部が吸着されてしまうことが原因と考えられた。そこで、PHEなど低沸点成分の保持能を損なわず、かつ高沸点成分の良好な回収率が得られるよう、注入口初期温度を0℃に設定することとした。

最適な試料量を検討した結果、KwTSPからのPAHsの回収率は、試料量が増えるに従い低下することが確認された。最も回収率が低かったDahAを例にとると、粒子質量が9.9, 20μgの時に回収率はそれぞれ90, 70%であったが、粒子質量160μgの場合には20%と低かった。

各種粒子試料からの¹³C-PAHsの成分別回収率を図10に示す。試料量が約20μgのとき、都市大気粒子 (SRM 1649a)、沿道大気粒子 (KwTSP) 及びDEP (SRM 1650b) からの回収率は50%以上になったが、残り2種のDEP (8L-JE05とSRM 2975) では回収率が50%以下になる成分もあり、特にSRM 2975の高沸点成分 (IcdP, DahA, BghiP) の回収率が6~11%と低かった。このうち、8L-JE05は粒

子質量を7.7μgに減らすと回収率は66%以上と改善されたが、SRM 2975では試料量を6.4μgに減らしても、回収率は12~115%とあまり改善されなかった。

このように、¹³C-PAHsの回収率は試料によって大きく異なった。ここで、各試料中のEC、OC濃度、EC/TC比は、KwTSPでは190, 110mg g⁻¹, 64%, 8L-JE05は796, 221mg g⁻¹, 78%であり、SRM 1649aは111, 112mg g⁻¹, 49%, SRM 1650は495, 232mg g⁻¹, 68%, SRM 2975は759, 55mg g⁻¹, 94%である。回収率は分析した試料中EC質量が多いほど低く、大気粒子よりDEPで低い傾向があった。また、TD-GC-MSにおいて、DEPはEC濃度が高いため6, 7環のPAHsに対して強いマトリクス効果を示すと言われており、DEPの場合にはEC濃度が高く試料からの脱着効率が低いため回収率が低くなったことが示唆された。ただし、8L-JE05とSRM 2975は、EC濃度が同程度であるにもかかわらず、回収率、及び回収率と試料量の関係は大分異なる。SRM 2975はフォークリフトからの排気粒子であり、ディーゼル自動車排気粒子や大気粒子とは組成等が異なるため回収率が低くなった可能性がある。

以上から、¹³C-PAHsの回収率が50%以上となるよう、試料量をDEPの場合は約10μg以下、大気粒子の場合には約20μg以下にすることとした。なお、回収率は試料量を減らせば改善し得るが、SRM 2975のような試料もあるため注意が必要である。

上記等の検討の結果、最適化された分析条件を以下に述べる。TDUの加熱脱着はHe流量50mL min⁻¹, 温度条件を50℃ → 50℃ min⁻¹ → 350℃ (3 min)としてスプリット

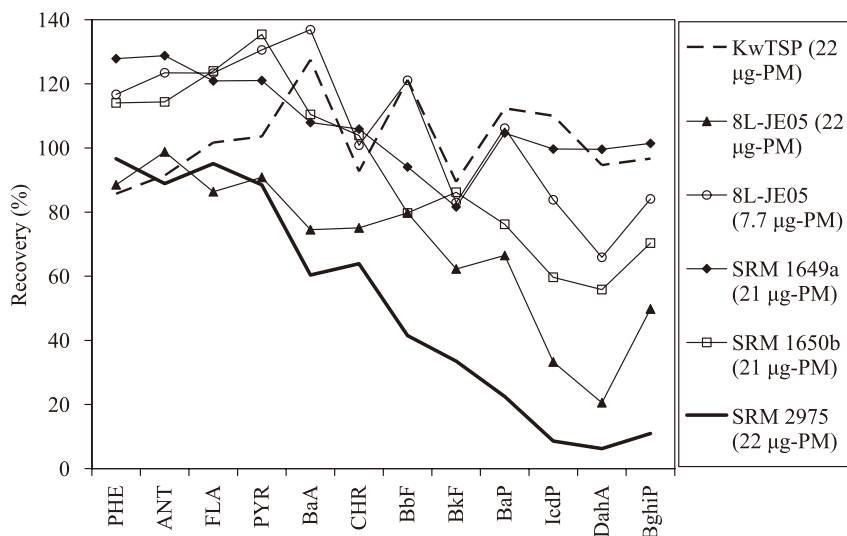


図10 TD-GC-MS測定における各種粒子試料からの¹³C-PAHsの添加回収率 (KwTSP, 8L-JE05, SRM 1649a, SRM 1650b, SRM 2975)

表11 TD-GC-MSによる粒子標準試料中PAH定量値 (mg kg⁻¹) と保証値との比較

	SRM 649a		SRM 1650b		SRM 2975	
	Certified	TDGCMS	Certified	TDGCMS	Certified	TDGCMS
PHE	4.14±0.37	3.9±0.8	69.5±1.9	62±19	17±2.8	20±4
ANT	0.432±0.082	0.99±0.64	7.67±0.47	17±6	0.038±0.008 ^{a)}	<QL
FLA	6.45±0.18	6.0±3.1	47.3±0.8	41±15	26.6±5.1	31±7
PYR	5.29±0.25	2.6±1.1	43.4±1.6	31±10	0.90±0.24	0.41±0.18
BaA	2.208±0.073	1.6±1.1	6.18±0.3	4.4±2.1	0.317±0.066	0.45±0.17
CHR	3.049±0.060	2.8±1.5	13.3±1.1	14±7	4.56±0.16	7.5±2.1
BbF	6.45±0.64	5.4±1.8	6.77±0.84	11±2	11.5±3.6 ^{a)}	14±2
BkF	1.913±0.031	1.1±1.0	2.37±0.21	0.72±0.30	0.678±0.076	0.45±0.25
BaP	2.509±0.087	2.4±2.7	1.17±0.09	1.2±0.5	0.0522±0.0053	<QL
IcdP	3.18±0.72	2.9±0.9	4.44±0.28	3.9±2.2	1.4±0.2 ^{a)}	3.7±3.7
DahA	0.288±0.023	0.27±0.08	0.365±0.071	0.83±0.47	0.52±0.08 ^{a, b)}	1.3±1.4
BghiP	4.01±0.91	4.2±1.5	5.91±0.18	4.7±2.5	0.498±0.044	1.6±1.1

平均±95%信頼区間を表示。 a) 参照値。 b) Dibenz [a, c] anthraceneとDibenz [a, h] anthraceneの合計値。

レスで行った。GC注入口とのトランスファー部の温度は350℃に保持した。TDUの加熱脱着時、注入口の温度は0℃に保持し、その後、スプリットレスモード（スプリットレス時間は3分）で720℃ min⁻¹で350℃まで昇温後10分間保持し、GCカラムに試料を導入した。注入口には内径2mmの石英ウール充填済ガラスライナーを使用した。GCカラムにはDB-5MS（長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25μm；アジレントテクノロジー社製ウォーターズ社製）を用い、キャリアーガスとしてHeを2.5mL min⁻¹で流した。オープン温度は40℃（3min）→20℃ min⁻¹→150℃→10℃ min⁻¹→320℃（15min）とした。MSとのインターフェース温度は320℃とした。MSはイオン源温度を280℃とし、電子イオン化（70eV, 300μA）でイオン化し、分解能500でSIM法により測定した。検出器電圧、プリアンプ、アテニューエータ、フィルターはそれぞれ290V, ×1, /16, 1とした。

PAHsと17α(H),21β(H)-hopaneの検量線は6pg～6ng（または12pg～13ng）の範囲、*n*-アルカンは10pg～39ngの範囲で良好な直線性（R²≥0.997）が得られた（表11）。PAHsと17α(H),21β(H)-hopaneの定量下限値は4～17pg、*n*-アルカンは13～39pgとなり、*n*-アルカンは以前の手法¹⁾に比べ二桁程度高感度化された（表11）。

(2) 粒子標準試料による定量精度の検証

TD-GC-MSによる粒子標準試料（約20μg）中PAHs定量値と保証値（一部は参照値）の比較を表11に示す。¹³C-PAHsの回収率が50%以上であったSRM 1649aとSRM 1650bに関しては、TD-GC-MSによる定量値と保証値との比（TDGCMS/Certified比）は大半の成分で0.5～2の範囲

であった。TD-GC-MSは分析試料量が非常に少なく、その値のばらつきには秤量誤差（±10%程度）や粒子標準試料の不均質性に起因するものも含まれることを考慮すれば、比較的良好に一致したといえる。試料に内標準溶液を添加し分析することで、内標準物質により各成分の回収率が補正されるため、多少回収率が低くても比較的良好な定量値が得られると考えられた。ただし、SRM 2975では、BkF及びそれより低沸点成分のTDGCMS/Certified比は0.5～2であったが、高沸点成分（IcdP, DahA, BghiP）のTDGCMS/Certified比は2.5～3.2とやや大きくなった。その直接の原因は特定できていないが、¹³C-PAHsの回収率が約10%以下と低く、かつPAHs濃度も低めであるため、誤差が大きくなったと考えられる。

以上から、回収率が約10%以下と極端に低い場合を除き、本手法により概ね良好なPAHsの定量値が得られることが示された。

(3) 粒径別沿道大気粒子への適用

TD-GC-MSを沿道大気中の粒径別試料に適用したところ、粒径0.03μm以下の粒子からも対象成分が初めて検出・定量された（図11）。17α(H),21β(H)-hopaneの揮発を、より揮発性の低い炭素数35のホパン異性体は揮発しないと仮定し、DEP（8L-無負荷、粒径0.110～0.180μm）中ホパン強度比を基準に推定したところ、沿道大気粒子における17α(H),21β(H)-hopane残存率は粒径0.110μm以下になると急激に低下し、粒径0.018～0.032μmの粒子では約10%であった（図11「Residual ratio」）。このように求めた残存率を用い、沿道における揮発前の粒子中17α(H),21β(H)-hopane濃度を推定すると、粒径が小さく

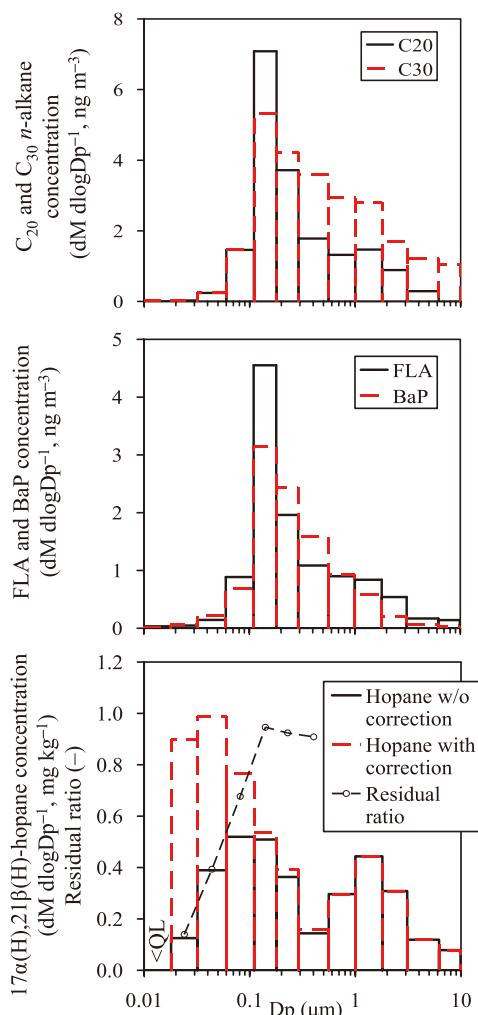


図11 TD-GC-MSによる沿道大気中の*n*-アルカン、PAHs、ホパンの粒径分布
Residual ratio: ディーゼル排気粒子中のホパン異性体強度比を基準に推定した17α(H),21β(H)-hopaneの残存率。
Hopane w/o correction: 補正前の粒子中17α(H),21β(H)-hopane濃度。
Hopane with correction: 残存率を用いて推定した揮発前の粒子中17α(H),21β(H)-hopane濃度。

なるほど濃度が増加する傾向が認められた(図11「Hopane with correction」)。このことから、沿道のナノ粒子(粒径0.032μm以下)は、かなり揮発が進んでいるが、元はオイルが主成分であったと推測され、ディーゼル排気中のナノ粒子に由来することが示唆された。

2.3.2 TD-GC×GC-HRTOFMS及びQMS, NPDによる沿道大気ナノ粒子の微量成分分析

2.3.2.1 はじめに

熱分解装置を用いたTD-GC-MS法によって、クロマトグラムパターンの比較によるナノ粒子の由来解析や*n*-アルカンの定量などが可能であったが、微量成分の組成は解明されていなかった¹⁾。そこで、分離能の向上が期待

できるGC×GCと高分解能マススペクトルが得られるHRTOFMSを加熱脱着装置に接続した新しい測定システム(TD-GC×GC-HRTOFMS)を構築し、沿道大気ナノ粒子中の微量成分組成を把握することを目的とした。さらに、QMSとNPDの同時検出による含窒素化合物の同定も行った。

2.3.2.2 方法

(1) 試薬

PAHs 16成分混合試薬(U.S.EPA 610, スベルコ社製)と残留農薬グレードの有機溶媒を使用した。

(2) 装置

分析には加熱脱着装置(TDS 2, ゲステル社製)、及び昇温気化方式試料注入口(CIS 4, ゲステル社製)とループタイプモジュレータ(KT 2004, Zoex社製)を組み込んだガスクロマトグラフ(6890N, アジレントテクノロジー社製)、HRTOFMS(GCT, ウォーターズ社製)またはNPD(アジレントテクノロジー社製)とQMS(5973, アジレントテクノロジー社製)を用いた。

(3) 沿道大気試料

沿道大気中の粒径別試料は、川崎市池上新町交差点において、低圧多段分級インパクター(LPI, 30 L min⁻¹, DEKATI社製)を用い、2004年1月27~28日に24時間採取した。捕集材にはアルミホイルを使用した。各ステージの試料は、2.7~36μgを分析に供した。

(4) 加熱脱着

試料はフリット付ガラス製加熱脱着用ライナーに入れた。試料の加熱脱着は、TDS 2により脱着流量50mL min⁻¹で50℃(1 min)→60℃ min⁻¹→350℃(3 min)で行った。脱着された化合物を、一旦、CIS 4内の石英ウール充填ライナーに-100℃でクライオフォーカスした。TDS 2の脱着完了後、CIS 4を-100℃→720℃ min⁻¹→330℃(10 min)にプログラムし、捕集されていた化合物を分析カラムに導入した。このインジェクションはスプリットレスモード(スプリットレス時間: 3分)で行った。その間、GCは初期温度50℃に保持した。

(5) GC×GC-HRTOFMSとGC×GC-NPD/QMS

GCは50℃(3 min)→5℃ min⁻¹→350℃にプログラム

した。分離には2種類のキャピラリーカラム、BPX-5(長さ30m, 内径0.25mm, 膜厚0.25 μm ; SGE社製)とBPX-50(長さ1m, 内径0.10mm, 膜厚0.10 μm ; SGE社製)をそれぞれ1次元目, 2次元目に使用した。キャリアーガスにはHeを使用し, 流量はHRTOFMS測定の際には2.5mL min⁻¹, NPD/QMS同時測定の際には1.83mL min⁻¹とした。モジュレータ周期は6秒とした。ホットガス温度は250 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 10 $^{\circ}\text{C}$ min⁻¹ \rightarrow 350 $^{\circ}\text{C}$ (53 min)にプログラムし, 持続時間は300 msとした。

NPD/QMSによる同時測定の際, NPDは100 Hzでデータを取得した。QMSはEI (70 eV) とScanモード (m/z 54

~280) により, データ取得速度18 Hzで測定した。

2.3.2.3 結果と考察

(1) TD-GC \times GC-HRTOFMSによる精密質量測定

TD-GC \times GC-HRTOFMSによる沿道大気ナノ粒子 (S1; 0.029~0.058 μm) の二次元トータルイオンクロマトグラム (TIC) を図12に示す。大きな不分離混合物 (Unresolved Complex Mixture; UCM) のバンドが依然として存在しているが, 千以上のピークが二次元TIC上で分離された。二次元TICの右下部分に現れているUCMとカラムブリードのシグナルは完全に飽和していたため, そこでは多く

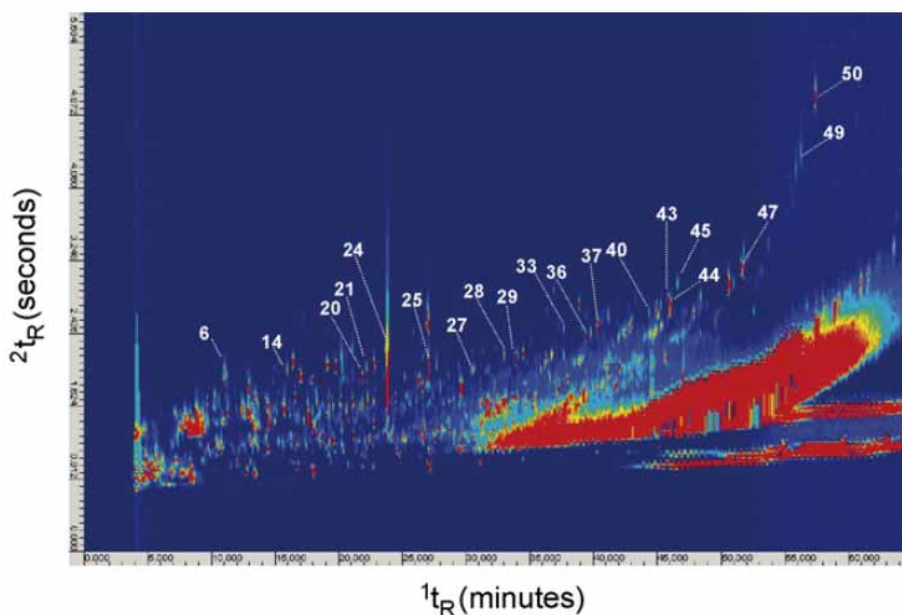


図12 TD-GC \times GC-HRTOFMSによる沿道大気ナノ粒子 (S1; 0.029~0.058 μm , 2.7 $\mu\text{g-PM}$) の二次元トータルイオンクロマトグラム
数字を付けたピークは仮同定を行った化合物の例 (表12参照)

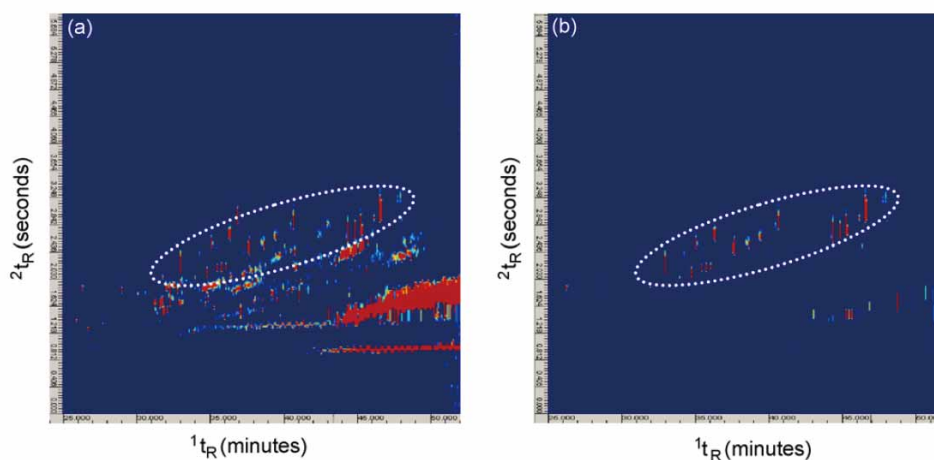


図13 TD-GC \times GC-HRTOFMSによる二次元マスクロマトグラムを用いた沿道大気ナノ粒子 (S1; 0.029~0.058 μm , 2.7 $\mu\text{g-PM}$) 中の化合物グループタイプ分離の比較 (oxy-PAHsの5種のイオンの合計; m/z 180.0575, 194.0732, 198.0317, 230.0732, 258.0681) (a)ウィンドウ幅1.0 Da, (b)同0.05 Da

のデータポイントが失われた。

GC ImageソフトにおけるNIST自動ライブラリー検索機能によって、二次元クロマトグラムからアルカン、アルケン、シクロアルカン、長鎖カルボン酸、アルデヒド、ケトン、芳香族化合物、PAHs、oxy-PAHs、複素環化合物、複素環芳香族化合物など様々な化合物群が見つかった。しかし、候補化合物の多くは低濃度であり、GC×GCによる高分離下においても多数の共溶出物が存在するため、ミスマッチであった。GC×GC-HRTOFMSでは、2次元マスクロマトグラムを0.05 Da ウィンドウ幅で描かせることができるため、さらなる選択性の向上が可能になる。このアプローチは、同定だけでなくグループタイプ別分離にも役立つ。図13は、二次元マスクロマトグラムを用いた沿道大気ナノ粒子中の化合物グループタイプ分離の比較 (oxy-PAHsの5種のイオンの合計、ウィンドウ幅1.0と0.05 Da) である。

本研究では、ウィンドウ幅0.05 DaでのマスクロマトグラフィーとNISTライブラリー検索によって50成分を仮同定し、元素組成を手動で計算した(表12)。マスエラーは-6.0~5.0 mDa (平均0.91 mDa) であった。27成分に関しては、妥当なマスエラー(±2 mDa以下、平均0.3 mDa)であった。PAHs 10成分は、標準試薬でも確認された。

(2) TD-GC×GC-NPD/QMSによる同時測定

TD-GC×GC-HRTOFMSによって、沿道大気中のS1 (0.029~0.058 μm) やS2 (0.058~0.102 μm) 粒子から含窒素化合物が仮同定された。この含窒素化合物の存在を検証するため、TD-GC×GCの後段にNPDとQMSを設置し、

S2粒子の同時測定を行った。これにより、二次元NPDクロマトグラムと二次元TICの直接比較が可能となった。図14にTD-GC×GC-QMSとTD-GC×GC-NPDによるS2粒子のクロマトグラムの比較を示す。二次元NPDクロマトグラム上には、複雑な試料マトリクス中から窒素やリンを含む化合物がスポット状に現れている。この二次元NPDクロマトグラムにより特定された溶出時間におけるQMSマススペクトルを用いてNISTライブラリー検索を行った。7つのスポットに関して、NISTライブラリー検索による含窒素化合物候補は精密質量測定の結果得られた候補と一致した。さらに、別の8種の含窒素化合物候補が仮同定され、そのリバース係数は812以上であった。ただしこれらの8成分は、リバース係数やマスエラーが設定値から外れていたため、精密質量測定においては同定されていない。表12及び13にこれら候補成分の保持時間、名称、化学式、リバース係数を示す。

2.3.3 TD-GC×GC-QMS及びHRTOFMSによる沿道大気総粒子中PAHsの定量

2.3.3.1 はじめに

TD-GC-QMSよりも高分離かつ高感度な測定が可能なTD-GC×GC-QMS、そして、より広い質量範囲を測定でき、精密質量測定による定性精度の向上、感度・選択性の向上が期待できるTD-GC×GC-HRTOFMSによって、沿道大気総粒子中のPAHsの定量を行った。さらに、それらの値を従来法(超音波抽出-HPLC-蛍光法)²⁾による定量値と比較した。

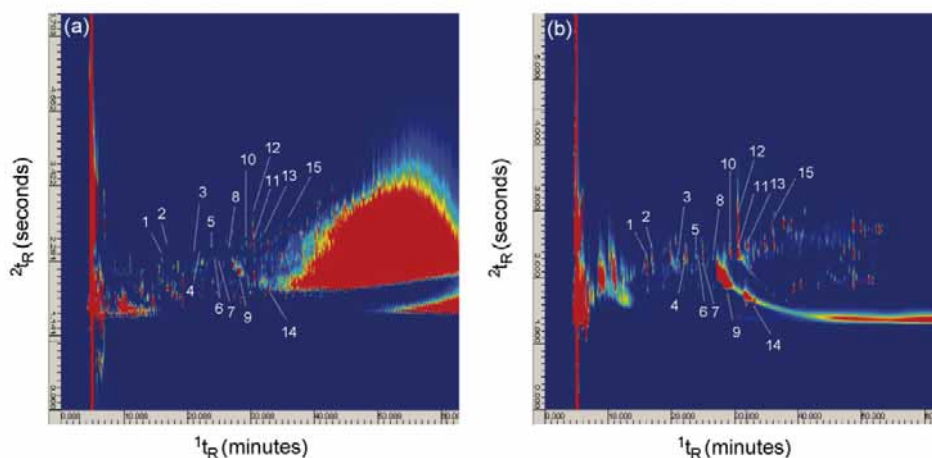


図14 TD-GC×GC-QMS及びTD-GC×GC-NPDによる沿道大気粒子 (S2; 0.058~0.102 μm , 4.6 $\mu\text{g-PM}$) のクロマトグラム (a) QMSによるトータルイオンクロマトグラム, (b) NPDクロマトグラム 数字を付けたピークは仮同定を行った含窒素化合物 (表13参照)

表12 TD-GC×GC-HRTOF-MSにより沿道大気ナノ粒子 (S1 ; 0.029~0.058μm) から仮同定された成分

No.	¹ t _R ^a (min)	² t _R ^b (s)	Compounds	Formula	Reverse ^c	Measured m/z	Theoretical m/z	Mass error (mDa)
1	7.1	1.02	Toluene	C ₇ H ₈	880	92.0622	92.0626	-0.4
2	8.7	1.54	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	836	96.0236	96.0211	2.5
3	9.5	1.02	Ethyl benzene	C ₈ H ₁₀	900	106.0812	106.0783	2.9
4	10.3	1.17	Styrene	C ₈ H ₈	887	104.0639	104.0626	1.3
5	11.0	1.95	2(5H)Furanone	C ₄ H ₄ O ₂	850	84.0225	84.0211	1.4
6	12.4	1.58	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	892	106.0425	106.0419	0.6
7	13.0	1.83	2(5H)Furanone, 3-methyl	C ₅ H ₆ O ₂	924	98.0364	98.0368	-0.4
8	13.1	1.58	Benzonitrile	C ₇ H ₅ N	906	103.0362	103.0422	-6.0
9	13.1	1.95	1H-Pyrrole-2,5-dione	C ₄ H ₃ NO ₂	842	97.0170	97.0164	0.6
10	13.5	1.38	Benzofuran	C ₈ H ₆ O	881	118.0433	118.0419	1.4
11	15.1	1.54	Phenol, 4-methyl	C ₇ H ₈ O	864	108.0594	108.0575	1.9
12	15.7	1.54	Phenol, 2-methyl	C ₇ H ₈ O	851	108.0570	108.0575	-0.5
13	15.9	1.99	2,5-Furandicarboxaldehyde	C ₆ H ₄ O ₃	910	124.0189	124.0160	2.9
14	16.8	1.50	Benzofuran, 2-methyl	C ₉ H ₈ O	830	131.0536	131.0497	3.9
15	17.7	1.87	Benzonitrile, 2-methyl	C ₈ H ₇ N	887	117.0613	117.0578	3.5
16	18.3	1.58	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	879	128.0645	128.0626	1.9
17	20.3	1.91	Benzothiazole	C ₇ H ₅ NS	842	135.0144	135.0143	0.1
18	20.7	1.90	Quinoline	C ₉ H ₇ N	823	129.0601	129.0578	2.3
19	21.3	2.11	Isoquinoline	C ₉ H ₇ N	877	129.0598	129.0578	2.0
20	21.8	1.91	Indanone	C ₉ H ₈ O	847	132.0556	132.0575	-1.9
21	22.1	2.03	Indole	C ₈ H ₇ N	900	129.0561	129.0578	-1.7
22	22.7	2.03	Phthalic anhydride	C ₈ H ₄ O ₃	898	148.0152	148.0160	-0.8
23	23.5	1.98	Indandione	C ₉ H ₆ O ₂	875	146.0379	146.0368	1.1
24	23.8	1.66	Nicotine	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	875	162.1161	162.1157	0.4
25	27.0	1.95	Nicotryne	C ₁₀ H ₁₀ N ₂	838	158.0849	158.0844	0.5
26	27.9	1.83	Naphtho[2,1-b]furan	C ₁₂ H ₈ O	985	168.0595	168.0575	2.0
27	30.4	1.99	Benzophenone	C ₁₃ H ₁₀ O	835	182.0755	182.0732	2.3
28	32.9	2.15	9H-Fluorene-9-one	C ₁₃ H ₈ O	872	180.0568	180.0575	-0.7
29	33.8	2.11	Phenanthrene ^d	C ₁₄ H ₁₀	913	178.0780	178.0783	-0.3
30	34.0	2.19	Anthracene ^d	C ₁₄ H ₁₀	850	178.0790	178.0783	0.7
31	34.7	2.07	Anthrone	C ₁₄ H ₁₀ O	812	194.0737	194.0732	0.5
32	36.2	2.68	1H-Phenalen-1-one	C ₁₃ H ₈ O	913	180.0621	180.0575	4.6
33	37.6	2.48	9,10-Anthracenedione	C ₁₄ H ₈ O ₂	836	208.0545	208.0524	2.1
34	38.8	2.72	Naphtho[1,2-c]furan-1,3-dione	C ₁₂ H ₆ O ₃	900	198.0348	198.0317	3.1
35	39.0	2.48	Cyclopenta[def]phenanthrenone	C ₁₅ H ₈ O	879	204.0618	204.0575	4.3
36	39.3	2.35	Fluoranthene ^d	C ₁₆ H ₁₀	864	202.0738	202.0783	-4.5
37	40.3	2.48	Pyrene ^d	C ₁₆ H ₁₀	886	202.0727	202.0783	-5.7
38	41.9	2.40	Pyrene, 2-methyl	C ₁₇ H ₁₂	845	216.0989	216.0939	5.0
39	42.4	2.44	Pyrene, 1-methyl	C ₁₇ H ₁₂	868	216.0971	216.0939	3.2
40	44.3	2.68	11H-Benzo[a]fluoren-11-one	C ₁₇ H ₁₀ O	851	230.0771	230.0732	3.9
41	44.9	2.68	Benzo[ghi]fluoranthene	C ₁₈ H ₁₀	827	226.0811	226.0783	2.8
42	45.8	2.80	Cyclopenta[cd]pyrene	C ₁₈ H ₁₀	844	226.0751	226.0783	-3.2
43	45.8	2.68	Benzo[a]anthracene ^d	C ₁₈ H ₁₂	863	228.0911	228.0939	-2.8
44	46.0	2.68	Chrysene ^d	C ₁₈ H ₁₂	836	228.0922	228.0939	-1.7
45	46.5	2.96	7H-Benzo[de]anthracen-7-one	C ₁₇ H ₁₀ O	831	230.0748	230.0732	1.6
46	47.6	2.64	Chrysene, 1-methyl	C ₁₉ H ₁₄	819	242.1137	242.1096	4.1
47	51.7	3.13	Benzo[a]pyrene ^d	C ₂₀ H ₁₂	827	252.0921	252.0939	-1.8
48	52.0	3.25	Perylene ^d	C ₂₀ H ₁₂	823	252.0951	252.0939	1.2
49	56.2	4.43	Indeno[1,2,3-cd]pyrene ^d	C ₂₂ H ₁₂	929	276.0965	276.0939	2.6
50	57.3	5.08	Benzo[ghi]perylene ^d	C ₂₂ H ₁₂	818	276.0965	276.0939	2.6

^a First column retention time (min).^b Second column retention time (s).^c Reverse factor for the NIST library search.^d Confirmation with authentic compound was performed.

