

6 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HR-GC/MS)法による

無機質肥料中のダイオキシン類測定法の評価

廣井利明¹, 白井裕治¹, 相澤真理子²

キーワード ダイオキシン類, 無機質肥料, 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法,

1. はじめに

ダイオキシン類は、主に廃棄物の燃焼・焼却等の過程で非意図的に産生される残留性有機汚染物質であり、また、過去に水田除草剤として使用されたPCP及びCNP製剤中に不純物として含まれていた。生体中に摂取されたダイオキシン類は、DNAに対する種々の作用によって発ガン性、催奇形性等の毒性を極めて低用量で示すと考えられている¹⁾。ダイオキシン類はその異性体によって毒性が異なることから世界保健機関(WHO)によって毒性等価係数(TEF)が提唱され、ダイオキシン類対策特別措置法においてポリ塩化ジベンゾフラン(以下、「PCDF」という。), ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(以下、「PCDD」という。)及びコプラナーポリ塩化ビフェニル(以下、「Co-PCB」という。)をダイオキシン類と定義している²⁾。

このため、食品、生態、環境等の環境試料中のダイオキシン類の測定方法のガイドライン、マニュアル等^{3)~8)}が公示され、実態調査が行われている。肥料中のダイオキシン類測定法のガイドラインを確立するため、既報によりたい肥及び汚泥肥料中のダイオキシン類の測定には「飼料中のダイオキシン類の定量法暫定ガイドライン」⁸⁾を適用することができることを報告した⁹⁾。また、魚かす粉末、植物性油かす等は飼料と同じマトリックスであり、同ガイドラインが適用できると考えられる^{10, 11)}ことから、本年度の検討は化成品等の無機質肥料中を対象とした。「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」⁷⁾及び「飼料中のダイオキシン類の定量法暫定ガイドライン」⁸⁾を参考としたが、無機質肥料を対象とすることから前処理方法の迅速化のために硫酸処理による精製工程を省略して試料溶液を調製し、ダイオキシン類の測定を行ったところ、満足する結果が得られたのでその概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 試料

流通している硫酸アンモニア、塩化アンモニア、尿素、アセトアルデヒド縮合尿素(CDU)、イソブチルアルデヒド縮合尿素(IBDU)、被覆窒素肥料、過りん酸石灰、重過りん酸石灰、加工りん酸肥料、副産りん酸肥料、硫酸加里(2点)、塩化加里(2点)、硫酸加里苦土、硫酸苦土肥料、副産苦土肥料、化成肥料(りん酸アンモニア)、高度化成肥料及び普通化成肥料を試験品として採取し、常温に保管した。試験品を目開き500 µmのふるいを全通するように粉砕して分析用試料を調製した。

¹⁾ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

²⁾ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)仙台センター

2) 試薬

- (1) ヘキサン, トルエン, アセトン, ジクロロメタン, ノナン及び硫酸ナトリウム(無水)はダイオキシン類分析用試薬を用いた。
- (2) シリカゲルはダイオキシン類分析用試薬シリカゲル(Wakogel DX, 和光純薬工業製)を用いた。
- (3) ヘキサン洗浄水: Auto Pure WQ501 及び Milli-Q II で精製した後, ヘキサンで洗浄した。
- (4) PCDD・PCDF 標準液: DFJ-CAL-A (Wellington Laboratories 製, 組成は表 1-1 のとおり。)を用いた。
- (5) Co-PCB 標準液: PCB-CVS-JQ (Wellington Laboratories 製, 組成は表 1-2 のとおり。)を用いた。
- (6) PCDD・PCDF クリーンアップスパイク用内標準液: DFL-CL-A20 (Wellington Laboratories 製, 組成は表 1-3 のとおり。)を用いた。
- (7) PCDD・PCDF シリンジスパイク用内標準液: DFJ-SY-A20 (Wellington Laboratories 製, 組成は表 1-3 のとおり。)を用いた。
- (8) Co-PCB クリーンアップスパイク用内標準液: PCB-LCS-A20 (Wellington Laboratories 製, 組成は表 1-3 のとおり。)を用いた。
- (9) Co-PCB シリンジスパイク用内標準液: PCB-IS-A20 (Wellington Laboratories 製, 組成は表 1-3 のとおり。)を用いた。
- (10) 質量校正用標準物質: ペルフルオロケロセン (Lancaster Synthesis 製, 以下「PFK」という。)を 80 °C で揮発させ GC/MS のイオン化室に直接導入した。
- (11) 窒素は高純度窒素ガス(99.999%以上)を用いた。ヘリウムは高純度ヘリウムガス(99.999%以上)を用いた。

2) 装置及び器具

- (1) 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計
ガスクロマトグラフ: Hewlett Packard 製 HP6980 Series
質量分析計: 日本電子製 JMS-700D, 二重収束型
- (2) ソックスレー抽出装置: 千葉理化ガラス製。円筒ろ紙に適した大きさのもので, 水分を捕集するための Dean-Stark アダプタ(捕集容量: 約 5 mL)を備えたもの。受器容量 200 mL。
- (3) 円筒ろ紙: ADVANTEC 製 No.88R (シリカ繊維製) 外径 28 mm, 高さ 100 mm
- (4) KD 管窒素濃縮装置: MORITEX 製 EVAN-k
- (5) ロータリーエバポレーター: BÜCHI 製 Rotavapor R-114
- (6) 多層シリカゲルカラム: SUPELCO 製多層シリカゲルカラム(カラム管(内径 15 mm)にシリカゲル 0.9 g, 2%水酸化カリウム被覆シリカゲル 3 g, シリカゲル 0.9 g, 44 %硫酸被覆シリカゲル 4.5 g, 22 %硫酸被覆シリカゲル 6 g, シリカゲル 0.9 g 及び 10 %硝酸銀被覆シリカゲル 3 g を順次乾式で充てんされたもの。)にシリカゲル 2 g 及び硫酸ナトリウム(無水) 6 g を順次乾式で充てんした。
- (7) 活性炭シリカゲルリバーカラム: 関東化学製活性炭分散シリカゲルリバーカラム

表1-1 PCDD・PCDF標準液(DFJ-CAL-A)の組成

異性体名	各レベルの品名及び濃度 (ng/mL)					
	CS1-A	CS2-A	CS3-A	CS4-A	CS5-A	CS6-A
1,3,6,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.5	2	10	50	200
1,3,7,9-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.5	2	10	50	200
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.5	2	10	50	200
1,2,8,9-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.5	2	10	50	200
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.5	2	10	50	200
1,2,3,4,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.2	1	4	20	100	400
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.2	1	4	20	100	400
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.2	1	4	20	100	400
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.2	1	4	20	100	400
Octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.5	2.5	10	50	250	1,000
1,3,6,8-Tetrachlorodibenzofuran	0.1	0.5	2	10	50	200
1,3,7,9-Tetrachlorodibenzofuran	0.1	0.5	2	10	50	200
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran	0.1	0.5	2	10	50	200
1,2,8,9-Tetrachlorodibenzofuran	0.1	0.5	2	10	50	200
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran	0.1	0.5	2	10	50	200
2,3,7,8,9-Pentachlorodibenzofuran	0.1	