表13 TD-GC×GC-NPD/QMSにより沿道大気粒子 (S2 ; 0.058~0.102μm) から仮同定された成分

No.	¹ t _R ^a (min) NPD	² t _R ^b (s) NPD	¹ t _R ^a (min) qMS	² t _R ^b (s) qMS	Compounds	Formula	Reverse ^c
1	16.0	2.11	16.0	2.28	Benzonitrile	C ₇ H ₅ N	914
2	16.8	2.25	16.8	2.40	3-Pyridinecarbonitrile	C ₆ H ₄ N ₂	877
3	20.9	2.27	20.9	2.40	Benzonitrile, 4-methyl	C ₈ H ₇ N	898
4	21.9	2.24	21.9	2.40	2-Chloro-benzonitrile	C ₇ H ₄ ClN	897
5	23.8	2.33	23.8	2.45	Benzothiazole	C ₇ H ₅ NS	917
6	24.1	2.30	24.1	2.45	Quinoline	C ₉ H ₇ N	905
7	24.9	2.28	24.9	2.45	Isoquinoline	C ₉ H ₇ N	886
8	26.5	2.29	26.5	2.45	2,4-Dichlorobenzonitrile	C ₇ H ₃ Cl ₂ N	877
9	28.2	1.93	28.2	2.05	Nicotine	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	920
10	29.2	2.35	29.2	2.51	Miosmine	C ₉ H ₁₀ N ₂	904
11	30.4	2.40	30.4	2.57	Nicotryne	C ₁₀ H ₁₀ N ₂	888
12	30.4	2.72	30.4	2.97	Phthalimide	C ₈ H ₅ NO ₂	817
13	32.0	2.47	32.0	2.68	2,3-Bipyridine	C ₁₀ H ₈ N ₂	838
14	33.0	1.61	33.0	1.83	2,2'-Diethyldihexylamine	C ₁₆ H ₃₅ N	812
15	35.9	2.71	35.9	2.91	Cotinine	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O	869

^a First column retention time (min).^b Second column retention time (s).^c Reverse factor for the NIST library search.

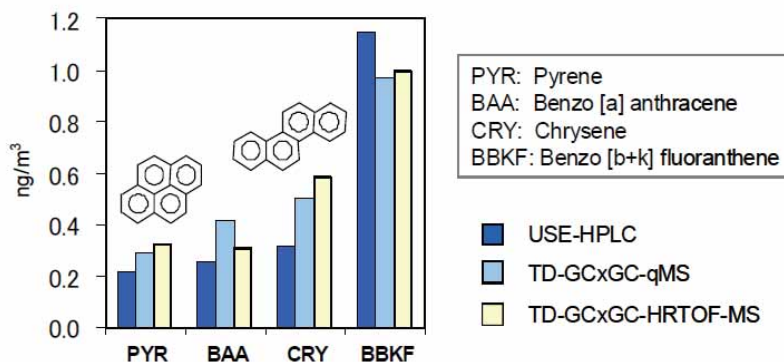


図15 TD-GC×GC-QMS及びTD-GC×GC-HRTOFMS, 超音波抽出 (USE) -HPLC-蛍光法による沿道大気総粒子中PAHs定量値の比較 (試料: 2004年11月, 八幡山)

2.3.3.2 方法

(1) サンプリング

2004年5月, 8月, 11月, 2005年2月に, 東京都世田谷区八幡山自動車排出ガス測定局 (環状8号線沿道) において, 事前に550°Cで8時間加熱し, 不純物を除去した石英繊維ろ紙をハイボリュームエアサンプラーに装着し, 吸引流量1000 L min⁻¹で24時間, 沿道大気総粒子を捕集した。

(2) TD-GC×GC-QMS

サンプルフィルターを0.5cm四方 (0.25cm²) に切り, TDU (ゲステル社製) に50°Cで挿入し, 350°Cまで昇温加熱を行い, 揮発した成分全量をGC×GC-QMS (KT2004 (ZOEX社製)/6890N GC (アジレントテクノロジー社製)/5973N (アジレントテクノロジー社製)) にて分析した (TD-GC×GC-QMS)。1次元目カラムはBPX-5 (長さ30m, 内径0.25mm, 膜厚0.25µm), 2次元目カラムにはBPX-50 (長さ1m, 内径0.10mm, 膜厚0.10µm) を用い, GC×GCのモジュレーションピリオドは4~6秒, GCオープン温度は50°C (3min) → 3~5°C min⁻¹ → 350°C (0min) とした。QMSは質量範囲をm/z 177~280 (26.81 Hz; 定量用), m/z 54~280 (17.55 Hz; 定性用) としたScanモードにより測定した。PAHsの定量には, PAHs 16成分Mix (スペルコ社製) を用い, 内標準物質として, 重水素でラベルしたPAHs 8成分Mix (NAGINATA内部標準混合溶液; 林純薬工業社製) を用いた。

(3) TD-GC×GC-HRTOFMS

TD-GC×GC-QMSとほぼ同じ装置・条件で, サンプルフィルター2mmφ (0.031cm²) をTD-GC×GC-HRTOFMS

(KT2004 (ZOEX社製)/6890GC (アジレントテクノロジー社製)/JMS-T100GC (日本電子社製)) により分析した。GC×GCのモジュレーションピリオドは4秒, GCオープン温度は50°C (3min) → 5°C min⁻¹ → 350°C (2min) とした。HRTOFMSは, 質量範囲をm/z 35~550, データ取り込み速度を25 Hzとして測定した。GC×GCのデータ解析にはGC Image Software (ZOEX社製) を用いた。

2.3.3.3 結果と考察

図15にTD-GC×GC-QMS, TD-GC×GC-HRTOFMS, 及び超音波抽出-HPLC-蛍光法で求めた沿道大気総粒子中の代表的なPAHs 4成分の定量結果の比較を示す。3つの手法による定量値は概ね一致した。TD-GC×GC-QMSとTD-GC×GC-HRTOFMSで分析に供した試料量は, 超音波抽出-HPLC-蛍光法の場合 (10.75cm²) のそれぞれ1/40, 1/350であり, これらの手法により超高感度にPAHsを定量できることが示された。

文献

- 1) Fushimi A., Hasegawa S., Tanabe K. and Kobayashi S. (2007) Investigation of characterization method for nanoparticles in roadside atmosphere by thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry using a pyrolyzer, *Sci. Total Environ.*, 386, 83-92
- 2) 天野冴子, 星純也, 佐々木裕子 (2003) 高速溶媒抽出装置 (ASE) を用いた大気中における多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の抽出方法の検討, 第12回環境化学討論会講演要旨集, 732-733

2.4 SBSE-TD-GC×GC-HRTOFMSによる水中POPsの高感度分析

2.4.1 はじめに

これまでの調査研究により、一般環境水中におけるPOPsは極めて低濃度 (pg/L~数ng/L) で存在することが知られている。それゆえ、POPsによる汚染を定量的に評価するためには、10~1000 L程度の採水を実施し、抽出・前処理・濃縮 (100μL程度) を行い、最終的に高分解能GC/MS (SIM測定) で分析する方法が公定法となっている。その一方で、本法では採水時の人的負担と抽出時における汚染防止が重要な課題に挙げられる。採水時の人的負担としては、大容量のガラス瓶やステンレス瓶の事前洗浄に加えて採水後の運搬や試料保管など労力を要する要因が種々あり、多地点でのサンプリングを行う場合には複数名での作業が前提となる。また、抽出に関しては現場抽出型の装置も開発されているが、不十分な流路洗浄では装置由来のコンタミネーションが起こる可能性があり、仮にこのような現場抽出型装置を利用した場合でも、多地点採水は困難な作業であると言わざるを得ない。また、このような現場採水装置を利用しなければ、大型分液漏斗による液々抽出またはマニュアル型の固相抽出を行うことになり、いずれにしても分析者の負担は大きくなると考えられる。したがって、mL単位の採水による簡便かつ高感度・高選択的な水中POPsの分析法は、社会ニーズも極めて高く早急な確立が望まれている。本研究では、これらの要求を満たす新たなPOPs分析法として、スターバー抽出-熱脱着-多次元ガス黒松グラフ-高分解能飛行時間型質量分析計 (SBSE-TD-GC×GC-HRTOFMS) による方法を提案する。本法では、長さ10~50mm程度の攪拌子 (スターバー) に化学物質を吸着捕集する被膜を塗布し、水中にて吸着平衡に達するまで回転させる。その後、化学物質すなわちPOPsの吸着したスターバーを熱脱離装置の注入口に直接導入し、熱脱離により気化したPOPsの全量をGC×GCで分離するとともに高分解能TOFMSにて検出することになる。なお、ここではスターバーによる抽出条件の最適化を検討し、実際の環境水を用いてPOPs23成分の定量に適用するとともに、分析値に関して公定法との比較検証を行った。

2.4.2 方法

スターバーには、GERSTEL社製Twister (100%ポリジメチルシロキサン48μL; 20 mm長, 500μm膜厚) を用い

た。50mLバイアルに精製水または環境水50mLとTwisterを入れ、常温・1500 rpmで抽出を行った。抽出後のTwisterは、加熱脱着装置 (ゲステル社製 MPS2-TDU) に初期温度40℃で導入し280℃まで直線的に昇温加熱を行い、揮発した成分をGC×GC (Zoex社製KT2004/Agilent社製689GC) の注入口で連続的にトラップした。その後、GC×GCにてPOPsを含む成分の分離を行い高分解能飛行時間型質量分析計 (日本電子社製 JMS-T100GC) にてPOPsの検出を試みた。なお、1次元目GCカラムにはBPX-5 (長さ30m, 内径0.25mm, 膜厚0.25μm膜厚), 2次元目GCカラムにはBPX-50 (長さ1m, 内径0.10mm, 膜厚0.10μm) を用いた。モジュレーションピリオドは3秒とし、GCオープン温度は100℃ (2 min) -30℃/min -150℃ -3℃/min -280℃ (2 min) とプログラム設定した。TOFMSのスキャン質量範囲はm/z= 45~500として、25 Hzにてデータの取り込みを実施した。各試料水には¹³Cラベルした標準品を試料中濃度として25~100 pg/L (抽出時間の検討時) となるように添加し、定量に利用した。

2.4.3 結果と考察

まず初めにスターバー抽出における抽出時間の検討を行った。抽出時間は、試料に含有するPOPsをスターバーが吸着し平衡に達するまでの時間であるが、その時間はスターバー表面の固定相と試料量の関係に影響を受けることが知られている。さらに、POPsのような疎水性化合物はガラス壁面への吸着も起こりえることから、結果的にStirbarでのPOPsの回収が進まず、特に低濃度のPOPsを含む水試料では回収率の低下を招きやすいと考えられる。図16に主要なPOPs 8成分 (各20 ng/L) の抽出時間と回収率の関係を示した。

これより、各POPsの回収率は抽出時間が長くなるにつれて増加することがわかった。抽出時間を240分間に設定したところ、水溶性の高いδ-HCH (オクタノール/水分配係数: log Kow= 3.68) を除き、回収率は64~97%を示した。本検討は、精製水を用いた結果であるが、DDTのような疎水性の高いPOPsの回収率を改善するため10%メタノールおよび10%アセトン混合の精製水を用いて同様の検討を実施した。得られた結果を表14に示す。ここでは回収率の確認を目的としているため、この検討に限っては定量に優れたSBSE-TD-GC/MSにより測定を実施した。また、この表では、左から順に10%アセトン添加、10%メタノール添加、溶媒無添加 (河川水) と

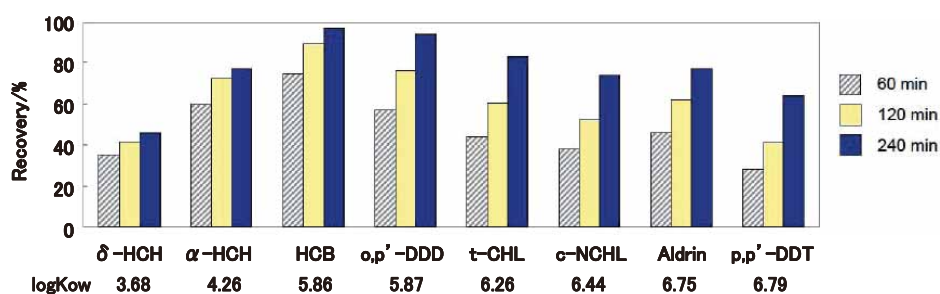


図16 主要POPsにおけるStirbar抽出時間と回収率の関係

表14 河川水を用いたPOPs添加回収試験 (1000 pg/L添加)

Compounds	log Kow	River Water + 10% Acetone		River Water + 10% MeOH		River Water	
		Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
b-HCH	3.68	16	8.4	13	44	21	19
a-HCH	4.26	37	11	32	13	39	12
Dieldrin	5.45	95	7.4	85	10	82	8.4
Oxychlorodane	5.48	85	8.1	73	11	73	9.2
HCB	5.86	75	6.4	63	16	67	6.7
Heptachlor	5.86	94	7.7	83	27	82	7.6
o,p'-DDD	5.87	91	8.9	97	17	87	7.6
o,p'-DDE	6.00	79	6.9	70	9.5	68	12
p,p'-DDE	6.00	82	5.5	71	10	69	7.8
trans-Chlordane	6.26	83	5.3	73	8.8	74	8.1
cis-Chlordane	6.26	85	6.3	74	9.5	74	8.4
trans-Nonachlor	6.44	82	6.2	73	9.2	72	8.7
cis-Nonachlor	6.44	91	6.1	82	7.1	80	7.0
Aldrin	6.75	76	3.6	63	14	62	10
Endrin	6.79	87	11	43	23	72	22
Mirex	7.01	74	44	36	26	28	25

なっている。表を見るとHCH類は溶媒の添加に関係なく回収率は常に低い傾向を示した。河川水に対してメタノールやアセトンといった親水性溶媒を添加していることから、水中の懸濁物やガラス壁面へ吸着しやすい疎水性 POPs は溶媒添加により吸着能が弱まりスターバーへの回収率が改善されるものと推測される。実際、log Kow = 7.01 である Mirex は大きな相対標準偏差を示しているが、河川水にて28%であった回収率が、10%メタノール添加では36%、10%アセトン添加では74%まで増加した。また、HCH類とMirexを除くPOPsについても、10%アセトン添加がより安定した回収率を示す傾向にあった。同位体希釈法を用いる定量を考慮した場合、10%アセトン添加により得られた結果(74~95%)は本法の有効性を十分に示唆するものと考えられる。

上記により得られた抽出条件を用いて、POPs 23成分の検量線を作成した。50, 100, 200, 500, 1000および2000 pg/Lの6点検量線は、β-HCH ($R^2 > 0.987$)を除いたすべてのPOPsにおいて $R^2 > 0.99$ と良好な直線性が認められるとともに、操作ブランクにおいてすべてのPOPsは不検出であった。100 pg/Lの繰り返し測定 (n = 6) により算出

されたPOPsの検出下限値(3σ)は、10~42 pg/Lであった。スターバー抽出加熱脱着-GC×GC-HRTOFMSにより得られたPOPs 23成分のTICクロマトグラムを図17に示す。さらに本法を綾瀬川の河川水試料に適用することで得られたHCBのマスキングクロマトグラム(定量値として53 pg/L)を図18示す。ここでは、質量幅を1.0Da~0.05Daの間で振っているが、HRTOFMSにより得られたミリマス測定とGC×GCによる超高分離を組み合わせることで、ノイズのない非常にシャープなピークが得られた。環境省のモニタリング調査によれば平成19年度の河川中HCBの全国平均値は17 pg/Lであることから、本法を用いることで他地点においても十分にHCBを検出することは可能であるものと推測される。

最後に、都内河川水を用いて本法と公定法の分析値の比較検討を実施した。公定法としては、環境省発行の「モニタリング調査マニュアル」に準拠する方法に従った。すなわち、水試料15 Lを大容量ガラス瓶に分取し、ガラス繊維ろ紙を用いてろ過を行った。ろ過後の河川水には塩化ナトリウムとジクロロメタンを添加し20分間振り混ぜた。その後、ジクロロメタン層を取り分け、残渣に

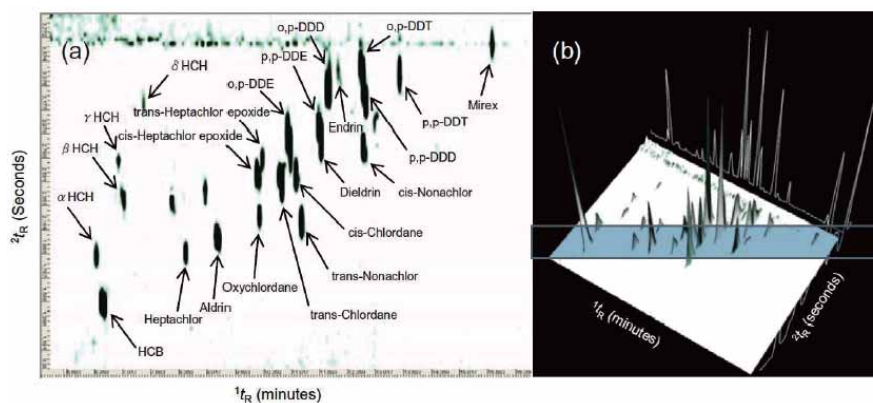


図17 POPs混合標準溶液 (100 pg/L) のマスクロマトグラム
(a) 質量幅0.05 Da, (b) 質量幅0.05 Da 3次元表示

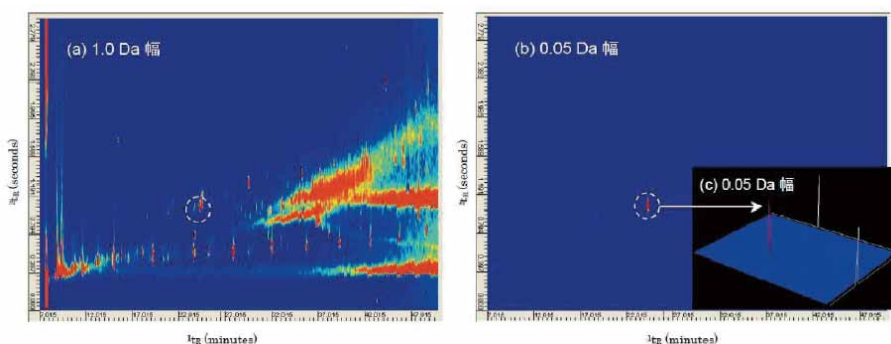


図18 綾瀬川から検出されたHCB (53pg/L) の2次元 (2D) マスクロマトグラム
(a) 質量幅1.0 Da, (b) 質量幅0.05 Da, (c) 質量幅0.05 Da

新たにジクロロメタンを添加し、同様の操作を繰り返した。得られた粗抽出液は混合され濃縮・ヘキサン転溶し、フロリジルカラムクロマトグラフィーとシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製され、最終的に高分解能二重収束型GC/MSによりSIM測定が行われた。ろ過により得られた懸濁物は高压液体抽出装置により抽出操作を実施し、同様の試料精製および測定を行った。なお、比較検討を行うにあたって、試料の均質性には十分に配慮した。

表 15 に SBSE-TD-GC×GC-HRTOFMS による河川水の測定結果を示す。一般的に水中の POPs は溶存態と懸濁態に分かれて存在していることから、ここでは、スターバー抽出における懸濁態（特に粒子状物質）の影響を把握するため、ろ過の有無により分析値を比較した。表中のろ過なしとはろ過をせずに河川水に対して直接スターバーを添加し抽出を実施した結果を、ろ過ありの溶存態とはろ過後の河川水に対してスターバーを添加し抽出した結果を、ろ過あり懸濁体とはろ紙にて捕集された懸濁物をアセトンによる高压液体抽出で一旦抽出し、濃縮後、10%アセトン添加となるように精製水で希釈した水溶液に

対してスターバーを添加して再抽出を実施した結果を意味する。試料量はすべて50mLとした。

得られた結果から、ろ過なしの分析値とろ過ありの分析値（溶存態と懸濁態の合算値）は、多くの POPs において良い一致を示した。HCH 類は他の POPs に比べて水溶性が高いことから、ろ過なしとろ過あり（溶存態）の結果は非常に良い一致を示したものと考えられる。Heptachlor epoxide や Dieldrin に関してもろ過なしとろ過あり（溶存態）の結果は 2 倍内に収まっており、大きな差はない結果と言える。クロルデン類に関しては、ろ過あり（懸濁態）の分析値が定量可能である一方で、ろ過あり（溶存態）との合算値はろ過なしの分析値とほぼ同程度の数値を示した。その反面、*o,p'*-DDD や Endrin はろ過なしの結果を考えると十分に検出可能な濃度であったにもかかわらず、ろ過ありの溶存態あるいは懸濁態の分析においては検出されなかった。その理由としてはこれらの濃度が検出下限値に近かったということが挙げられる。しかしながら、*p,p'*-DDE に関してはろ過あり（溶存態あるいは懸濁態）からも検出可能な濃度であり、不検出となった理由は現時点で明確となっていない。以上の結果から推

表15 Stirbar抽出加熱脱着-GC×GC-高分解能TOFMSによる都内河川水中のPOPs定量（濃度単位はpg/L, 数値後の（ ）内はn = 6の標準偏差）

Compound	LODpg/L	ろ過なし	ろ過あり	
			溶存態	懸濁態
α-HCH	10	310 (16)	320 (7.5)	nd
β-HCH	44	1400 (12)	1200 (32)	nd
γ-HCH	48	160 (9.5)	170 (10)	nd
δ-HCH	41	170 (16)	180 (30)	nd
HCB	21	350 (15)	280 (11)	nd
Heptachlor	28	nd	nd	nd
Heptachlor Epoxide	23	81 (3.6)	73 (11)	nd
Aldrin	19	nd	nd	nd
Endrin	24	25 (22)	nd	nd
Dieldrin	42	320 (9.2)	250 (10)	nd
o,p'-DDD	29	57 (27)	nd	nd
p,p'-DDD	62	nd	nd	nd
o,p'-DDE	22	nd	nd	nd
p,p'-DDE	30	170 (11)	nd	nd
o,p'-DDT	18	nd	nd	nd
p,p'-DDT	31	nd	nd	nd
cis-Chlordane	18	500 (4.4)	210 (8.8)	230 (22)
trans-Chlordane	16	410 (7.4)	130 (15)	320 (22)
cis-Nonachlor	28	160 (4.6)	nd	61 (10)
trans-Nonachlor	23	340 (5.6)	79 (16)	140 (4.8)
Oxychlordane	21	nd	nd	nd
Mirex	55	nd	nd	nd

測すると、POPsのスターバー抽出では、おそらく溶存態として存在するPOPsは直接スターバーへ吸着するものと思われる。そして、懸濁態として存在するPOPsは試料水の攪拌の際に溶存態へ移行するかは不明であるが、おそらく懸濁態（粒子）に付着する状態でスターバーへ吸着しているものと推測される。

表16に、SBSE-TD-GC×GC-HRTOFMSと公定法による比較結果を示す。ろ過なしとろ過ありは表15と同じ値である。公定法と比較した場合、HCH類やクロルデン類、Dieldrinなど試料水中に高濃度で存在したPOPsに関してはおよそ良い一致を示したと言える。p,p'-DDD, o,p'-DDTやOxychlordaneではSBSE-TD-GC×GC-HRTOFMSのLODに起因した相違が公定法との間で生じたが、これはもう少しLODを下げることで解決する問題と思われる。δ-HCHの公定法との違いのようにいくつかの課題はあるが、本研究で確立したSBSE-TD-GC×GC-HRTOFMSによるPOPs分析法は、試料量50mLからpg/LレベルのPOPsを検出可能であるものと結論される。水試料の抽出から測定を終えるまで公定法では3日間を要したが、確立した方法では1日で終わることが十分に可能である。また、これまで10L以上の採水が必要であったサンプリングをその1/200であるわずか50mLで済ませることが可能となり、試料量と人的負担の大幅な削減を達

表16 Stirbar抽出加熱脱着-GC×GC-高分解能TOFMSと公定法との比較（濃度単位はpg/L）

Compound	ろ過なし	ろ過あり 溶存態+懸濁態	公定法 n = 3
α-HCH	310	320	500
β-HCH	1400	1200	1600
γ-HCH	160	170	170
δ-HCH	170	180	720
HCB	350	280	120
Heptachlor	nd	nd	nd
Heptachlor Epoxide	81	73	180
Aldrin	nd	nd	nd
Endrin	25	nd	27
Dieldrin	320	250	310
o,p'-DDD	57	nd	37
p,p'-DDD	nd	nd	110
o,p'-DDE	nd	nd	10
p,p'-DDE	170	nd	99
o,p'-DDT	nd	nd	25
p,p'-DDT	nd	nd	110
cis-Chlordane	500	440	390
trans-Chlordane	410	450	340
cis-Nonachlor	160	61	100
trans-Nonachlor	340	220	260
Oxychlordane	nd	nd	16
Mirex	nd	nd	nd

成するとともに、多地点サンプリングを1名で実施することができるなど大きな利点を有している。また、本法で用いるスターバーは繰り返し使用が可能であり、加熱脱着を利用していることからカラム充填剤など試料精製

に伴った廃棄固体試薬も出ることがなく、環境に優しい分析法であると言える。実際に得られるクロマトグラムは夾雑物成分の影響も極めて少ないことに加えて精密質量測定による定性能力も高いことから、本法は水環境試料中の極微量成分の分析法として極めて有効であると思われる。

2.5 フッ素処理製品中の残留性有機フッ素化合物の測定

2.5.1 溶媒抽出による市販製品中のPFASとPFCAの定量

2.5.1.1 はじめに

ペルフルオロアルキルスルホン酸類 (PFAS) の一部は界面活性剤として消火剤や工業用途で用いられているが、その一方でペルフルオロ基またはポリフルオロ基の化学的性質を利用した撥水処理や防汚処理などにも汎用されており、私たちの身近に存在する化学物質のひとつである (図19~21)。PFASは、炭素とフッ素間の強固な共有結合を有しており、これに起因する難分解性によってヒト生体試料も含めて様々な環境媒体から幅広く検出されており、2009年5月、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs条約) の指定物質に代表的な

PFASであるペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) とその塩及びペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリドが追加登録された。

残留性有機フッ素化合物の中で近年特に注目されているのは、ペルフルオロ基の末端にカルボキシル基が結合した化合物 (ペルフルオロカルボン酸類: PFCA) やスルホン基を有するPFASであるが、これら化合物の大気中への排出やヒトへの曝露経路は依然として明確になっていない。例えば、PFCAであるペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOA) は難揮発性であるため移動性は低いと考えられるが、北極圏でも検出されるなど世界中で検出されている。この要因としては、PFOAの前駆体となるような揮発性の高いテロマーアルコール類 (FTOHs) が大気を介して移動し、ラジカル反応を通じてPFOAに変換するといった間接的は発生源の存在可能性が指摘されている。したがって、PFOAやその潜在的汚染源を解明するためには、PFOSやPFOAに加えてそれら難分解性化合物の前駆体となり得るような揮発性の高い有機フッ素化合物も含めたモニタリング調査が早急に必要と思われる。これまで、様々な環境マトリックスにおいてPFOSやPFOAを測定するための方法論の検討とモニタリングが実施され

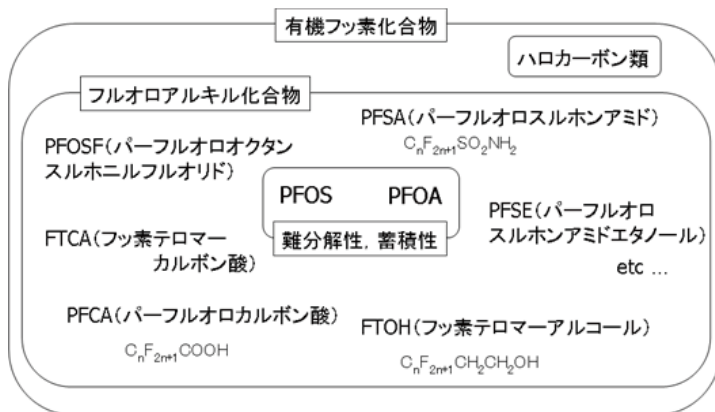


図19 有機フッ素化合物の大分類

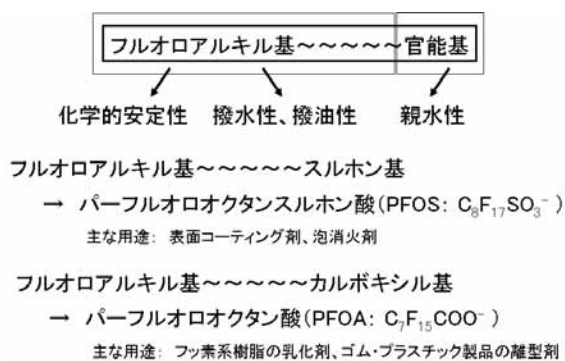


図20 PFOSとPFOAの模式図

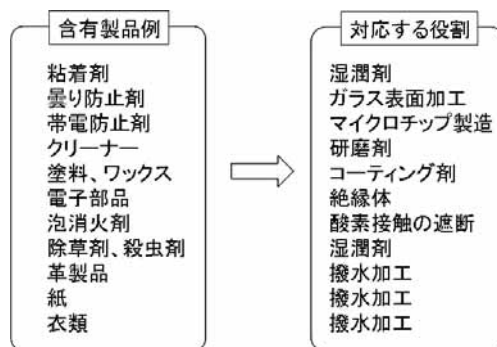


図21 製品におけるPFASの役割の一例

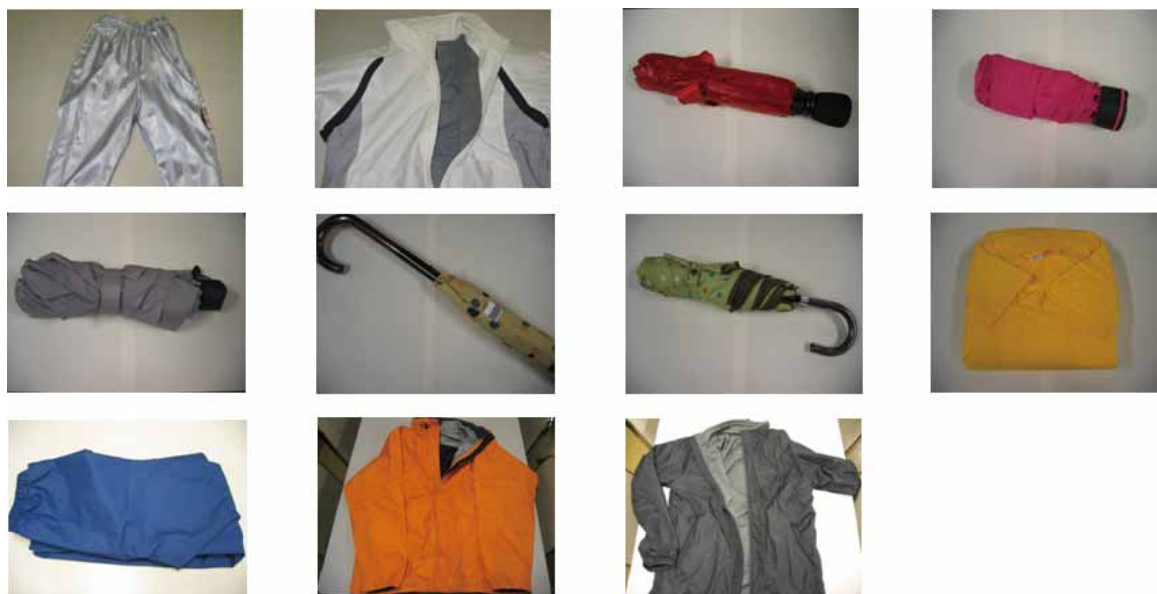


写真1 試料画像

表17 試料一覧

試料番号	生産国	用途	色	表面積 (cm ² /g)
1	中国	傘	赤	176
2	中国	傘	桃	124
3	中国	傘	灰	224
4	不明	傘	黄	137
5	中国	傘	緑	120
6	中国	ウィンドブレーカー	白	105
7	ベトナム	子供用ジャージ	銀	106
8	ベトナム	成人用ジャケット	灰	215
9	不明	レインウェア	青	122
10	不明	レインウェア	橙	78
11	フィリピン	子供用レインウェア	黄	156

てきたが、例えば、我々の身の回りにある製品にどのようなPFASやPFCAが含まれているかといった検討はほとんど行われていないのが実情である。したがって、本項では、入手可能な市販製品に含まれるPFAS、PFCAの含量調査の予備的検討と位置付け、撥水加工が施されている衣類や傘といった市販製品の溶媒抽出試験を実施し、それらに含まれるPFASとPFCAの含有量を推定することにした。

2.5.1.2 方法

試料として用いた衣類や傘は、つくば市内の百貨店やつくば市郊外の量販店から購入した(写真1, 表17)。試料は衣類6種類、傘5種類からなっており、すべて別メーカーの汎用製品であるとともに、生産地表示のない衣類3種類を除いて中国、ベトナムまたはフィリピン製であることを確認した。なお、試料にはいずれも“Water

Repellent”または“Teflon Fabric”の表示がされていた。

試料の抽出は、溶媒浸透法と超音波抽出法を組み合わせることで行った。試料を10cm四方に切断し(約5g)、ガラス瓶中でメタノール(100mL)と酢酸エチル(100mL)に浸した(写真2)。5℃にて2週間放置し超音波抽出(15分間, 31Hz)を実施した後、各抽出液を2mLに濃縮後、メタノール抽出液はLC/MS/MSを用いて、酢酸エチル抽出液はGC/MSを用いて測定した(図22)。なお、抽出後の試料には再度溶媒を添加し、2週間放置して同様の操作を繰り返した。LC/MS/MSにて測定対象とした物質は、PFOS、PFOA、ペルフルオロノナン酸(PFNA)、ペルフルオロデカン酸(PFDA)、ペルフルオロウンデカン酸(PFUnA)およびペルフルオロドデカン酸(PFDoA)である。一方、GC/MSによる測定対象物質は、鎖長の異なるテロマーアルコール4種類(FTOH: 4:2FTOH, 6:2FTOH, 8:2FTOH, 10:2FTOH)、ペルフルオロオクタ



写真2 溶媒抽出時の様子

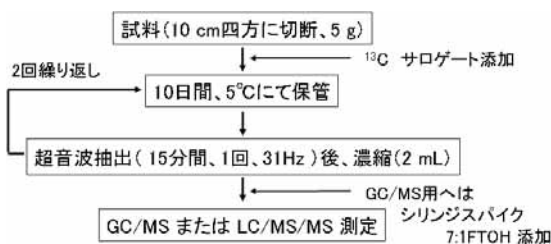


図22 前処理方法

表18 LC条件

INSTRUMENT	AGILENT 1100
Column	Zorbax XDB C18 (Agilent, 2.1 mm × 150 mm, 3.5 μm) Zorbax XDB C8 (Agilent, 2.1 mm × 12.5 mm, 5 μm)
Mobile Phase	A: Water (10 mM CH ₃ COONH ₄) B: CH ₃ CN
Gradient	0 min: A 60%, B 40%; 15 min: A 0%, B 100%; 20 min: A 0%, B 100%
Flow rate	0.2 mL/min
Column temp.	40°C
Injection volume	10 μL

表19 MS/MS条件

INSTRUMENT	APPLIED BIOSYSTEMS API4000QTRAP
Ionization	ESI
Polarity	Negative
Ionspray voltage	-4500V
Nebulizer gas	40 psi
Turbo gas	80 psi
Temperature	400°C

表20 LC/MS/MSにおけるモニター質量数

PEAK	プリカーサーイオン	プロダクトイオン	DP/V	CE/V
PFOA	413	369	-35	-16
PFOA (¹³ C ₄)	417	372	-35	-20
PFNA	463	419	-30	-16
PFDA	513	469	-30	-18
PFDA (¹³ C ₂)	515	470	-30	-18
PFOS	499	80	-105	-86
PFOS (¹³ C ₄)	503	80	-105	-86
PFUnA	563	519	-45	-18
PFDoA	613	569	-50	-18
PFDoA (¹³ C ₂)	615	570	-50	-18

DP: Declustering potential, CE: Collision Energy

表21 GC/MS条件

INSTRUMENT	AGILENT 6890GC, AGILENT 5973MSD
Column	HP-INNOWAX (Agilent, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)
Oven temp.	60°C (3 min) -> 3°C/min -> 75°C (0 min) -> 20°C/min -> 240°C (1 min)
Flow rate	1 mL/min (Helium)
Q pole temp.	106°C
Ion source temp.	150°C
Ionization voltage	70V
Transfer line temp.	240°C
Ionization	CI positive (methane)

ンスルホンアミド2種類 (NEtFOSA, NMeFOSA), ペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール2種類 (NEtFOSE, NMeFOSE) とした。なお、測定対象物質の選択は、一般環境中の濃度と予想される分解経路から決定した。

表18~20に、分析に使用したLC/MS/MSの条件を示す。液体クロマトグラフ (LC) には、Agilent社製1100シリーズ、タンデム型質量分析計 (MS/MS) にはApplied

Biosystems社製API4000QTRAPを用いた。カラムには逆相系カラムであるAgilent社製Zorbax XDB C18を用いた。

表21, 22に、使用したGC/MSの条件を示す。ガスクロマトグラフ (GC) には、Agilent社製6890シリーズ、質量分析計 (MS) には四重極型質量分析計であるAgilent社製5973MSDを用いた。カラムにはアルコール系化合物を誘導体化せずに直接分析するためワックス系カラムであるAgilent社製HP-INNOWAXを用いた。

表22 GC/MSにおけるモニター質量数

化合物	定量用イオン	確認用イオン
4:2FTOH	265	227
6:2FTOH	365	327
8:2FTOH	465	427
10:2FTOH	565	527
NEtFOSA	528	526 (NCI)
NMeFOSA	514	512 (NCI)
NEtFOSE	572	554
NMeFOSE	558	540
d ₂ - ¹³ C ₂ -6:2FTOH	369	331
d ₂ - ¹³ C ₂ -8:2FTOH	469	431
d ₂ - ¹³ C ₂ -10:2FTOH	569	531
d ₅ -NEtFOSA	533	531 (NCI)
d ₃ -NMeFOSA	517	515 (NCI)
7:1FTOH	401	381

2.5.1.3 結果と考察

揮発性成分を対象としたGC/MS測定では、6:2FTOH、8:2FTOH、10:2FTOH、NMeFOSEが検出されるとともに、4:2FTOH および FOSAs はいずれの試料からも未検出であった。FTOHs間で比較をすると、8:2FTOHの占有率が各試料において53~74%と最も優勢であり、試料換算濃度では8.1~68 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ を示した(表23)。その一方、NMeFOSEはFTOHsよりも明らかに高い濃度で検出されており、その濃度は42~166 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ に達し、GC/MSで測定された揮発性有機フッ素化合物の31~76%を占めていた(図23)。得られた結果を、大気中での報告値と比較すると、組成比において若干の違いが確認された。例えば、Martinらは、カナダの大気に含まれるFTOHsを含む揮発性有機フッ素化合物を測定した結果、 pg/m^3 のオーダーでFTOHs(濃度傾向6:2FTOH > 8:2FTOH > 10:2FTOH)やNEtFOSE、NMeFOSEが存在しており、FOSEsはFOSAsよりも高濃度であったと報告している。彼らの報告では、NEtFOSEはNMeFOSEと同程度に検出

表23 GC/MSにおける測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)

試料	6:2FTOH	8:2FTOH	10:2FTOH	NMEFOSE
1	0.8	8.1	6.3	48
2	1.0	30	14	79
3	0.6	20	11	42
4	2.6	68	40	50
5	1.3	37	13	64
6	1.4	31	15	47
7	1.3	31	13	118
8	1.5	25	10	85
9	1.7	29	11	166
10	0.9	30	9.5	110
11	0.7	22	10	73

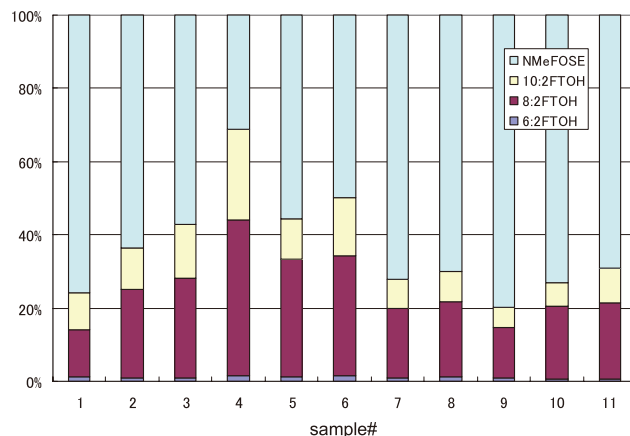


図23 GC/MSにて検出された揮発性PFASの組成

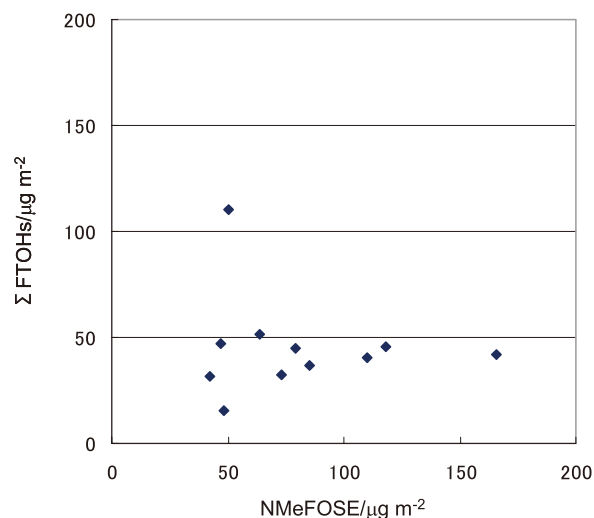


図24 NMeFOSEとFTOHsの相関

されているが、本研究ではFOSAsおよびNEtFOSEはすべての試料において検出できなかった。一方、Jahnkeらはドイツ国内で大気中のFTOHsなどを測定しているが、FTOHs間では8:2FTOHが優勢であり、FOSAsおよびFOSEs間では、NMeFOSE > NEtFOSE = NEtFOSA = NMeFOSAと報告している。本研究では前処理工程での対象成分のロスを防ぐため粗抽出液を直接濃縮してGC/MS測定を行っていること、さらにクロマトグラム上に分析対象成分に隣接する夾雑物ピークも存在しないことから、FOSAsおよびNEtFOSEは試料製品中には含まれていなかったものと推測される。なお、NMeFOSE濃度に対してFTOHs濃度をプロットしたところ、両者には明確な相関関係は認められなかった(図24)。

一方、LC/MS/MS測定ではすべての試料においてPFOSは検出されず、ペルフルオロカルボン酸類のみが検出された(表24)。本研究で測定したペルフルオロカルボン

表24 LC/MS/MSにおける測定結果 (μg/m²)

試料	PFOS	PFOA	PFNA	PFDA	PFUNA	PFDOA
1	n.d.	0.081	0.023	0.012	0.009	0.009
2	n.d.	0.19	0.020	0.088	0.016	0.025
3	n.d.	0.57	0.077	0.26	0.036	0.041
4	n.d.	0.37	0.034	0.054	0.013	0.027
5	n.d.	0.55	0.12	0.37	0.060	0.092
6	n.d.	0.095	0.058	0.072	0.036	0.038
7	n.d.	0.10	0.016	0.069	0.008	0.026
8	n.d.	0.049	0.025	0.037	0.022	0.025
9	n.d.	0.20	0.046	0.14	0.031	0.050
10	n.d.	2.0	0.13	0.90	0.033	0.17
11	n.d.	2.7	0.16	1.1	0.041	0.14

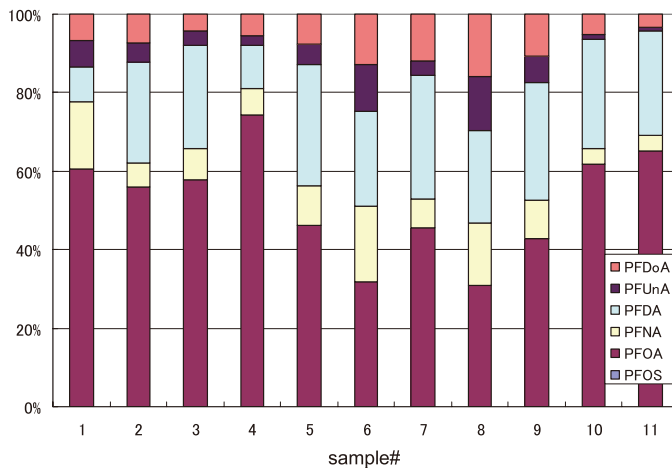


図25 LC/MS/MSにて検出された難揮発性PFASの組成

酸類は、PFOA、PFDA、PFNA、PFDoA、PFUnAの5種類であったが、いずれもすべての試料から検出された。検出濃度のおよその順序はPFOA>>PFDA>>PFNA=PFDoA>PFUnAとなっており(図25)、最も高濃度を示したPFOAにおいてその濃度範囲は0.049~2.7μg/m²であった。

8:2FTOH(構造式:C₈F₁₇CH₂CH₂OH)は商業的に最も重要なテロマーアルコール類であると言われており、デュポン社の販売高は7億ドルに達する。

GC/MS測定により検出された成分を揮発性物質群、LC/MS/MS測定により検出された成分を水溶性物質群とすると、溶媒抽出試験で回収された残留性有機フッ素化合物としては揮発性物質群の寄与が水溶性物質群の寄与よりも25~750倍大きいことがわかった。LC/MS/MS測定ではPFCAが検出されたが、その異性体組成のパターンはこれらの製品に含まれる有機フッ素化合物が電解フッ素化法ではなくテロマー合成法によって生産されたものであることを示唆していた。BergerとHerzkeはPTFE製のテーブルクロスを用いて同様の検討を実施しているが、この結果と比較してみると当研究の結果は炭素数が

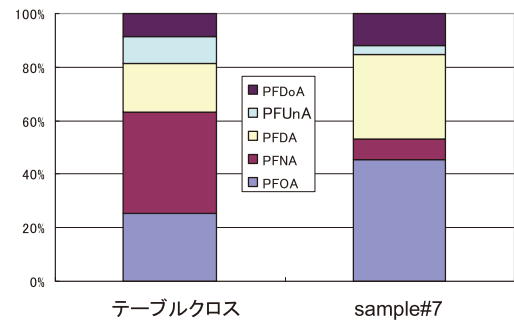


図26 PTFE製テーブルクロスとの組成比較

偶数の異性体(PFOA、PFDA、PFDoA)の濃度が高くなる傾向を示しており(図26)、電解フッ素化法による一般的な異性体パターン(すなわち、不完全なフッ素化によりもたらされる分岐鎖や炭素数が異なる種々の類縁体の生成)とは明らかに異なることがわかる。揮発性の高いFTOHsが市販の布製品に含まれていることは、製品の使用あるいは保管を通じてFTOHsが環境中へ放出される可能性を示唆しており、これら製品がPFCA汚染の潜在的なシンクとなり得ることを指摘している。

2.5.2 市販製品中の残留性有機フッ素化合物の放出量推定

2.5.2.1 はじめに

2.5.1の結果より、撥水加工を施された市販製品にFTOHsやNMeFOSEが含まれていることが明らかとなった。そこで、実際にこれらの製品からどの程度のFTOHsやNMeFOSEが放出するのかを確認するため、製品が日常的に使用される温度条件下に熱脱離温度を設定し、GC/MSによりその放出量を調査することにした。単純な製品の加温により揮発性物質群が環境中へ放出されると

仮定するならば、その放出量は温度と相関関係があるものと推測される。

2.5.2.2 方法

試料は2.5.1で使用したものをを用いた。試料片(約20mg)を熱脱離用ガラス製ライナー(内径4mm)に詰め、上下を不活性処理済ウールで蓋をしたものを作製し、これを直接熱脱離ユニットに差し込んで測定を行った。熱脱離温度は、製品使用時の温度に設定として最高温度で60℃までに設定した(表25, 26)。この設定温度は、購

入した試料(衣類や傘)を用いて屋外の晴天時における温度上昇試験を実施した際の測定結果に基づいている。分析は熱脱離ユニットを装着したGC/MSにて実施した。

2.5.2.3 結果と考察

熱脱離 GC/MS の測定条件は最適化を行い表のように決定した。FTOHsおよびNMeFOSEの各検量線は良い直線性を示しており、本分析条件の妥当性を示唆している(図27)。そこで各試料の熱脱離分析を40℃と60℃で実施した。その結果、2試料(試料番号4と6)を除くほと

表25 熱脱離におけるGC/MS条件

INSTRUMENT	AGILENT 6890GC, AGILENT 5973MSD
Column	HP-INNOWAX (Agilent, 30 m × 0.25 mm, 0.25 mm)
Oven temp.	60°C (3 min) -> 3°C/min -> 75°C (0 min) -> 20°C/min -> 240°C (1 min)
Flow rate	1 mL/min (Helium)
Q pole temp.	150°C
Ion source temp.	230°C
Ionization voltage	70V
Transfer line temp.	240°C
Ionization	EI positive

表26 熱脱離条件

INSTRUMENT	GERSTEL THERMAL DESORPTION UNIT (TDU)
TDU temp.	40°C (0.5 min) -> 720°C/min -> 60°C (5 min) or 40°C (constant)
Delay time	0.5 min
Transfer line temp.	220°C
Inlet mode	solvent vent
Vent flow	30 mL/min
Vent pressure	12 kPa @0.6 min
Split vent flow	50 mL/min @3 min
Inlet temp.	-50°C (0.5 min) -> 720°C/min -> 250°C (3 min)
Equilibrium time	1 min

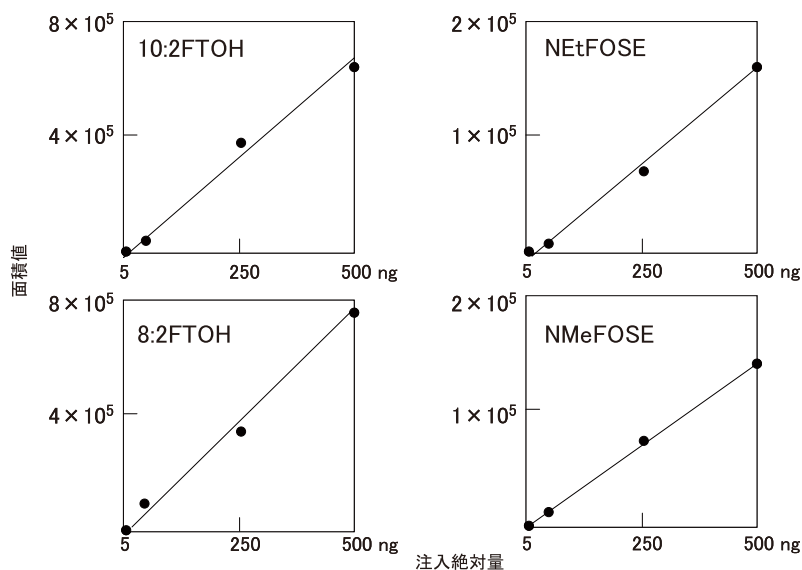


図27 各物質の熱脱離GC/MSにおける検量線

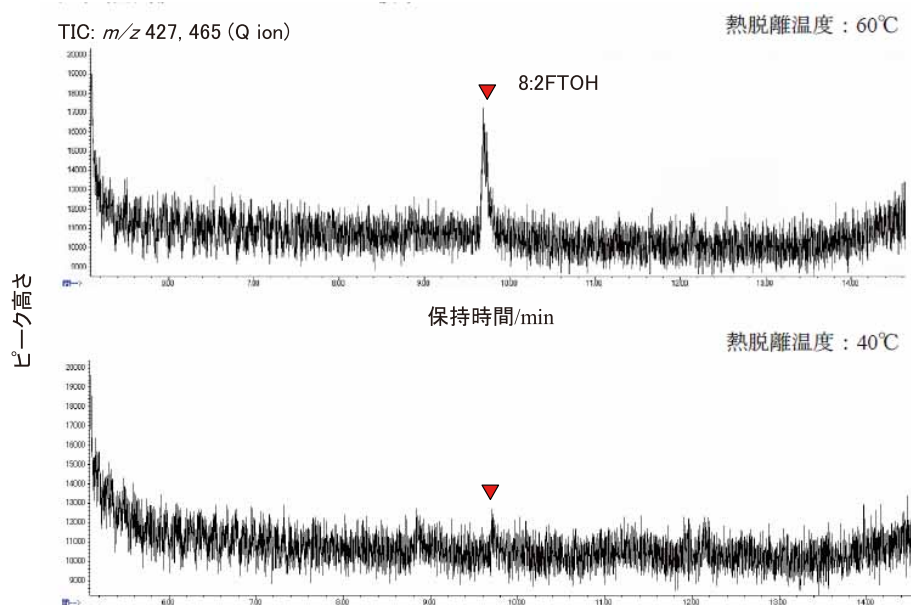


図28 試料番号6の熱脱離分析によるトータルイオンクロマトグラム

んどの試料において、両温度ではFTOHsとNMeFOSEを検出できなかった。分析試料量に対するFTOHsおよびNMeFOSEの含有量はGC/MSの検出下限値以上であることから、日常的な使用温度においては、FTOHsやNMeFOSEは試料製品の表面から大気中へ放出しないものと推測される。その一方で熱脱離温度を60℃に設定した場合、2試料からは極めて微量の8:2FTOH（試料4：0.011 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ，試料6：0.035 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ）とNMeFOSE（試料4：0.006 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ，試料6：0.022 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ）が検出された（図28）。これらの濃度は、溶媒抽出で検出された濃度より1オーダー低い値を示した。したがって、一部の製品は微量ではあるがFTOHsやNMeFOSEを大気中へ放出することが確認された。Shoebらは、撥水加工の施されたカーペットのある部屋において室内大気のサンプリングを行ってFTOHsらを観測しているが、我々の結果を当てはめるならば、おそらくこのような場合においても室温の影響はFTOHsの放出に少なからず影響を及ぼしている可能性が考えられた。

しかしながら、今回検討に用いた試料は衣類や傘であり、実際に製品が使用される温度付近で熱脱離分析を実施すると、いずれの試料においても揮発性物質群は大気中に放出されない結果となった。この結果は、衣類や傘の日常的な使用がPFCAおよびPFAS前駆体の放出に大きく寄与せず、少なくとも揮発性有機フッ素化合物の主要な発生源ではあり得ないことを意味する。撥水や防汚加工を目的としたフッ素の塗布は完成した製品に吹きかけ

る場合と繊維に練りこむ場合が想定される。一般的に傘などの製品の場合、フッ素樹脂が表面に規則的に配列した状態に加工されているため熱脱離のような分析手法は最適と考えられるが、今回のケースでは検出されなかったことを考慮すると、60℃程度の温度では単純に熱脱離に至るだけのエネルギーが不足していたためと推察される。しかしながら、揮発性前駆体の加水分解による半減期はNEtFOSEで6.3年または27年以上という報告例があるように比較的長いことが知られており、加えて大気中でOHラジカルによる分解が起こるのであればFOSAの半減期は3.7年以上と非常に遅い分解速度を有することから、定性的には他の製品群においても使用の過程における環境へのPFAS、PFCA前駆体の放出は起こり得るものと結論される。

2.6 GC×GC-HRTOFMSによる底質中水酸化PCBの測定

2.6.1 はじめに

環境を広く汚染しているPCBは¹⁻³⁾、様々な生物から検出されており⁴⁻⁸⁾、もちろんヒトも例外ではない。我が国や台湾における「油症事件」患者ばかりではなく⁹⁻¹²⁾、一般人もPCBによって汚染されている^{13,14)}。生体中のPCBは、水酸化PCBに代謝され、体外に排出される¹⁵⁻¹⁷⁾が、その過程で、毒性を発現することが知られている¹⁸⁻¹⁹⁾。また、脳神経細胞の発達抑制²⁰⁾、女性ホルモンや甲状腺ホルモンなどの攪乱作用²¹⁻²³⁾など、水酸化PCBそのものの毒性についても報告されている。

水酸化PCBには、モノ水酸化体だけでも831種の異性体があるが、その毒性は、異性体により大きく異なることが示唆されている²¹⁻²³⁾。また、大気²⁴⁾、降雨²⁵⁾、湖水²⁵⁾や底質^{26,27)}、土壌²⁸⁾などの環境試料からも水酸化PCBは検出されるが、場所により異性体組成が異なるといった報告もある^{25,28)}。環境中の水酸化PCBは、PCBの光化学反応²⁹⁾によって生成するという報告の他、パルプ工場排水から化学的生成が疑われる異性体が検出されている³⁰⁾。

しかしながら、一般的なガスクロマトグラフ (GC) による分析では、多数ある水酸化PCB異性体を分離するためには、能力が不足しているといえる。現在、環境分析で主流の5%-フェニル・メチルシリコン系のキャピラリーカラムを用いたとしても、底質などから検出できる水酸化PCBのメトキシ誘導体のピーク数は、未同定のも

のも含め200本程度である^{27,28)}。しかも、入手できる標準品の種類も少ないため、未同定の異性体が多数を占めている^{26-28,31)}。従って、水酸化PCBの毒性や生体中動態、環境中挙動やその発生源に関する研究の進展のためには、その異性体別の分析法の確立が重要な課題であるといえる。

近年、分析化学の分野では多次元ガスクロマトグラフ (GC×GC) が普及してきている。これは、GCより分離能力が十から数十倍高いことが特徴で、石油化学^{32,33)}、香料や食品化学^{34,35)}の分野では、数千物質の化学物質の分離定性に威力を発揮している。環境分野への応用も始まっており、大気粒子中の炭化水素や多感芳香族化合物 (PAHs) の定性³⁶⁾や環境試料中のダイオキシン類の分離定量³⁷⁾にも応用されつつある。

そこで、本研究では、GC×GCの分離能力を活用した水酸化PCBの異性体測定法を開発し、環境試料の測定により、その有効性の確認を行った。

2.6.2 方法

2.6.2.1 標準試薬

本研究には、表27に示す水酸化PCBとメトキシPCBを使用した。内訳は、奥村から譲渡された59種、AccuStandard社から購入した41種、Wellinton社から購入した11種の水酸化PCBと7種の¹³Cラベルされた水酸化PCB、31種のメトキシPCBと¹³Cラベルされた6種のメトキシPCBであった。

表27 実験に使用した水酸化PCBおよびメトキシPCB標準品の一覧

No. of chlorine	Chemical name	code	supplier	name based on IUPAC
mono-Cl	2-chlorobiphenyl-4-ol	HPCB-1002S	AccuStandards	4-HO-CB1
	5-chlorobiphenyl-2-ol	HPCB-1001S	AccuStandards	5-HO-CB1
	3-chlorobiphenyl-4-ol	HPCB-1003S	AccuStandards	4-HO-CB2
	4'-chlorobiphenyl-4-ol	HPCB-1004S	AccuStandards	4'-HO-CB3
di-Cl	2',3'-dichlorobiphenyl-2-ol	HPCB-2005S	AccuStandards	2'-HO-CB5
	2',5'-dichlorobiphenyl-2-ol	HPCB-2001S	AccuStandards	2'-HO-CB9
	2',5'-dichlorobiphenyl-3-ol	HPCB-2002S	AccuStandards	3'-HO-CB9
	2',5'-dichlorobiphenyl-4-ol	HPCB-2003S	AccuStandards	4'-HO-CB9
	3',4'-dichlorobiphenyl-2-ol	HPCB-2006S	AccuStandards	2'-HO-CB12
	3',4'-dichlorobiphenyl-4-ol [13C12]	M4H12	Wellinton	4'-HO-CB12 [13C]
	3,5-dichlorobiphenyl-4-ol	HPCB-2004S	AccuStandards	4-HO-CB14
tri-Cl	2,2',5'-trichlorobiphenyl-3-ol	B007	Okumura	3'-HO-CB18
	2,2',5'-trichlorobiphenyl-4-ol	HPCB-3004S	AccuStandards	4'-HO-CB18
	2',3,3'-trichlorobiphenyl-2-ol	B039	Okumura	2'-HO-CB20
	2',3,3'-trichlorobiphenyl-4-ol	B008	Okumura	4'-HO-CB20
	2',3,4'-trichlorobiphenyl-2-ol	B049	Okumura	2'-HO-CB25
	2,3,4'-trichlorobiphenyl-3-ol	B009	Okumura	3-HO-CB25
	2',3,4'-trichlorobiphenyl-4-ol	B011	Okumura	4'-HO-CB25
	3',4,6-trichlorobiphenyl-3-ol	B046	Okumura	5-HO-CB25

	3',4,6-trichlorobiphenyl-2-ol	B010	Okumura	6-HO-CB25
	2',3,5'-trichlorobiphenyl-4-ol	HPCB-3005S	AccuStandards	4'-HO-CB26
	2,3,5-trichlorobiphenyl-4-ol	B012	Okumura	4-HO-CB26
	3,3',6-trichlorobiphenyl-2-ol	B013	Okumura	6-HO-CB26
	2',5,5'-trichlorobiphenyl-2-ol	HPCB-3002S	AccuStandards	6'-HO-CB26
	2',5,5'-trichlorobiphenyl-2-ol	B014	Okumura	6'-HO-CB26
	2,4,4'-trichlorobiphenyl-3-ol	B015	Okumura	3-HO-CB28
	2',4',5'-trichlorobiphenyl-4-ol [13C12]	M4H29	Wellington	4'-HO-CB29 [13C]
	2',4',6'-trichlorobiphenyl-2-ol	HPCB-3001S	AccuStandards	2'-HO-CB30
	2',4',6'-trichlorobiphenyl-3-ol	HPCB-3003S	AccuStandards	3'-HO-CB30
	2',4',6'-trichlorobiphenyl-4-ol	HPCB-3006S	AccuStandards	4'-HO-CB30
	2',4,5'-trichlorobiphenyl-3-ol	B082	Okumura	3'-HO-CB31
	2,4',5-trichlorobiphenyl-4-ol	B016	Okumura	4-HO-CB31
	3,4',6-trichlorobiphenyl-2-ol	B017	Okumura	6-HO-CB31
	2,3',4'-trichlorobiphenyl-4-ol	B040	Okumura	4'-HO-CB33
	3',4',6-trichlorobiphenyl-3-ol	B084	Okumura	5'-HO-CB33
	3',5',6-trichlorobiphenyl-3-ol	B085	Okumura	5'-HO-CB34
	3,3',4'-trichlorobiphenyl-2-ol	B100	Okumura	2'-HO-CB35
	3,3',4'-trichlorobiphenyl-4-ol	B089	Okumura	4'-HO-CB35
	3',4,4'-trichlorobiphenyl-3-ol	B097	Okumura	3'-HO-CB35
	3',4,5-trichlorobiphenyl-2-ol	B083	Okumura	6'-HO-CB35
	3,3',5'-trichlorobiphenyl-2-ol	B090	Okumura	2'-HO-CB36
	3,3',5-trichlorobiphenyl-2-ol	B098	Okumura	2-HO-CB36
	3,3',5'-trichlorobiphenyl-4-ol	B099	Okumura	4'-HO-CB36
	3',5,5'-trichlorobiphenyl-2-ol	B091	Okumura	6'-HO-CB36
	3',4,5'-trichlorobiphenyl-2-ol	B088	Okumura	2'-HO-CB39
	3,4',5-trichlorobiphenyl-2-ol	B045	Okumura	2-HO-CB39
tetra-Cl	2,2',3',5-tetrachlorobiphenyl-4-ol	B042	Okumura	4'-HO-CB44
	2,2',3',6-tetrachlorobiphenyl-3-ol	B105	Okumura	2'-HO-CB46
	2',4,5',6-tetrachlorobiphenyl-2-ol	B036	Okumura	6-HO-CB49
	2,2',4',6'-tetrachlorobiphenyl-4-ol	HPCB-4006S	AccuStandards	4'-HO-CB50
	2,2',5',6-tetrachlorobiphenyl-3-ol	B115	Okumura	3'-HO-CB53
	2,2',6,6'-tetrachlorobiphenyl-4-ol	4H54	Wellington	4-HO-CB54
	2',3,3',4-tetrachlorobiphenyl-2-ol	B044	Okumura	2'-HO-CB56
	2',3,3',5-tetrachlorobiphenyl-2-ol	B041	Okumura	2'-HO-CB58
	3',5,5',6-tetrachlorobiphenyl-2-ol	B102	Okumura	6-HO-CB58
	2',4,4',5-tetrachlorobiphenyl-2-ol	B114	Okumura	6'-HO-CB60
	2',3',4',5'-tetrachlorobiphenyl-2-ol	HPCB-4001S	AccuStandards	2'-HO-CB61
	2',3',4',5'-tetrachlorobiphenyl-3-ol	HPCB-4004S	AccuStandards	3'-HO-CB61
	2',3',4',5'-tetrachlorobiphenyl-4-ol	HPCB-4007S	AccuStandards	4'-HO-CB61
	2',3',4',5'-tetrachlorobiphenyl-4-ol [13C12]	M4H61	Wellington	4'-HO-CB61 [13C]
	2',3',5',6'-tetrachlorobiphenyl-2-ol	HPCB-4002S	AccuStandards	2'-HO-CB65
	2',3',5',6'-tetrachlorobiphenyl-3-ol	HPCB-4005S	AccuStandards	3'-HO-CB65
	2',3',5',6'-tetrachlorobiphenyl-4-ol	HPCB-4010S	AccuStandards	4'-HO-CB65
	2,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl-3-ol	B116	Okumura	3-HO-CB66
	3',4,4',6-tetrachlorobiphenyl-3-ol	B123	Okumura	5-HO-CB66
	2',3,4',5-tetrachlorobiphenyl-2-ol	B111	Okumura	2'-HO-CB68
	2,3',4,5'-tetrachlorobiphenyl-3-ol	B112	Okumura	3-HO-CB68
	3',4,5',6-tetrachlorobiphenyl-3-ol	B113	Okumura	5-HO-CB68
	3',4,5',6-tetrachlorobiphenyl-2-ol	B120	Okumura	6-HO-CB68
	2',3,4',6'-tetrachlorobiphenyl-4-ol	HPCB-4008S	AccuStandards	4'-HO-CB69
	2',4',5,6'-tetrachlorobiphenyl-2-ol	HPCB-4003S	AccuStandards	6'-HO-CB69
	2,3',4',5-tetrachlorobiphenyl-4-ol	B121	Okumura	4-HO-CB70
	3,3',4',6-tetrachlorobiphenyl-2-ol	B122	Okumura	6-HO-CB70
	2',3,5,5'-tetrachlorobiphenyl-2-ol	B101	Okumura	2'-HO-CB72
	2',3,5,5'-tetrachlorobiphenyl-4-ol	HPCB-4009S	AccuStandards	4'-HO-CB72
	2,3',5,5'-tetrachlorobiphenyl-4-ol	B119	Okumura	4-HO-CB72
	3,3',4',5-tetrachlorobiphenyl-2-ol	B038	Okumura	2'-HO-CB79
	3,3',4',5-tetrachlorobiphenyl-2-ol	B104	Okumura	2'-HO-CB79
	3,3',4',5-tetrachlorobiphenyl-4-ol	B103	Okumura	4'-HO-CB79
	3,3',5,5'-tetrachlorobiphenyl-2-ol	B117	Okumura	2-HO-CB80
penta-Cl	2',3,3',5,6-pentachlorobiphenyl-2-ol	B125	Okumura	6-HO-CB83
	2,2',3',4',5'-pentachlorobiphenyl-4-ol	HPCB-5003S	AccuStandards	4'-HO-CB86
	2,2',3',5',6'-pentachlorobiphenyl-4-ol	HPCB-5004S	AccuStandards	4'-HO-CB93
	2,2',3,4',5'-pentachloro-4-methoxybiphenyl	4PM97	Wellington	4'-MeO-CB97
	2,2',3',4,6-pentachlorobiphenyl-3-ol	B037	Okumura	3-HO-CB98
	2,2',4',5,5'-pentachlorobiphenyl-3-ol	HPCB-5008S	AccuStandards	3'-HO-CB101

	2,2',4',5,5'-pentachlorobiphenyl-4-ol	HPCB-5009S	AccuStandards	4'-HO-CB101
	2',3,4',5,6-pentachlorobiphenyl-2-ol	HPCB-5010S	AccuStandards	6'-HO-CB101
	2,2',4',6,6'-pentachlorobiphenyl-4-ol	4H104	Wellington	4'-HO-CB104
	2',3,3',4',5'-pentachlorobiphenyl-4-ol	HPCB-5005S	AccuStandards	4'-HO-CB106
	2',3',4',5,5'-pentachlorobiphenyl-2-ol	HPCB-5001S	AccuStandards	6'-HO-CB106
	2,3,3',4',5-pentachlorobiphenyl-4-ol	4H107	Wellington	4-HO-CB107
	3,3',4',5,6-pentachlorobiphenyl-2-ol	B048	Okumura	6-HO-CB107
	2',3,3',4',5-pentachlorobiphenyl-4-ol	4H108 (95%)	Wellington	4'-HO-CB108
	2,3',4',5,6-pentachlorobiphenyl-3-ol	B126	Okumura	5-HO-CB110
	3,3',5,5',6-pentachlorobiphenyl-2-ol	B043	Okumura	6-HO-CB111
	2',3,3',5',6'-pentachlorobiphenyl-4-ol	HPCB-5006S	AccuStandards	4'-HO-CB112
	2',3',5,5',6'-pentachlorobiphenyl-2-ol	HPCB-5002S	AccuStandards	6'-HO-CB112
	2,3,4,4',5-pentachloro-2'-methoxybiphenyl	2PM114	Wellington	2'-MeO-CB114
	2,3',5,5',6-pentachlorobiphenyl-3-ol	B127	Okumura	5-HO-CB113
	2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl-3-ol	3H118	Wellington	3-HO-CB118
	2,3',4,4',6-pentachlorobiphenyl-3-ol	B050	Okumura	3-HO-CB119
	2,3',4,5',5-pentachloro-4'-methoxybiphenyl	4PM120	Wellington	4'-MeO-CB120
	2',3,4',5,5'-pentachlorobiphenyl-4-ol [13C12]	M4H120	Wellington	4'-HO-CB120 [13C]
	2',3,4',5,6'-pentachlorobiphenyl-2-ol	B124	Okumura	2'-HO-CB121
	2,3',4,5',6-pentachlorobiphenyl-3-ol	B047	Okumura	3-HO-CB121
	2',3,4',5,6'-pentachlorobiphenyl-4-ol	HPCB-5007S	AccuStandards	4'-HO-CB121
	3,3',4,5,5'-pentachloro-4'-methoxybiphenyl	4PM127	Wellington	4'-MeO-CB127
hexa-Cl	2,2',3,3',4',5-hexachlorobiphenyl-4-ol	4H130	Wellington	4'-HO-CB130
	2,2',3,3',5,6-hexachloro-4-methoxybiphenyl	4M134	Wellington	4-MeO-CB134
	2,2',3',4',4',5-hexachlorobiphenyl-3-ol	3H138	Wellington	3'-HO-CB138
	2,2',3,4',5,5'-hexachlorobiphenyl-4-ol	4H146	Wellington	4-HO-CB146
	2,2',4,4',6,6'-hexachloro-3,3'-dimethoxybiphenyl	33PDM155	Wellington	3,3'-2MeO-CB155
	2',3,3',4',5,5'-hexachlorobiphenyl-4-ol	HPCB-6001S	AccuStandards	4'-HO-CB159
	2',3,3',4',5,5'-hexachlorobiphenyl-4-ol [13C12]	M4H159	Wellington	4'-HO-CB159 [13C]
	2,3,3',4',5,5'-hexachloro-4-methoxybiphenyl	4M162	Wellington	4-MeO-CB162
	2,3,3',4',5,6-hexachloro-4-methoxybiphenyl	4M163	Wellington	4-MeO-CB163
	2',3,3',5,5',6'-hexachlorobiphenyl-4-ol	HPCB-6002S	AccuStandards	4'-HO-CB165
	2,2',3,3',4',5,5'-heptachlorobiphenyl-4-ol	4H172	Wellington	4'-HO-CB172
	2,2',3,3',4',5,5'-heptachlorobiphenyl-4-ol[13C12]	M4H172	Wellington	4'-HO-CB172 [13C]
	2,2',3,3',4',5,6-heptachloro-4-methoxybiphenyl	4M177	Wellington	4-MeO-CB177
	2,2',3,3',5,5',6-heptachloro-4-methoxybiphenyl	4M178	Wellington	4-MeO-CB178
	2,2',3',4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl-3-ol	3H180	Wellington	3'-HO-CB180
	2,2',3,4,4',5,6'-heptachloro-3'-methoxybiphenyl	3PM182	Wellington	3'-MeO-CB182
	2,2',3',4,4',5,6'-heptachloro-3-methoxybiphenyl	3PM183	Wellington	3'-MeO-CB183
	2,2',3,4,4',6,6'-heptachloro-3'-methoxybiphenyl	3PM184	Wellington	3'-MeO-CB184
	2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphenyl-4-ol	4H187	Wellington	4-HO-CB187
	2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphenyl-4-ol [13C12]	M4H187	Wellington	4-HO-CB187 [13C]
	2,3,3',4',5,5',6-heptachloro-4-methoxybiphenyl	4M193	Wellington	4-MeO-CB193
octa-Cl	2,2',3,3',4',5,5',6-octachloro-4-methoxybiphenyl	4PM198(4PM199)	Wellington	4'-MeO-CB199
	2,2',3,3',4,5,5',6-octachloro-4'-methoxybiphenyl	4PM198	Wellington	4'-MeO-CB198
	2,2',3,3',4,5,6,6'-octachloro-4'-methoxybiphenyl	4PM200	Wellington	4'-MeO-CB200
	2,2',3,3',4,5,6,6'-octachloro-4'-methoxybiphenyl	4PM201	Wellington	4'-MeO-CB201
	2,2',3,3',5,5',6,6'-octachloro-4-methoxybiphenyl	4M202	Wellington	4-MeO-CB202
	2,2',3,3',5,5',6,6'-octachloro-4,4'-dimethoxybiphenyl	44PDM202	Wellington	4,4'-2MeO-CB202
	2,2',3,4,4',5,5',6-octachloro-3'-methoxybiphenyl	3PM203	Wellington	3'-MeO-CB203
nona-Cl	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-nonachloro-4'-methoxybiphenyl	4PM208	Wellington	4'-MeO-CB208

2.6.2.2 誘導体化

一般的なGC/MS測定で使用される微極性GCカラム(5%-フェニル/メチルシリコーン系)を用いる場合、水酸化PCBを誘導体化することで、数倍から千倍程度の感度が得られることが報告されている³⁸⁾。また、エチル化、トリメチルシリル(TMS)化³⁹⁾など、様々な誘導体化のうち、本研究では、報告数が多く、比較的安定なメチル化を採用した。さらに、メチル化法にも、ジアゾメタン法、硫酸ジメチル法などがあるが、異性体による誘導体

化率による差が小さい⁴⁰⁾とされるトリメチルシリル-ジアゾメタン(TMS-DAM)法を採用した。

誘導体化は、GC測定用バイアル(200 μ L不活化ガラスインサート容器入り2 mLバイアル)中で行った。100ng/ μ Lの標準試薬5 μ L(ノナン溶液)に、メタノール20 μ L、トルエン70 μ L、トリメチルジアゾメタン(TMS-DAM)を10 μ L添加し、室温で20分以上放置し、メチル誘導体化を行った。各試料それぞれに内標準物質として¹³Cラベル化されたMeO-PCBを添加して分析試料とした。

2.6.2.3 底質試料

本研究には、先山らの方法²⁶⁾によって精製後、誘導体化（メチル化）された都市河川底質試料液を使用した。分析フロー図を図29に示す。風乾した5-20gの底質に、表28に示す¹³Cラベル水酸化PCBsを各10ng添加し、アセトニトリルで振とう抽出した後、抽出液を遠心分離により分取後、ヘキサンで振とう洗浄した。次に精製水を加え水酸化PCBをヘキサン層に転溶、濃縮後、フロリジルカートリッジカラム（Sep-Pak Plus Florisil, ウォーターズ社製）で精製した。0.5%-ジエチルエーテル/ヘキサン溶液6 mLで夾雑物を溶出させた後、50%-アセトン/メタノール6 mLで水酸化PCBを回収した。水酸化PCB画分を乾固寸前まで濃縮後、硫酸ジメチルに3N-水酸化カリウム/エタノール溶液を加えて、メチル誘導体化した。その溶液を約70°Cで1時間加熱した後、精製水とヘキサンを加え、振とう抽出を行い、フロリジルカートリッジカラムにより再度精製した。ヘキサン2 mLにより夾雑物を溶出・除去した後、5%-ジエチルエーテル/ヘキサン6 mLでメトキシPCB（水酸化PCBの誘導体化物）を溶出・回収した。このメトキシPCB画分を濃縮し、試料液とした。

2.6.2.4 測定装置

測定装置には、Zoex KT2004 GC×GC（ゲステル）を

装着した6890GC（アジレント）およびJMS-T100GC（日本電子）を用いた。試料導入は、スプリットレス方式により行った。使用したGCキャピラリーカラムは、他物質への汎用性を考慮し、報告数の多いカラムの組み合わせ^{36, 37, 41, 42)}として、第一カラムをInertCap 5MS/Sil（長さ60m, 内径0.25mm, 膜厚0.1μm; GLサイエンス社製, 5%-フェニル/メチルシリコーン）、第二カラムをInertCap 17MS/Sil（長さ1.5m, 内径0.075mm, 膜厚0.1μm; GLサイエンス社製, 50%-フェニル/メチルシリコーン）の組み合わせ、第一カラムがHT8（長さ60m, 内径0.25mm, 膜厚0.25mm; SGE社製）と第二カラムがInertCap 17MS/Sil（長さ1m, 内径0.1mm, 膜厚0.1mm; GLサイエンス社製）の組み合わせ、一次元目GCカラムがDB-5,（長さ60m, 内径0.25mm膜厚0.25μm; アジレントテクノロジー社製）と第二カラムがInertCap 17MS/Sil（長さ1m, 内径0.1mm, 膜厚0.1mm; GLサイエンス社製）について検討した。第二カラムにおけるキャリアーガス線速度; 130cm/秒, モジュレーション時間; 3~4秒, リリース時間; 0.3秒, オープンプログラム; 100°C（1分保持）180°Cまで20°C/分昇温270°Cまで2°C/分昇温300°Cまで5°C/分昇温（9分保持）、MSイオン化電圧; 35V, イオン化電流; 600μA, MCP電圧; 2500~2700V, 質量範囲; 35-600m/z, データ記録間隔; 0.04秒で測定を行った。試

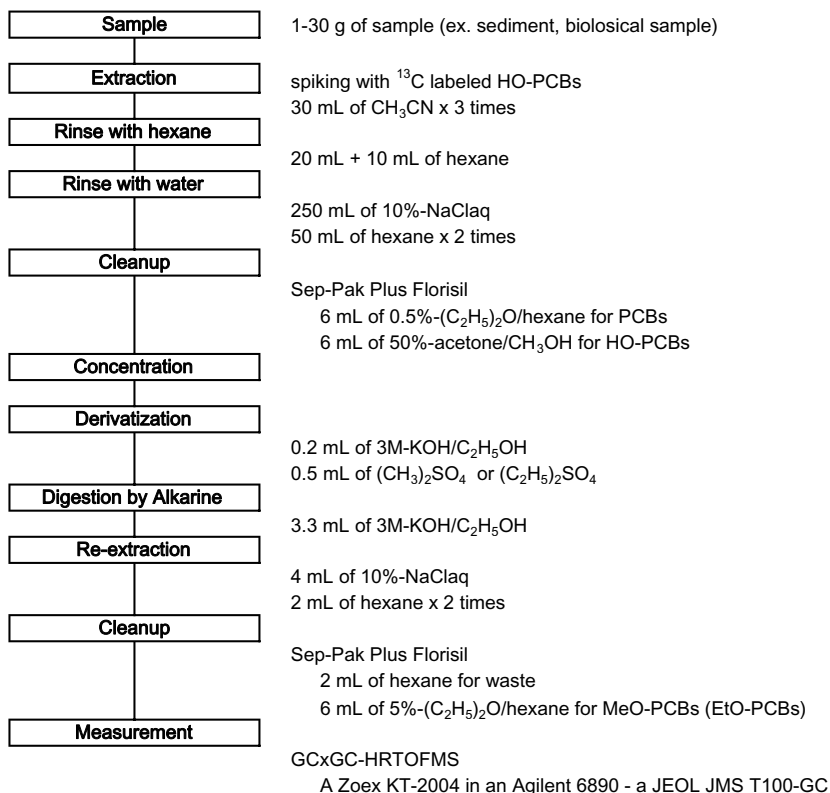


図29 環境試料中の水酸化PCBの分析フロー図

表28 水酸化PCBおよびメトキシPCB標準品混合溶液の詳細

Native standards				Components		Concentration
Name	Source	Lot.No	Solvent	Code	Compound name	
MPCB-MXA	Wellington	MPCB-MXA0704	nonane	4PM61	2,3,4,5-Tetrachloro-4'-methoxybiphenyl	50ppm
				4PM120	2,3',4,5,5'-Pentachloro-4'-methoxybiphenyl	
				33PDM155	2,2',4,4',6,6'-Hexachloro-3,3'-dimethoxybiphenyl	
				3PM184	2,2',3,4,4',6,6'-Heptachloro-3'-methoxybiphenyl	
				4M202	2,2',3,3',5,5',6,6'-Octachloro-4-methoxybiphenyl	
MPCB-MXB	Wellington	MPCB-MXB0704	nonane	4PM79	3,3',4,5-Tetrachloro-4-methoxybiphenyl	50ppm
				4PM101	2,2',4,5,5'-Pentachloro-4'-methoxybiphenyl	
				4M134	2,2',3,3',5,6-Hexachloro-4-methoxybiphenyl	
				4M178	2,2',3,3',5,5',6-Heptachloro-4-methoxybiphenyl	
				4PM201	2,2',3,3',4,5',6,6'-Octachloro-4'-methoxybiphenyl	
MPCB-MXC	Wellington	MPCB-MXC0704	nonane	2PM114	2,3,4,4',5-Pentachloro-2'-methoxybiphenyl	50ppm
				4M146	2,2',3,4,4',5,5'-Hexachloro-4-methoxybiphenyl	
				3PM182	2,2',3,4,4',5,6-Heptachloro-3'-methoxybiphenyl	
				4PM208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachloro-4'-methoxybiphenyl	
MPCB-MXD	Wellington	MPCB-MXD0704	nonane	3M118	2,3',4,5-Pentachloro-3-methoxybiphenyl	50ppm
				3PM138	2,2',3',4,4',5-Hexachloro-3-methoxybiphenyl	
				3PM183	2,2',3',4,4',5,6'-Heptachloro-3-methoxybiphenyl	
				4PM198	2,2',3,3',4,5,5',6-Octachloro-4'-methoxybiphenyl	
MPCB-MXE	Wellington	MPCB-MXE0704	nonane	4PM108	2,3,3',4,5'-Pentachloro-4'-methoxybiphenyl	50ppm
				4PM130	2,2',3,3',4',5,5',6-Heptachloro-4-methoxybiphenyl	
				4M187	2,2',3,4',5,5',6-Heptachloro-4-methoxybiphenyl	
				4PM199	2,2',3,3',4,5,5',6-Octachloro-4-methoxybiphenyl	
MPCB-MXF	Wellington	MPCB-MXF0704	nonane	4M107	2,3,3',4,5-Pentachloro-4-methoxybiphenyl	50ppm
				4M163	2,3,3',4',5,6-Hexachloro-4-methoxybiphenyl	
				4M177	2,2',3,3',4',5,6-Heptachloro-4-methoxybiphenyl	
				4PM200	2,2',3,3',4,5,6,6'-Octachloro-4'-methoxybiphenyl	
MPCB-MXG	Wellington	MPCB-MXG0704	nonane	4PM97	2,2',3,4',5'-Pentachloro-4-methoxybiphenyl	50ppm
				4PM159	2,3,3',4,5,5'-Hexachloro-4'-methoxybiphenyl	
				3PM180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloro-3'-methoxybiphenyl	
				44PDM202	2,2',3,3',5,5',6,6'-Octachloro-4,4'-dimethoxybiphenyl	
MPCB-MXH	Wellington	MPCB-MXH0704	nonane	4PM127	3,3',4,5,5'-Pentachloro-4'-methoxybiphenyl	50ppm
				4PM172	2,2',3,3',4,5,5'-Heptachloro-4'-methoxybiphenyl	
MPCB-MXI	Wellington	MPCB-MXI	nonane	4M162	2,3,3',4',5,5'-Hexachloro-4-methoxybiphenyl	50ppm
				4M193	2,3,3',4',5,5',6-Heptachloro-4-methoxybiphenyl	
Labeled standards				Components		Concentration
Name	Source	Lot.No	Solvent	Code	Compound name	
MMPCB-MA	Wellington	MMPCB-MXA0704	nonane	M4M29	2,4,5-Trichloro-4'-methoxy [¹³ C ₁₂] biphenyl	50ppm
				M4M61	2,3,4,5-Tetrachloro-4'-methoxy [¹³ C ₁₂] biphenyl	
				M4M120	2,3',4,5,5'-Pentachloro-4'-methoxy [¹³ C ₁₂] biphenyl	
				M4M159	2,3,3',4,5,5'-Hexachloro-4'-methoxy [¹³ C ₁₂] biphenyl	
				M4M172	2,2',3,3',4,5,5'-Heptachloro-4'-methoxy [¹³ C ₁₂] biphenyl	
				M4M187	2,2',3,4',5,5',6-Heptachloro-4-methoxy [¹³ C ₁₂] biphenyl	

料導入温度は、230～350℃とした。

このうち、オープンプログラム条件は、既報におけるダイオキシン、PCB測定最適値とした。

データ処理は、JMS-T100GCによる測定データをデータマネージャ（日本電子社製）でAIAフォーマット(.cdf)に変換後、MASSTransit（Palisade社製）によりテキストファイルに変換し、MS-Excel 2003および2007（マイクロソフト社製）上で動作する自作のマクロプログラムにより定性と定量を行った。

2.6.3 結果と考察

2.6.3.1 誘導体化について

本研究では、水酸化PCBの誘導体化法として報告例が多いメチル化のうち、異性体による誘導体化率による差

が小さい⁴⁰⁾トリメチルシリルジアゾメタン（TMS-DAM）によるメチル化を採用した。水酸化PCB標準品に対する最適誘導体化条件の検討の結果、メチル化試薬の割合や反応時間により、誘導体化率や生成物に違いがあることが分かった。メチル化時にメタノールを添加しなかった場合（標準品 5 μL（ノナン溶液）に、トルエン70μL、トリメチルジアゾメタン(TMS-DAM)を10μL添加）は、誘導体化試薬添加後の放置時間が長い場合、メトキシPCBよりもトリメチルシリルPCB（TMS-PCB）の生成が優勢になった（図30）。しかし、メタノール20μLを添加することによりTMS-PCBの生成はほとんどみられなくなった。

2.6.3.2 メトキシPCB標準品によるGC×GC分離条件の検討

表28に示す35種類のメトキシPCB異性体標準品の混合試料(MPCB-MXA~MXI, ウェリントン社製)を用いて、GCカラムの選択とGC条件の最適化を図った。はじめに、PCBの異性体分析に用いられる一般的なGCカラムであるHT-8(SGE社製)を第一カラムとして検討した。第二カラムは中極性の50%-フェニル/メチルシリコーン系カラムであるInertCap 17MS/Sil(ジーエルサイエンス社製)を用いた。その測定条件を表29に示す。測定で得られた三次元クロマトグラムを図31~38に示す。その結

果、同族体別に計30本のピークがGC×GCクロマトグラム上に確認できた。GC条件を変えつつ検討したが、それ以上のピーク分離は確認できなかった。例えばメトキシPCBの五塩化同族体の標準品には8異性体が含まれていたが、GC×GCクロマトグラム上に確認できたピーク数は5本であった(図31)。また、メトキシPCBの六塩化同族体標準品の異性体数7に対しピーク数は6本であった(図32)。次に、POPsなどの有機微量環境汚染物質の測定に一般的に用いられている微極性カラム(5%-フェニル/メチルシリコーン系)であるDB-5ms(アジレントテクノロジー社製)を第一カラムとして、異性体分

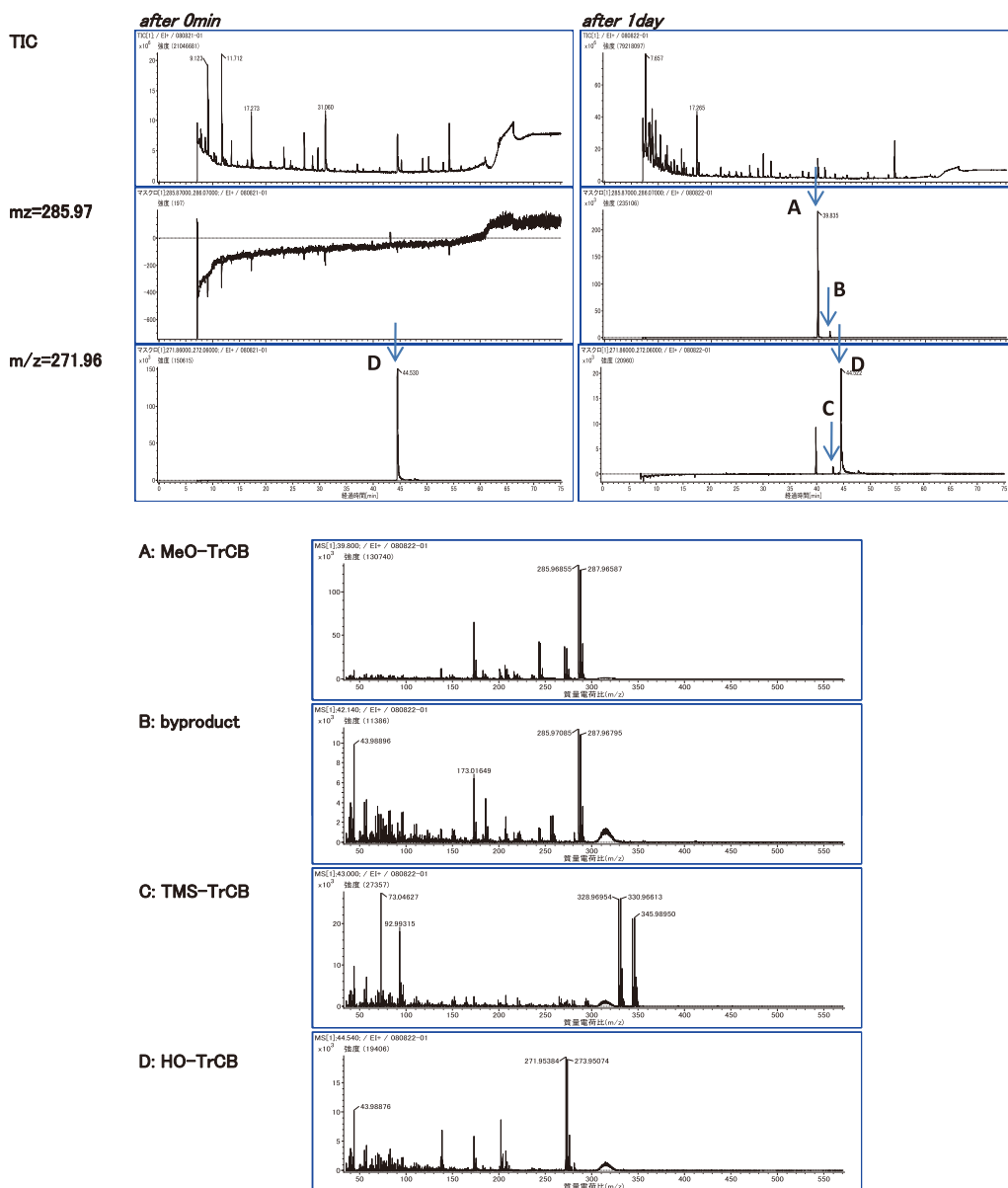


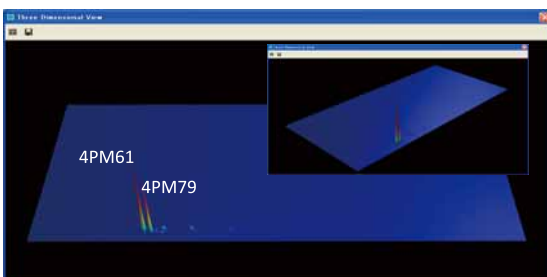
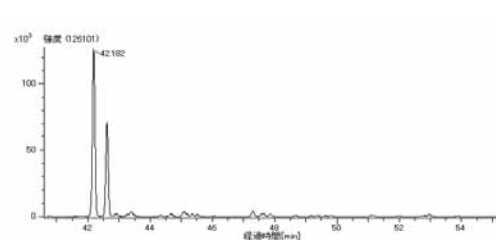
図30 水酸化PCB標準品をTMS-DATにより誘導体化した時のトータルイオンおよび選択イオンクロマトグラムと主なピークのマスペクトル 4-HO-2',3',4'-TrCBの例

離を調べた。測定条件を表30に示す。測定して得られた3Dクロマトグラムを図39~46に示す。検討の結果、35種の異性体を32本のピークに分離できることを確認した。分離したピークの本数は、HT-8に比べDB-5の方が多くなった。8種の異性体を含むメトキシPCBの五塩化同族体標準品では、7本のピークが確認でき(図39, HT-8では5本)、7種のメトキシPCBの六塩化異性体は全て分離する

ことができた(図40, HT-8では6本のピーク)。ただし、図47, 48に示すように、HT-8とDB-5を単独で使用した(通常のGCの)場合には、HT-8で分離可能だがDB-5では分離しなくなる異性体もあった。従って、今回検討したメトキシPCB異性体については、DB-5とInertCap17ms/Silの組み合わせが分離に適しているといえる。

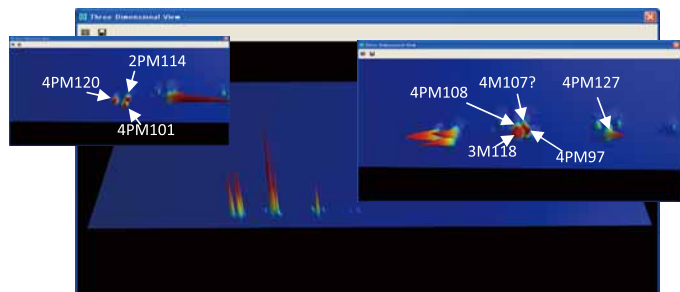
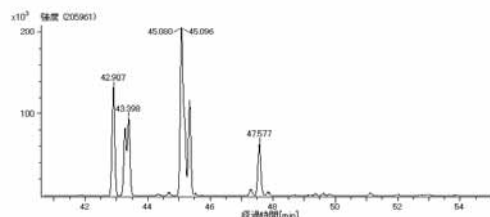
表29 GC×GC-HRTOFMSによるメトキシPCB測定条件 (A)

GC×GC	
GC×GC:	Agilent 6890N equipped Zoex KT2004
GC columns:	1st: SGE HT8, 60 m, 0.25 mmI.D, film thickness 0.25 μm 2nd: GL Science InertCap17MS/SIL, 1 m, 0.1 mmI.D, film thickness 0.1 μm
column for the modurator:	1.5m, 0.1mmI.D.
oven program:	100 °C (1 min) → 20 °C/min → 180 °C → 3 °C/min → 320 °C (hold)
injector temp:	280 °C
injection mode:	Splitless, constant flow
initial head pressure:	427 kPa (100 °C)
linear velocity on out side of column:	170 cm/s
moduration period:	5 sec
hot jet gas blow time:	0.3 sec
MS	
MS:	JEOL JMS-T100GC
m/z range:	300-500
MCP voltage:	2500 V
ionization mode:	EI+, 70 eV, 300 μA
data sampling period:	0.04 sec (25 Hz)



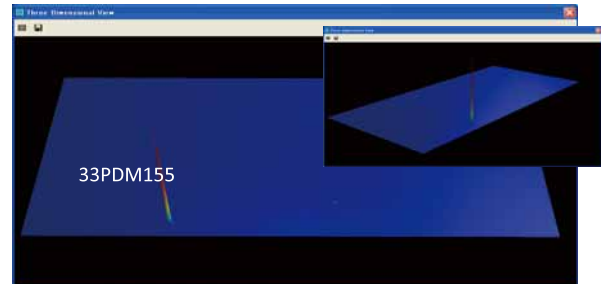
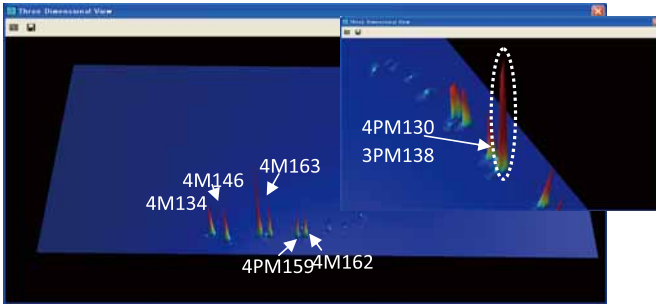
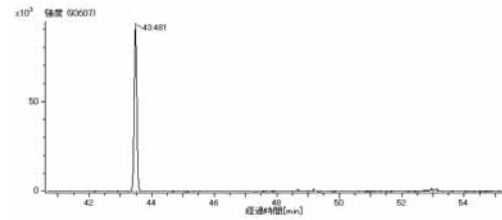
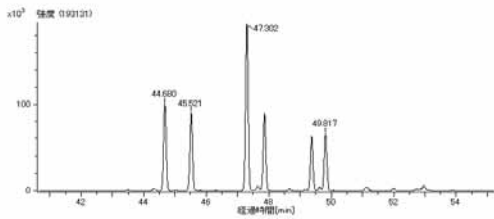
m/z 321.93006 ± 0.025 Da (-Cl × 4, -OH × 1)

図31 メトキシ誘導体化したHO-TeCBのGC-MS (上) およびGC×GC-MS (下) のSIMクロマトグラム
測定条件は表29参照 (1stカラム: HT-8)



m/z 355.89107 ± 0.025 Da (-Cl × 5, -OH × 1)

図32 メトキシ誘導体化したHO-PeCBのGC-MS (上) およびGC×GC-MS (下) のSIMクロマトグラム
測定条件は表29参照 (1stカラム: HT-8)

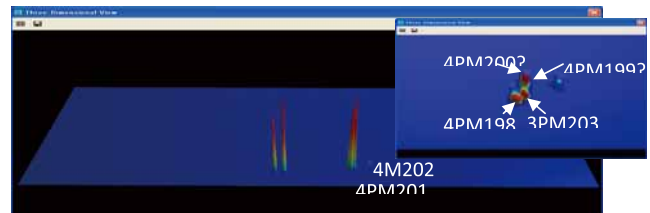
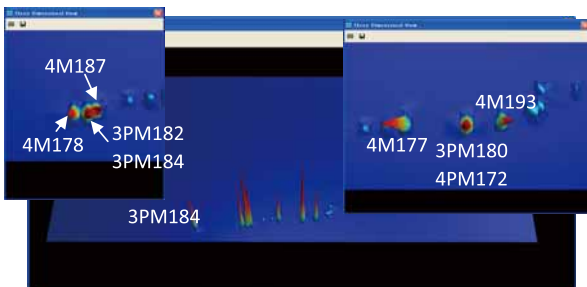
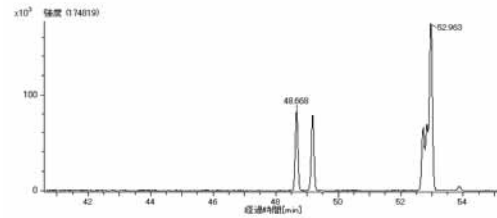
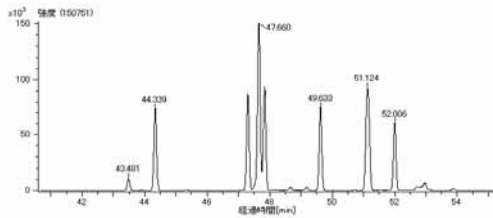


m/z 389.85208 \pm 0.025 Da (-Cl \times 6, -OH \times 1)

m/z 419.86267 \pm 0.025 Da (-Cl \times 6, -OH \times 2)

図33 メトキシ誘導体化したHO-HxCBのGC-MS (上) およびGC \times GC-MS (下)のSIMクロマトグラム
測定条件は表29参照 (1stカラム: HT-8)

図34 メトキシ誘導体化した(HO-)2HxCBのGC-MS (上) およびGC \times GC-MS (下)のSIMクロマトグラム
測定条件は表29参照 (1stカラム: HT-8)

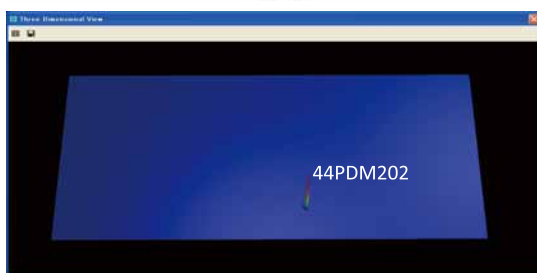
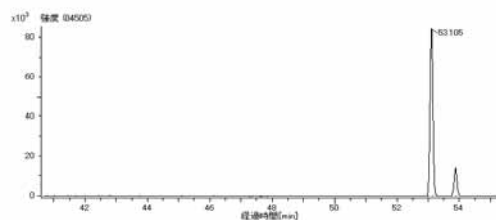


m/z 423.8131 \pm 0.025 Da (-Cl \times 7, -OH \times 1)

m/z 459.77123 \pm 0.025 Da (-Cl \times 8, -OH \times 1)

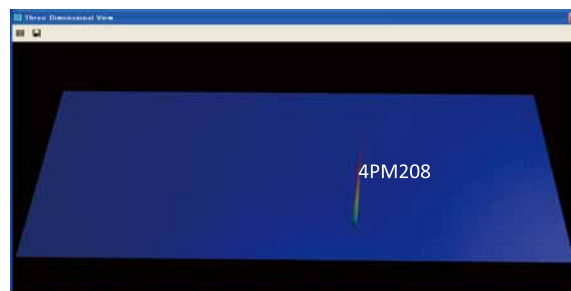
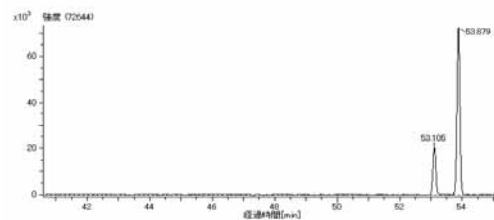
図35 メトキシ誘導体化したHO-HpCBのGC-MS (上) およびGC \times GC-MS (下)のSIMクロマトグラム
測定条件は表29参照 (1stカラム: HT-8)

図36 メトキシ誘導体化したHO-OcCBのGC-MS (上) およびGC \times GC-MS (下)のSIMクロマトグラム
測定条件は表29参照 (1stカラム: HT-8)



m/z 489.78182 \pm 0.025 Da (-Cl \times 8, -OH \times 2)

図37 メトキシ誘導体化した(HO-)2CBのGC-MS (上) およびGC \times GC-MS (下) のSIMクロマトグラム
測定条件は表29参照 (1stカラム : HT-8)

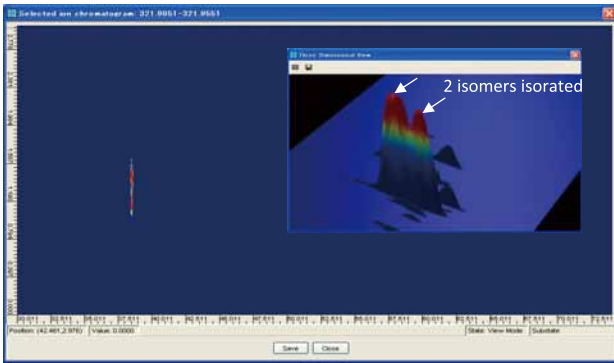


m/z 493.73224 \pm 0.025 Da (-Cl \times 9, -OH \times 1)

図38 メトキシ誘導体化したHO-NoCBのGC-MS (上) およびGC \times GC-MS (下) のSIMクロマトグラム
測定条件は表29参照 (1stカラム : HT-8)

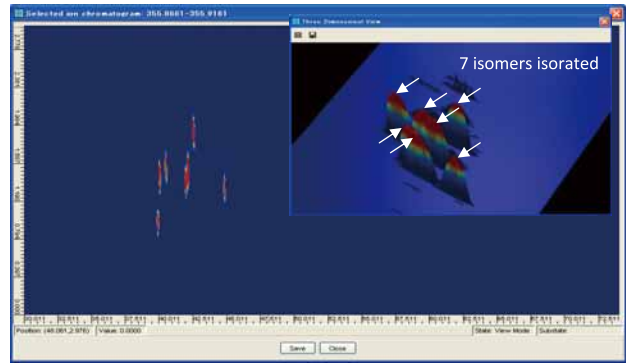
表30 GC \times GC-HRTOFMSによるメトキシPCB測定条件 (B)

GC \times GC	
GC \times GC:	Agilent 6890N equipped Zoex KT2004
GC columns:	1st: Agilent DB-5ms, 60 m, 0.25 mmI.D, film thickness 0.25 μ m 2nd: GL Science InertCap17MS/SIL, 1 m, 0.1 mmI.D, film thickness 0.1 μ m
column for the modurator:	1.5 m, 0.1 mmI.D.
oven program:	120 $^{\circ}$ C (1 min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 180 $^{\circ}$ C \rightarrow 2 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 320 $^{\circ}$ C (hold)
injector temp:	280 $^{\circ}$ C
injection mode:	Splitless, constant flow
initial head pressure:	643 kPa (120 $^{\circ}$ C)
linier velocity on out side of column:	170 cm/s
moduration period:	3 sec
hot jet gas blow time:	0.35 sec
MS	
MS:	JEOL JMS-T100GC
m/z range:	300-500
MCP voltage:	2500 V
ionizatio mode:	EI+, 35 eV, 300 μ A
data sampring period:	0.04 sec (25 Hz)



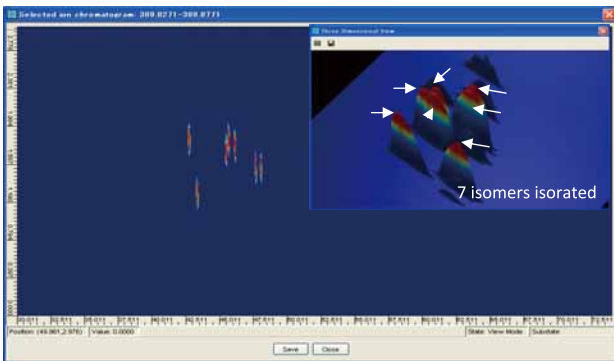
m/z 321.93006 ± 0.025 Da (-Cl × 4, -OH × 1)

図39 メトキシ誘導体化した HO-TeCB の GC×GC-MS による SIM クロマトグラム
測定条件は表30参照 (1stカラム : 5ms)



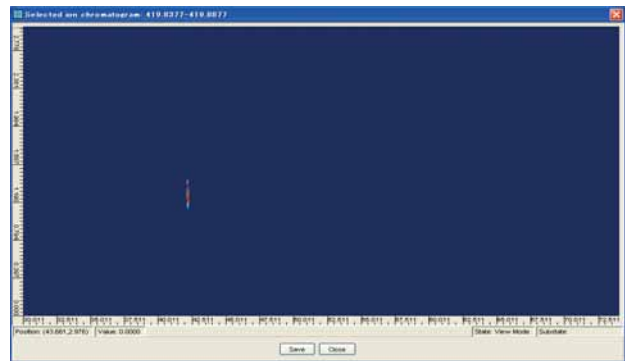
m/z 355.89107 ± 0.025 Da (-Cl × 5, -OH × 1)

図40 メトキシ誘導体化した HO-PeCB の GC×GC-MS による SIM クロマトグラム
測定条件は表30参照 (1stカラム : 5ms)



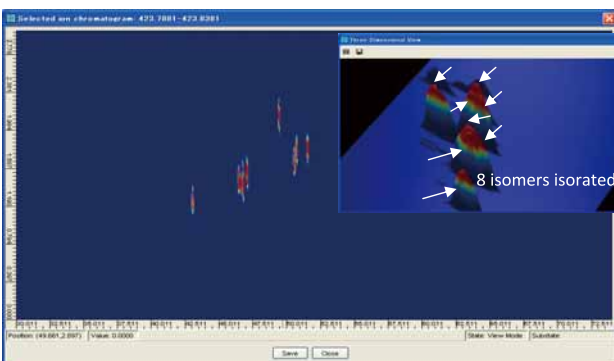
m/z 389.85208 ± 0.025 Da (-Cl × 6, -OH × 1)

図41 メトキシ誘導体化した HO-HxCB の GC×GC-MS による SIM クロマトグラム
測定条件は表30参照 (1stカラム : 5ms)



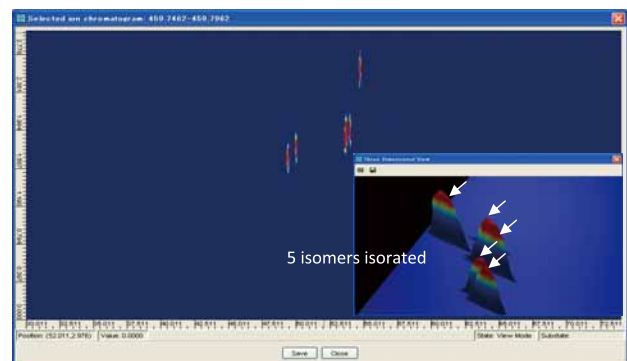
m/z 419.86267 ± 0.025 Da (-Cl × 6, -OH × 2)

図42 メトキシ誘導体化した (HO-)2HxCB の GC×GC-MS による SIM クロマトグラム
測定条件は表30参照 (1stカラム : 5ms)



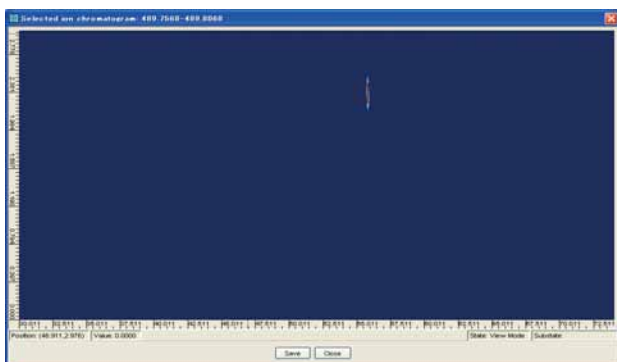
m/z 423.8131 ± 0.025 Da (-Cl × 7, -OH × 1)

図43 メトキシ誘導体化した HO-HpCB の GC×GC-MS による SIM クロマトグラム
測定条件は表30参照 (1stカラム : 5ms)



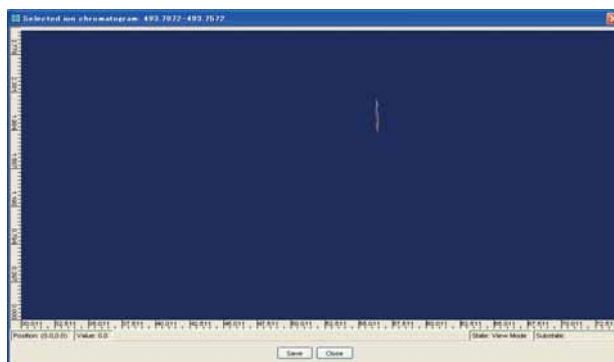
m/z 459.77123 ± 0.025 Da (-Cl × 8, -OH × 1)

図44 メトキシ誘導体化した HO-OcCB の GC×GC-MS による SIM クロマトグラム
測定条件は表30参照 (1stカラム : 5ms)



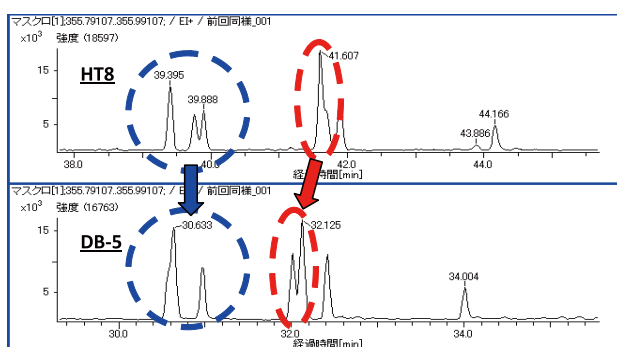
m/z 489.78182±0.025 Da (-Cl x 8, -OH x 2)

図45 メトキシ誘導体化した(HO-)20cCBのGC×GC-MSによるSIMクロマトグラム
測定条件は表30参照 (1stカラム：5ms)



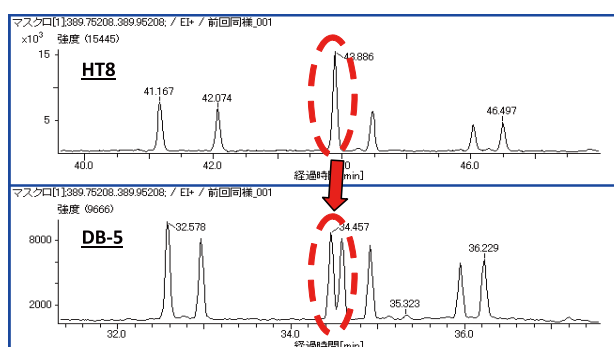
m/z 493.73224±0.025 Da (-Cl x 9, -OH x 1)

図46 メトキシ誘導体化したHO-NoCBのGC×GC-MSによるSIMクロマトグラム
測定条件は表30参照 (1stカラム：5ms)



m/z 355.89107±0.025 Da (-C l x 5, -OH x 1)

図47 HT-8 および DB-5ms カラムによるメトキシ誘導体化したHO-PeCB異性体分離の比較



m/z 389.85208±0.025 Da (-C l x 6, -OH x 1)

図48 HT-8 および DB-5ms カラムによるメトキシ誘導体化したHO-HxCB異性体分離の比較

2.6.3.3 水酸化PCB標準品によるGC×GC保持時間の確認

126種の一～九塩化水酸化PCB異性体の個々の標準品をGC×GC-HRTOFMSにより測定し、各異性体のGC×GC保持時間を確認し、相対保持時間を算出した。使用した水酸化PCB標準品、誘導体化条件、GC×GC-HRTOFMSの測定条件をそれぞれ表31、32、33に示した。水酸化PCBの標準品は、2.6.2.2の誘導体化法に従って誘導体化し、そのうちの1～2μLを測定した。GC×GC-HRTOFMS測定により得られた2Dクロマトグラム(Excelワークシート上の疑似クロマトグラム)を同族体毎に図49～56に示す。また、個々の異性体の一次元および二次元クロマトグラム上の保持時間を表34に示す。本研究に使用したZoex KT-2004とJMS-T100GCは、ともにAgilent 6890GCのスタート信号に同期するように設定したが、6890GCとJMS-T100GCの信号同期には数秒の範囲内でバラツキがあることが明らかになった(この現象は、メーカーも確

認済みだが、2009年3月現在では対応できていない)。この測定開始時間のバラツキは、通常のGCでの測定においては問題にならないレベルであるが、モジュレーション間隔(二次元目GC測定時間)が数秒のGC×GCでは、大きな問題となる。そこで、我々は、塩素置換数が同じ水酸化PCB(メトキシPCB)異性体に同一の¹³CラベルされたメトキシPCBを内部標準(IS)として添加し、そのISを基準にし、各異性体のGC×GC保持時間を補正した。また、各同族体のうちGC×GC保持時間が最も短い(最も早く溶出する)異性体の保持時間を1とした場合の、相対保持時間も異性体毎に計算した。また、同族体間の保持時間の補正は、複数の同族体の混合標準品(MPCB-MXA～MXI)を測定し、その保持時間と合わせることで行った。図57に、測定した全てのメトキシPCB異性体の保持時間を二次元散布図として示す。図より、一次元目GCの保持時間が長い異性体ほど二次元目GCの保持時間も長い傾向にあることが分かる。しかし、二次元目

GCにおける保持時間は異性体により大きく異なっており、今回の測定条件（モジュレーション間隔：4秒）では、1回のモジュレーションで全ての異性体が溶出しきれず、2回目以降のモジュレーションに溶出する現象（ターンオーバー）が観察された。今回は特に一次元目GCにおける異性体分離に重点を置き、モジュレーション間隔を短くしたことが影響したと考えられる。水酸基（メトキシ基）の置換位置と二次元目GC保持時間の間に何らかの関係が見いだせることを期待したが、今回のGCカラムの組み合わせでは明確な分離特性は発見できなかった。

今回のGC×GC測定条件における異性体分離数（ピーク数）を同族体毎に表35に示す。比較のため、同一試料を通常のGCにより同一条件（モジュレーションのみOFF）で測定した場合の分離ピーク数（80%谷分離）と比較すると、通常のGCで分離できなかった成分（異性

体）：四塩化同族体；5，五塩化同族体；2，六塩化同族体；2，七塩化同族体；2がGC×GCにより分離することが確認できた。また、人体や他の生物から高濃度に検出される水酸化PCBをメトキシ誘導体化した

2,3,3',4',5'-pentachloro-4-methoxy biphenyl,

2,2',3,4',5,5'-hexachloro-4-methoxybiphenyl,

2,2',3',4',4',5-hexachloro-3-methoxybiphenyl,

2,2',3,4',5,5',6-heptachloro-4-methoxybiphenyl,

2,2',3,3',4,5,5'-heptachloro-4'-methoxybiphenyl,

2,2',3,4',5,5',6-heptachloro-4-methoxybiphenyl,

2,2',3,3',4,5,5'-heptachloro-4'-methoxybiphenyl

については、全て分離することを確認した（図58）。特に2,2',3,3',4,5,5'-heptachloro-4'-methoxybiphenylと2,2',3,4',5,5',6-hepta-chloro-4-methoxybiphenylは、通常のGCでは分離されていなかった。

表31 GC×GCにおける保持時間計測に使用した水酸化PCB標準品の一覧

ID	Compound name	Source
B099	3,3',5'-trichlorobiphenyl-4-ol	Okumura
B036	2',4,5',6-tetrachlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B037	2,2',3',4,6-pentachlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B127	2,3',5,5',6-pentachlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B120	3',4,5',6-tetrachlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B038	3,3',4',5-tetrachlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B091	3',5,5'-trichlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B097	3',4,4'-trichlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B121	2,3',4',5-tetrachlorobiphenyl-4-ol	Okumura
B098	3,3',5-trichlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B122	3,3',4',6-tetrachlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B125	2',3,3',5,6-pentachlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B123	3',4,4',6-tetrachlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B039	2',3,3'-trichlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B040	2,3',4'-trichlorobiphenyl-4-ol	Okumura
B041	2',3,3',5-tetrachlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B100	3,3',4'-trichlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B088	3',4,5'-trichlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B126	2,3',4',5,6-pentachlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B117	3,3',5,5'-tetrachlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B116	2,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B043	3,3',5,5',6-pentachlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B008	2',3,3'-trichlorobiphenyl-4-ol	Okumura
B044	2',3,3',4-tetrachlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B090	3,3',5'-trichlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B014	2',5,5'-trichlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B111	2',3,4',5-tetrachlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B015	2,4,4'-trichlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B102	3',5,5',6-tetrachlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B009	2,3',4-trichlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B016	2,4',5-trichlorobiphenyl-4-ol	Okumura
B103	3,3',4',5-tetrachlorobiphenyl-4-ol	Okumura
B010	3',4,6-trichlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B013	3,3',6-trichlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B105	2,2',3',6-tetrachlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B007	2,2',5'-trichlorobiphenyl-3-ol	Okumura

B112	2,3',4,5'-tetrachlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B045	3,4',5-trichlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B115	2,2',5',6-tetrachlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B017	3,4',6-trichlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B046	3',4,6-trichlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B114	2',4,4',5-tetrachlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B047	2,3',4,5',6-pentachlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B048	3,3',4',5,6-pentachlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B011	2',3,4'-trichlorobiphenyl-4-ol	Okumura
B012	2,3',5-trichlorobiphenyl-4-ol	Okumura
B049	2',3,4'-trichlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B085	3',5',6-trichlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B124	2',3,4',5,6'-pentachlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B050	2,3',4,4',6-pentachlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B113	3',4,5',6-tetrachlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B084	3',4',6-trichlorobiphenyl-3-ol	Okumura
B101	2',3,5,5'-tetrachlorobiphenyl-2-ol	Okumura
B083	3',4',5-trichlorobiphenyl-2-ol	Okumura
HPCB-1001S	2-Hydroxy-5-chlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-1002S	4-Hydroxy-2-chlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-1003S	4-Hydroxy-3-chlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-1004S	4-Hydroxy-4'-chlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-2001S	2-Hydroxy-2',5'-dichlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-2002S	3-Hydroxy-2',5'-dichlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-2003S	4-Hydroxy-2',5'-dichlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-2004S	4-Hydroxy-3,5-dichlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-2005S	2-Hydroxy-2',3'-dichlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-2006S	2-Hydroxy-3',4'-dichlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-3001S	2-Hydroxy-2',4',6'-trichlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-3002S	2-hydroxy-2',5,5'-trichlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-3003S	3-Hydroxy-2',4',6'-trichlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-3004S	4-Hydroxy-2,2',5'-trichlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-3005S	4-Hydroxy-2',3,5'-trichlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-3006S	4-Hydroxy-2',4',6'-trichlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-4001S	2-Hydroxy-2',3',4',5'-tetrachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-4002S	2-Hydroxy-2',3',5',6'-tetrachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-4003S	2-Hydroxy-2',4',5,6'-tetrachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-4004S	3-Hydroxy-2',3',4',5'-tetrachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-4005S	3-Hydroxy-2',3',5',6'-tetrachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-4006S	4-Hydroxy-2,2',4',6'-tetrachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-4007S	4-Hydroxy-2',3',4',5'-tetrachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-4008S	4-Hydroxy-2',3,4',6'-tetrachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-4009S	4-Hydroxy-2',3,5,5'-tetrachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-4010S	4-Hydroxy-2',3',5',6'-tetrachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-5001S	2-Hydroxy-2',3',4',5,5'-pentachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-5002S	2-Hydroxy-2',3',5,5',6'-pentachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-5003S	4-Hydroxy-2,2',3',4',5'-pentachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-5004S	4-Hydroxy-2,2',3',5',6'-pentachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-5005S	4-Hydroxy-2',3,3',4',5'-pentachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-5006S	4-Hydroxy-2',3,3',5',6'-pentachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-5007S	4-Hydroxy-2,3,4',5,6'-pentachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-5008S	3-Hydroxy-2,2',4',5,5'-pentachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-5009S	4-Hydroxy-2,2',4',5,5'-pentachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-5010S	2-Hydroxy-2',3,4',5,6-pentachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-6001S	4-Hydroxy-2',3,3',4',5,5'-hexachlorobiphenyl	AccuStandards
HPCB-6002S	4-Hydroxy-2',3,3',5,5',6'-hexachlorobiphenyl	AccuStandards
ID	Labeled compound name *	Source
M4M29	2,4,5-Trichloro-4'-methoxy [¹³ C ₁₂] biphenyl	Wellington
M4M61	2,3,4,5-Tetrachloro-4'-methoxy [¹³ C ₁₂] biphenyl	Wellington
M4M120	2,3',4,5,5'-Pentachloro-4'-methoxy [¹³ C ₁₂] biphenyl	Wellington
M4M159	2,3,3',4,5,5'-Hexachloro-4'-methoxy [¹³ C ₁₂] biphenyl	Wellington
M4M172	2,2',3,3',4,5,5'-Heptachloro-4'-methoxy [¹³ C ₁₂] biphenyl	Wellington
M4M187	2,2',3,4',5,5',6-Heptachloro-4-methoxy [¹³ C ₁₂] biphenyl	Wellington

* ¹³Cラベル化合物はGC保持時間の指標物質として各化合物に添加した

表32 TMS-DAMによる水酸化PCB誘導体化条件

Derivatizing reagent	
Trimethylsilyldiazomethane(TMS-DAM) (10v/v% in Hexane)	
Composition of reagents, solvents and sample solution.	Amount
Standard (Nonane or Isooctane)	1-5μl
IS (MMPCB-MXA) PCB-MeO (Nonane)	10μl
Methanol	20μl
Toluene	70μl
TMS-DAM	10μl
試薬混合後、室温（約20℃）で30分以上放置	

表33 GC×GC-HRTOFMSによる河川底質中の水酸化PCB測定条件

GC×GC	
GC×GC:	Agilent 6890N equipped Zoex KT2004
GC columns:	1st: GL Science InertCap5MS/SIL, 60 m, 0.25 mmI.D, film thickness 0.25 μm 2nd: GL Science InertCap17MS/SIL, 1 m, 0.1 mmI.D, film thickness 0.1 μm
column for the modurator:	1.5 m, 0.1 mmI.D.
oven program:	100 °C (1 min) → 20 °C/min → 150 °C → 2 °C/min → 250 °C → 6 °C/min → 300 °C (hold)
injector temp:	280 °C
injection mode:	Splitless, constant flow
initial head pressure:	643 kPa (120 °C)
linier velocity on out side of column:	170 cm/s
moduration period:	4 sec
hot jet gas blow time:	0.3 sec
MS	
MS:	JEOL JMS-T100GC
m/z range:	35-550
MCP voltage:	2500 V
ionizatio mode:	EI+, 35 eV, 600 μA
data sampring period:	0.04 sec (25 Hz)

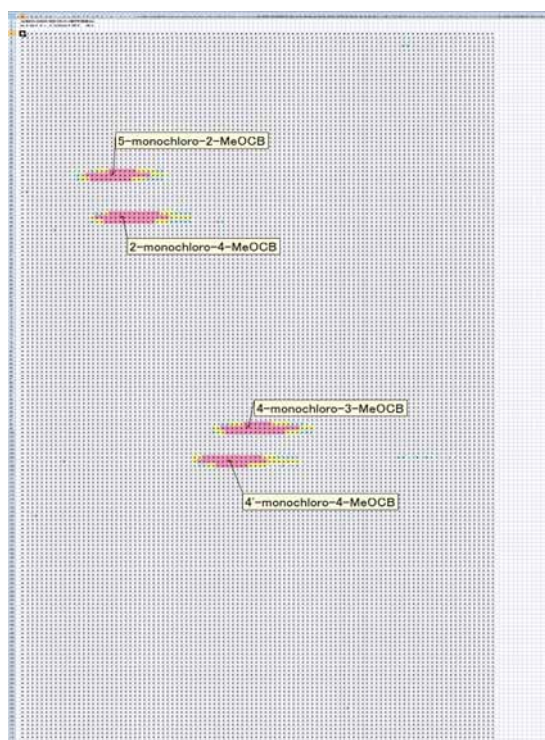


図49 メトキシ誘導体化したHO-MoCB標準品の2次元クロマトグラム

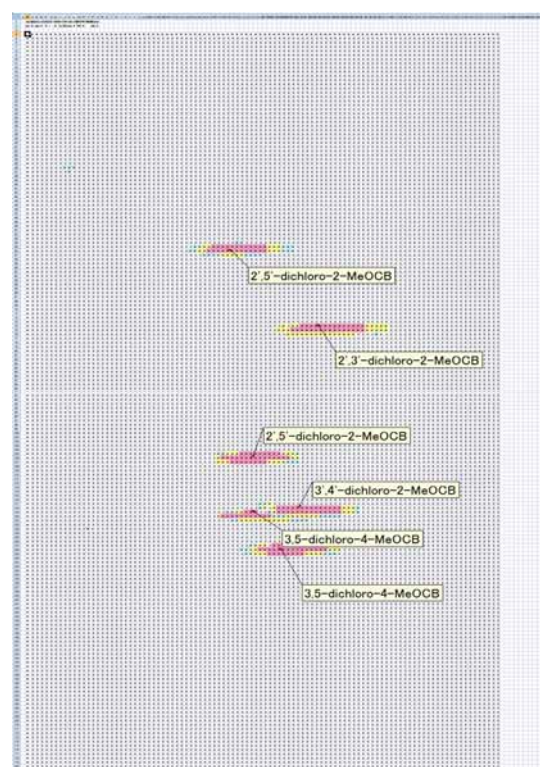


図50 メトキシ誘導体化したHO-DiCB標準品の2次元クロマトグラム

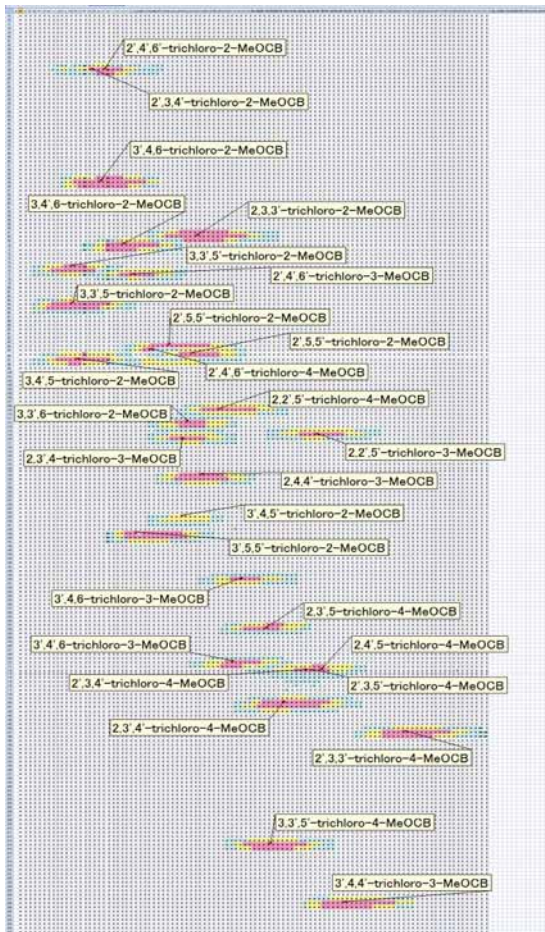


図51 メトキシ誘導体化したHO-TrCB標準品の2次元クロマトグラム

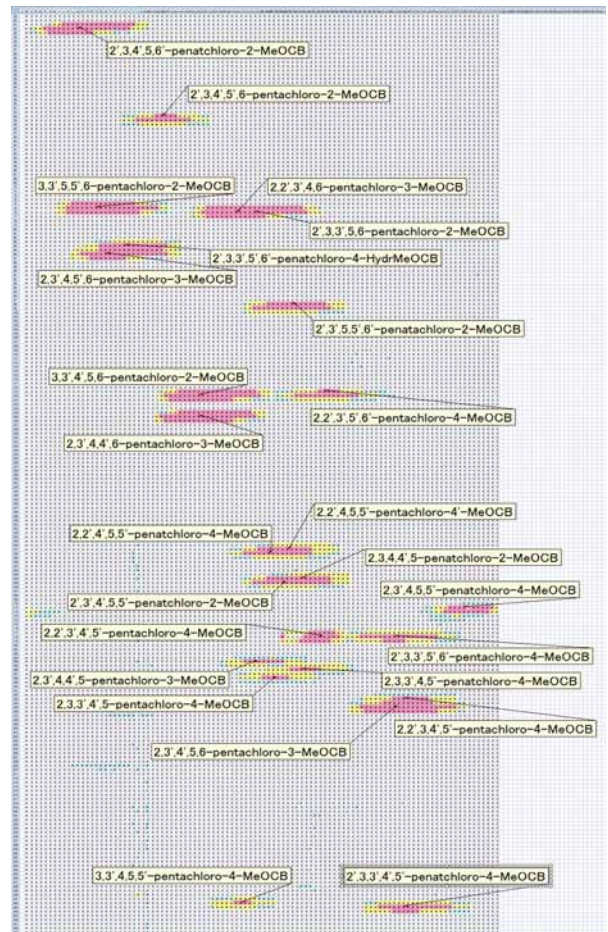


図53 メトキシ誘導体化したHO-PeCB標準品の2次元クロマトグラム

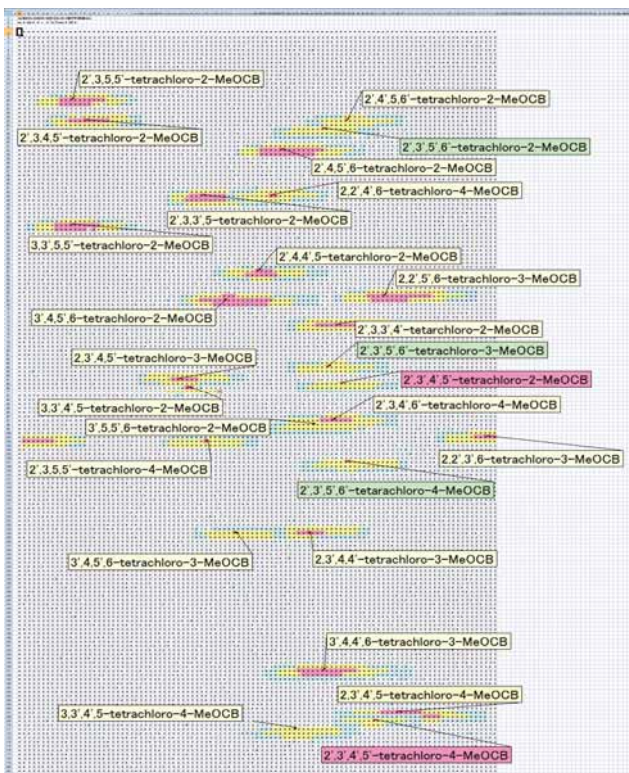


図52 メトキシ誘導体化したHO-TeCB標準品の2次元クロマトグラム

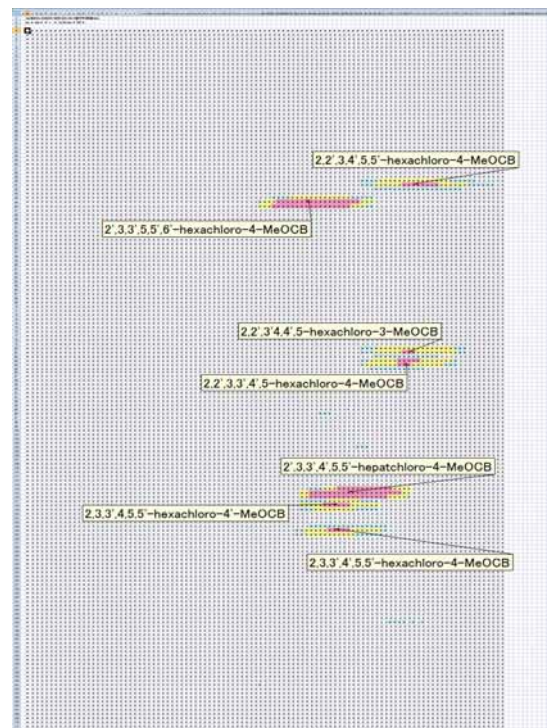


図54 メトキシ誘導体化したHO-HxCB標準品の2次元クロマトグラム

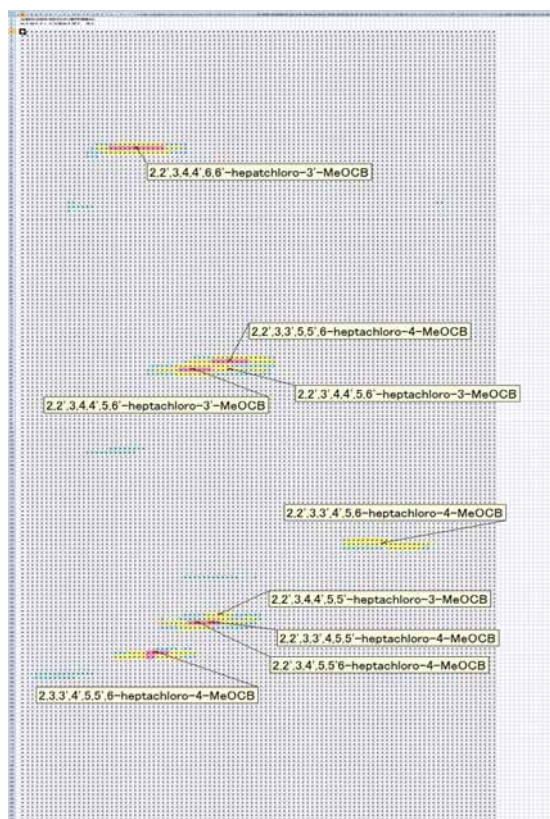


図55 メトキシ誘導体化したHO-HpCB標準品の2次元クロマトグラム

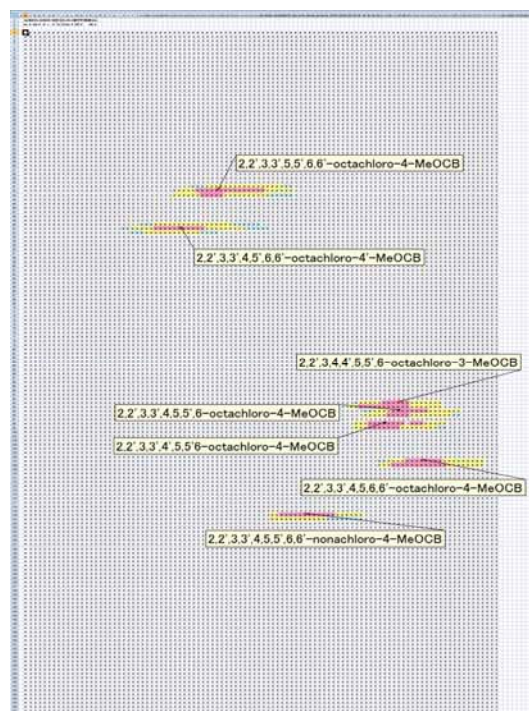


図56 メトキシ誘導体化したHO-OcCBおよびHO-NoPCB標準品の2次元クロマトグラム

表34 GC×GCにおけるメトキシPCBの保持時間

	ID	compound name	1st RT(min)	2nd RT(sec)
MoCB-OMe	1001S	5-Chlorobiphenyl-2-methoxybiphenyl	20.60	2.708
	1002S	2-Chloro-4-methoxybiphenyl	21.27	2.908
	1003S	3-Chloro-4-methoxybiphenyl	24.73	0.058
	1004S	4'-Chloro-4-methoxybiphenyl	25.20	3.820
DiCB-OMe	2001S	2',5'-Dichloro-2-methoxybiphenyl	23.60	3.773
	2005S	2',3'-Dichloro-2-methoxybiphenyl	24.87	0.480
	2002S	2',5'-Dichloro-3-methoxybiphenyl	26.93	3.930
	2004S	3,5-Dichloro-4-methoxybiphenyl	27.87	3.692
	2003S	2',5'-Dichloro-4-methoxybiphenyl	28.47	0.160
	2006S	3',4'-Dichloro-2-methoxybiphenyl	28.47	0.320
TrCB-OMe	3001S	2',4',6'-Trichloro-2-methoxybiphenyl	26.00	3.849
	B049	2',3,4'-Trichloro-2-methoxybiphenyl	27.60	3.700
	B010	3',4,6-trichloro-2-methoxybiphenyl	27.80	3.770
	B039	2,3,3'-Trichloro-2-methoxybiphenyl	28.73	0.562
	B017	3,4',6-trichloro-2-methoxybiphenyl	28.80	3.970
	B090	3,3',5'-Trichloro-2-methoxybiphenyl	29.20	3.462
	3003S	2',4',6'-Trichloro-3-methoxybiphenyl	29.33	0.007
	B098	3,3',5-trichloro-2-methoxybiphenyl	29.73	3.492
	3002S	2',5,5'-Trichloro-2-methoxybiphenyl	30.53	0.524
	B045	3,4',5-Trichloro-2-methoxybiphenyl	30.60	3.540
	3006S	2',4',6'-Trichloro-4-methoxybiphenyl	30.67	0.324
	3004S	2,2',5'-Trichloro-4-methoxybiphenyl	31.53	0.722
	B013	3,3',6-Trichloro-2-methoxybiphenyl	31.73	0.404
	B007	2,2',5'-trichloro-3-methoxybiphenyl	31.87	1.517
	B009	2,3',4-Trichloro-3-methoxybiphenyl	31.93	0.445
	B015	2,4,4'-trichloro-3-methoxybiphenyl	32.60	0.562
	B085	3',5',6-Trichloro-3-methoxybiphenyl	33.20	3.969

	B088	3',4,5'-Trichloro-2-methoxybiphenyl	33.27	0.405
	B091	3',5,5'-Trichloro-2-methoxybiphenyl	33.53	0.205
	B046	3',4,6-Trichloro-3-methoxybiphenyl	34.20	0.882
	B012	2,3',5-Trichloro-4-methoxybiphenyl	35.00	1.039
	B084	3',4',6-Trichloro-3-methoxybiphenyl	35.53	0.802
	B016	2,4',5-Trichloro-4-methoxybiphenyl	35.60	1.437
	B011	2',3,4'-trichloro-4-methoxybiphenyl	35.67	1.398
	3005S	2',3,5'-Trichloro-4-methoxybiphenyl	35.67	1.397
	B040	2,3',4'-trichloro-4-methoxybiphenyl	36.27	1.280
	B008	2',3,3'-Trichloro-4-methoxybiphenyl	37.00	2.389
	B099	3,3',5'-Trichloro-4-methoxybiphenyl	38.47	1.157
	B097	3',4,4'-trichloro-3-methoxybiphenyl	39.40	1.791
¹³ C-TrCB-OMe	M4M29	2,4,5-Trichloro-4'-methoxy[¹³ C ₁₂]biphenyl	34.87	0.722
TeCB-OMe	B101	2',3,5,5'-Tetrachloro-2-methoxybiphenyl	32.53	0.343
	4003S	2',4',5,6'-Tetrachloro-2-methoxybiphenyl	32.87	2.278
	4002S	2',3',5',6'-Tetrachloro-2-methoxybiphenyl	33.07	2.080
	B111	2',3,4,5'-tetrachloro-2-methoxybiphenyl	33.07	0.137
	B036	2',4,5',6'-Tetrachloro-2-methoxybiphenyl	33.33	1.766
	B041	2',3,3',5-tetrachloro-2-methoxybiphenyl	34.00	1.248
	4006S	2,2',4',6-Tetrachloro-4-methoxybiphenyl	34.07	1.566
	B117	3,3',5,5'-Tetrachloro-2-methoxybiphenyl	34.47	0.026
	B114	2',4,4',5-tetrachloro-2-methoxybiphenyl	35.20	1.605
	B115	2,2',5',6-tetrachloro-3-methoxybiphenyl	35.67	2.676
	B120	3',4,5',6-Tetrachloro-2-methoxybiphenyl	35.73	1.405
	B044	2',3,3',4'-Tetrachloro-2-methoxybiphenyl	36.13	2.201
	4005S	2',3',5',6'-Tetrachloro-3-methoxybiphenyl	36.73	2.120
	B112	2,3',4,5'-Tetrachloro-3-methoxybiphenyl	37.00	0.971
	4001S	2',3',4',5'-Tetrachloro-2-methoxybiphenyl	37.07	2.241
	B038	3,3',4',5-tetrachloro-2-methoxybiphenyl	37.13	0.970
	4009S	2',3,5,5'-Tetrachloro-4-methoxybiphenyl	37.13	1.010
	B105	2,2',3',6-Tetrachloro-3-methoxybiphenyl	37.13	3.548
	4008S	2',3,4',6'-Tetrachloro-4-methoxybiphenyl	37.60	2.238
	B102	3',5,5',6-Tetrachloro-2-methoxybiphenyl	37.73	1.923
	4010S	2',3',5',6'-Tetrachloro-4-methoxybiphenyl	38.33	2.281
	B113	3',4,5',6-Tetrachloro-3-methoxybiphenyl	39.13	1.368
	B116	2,3',4,4'-tetrachloro-3-methoxybiphenyl	39.47	2.003
	4004S	2',3',4',5'-Tetrachloro-3-methoxybiphenyl	40.73	2.000
	B123	3',4,4',6-Tetrachloro-3-methoxybiphenyl	41.67	2.161
	4007S	2',3',4',5'-Tetrachloro-4-methoxybiphenyl	42.47	2.478
	B121	2,3',4',5-Tetrachloro-4-methoxybiphenyl	42.47	2.756
	4PM79	3,3',4',5-Tetrachloro-4-methoxybiphenyl	42.67	1.765
¹³ C-TeCB-OMe	M4M61	2,3,4,5-Tetrachloro-4'-methoxy[¹³ C ₁₂]biphenyl	42.47	2.478
PeCB-OMe	B124	2',3,4',5,6'-Pentachloro-2-methoxybiphenyl	35.87	0.690
	5010S	2',3,4',5',6-Pentachloro-2-methoxybiphenyl	37.40	1.327
	B043	3,3',5,5',6-Pentachloro-2-methoxybiphenyl	38.73	0.890
	B037	2,2',3',4,6-Pentachloro-3-methoxybiphenyl	38.80	2.161
	B125	2',3,3',5,6-Pentachloro-2-methoxybiphenyl	38.80	2.160
	5007S	2',3,3',5',6'-Pentachloro-4-methoxybiphenyl	39.33	1.168
	B047	2,3',4,5',6-Pentachloro-3-methoxybiphenyl	39.47	0.930
	5002S	2',3',5,5',6'-Pentachloro-2-methoxybiphenyl	40.33	2.517
	B048	3,3',4',5,6-Pentachloro-2-methoxybiphenyl	41.73	1.802
	5004S	2,2',3',5',6'-Pentachloro-4-methoxybiphenyl	41.80	2.755
	B050	2,3',4,4',6-Pentachloro-3-methoxybiphenyl	42.07	1.762
	4PM120	2,3',4,5,5'-Pentachloro-4'-methoxybiphenyl	44.07	1.485
	4PM101	2,2',4,5,5'-Pentachloro-4'-methoxybiphenyl	44.20	2.558
	5009S	2,2',4',5,5'-Pentachloro-4-methoxybiphenyl	44.27	2.398
	2PM114	2,3,4,4',5-Pentachloro-2'-methoxybiphenyl	44.67	2.635
	5001S	2',3',4',5,5'-Pentachloro-2-methoxybiphenyl	44.73	2.557
	5006S	2',3,3',5',6'-Pentachloro-4-methoxybiphenyl	45.60	3.430
	5003S	2,2',3',4',5'-pentachloro-4-biphenyl	45.60	2.754
	3M118	2,3',4,4',5-Pentachloro-3-methoxybiphenyl	46.00	2.280
	4PM108	2,3,3',4,5'-Pentachloro-4'-methoxybiphenyl	46.13	2.635
	4M107	2,3,3',4',5-Pentachloro-4-methoxybiphenyl	46.27	2.398

	4PM97	2,2',3,4',5'-Pentachloro-4-methoxybiphenyl	46.60	3.551
	4PM127	3,3',4,5,5'-Pentachloro-4'-methoxybiphenyl	49.07	2.040
	5005S	2',3,3',4',5'-Pentachloro-4-methoxybiphenyl	50.00	3.628
HxCB-OMe	4M134	2,2',3,3',5,6'-Hexachloro-4-methoxybiphenyl	46.33	3.310
	6002S	2',3,3',5,5',6'-Hexachloro-4-methoxybiphenyl	46.73	2.360
	4M146	2,2',3,4',5,5'-Hexachloro-4-methoxybiphenyl	47.20	2.278
	3PM138	2,2',3,4',4',5'-Hexachloro-3-methoxybiphenyl	49.07	3.229
	4PM130	2,2',3,3',4',5'-Hexachloro-4-methoxybiphenyl	49.27	3.390
	4M163	2,3,3',4',5,6'-Hexachloro-4-methoxybiphenyl	49.80	3.272
	6001S	2',3,3',4',5,5'-Hepachloro-4-methoxybiphenyl	51.47	2.715
	4PM159	2,3,3',4,5,5'-Hexachloro-4'-methoxybiphenyl	51.53	2.715
	4M162	2,3,3',4',5,5'-Hexachloro-4-methoxybiphenyl	51.93	2.715
HpCB-OMe	3PM184	2,2',3,4,4',6,6'-Hepachloro-3'-methoxybiphenyl	46.80	1.962
	4M178	2,2',3,3',5,5',6'-Heptachloro-4-methoxybiphenyl	50.07	2.638
	3PM183	2,2',3',4,4',5,6'-Heptachloro-3-methoxybiphenyl	50.27	2.755
	3PM182	2,2',3,4,4',5,6'-Heptachloro-3'-methoxybiphenyl	50.27	2.478
	4M177	2,2',3,3',4',5,6'-Heptachloro-4-methoxybiphenyl	53.00	4.693
	3PM180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloro-3',methoxybiphenyl	54.20	2.360
	4PM172	2,2',3,3',4,5,5'-Heptachloro-4'-methoxybiphenyl	54.33	2.320
	4PM187	2,2',3,4',5,5',6'-Heptachloro-4-methoxybiphenyl	54.33	2.359
	4M193	2,3,3',4',5,5',6'-Heptachloro-4-methoxybiphenyl	54.87	2.003
¹³ C-HpCB-OMe	M4M187	2,2',3,4',5,5',6'-Heptachloro-4-methoxy[¹³ C ₁₂]biphenyl	50.67	2.835
	M4M172	2,2',3,3',4,5,5'-Heptachloro-4'-methoxy[¹³ C ₁₂]biphenyl	54.33	2.400
OCB-OMe	4M202	2,2',3,3',5,5',6,6'-Octachloro-4-methoxybiphenyl	52.80	3.710
	4PM201	2,2',3,3',4,5,6,6'-Octachloro-4'-methoxybiphenyl	53.40	3.273
	3PM203	2,2',3,4,4',5,5',6'-Octachloro-3'-methoxybiphenyl	56.33	1.090
	4PM198	2,2',3,3',4,5,5',6'-Octachloro-4'-methoxybiphenyl	56.47	1.170
	4PM199	2,2',3,3',4',5,5',6'-Octachloro-4-methoxybiphenyl	56.67	1.138
	4PM200	2,2',3,3',4,5,6,6'-Octachloro-4'-methoxybiphenyl	57.27	1.368
NoCB-OMe	4PM208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachloro-4'-methoxybiphenyl	58.13	0.385

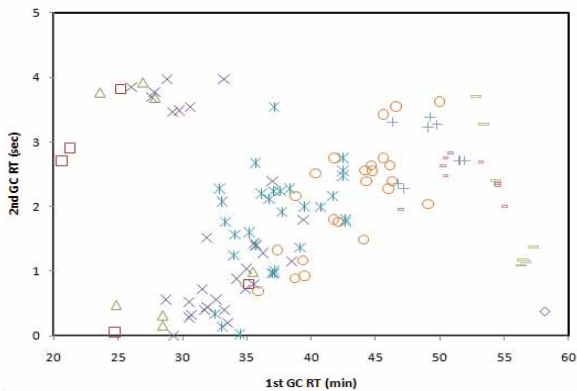


図57 GC×GCにおけるメトキシPCB異性体の保持時間2次元マップ

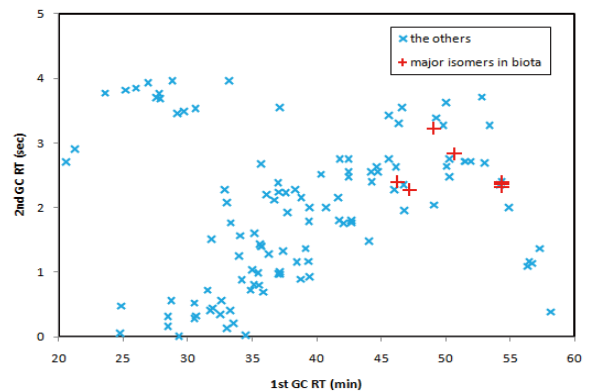


図58 GC×GCにおける生体中で主要なメトキシPCB異性体の保持時間2次元マップ

表35 メトキシPCB異性体の理論数と使用標準品の数およびGC×GCにおける分離ピーク数

MeO-PCB	isolated peak no.	STD isomer no.	ideal isomer no.
Monochloro	4	4	19
Dichloro	6	6	64
Trichloro	29	30	136
Tetrachloro	26	30	199
Pentachloro	23	24	199
Hexachloro	8	9	136
Heptachloro	8	9	64
Octachloro	6	6	19
Nonachloro	1	1	3
total	111	119	839

2.6.3.4 河川底質試料中の水酸化PCBの測定

開発した測定法の検証のため、河川底質を対象とし、実測を行った。試料は大都市を流れる河川とその流域運河の底質を風乾したものをを用いた。試料は、先山らの方法²⁴⁾に順じ、水酸化PCB測定のための精製を行ったのち、誘導體化（メチル化）を行った（2.6.2.2参照）。その精製試料液をGC×GC-HRTOFMSにより測定して得られた代表的な3Dクロマトグラム（TIC）を図59に示す。水酸化PCB用に精製を行った試料液からも多数のピークがクロマトグラム上に現れていることが分かる。しかも、GC×GCにより通常のGCでは分離不能なピーク（成分）が分離していることが分かる。このことは、水酸化PCBの異性体分離に有効なばかりではなく、共雑成分との分離にも効果があることを示していると言える。この三次元クロマトグラムに標準試料測定により確認した水酸化PCB（メトキシPCB）の保持時間を重ね合わせたものが、図60

である。主だったピークと標準試料の保持時間位置はほとんど重なりがなく、大きなピークのほとんどが、水酸化PCB（メトキシPCB）由来のものではないことが示唆された。しかしながら、検討に用いた標準試薬の数は837種あるモノ水酸化PCB異性体のうちの約18%しかカバーしておらず、この結果のみで判断するのは尚早であるといえる。

図61は、同じ底質試料の一～九塩化モノ水酸化PCB（モノメトキシPCB）に相当する質量部分を抜き出し、それらを1つに合成したRIC（Reconstructed Ion Chromatogram）である。図から分かるように、測定した試料からは二～八塩化モノ水酸化PCB（モノメトキシPCB）と予想されるピークが検出されている。検出されたピークの数を通通常のGCによるものと比較したものを表36にまとめた。二～六塩素化体において、GC×GCによるピーク検出数（分離数）は、通常のGCのものを上回っており、総数では、

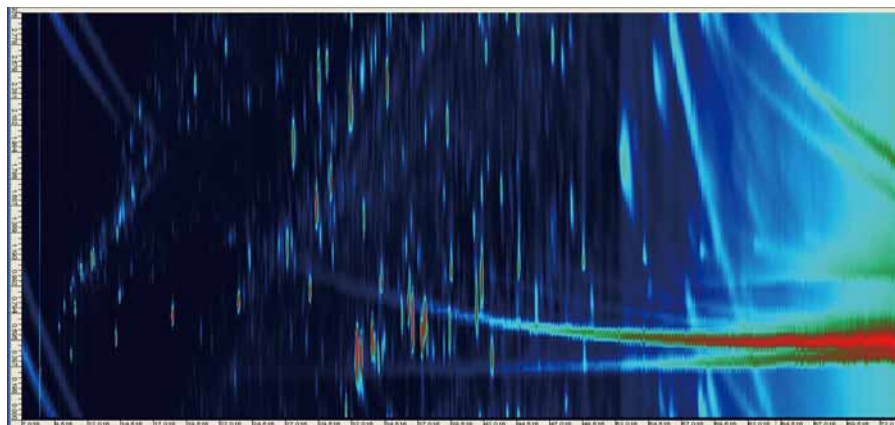


図59 GC×GC-HRTOFMS測定による河川底質の2次元TIC

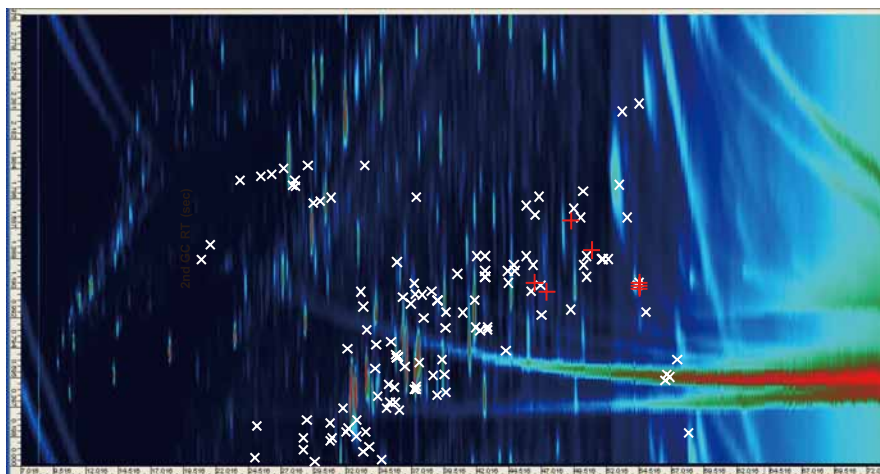


図60 GC×GC-HRTOFMS測定による河川底質の2次元TICにメトキシPCB異性体の保持時間2次元マップを重ね合わせたところ

GC×GCで151本、通常のGCで125本であった。このことより、通常のGCと比較して、GC×GCでは約20%のピーク分離が向上したといえる。この場合でも、入手した水酸化PCB標準品のRTと一致するものはほとんどなく、大部分の異性体の同定はできなかった（図 62～66）。HRTOFMS 測定より得られた質量スペクトルの解析から、主なピークのほとんどがメトキシPCBのものではないことが、確認できた（図 67）（一部のピークはメトキ

シ塩素化ジフェニルエーテルのものであることが確認できた）。しかし、遙かに多数のマイナーなピークが出現しており、その中に水酸化PCB（メトキシPCB）が含まれる可能性は否定できない。検出装置の感度向上に加え、現在の手作業による確認手法では、膨大なピークの物質の同定はほぼ不可能であり、何らかの解析手法あるいは検出法を開発する必要があると考えられた。

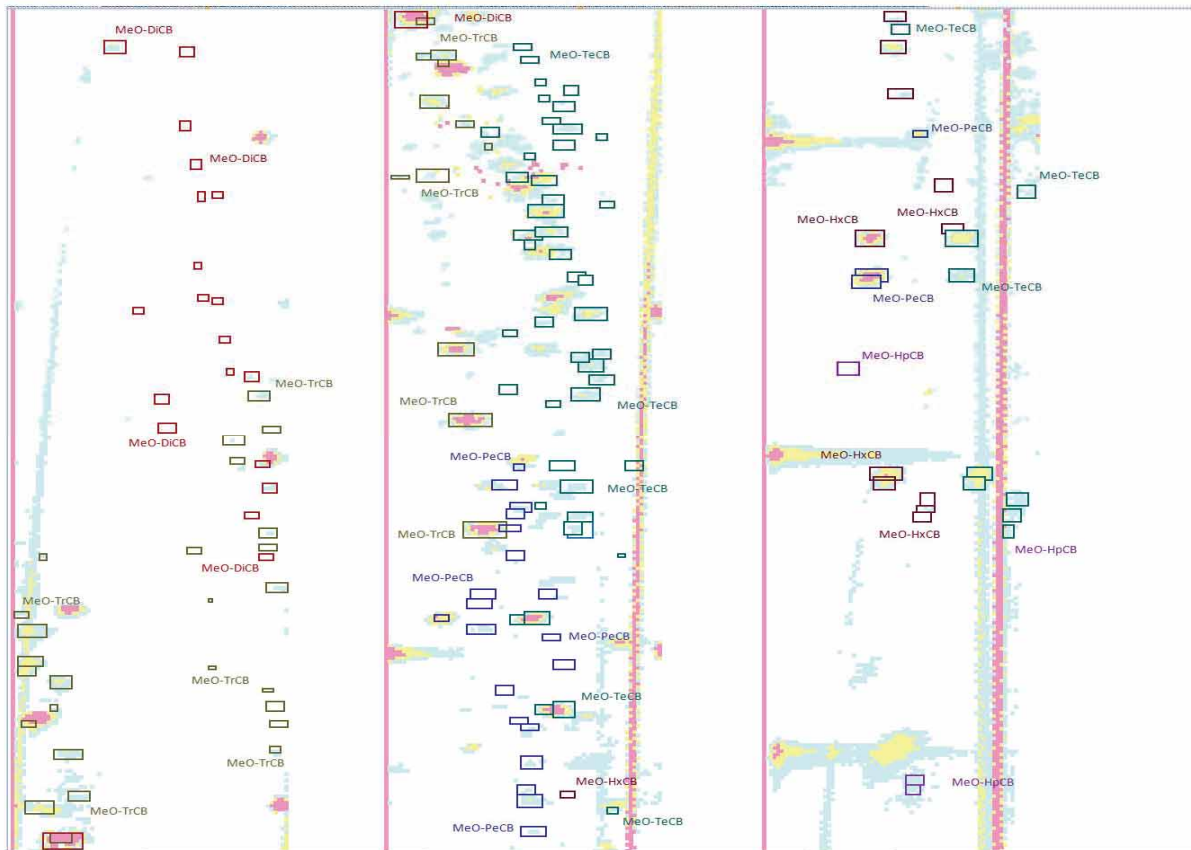


図61 GC×GC-HRTOFMS測定による河川底質の2次元RICとメトキシPCB異性体の保持時間

表36 GCおよびGC×GC測定による河川底質からの検出ピーク数

Monitoring for	by GC	by GC×GC
Monochloro	nd	nd
Dichloro	17	21
Trichloro	31	38
Tetrachloro	42	54
Pentachloro	21	23
Hexachloro	11	13
Heptachloro	3	3
Octachloro	nd	nd
Nonachloro	nd	nd
total	125	152

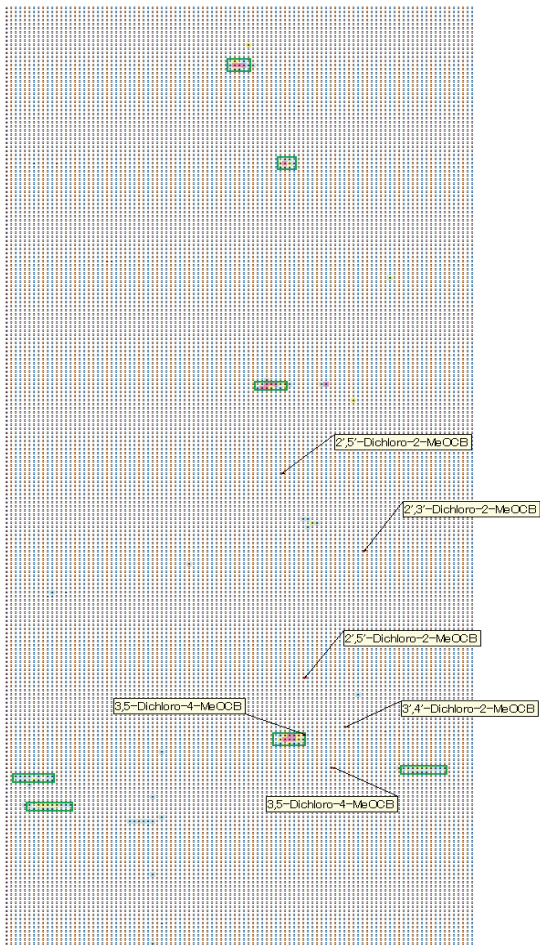


図62 GC×GC-HRTOFMS による河川底質中の MeO-DiCBの2次元SIMクロマトグラム
色つきの矩形は検出されたピーク，化合物名は標準品の保持時間

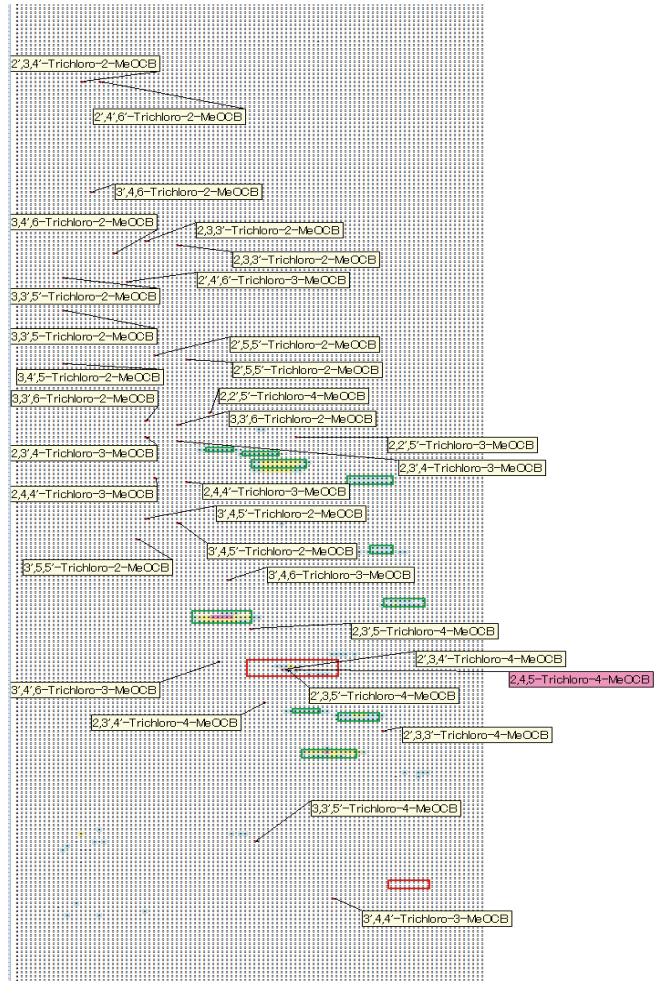


図63 GC×GC-HRTOFMSによる河川底質中のMeO-TrCBの2次元SIMクロマトグラム
色つきの矩形は検出されたピーク，化合物名は標準品の保持時間

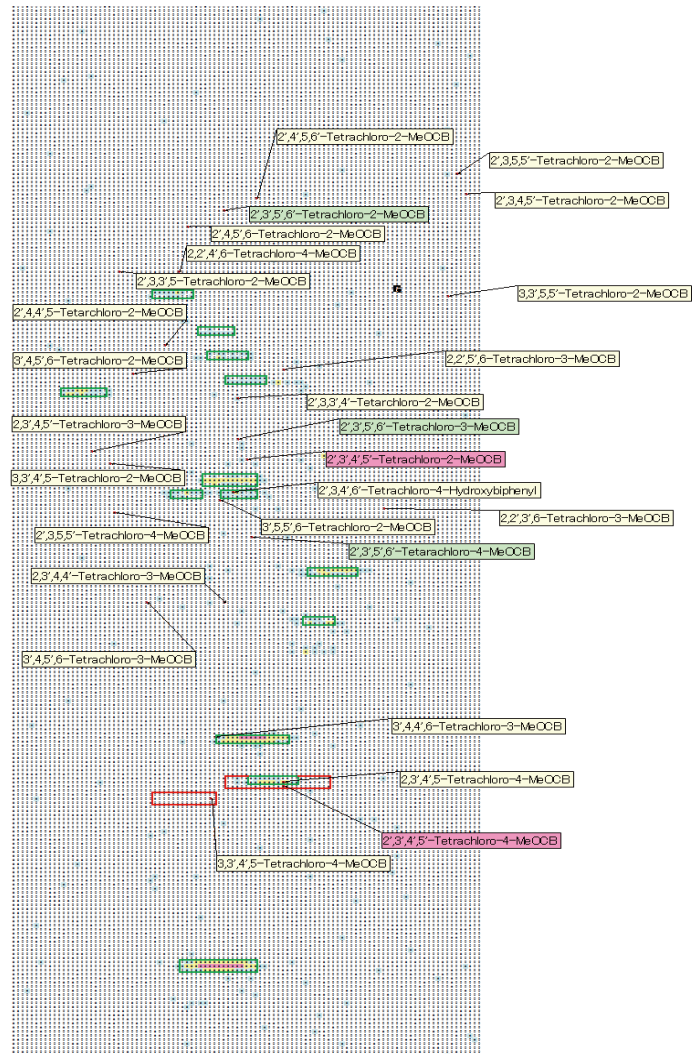


図64 GC×GC-HRTOFMSによる河川底質中のMeO-TeCBの2次元SIMクロマトグラム
 色つきの矩形は検出されたピーク、化合物名は標準品の保持時間

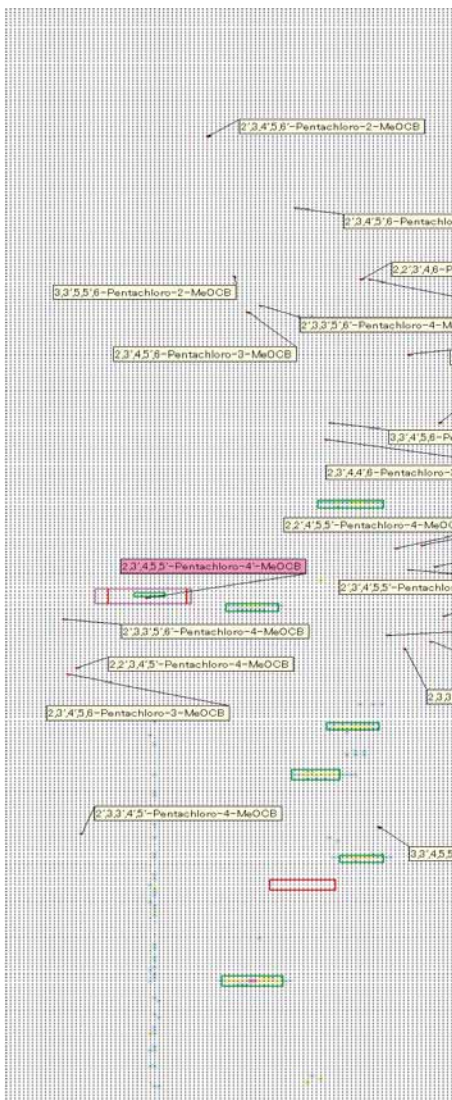


図65 GC×GC-HRTOFMSによる河川底質中のMeO-PeCBの2次元SIMクロマトグラム
色つきの矩形は検出されたピーク、化合物名は標準品の保持時間

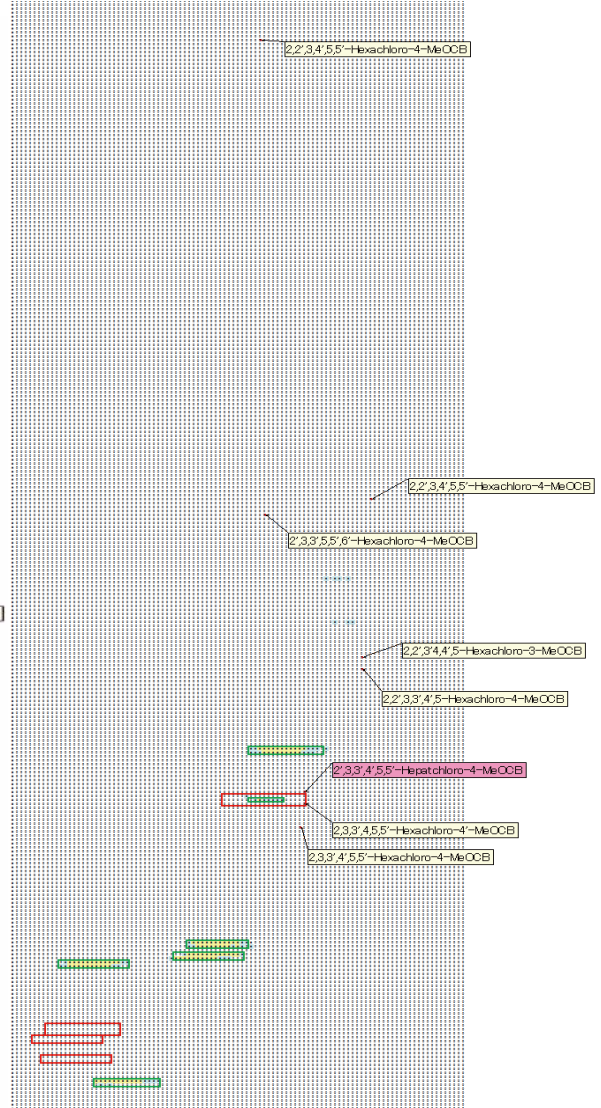


図66 GC×GC-HRTOFMSによる河川底質中のMeO-HxCBの2次元SIMクロマトグラム
色つきの矩形は検出されたピーク、化合物名は標準品の保持時間

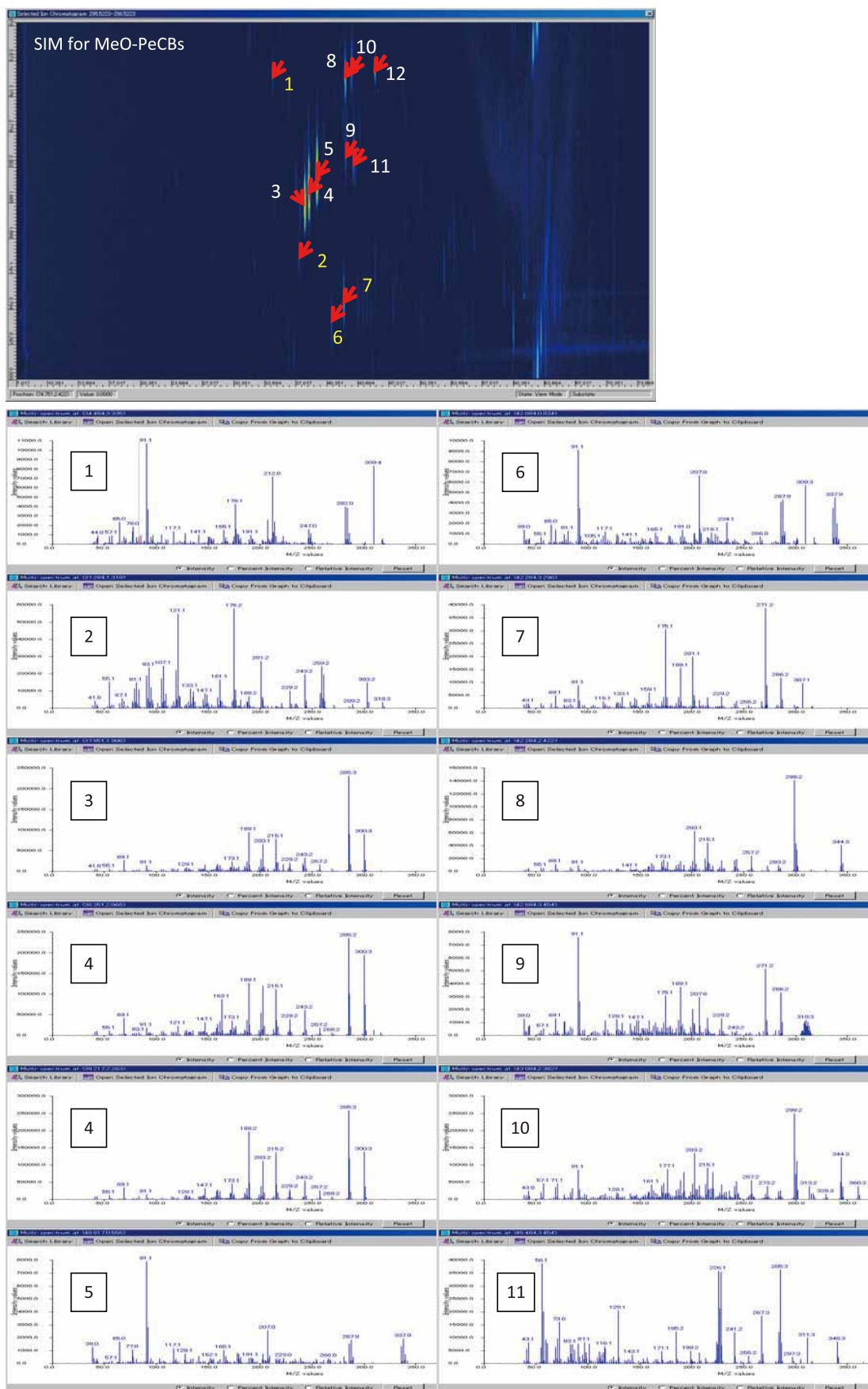


図67 GC×GC-HRTOFMSによる河川底質の2次元SIMクロマトグラム（MeO-PeCB用）中の主なピークとそのマススペクトル
 全てのピークはMeO-PeCBではなく、No.1, 2, 6, 7はハロゲン化合物

2.6.4 まとめ

理論異性体数が839あるモノ水酸化PCBの精密な分析を可能にするために、一般的なキャピラリーガスクロマトグラフ (GC) よりも理論段数が1桁以上高い多次元ガスクロマトグラフ (GC×GC) による分離と、一塩化～九塩化同族体の一括測定を可能にするため高分解能飛行時間型質量分析計 (HRTOFMS) を組み合わせた分析法を開発し、現時点で入手可能な119種のモノ水酸化PCBの標準品に基づき、GC×GCにおける保持時間を計測し、河川底質試料中の水酸化PCBの測定を行った。

5%-フェニル/メチルシリコーン系カラムと50%-フェニル/メチルシリコーン系カラムの組み合わせによる最適化条件下で、111本/119種のピーク分離を達成した。しかし、従来のGCと比較し5%程度の分離度向上に留まっており、GCカラムの種類や仕様の変更、温度、圧力条件の最適化には余地があると考えられる。

水酸化PCB分析用に前処理を施した河川底質からは、メトキシPCB (水酸化PCBのメチル誘導体) に相当する質量イオンクロマトグラム上に多数のピークを確認し、その数はGCで125であったのに対し、GC×GCでは152であった。しかし、感度不足と夾雑物の影響のためTOFMSによって得られた質量スペクトルからは、明確なメトキシPCBの同定ができなかった。

今後、GC×GC-HRTOFMSに対しては、検出感度の向上と、膨大な物質の同定を可能にする解析手法の開発が求められる。さらに環境分野での実用を考える上では、検出装置のダイナミックレンジの拡張も必須であろう。

文献

- 1) Erickson M.D. (1997) Analytical chemistry of PCBs, 2nd Edition. Boca Raton, Lewis Publishers
- 2) Lohmann R., Ockenden W.A., Shears J. and Jones K.C. (2001) Atmospheric distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans (PCDD/Fs), and non-ortho biphenyls (PCBs) along a North-South Atlantic transect, Environ. Sci. Technol., 35, 4046-4053
- 3) Ogata Y., Takada H., Mizukawa K., Hirai H., Iwasa S., Endo S., Mato Y., Saha M., Okuda K., Nakashima A., Murakami M., Zurcher N., Booyatumanondo R., Zakaria M.P., Dung L.Q., Gordon M., Miguez C., Suzuki S., Moore C., Karapanagioti H.K., Weerts S., McClurg T., Burres E., Smith W., Van Velkenburg M., Lang J.S., Lang R.C.,

- Laursen D., Danner B., Stewardson N. and Thompson R.C. (2009) International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal Waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs, Marine Pollut. Bul., 58, 1437-1446
- 4) Hansen G.H. (1999) The ortho side of PCBs: Occurrence and disposition, Kluwer Academic Publishers
- 5) Gilbertson M., Kubiak T., Ludwig J. and Fox G. (1991) Great-Lakes Embryo Mortality, Edema, and Deformities Syndrome (*Glemeds*) in Colonial Fish-Eating Birds - Similarity to Chick-Edema Disease, J. Toxicol. Environ. Health, 33, 455-520
- 6) Mossner S. and Ballschmiter K. (1997) Marine mammals as global pollution indicators for organochlorines, Chemosphere, 34, 1285-1296
- 7) Letcher R.J., Norstrom R.J. and Bergman A. (1995) Geographical-distribution and identification of methyl sulfone PCB and DDE metabolites in pooled polar bear (*Ursus-maritimus*) adipose-tissue from western-hemisphere arctic and sub-arctic regions, Sci. Total Environ., 161, 409-420
- 8) Noel M., Barrett-Lennard L., Guinet C., Dangerfield N. and Ross P.S. (2009) Persistent organic pollutants (POPs) in killer whales (*Orcinus orca*) from the Crozet Archipelago, southern Indian Ocean, Marine Environ. Research, 68, 196-202
- 9) Murai K., Okamura K., Tsuji H., Kajiwara E., Watanabe H., Akagi K. and Fujishima M. (1987) Thyroid-function in Yusho patients exposed to polychlorinated biphenyls (PCB), Environ. Research, 44, 179-187
- 10) Masuda Y. and Schecter A. (1992) Exposed and Control Human Blood-Levels from Guam and Binghamton Workers and Yusho Patients, Chemosphere, 25, 1091-1094
- 11) Ryan J.J., Levesque D., Panopio L.G., Sun W.F., Masuda Y. and Kuroki H. (1993) Elimination of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) from human blood in the Yusho and Yu-cheng rice oil poisonings, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 24, 504-512
- 12) Guo Y.L.L., Lambert G.H., Hsu C.C. and Hsu M.M.L. (2004) Yucheng: health effects of prenatal exposure to polychlorinated biphenyls and dibenzofurans, Interna-

- tional Arch. Occupational Environ. Health, 77, 153-158
- 13) Koopmanesseboom C., Huisman M., Weisglaskuperus N., Vanderpauw C.G., Tuinstra L.G.M.T., Boersma E.R., Sauer P.J.J. (1994) PCB and dioxin levels in plasma and human-milk of 418 dutch women and their infants - predictive value of PCB congener levels in maternal plasma for fetal and infants exposure to PCBs and dioxins, *Chemosphere*, 28, 1721-1732
 - 14) Schecter A., Papke O., Tung K.C., Joseph J., Harris T.R. and Dahlgren J. (2005) Poly- brominated diphenyl ether flame retardants in the US population: Current levels, temporal trends, and comparison with dioxins, dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls, *J. Occupational Environ. Medicine*, 47, 199-211
 - 15) Block W.D., Cornish H.H. (1959) Metabolism of biphenyl and 4-chloro-biphenyl in the rabbit, *J. Biol. Chem.*, 234, 3301-3302
 - 16) Yoshimura H., Yamamoto H., Saeki S. (1973) Metabolic studies on polychlorinated biphenyls. II Metabolic fate of 2,4,3',4'-tetrachlorobiphenyl in rats, *Chem. Pharm. Bull.*, 21, 231-236
 - 17) Hutzinger O., Jamieson W.D., Safe S., Paulmann L., Ammon R. (1974) Identification of metabolic dechlorination of highly chlorinated biphenyl in rabbit, *Nature*, 252, 698-699
 - 18) Yamamoto H., Yoshimura H. (1973) Metabolic studies on polychlorinated biphenyls. III Complete structure and acute toxicity of the metabolite of 2,4,3',4'-tetrachlorobiphenyl, *Chem. Pharm. Bull.*, 21, 2237-2238
 - 19) ATSDR (1997) Toxicological profile for polychlorinated biphenyls, US Department of Health and Human Services
 - 20) 黒田純子, 永田功, 黒田洋一郎 (2003) 低濃度水酸化PCBによる甲状腺ホルモン依存性小脳プルキンエ細胞発達分化の阻害, 環境ホルモン学会研究発表会要旨集, 6 : 374
 - 21) Connor K., Ramamoorthy K., Moore M., Mustain M., Chen I., Safe S., Zacharewski T., Gillesby B., Joyeux A., Balaguer P. (1997) Hydroxylated polychlorinated biphenyls (PCBs) as estrogens and antiestrogens: structure-activity relationships, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 145, 111-123
 - 22) 能町真実, 白石不二雄, 西川智浩, 奥村為男, 滝上英孝, 西川淳一, 白石寛明, John S. Edmonds, 森田昌敏 (2003) ヒト及びメダカER遺伝子導入酵母アッセイを用いた水酸化PCB類 (91物質) のエストロゲン活性について, 環境ホルモン学会研究発表会要旨集, 6 : 263
 - 23) Kimura-Kuroda J., Nagata I., Kuroda Y. (2007) Disrupting effects of hydroxy-polychlorinated biphenyl (PCB) congeners on neuronal development of cerebellar Purkinje cells: A possible causal factor for developmental brain disorders?, *Chemosphere*, 67, S412-S420
 - 24) 鈴木元治, 鶴川正寛, 松村千里, 中野武 (2009) 水酸化PCBの大気中濃度の測定, 第18回環境化学討論会要旨集, 440-441
 - 25) Ueno D., Darling C., Alae M., Campbell L., Pacevicius G., Teixeira C., Muir D. (2007) Detection of Hydroxylated Polychlorinated Biphenyls (OH-PCBs) in the Abiotic Environment: Surface Water and Precipitation from Ontario, Canada. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1841-1848
 - 26) 先山孝則, 奥村為男, 森義明 (2005) 水環境中の水酸化PCBについて, 第14回環境化学討論会要旨集, 498-499
 - 27) 先山孝則, 山本敦史, 角谷直哉, 福山丈二, 奥村為男 (2007) 水環境中の水酸化PCBについて (2) 底質中PCBとの比較, 第16回環境化学討論会要旨集, 408-409
 - 28) 森田健志, 島瀬正博, 福沢志保, 國武明伸, 先山孝則, 奥村為男 (2007) PCB汚染土壌中の水酸化PCBについて, 第16回環境化学討論会要旨集, 464-465
 - 29) Brubaker W.W., Hites R.A. (1998) OH reaction kinetics of gas-phase alpha- and gamma-hexachlorocyclohexane and hexachlorobenzene, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 766-769
 - 30) 難波智史, 原亜希子, 志岐勇馬, 松田宗明, 河野公栄, 森田昌敏 (2008) 水試料中の水酸化PCBsの検出とその起源, 第17回環境化学討論会要旨集, 470-471
 - 31) Hovander L., Malmberg T., Athanasiadou M., Athanasiadis L., Rahm S., Bergman A., Wehler E.K. (2002) Identification of hydroxylated PCB metabolites and other phenolic halogenated pollutants in human blood plasma, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 42, 105-117
 - 32) Blomberg J., Schoenmakers P.J., Beens J. and Tijssen R. (1997) Comprehensive two-dimensional gas chroma-

- tography (GC×GC) and its applicability to the characterization of complex (petrochemical) mixtures, *Hrc J. High Resol. Chromatogr.*, 20, 539- 544
- 33) Vendeuvre C., Ruiz-Guerrero R., Bertoncini F, Duval L. and Thiebaut D. (2007) Comprehensive two-dimensional gas chromatography for detailed characterization of petroleum products, *Oil & Gas Sci. Technol.-Revue De L Institut Francais Du Petrole*, 62, 43-55
- 34) Bicchi C., D'Amato A. and Rubiolo P. (1999) Cyclodextrin derivatives as chiral selectors for direct gas chromatographic separation of enantiomers in the essential oil, aroma and flavour fields, *J. Chromatogr. A*, 843, 99-121
- 35) Cajka T. and Hajslova J. (2007) Gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry in food analysis, *LC GC Europe*, 20, 25-+
- 36) Ochiai N., Ieda T., Sasamoto K., Fushimi A., Hasegawa S., Tanabe K. and Kobayashi S. (2007) Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry and simultaneous nitrogen phosphorous and mass spectrometric detection for characterization of nanoparticles in roadside atmosphere, *J. Chromatogr. A*, 1150, 13-20
- 37) Shunji H., Yoshikatsu T., Akihiro F., Hiroyasu I., Kiyoshi T., Yasuyuki S., Masa-Aki U., Akihiko K., Kazuo T., Hideyuki O. and Katsunori A. (2008) Quantification of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans by direct injection of sample extract into the comprehensive multidimensional gas chromatograph/high-resolution time-of-flight mass spectrometer, *J. Chromatogr. A*, 1178, 187-198
- 38) Hong J.E., Pyo H., Park S.J. and Lee W. (2005) Solid-phase microextraction with on-fiber derivatization for the determination of hydroxy-polychlorinated biphenyl compounds in urine, *Analytica Chimica Acta*, 539, 55-60
- 39) 奥村為男 (2003) 水酸化ポリ塩化ビフェニル (PCB-OH) の分析について, 第12回環境化学討論会要旨集, 212-213
- 40) 松本幸一郎, 井関直政, 亀田洋, 奥村為男, 森田昌敏, 塩崎卓哉 (2005) 各誘導体化試薬による水酸化PCBsのメチルエーテル誘導体化効率について, 第14回環境化学討論会講演要旨集, 496-497
- 41) 落合伸夫, 家田曜世, 笹本喜久男, 橋本俊次, 高澤嘉一, 伏見暁洋, 田邊潔 (2008) スターバー抽出—GC×GC- 高分解能TOF-MSによる水中のPOPsの超高感度分析, 第17回環境化学討論会講演要旨集, 446-447
- 42) 高澤嘉一, 橋本俊次, 田邊潔, 柴田康行, 田中一夫, 上田祥久, 落合伸夫, 家田曜世, 笹本喜久男, 神田広興, (2008) GC×GC/HRTOFMSによる大気中POPs測定法の検討, 第17回環境化学討論会講演要旨集, 448-449

[資料]

I 研究の組織と研究課題の構成

1 研究の組織

[A 研究担当者]

化学環境研究領域

領域長	柴田康行
有機環境計測研究室	田邊 潔 伊藤裕康 橋本俊次 高澤嘉一 伏見暁洋

循環型社会廃棄物研究センター

副センター長	野馬幸生
--------	------

[B 客員研究員]

佐々木裕子	(東京都環境科学研究所)	(平成18～20年度)
-------	--------------	-------------

[C 共同研究者]

姉崎克典	(北海道環境科学研究所)	(平成18～20年度)
半野勝正	(千葉県環境研究センター)	(平成18～20年度)
星 純也	(東京都環境科学研究所)	(平成18～20年度)
山本 央	(東京都環境科学研究所)	(平成18～20年度)
田中一夫	(日本電子株式会社)	(平成18～20年度)
生方正章	(日本電子株式会社)	(平成18～20年度)
落合伸夫	(ゲステル株式会社)	(平成18～20年度)
笹野喜久男	(ゲステル株式会社)	(平成18～20年度)
家田曜世	(ゲステル株式会社)	(平成18～20年度)
本田 守	(株式会社島津テクノリサーチ)	(平成18～20年度)
高菅卓三	(株式会社島津テクノリサーチ)	(平成18～20年度)

2 研究課題と担当者 (*共同研究者)

- (1) GC×GC-HRTOFMSによる一般廃棄物却施設排ガス及び飛灰中のダイオキシン類の直接定量
橋本俊次, 伊藤裕康, 半野勝正*, 姉崎克典*
- (2) TD-GC×GC-HRTOFMSによる大気中POPsの測定
高澤嘉一, 橋本俊次
- (3) TD-GC-MSとTD-GC×GC-MSによる大気粒子中のPAHsと組成の測定
伏見暁洋, 家田曜世*, 落合伸夫*, 星 純也*, 橋本俊次, 田邊 潔
- (4) SBSE-TD-GC×GC-HRTOFMSによる水中POPsの高感度分析
高澤嘉一, 家田曜世*, 落合伸夫*
- (5) フッ素処理製品中の残留性有機フッ素化合物の測定
高澤嘉一, 田邊 潔
- (6) GC×GC-HRTOFMSによる底質中水酸化PCBの測定
橋本俊次, 本田 守*, 高菅卓三*, 生方正章*, 田中一夫*

II 研究成果発表一覧

1 誌上発表

発表者・(刊年)・題目・掲載誌・巻(号)・頁

Deguchi Y., Tanaka N., Tsuzaki M., Fushimi A., Kobayashi S., Tanabe K. (2008) Detection of components in nanoparticles by resonant ionisation and laser breakdown time-of-flight mass spectrometry, *Environ. Chem.*, 5(6), 402-412

Fushimi A., Hasegawa S., Tanabe K., Kobayashi S. (2007) Investigation of characterization method for nanoparticles in roadside atmosphere by thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry using a pyrolyzer, *Sci. Total Environ.*, 386, 83-92

Fushimi A., Hasegawa S., Takahashi K., Fujitani Y., Tanabe K., Kobayashi S. (2008) Atmospheric fate of nuclei-mode particles estimated from the number concentrations and chemical composition of particles measured at roadside and background sites, *Atmos. Environ.*, 42, 949-959

Hashimoto S., Takazawa K., Fushimi A., Ito H., Tanabe K., Noma Y., Shibata Y., Ubukata M., Kusai A., Tanaka K. (2007) Preliminary study on direct measurement of PCDD/Fs in extract from samples by comprehensive multidimensional GC/high resolution TOFMS, *Organohalogen Compd.*, 69, 1106-1109

Hashimoto S., Takazawa Y., Fushimi A., Ito H., Tanabe K., Shibata Y., Ubukata M., Kusai A., Tanaka K., Otsuka H., Anezaki K. (2008) Quantification of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by direct injection of sample extract into the comprehensive multidimensional gas chromatograph/high-resolution time-of-flight mass spectrometer, *J. Chromatogr. A.*, 1178, 187-198

Ieda T., Ochiai N., Sasamoto K., Fushimi A., Hasegawa S., Tanabe K., Kobayashi S., Hoshi J., Amano S., Sasaki Y. (2007) Determination of PAHs in atmospheric particles by direct thermal desorption and comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometer, *Organohalogen Compd.*, 69, 2926-2929

Ochiai N., Ieda T., Sasamoto K., Fushimi A., Hasegawa S., Tanabe K., Kobayashi S. (2007) Characterization of organic compounds in atmospheric nanoparticles by thermal desorption - GC × GC coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry, *Organohalogen Compd.*, 69, 2930-2933

Ochiai N., Ieda T., Sasamoto K., Fushimi A., Hasegawa S., Tanabe K., Kobayashi S. (2007) Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry and simultaneous nitrogen phosphorous and mass spectrometric detection for characterization of nanoparticles in roadside atmosphere, *J. Chromatogr. A.*, 1150, 13-20

高澤嘉一 (2008) 二次元ガスクロマトグラフィーの環境分析への応用, *ぶんせき*, 10, 528

伏見暁洋 (2008) 加熱脱着GC/MSによる自動車排気由来ナノ粒子の分析, *ぶんせき*, 2, 84-85

伏見暁洋, 長谷川就一, 藤谷雄二, 高橋克行, 斉藤勝美, 田邊潔, 小林伸治 (2008) 加熱脱着GC/MSによるディーゼル排気及び大気中ナノ粒子の有機成分分析, *エアロゾル研究*, 23(3), 163-171

- Fushimi A., Hasegawa S., Saitoh K., Fujitani Y., Takahashi K., Tanabe K., Kobayashi S. (2006) Chemical Composition of Nanoparticles in Roadside Atmosphere in Japan, 10th ETH Conference on Combustion Generated Particles, Zurich, Switzerland
- Kobayashi S.(2006) Measurements of Ultrafine Particles in the Roadside and Urban Atmospheres, 10th ETH Conference on Combustion Generated Particles, Zurich, Switzerland
- Hasegawa S., Fushimi A., Kobayashi S., Tanabe K., Fujitani Y. (2006) Size distribution and chemical composition of nanoparticles in roadside atmosphere, 7th Int. Aerosol Conf., St. Paul, USA
- Hasegawa S., Takahashi K., Fushimi A., Jia Y.T., Duan J.C., Yang L., Shi Z.B., Ohara T., Wakamatsu S., Ma Y.L., He K.B., Hao J.M. (2007) A comparison of elemental and organic carbon in the urban atmosphere of Tokyo and Beijing in four seasons: The 10th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Hong Kong
- Hasegawa S., Fushimi A., Takahashi K., Fujitani Y., Tanabe K., Kobayashi S. (2008) Size-resolved carbonaceous particles in roadside and ambient atmosphere in Japan, 9th Int. Conf. Carbonaceous Particles Atmos., Berkeley, USA
- Hashimoto S., Takazawa Y., Fushimi A., Ito H., Tanabe K., Noma Y., Shibata Y., Ubukata M., Kusai A., Tanaka K. (2007) Preliminary study on direct measurement of PCDD/Fs in extracts from samples by comprehensive multidimensional GC/high resolution TOFMS, DIOXIN 2007 International Symposium, Tokyo
- Ieda T., Ochiai N., Sasamoto K., Fushimi A., Hasegawa S., Tanabe K., Kobayashi S. (2007) Determination of PAHs in atmospheric size-resolved particles by direct thermal desorption and comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometer (Poster), 4th GC×GC Symposium, Dalian, China
- Ieda T., Ochiai N., Sasamoto K., Fushimi A., Hasegawa S., Tanabe K., Kobayashi S., Hoshi J., Sasaki Y. (2007) Determination of PAHs in atmospheric particles by direct thermal desorption and comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometer, DIOXIN 2007 International Symposium, Tokyo
- Ochiai N., Ieda T., Sasamoto K., Fushimi A., Hasegawa S., Tanabe K., Kobayashi S. (2007) Characterization of organic compounds in atmospheric nanoparticles by thermal desorption - GC×GC coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry, DIOXIN 2007 International Symposium, Tokyo
- Ochiai N., Sasamoto K., Ieda T., Fushimi A., Hasegawa S., Kobayashi S., Tanabe K. (2006) Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography Coupled with High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometry for Characterization of Nano Particles in Roadside Atmosphere, The 29th International Symposium on Capillary Chromatography and The 3rd GC×GC Symposium, Riva del Garda, Italy
- 家田曜世, 落合伸夫, 笹本喜久男, 伏見暁洋, 長谷川就一, 田邊潔, 小林伸治 (2006) 直接加熱導入 GC×GC-qMS による沿道大気中ナノ粒子の分析 (2) -PAHsの高感度分析-, 第15回環境化学討論会, 仙台
- 家田曜世, 落合伸夫, 笹本喜久男, 橋本俊次, 伏見暁洋, 高澤嘉一, 田邊潔, 星純也, 天野冴子, 佐々木裕子 (2008) 直接加熱導入GC×GC-高分解能TOF-MSによる大気粒子中POPsの分析, 第17回環境化学討論会, 神戸
- 大須賀潤一, Schlabach M., 生方正章, 野嶋一哲, 田中一夫, 高澤嘉一, 柴田康行 (2008) GC×GC-HRTOFMSによる大気中汚染物質の分離分析, 第17回環境化学討論会, 神戸
- 落合伸夫, 家田曜世, 笹本喜久男, 伏見暁洋, 長谷川就一, 田邊潔, 小林伸治 (2006) 直接加熱導入 GC×GC-qMS による沿道大気中ナノ粒子の分析 (1) -キャラクターゼーション-, 第15回環境化学討論会, 仙台
- 落合伸夫, 伏見暁洋 (2006) GC×GC-MSの環境分析への適用, 第9回日本水環境学会シンポジウム, 東京
- 落合伸夫, 家田曜世, 笹本喜久男, 伏見暁洋, 橋本俊次, 長谷川就一, 田邊潔, 小林伸治 (2007) 直接加熱導入 GC×GC-MSによる沿道大気中ナノ粒子の分析その3 -高分解能TOF-MSとNPD/qMSによるキャラクターゼーション-, 第16回環境化学討論会, 北九州

落合伸夫, 家田曜世, 笹本喜久男, 橋本俊次, 高澤嘉一, 伏見暁洋, 田邊潔 (2008) スターバー抽出-GC×GC-高分解能TOF-MSによる水中のPOPsの超高感度分析, 第17回環境化学討論会, 神戸

斉藤勝美, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 長谷川就一, 高橋克行, 田邊潔, 小林伸治 (2008) ディーゼル排出ナノ粒子 (<30 nm) の化学組成 (2) 元素とイオン, 第49回大気環境学会年会, 金沢

鈴木規之, 今泉圭隆, 櫻井健郎, 田邊潔, 柴田康行, 白石寛明 (2008) グローバル多媒体モデルによる形態別水銀の地球規模動態と大気観測値との比較, 第17回環境化学討論会, 神戸

高澤嘉一 (2006) 大気中フッ素テロマー類の分析法に関する研究, 第15回環境化学討論会, 仙台

高澤嘉一 (2007) フッ素処理製品におけるポリフルオロアルキル化合物の定量, 第68回分析化学討論会, 宇都宮

高澤嘉一, 橋本俊次, 伊藤裕康, 田邊潔 (2007) 熱脱離GC/MSを用いた市販製品中の有機フッ素化合物の検索, 第16回環境化学討論会, 北九州

高澤嘉一, 橋本俊次, 伊藤裕康, 田邊潔 (2007) 熱脱離GC/MSによる防水加工製品中のフルオロアルキル化合物分析, 日本分析化学会第56年会, 徳島

高澤嘉一, 橋本俊次, 田邊潔, 柴田康行, 田中一夫, 上田祥久, 落合伸夫, 家田曜世, 笹本喜久男, 神田広興 (2008) GC×GC/HRTOFMSによる大気中POPs測定法の検討, 第17回環境化学討論会, 神戸

高橋克行, 長谷川就一, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 田邊潔, 小林伸治, 若松伸司 (2006) 大気中ナノ粒子の総合観測 (1) 粒径分布の長期連続観測, 第23回エアロゾル科学・技術研究討論会, 福岡

高橋克行, 長谷川就一, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 田邊潔, 若松伸司, 小林伸治 (2006) 都市大気中ナノ粒子の観測と動態解析 (1) 個数濃度と粒径分布の多点観測, 第47回大気環境学会年会, 東京

高橋克行, 長谷川就一, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 田邊潔, 小林伸治 (2007) 沿道と一般環境における大気中ナノ粒子の粒径分布, 第24回エアロゾル科学・技術研究討論会, 和光

高橋克行, 長谷川就一, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 田邊潔, 小林伸治 (2007) 幹線道路沿道における大気中ナノ粒子の粒径分布の長期観測, 第48回大気環境学会年会, 岡山

橋本俊次 (2007) GC×GC/HR-TOFMSによる残留性有機汚染物質の測定, 全日本科学機器展in大阪2007 新産業を創る先端科学技術フォーラム2007 第2回環境問題セミナー—環境計測技術の最先端—, 日本化学会, 大阪

橋本俊次, 伏見暁洋, 伊藤裕康, 田邊潔, 生方正章, 草井明彦, 田中一夫 (2007) 多次元GC/TOFMSによる試料抽出液中ダイオキシン類の直接定量 (ポスター), 第16回環境化学討論会, 北九州

橋本俊次 (2008) GC×GC/HR-TOFMSによる残留性有機汚染物質の測定, 全日本科学機器展in東京2008日本分析化学会環境分析懇談会「POPs条約の動向と分析法」, 日本化学会, 東京

橋本俊次 (2008) 最新の計測技術 (GC×GC-HRTOF/MS) の環境調査への適用, 埼玉県環境科学国際センター, 埼玉

橋本俊次 (2008) ダイオキシン分析の最近の動向およびダイオキシン汚染の起源について, 埼玉県環境科学国際センター, 埼玉

橋本俊次, 高澤嘉一, 田邊潔, 柴田康行, 上田祥久, 神田広興 (2008) GC×GC/HRTOFMSによる大気中PCB測定法の検討, 第17回環境化学討論会, 神戸

長谷川就一, 伏見暁洋, 斉藤勝美, 小林伸治, 田邊潔, 藤谷雄二, 高橋克行, 若松伸司 (2006) 大気中ナノ粒子の総合観測 (2) 主要成分の分析による粒子組成, 第23回エアロゾル科学・技術研究討論会, 福岡

長谷川就一, 伏見暁洋, 高橋克行, 藤谷雄二, 田邊潔, 若松伸司, 小林伸治 (2006) 都市大気中ナノ粒子の観測と動態解析 (2) 粒径別炭素組成, 第47回大気環境学会年会, 東京

長谷川就一, 伏見暁洋, 高橋克行, 藤谷雄二, 田邊潔, 小林伸治 (2007) 沿道と一般環境大気中粒子(10nm~10µm)の粒径別炭素成分, 第24回エアロゾル科学・技術研究討論会, 和光

長谷川就一, 伏見暁洋, 高橋克行, 藤谷雄二, 田邊潔, 小林伸治 (2007) 幹線道路沿道における大気中炭素成分粒子の粒径分布, 第48回大気環境学会年会, 岡山

藤谷雄二, 伏見暁洋, 斉藤勝美, 長谷川就一, 高橋克行, 田邊潔, 小林伸治 (2008) ディーゼル排出ナノ粒子 (<30 nm) の化学組成 (1) 粒子個数と組成の全体像, 第49回大気環境学会年会, 金沢

伏見暁洋, 長谷川就一, 藤谷雄二, 高橋克行, 田邊潔, 小林伸治, 若松伸司 (2006) 大気中ナノ粒子の総合観測 (3) 有機成分, 第23回エアロゾル科学・技術研究討論会, 福岡

伏見暁洋, 落合伸夫, 家田曜世, 笹本喜久男, 長谷川就一, 高橋克行, 藤谷雄二, 田邊潔, 若松伸司, 小林伸治 (2006) 都市大気中ナノ粒子の観測と動態解析 (3) 加熱脱着GC×GC/qMSによる粒径別有機組成, 第47回大気環境学会年会, 東京

伏見暁洋, 長谷川就一, 高橋克行, 藤谷雄二, 田邊潔, 小林伸治 (2007) 加熱脱着GC/MSによるディーゼル排気由来ナノ粒子中のPAHsとn-アルカン定量, 48回大気環境学会年会, 岡山

伏見暁洋, 長谷川就一, 高橋克行, 藤谷雄二, 田邊潔, 小林伸治 (2007) 加熱脱着 GC/MS による極微量粒子中の PAHs と n-アルカン定量法の確立, 第24回エアロゾル科学・技術研究討論会, 和光

伏見暁洋, 長谷川就一, 高橋克行, 藤谷雄二, 田邊潔, 小林伸治, 落合伸夫, 家田曜世, 笹本喜久男 (2007) 加熱脱着GC/MS及びGC×GC/MSによる大気中ナノ粒子の有機組成分析, 大気環境学会年会, 岡山

伏見暁洋, 斉藤勝美, 藤谷雄二, 長谷川就一, 高橋克行, 田邊潔, 小林伸治 (2008) ディーゼル排出ナノ粒子 (<30 nm) の化学組成 (3) 有機組成, 第49回大気環境学会年会, 金沢

伏見暁洋, 長谷川就一, 高橋克行, 藤谷雄二, 田邊潔, 小林伸治 (2008) 加熱脱着GC/MSの高感度化と沿道大気中ナノ粒子 (<30 nm) への適用, 第49回大気環境学会年会, 金沢

REPORT OF SPECIAL RESEARCH FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

国立環境研究所特別研究報告
SR-90-2009

平成 21 年 12 月 25 日発行

編 集 国立環境研究所 編集委員会

発 行 独立行政法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川16番2
電話 029-850-2343 (ダイヤルイン)

印 刷 株式会社コームラ

〒501-2517 岐阜市三輪ぷりんとびあ3

Published by the National Institute for Environmental Studies
16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan
December 2009

無断転載を禁じます

リサイクル適性の表示：紙へリサイクル可

本冊子は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料「Aランク」のみを用いて作製しています。

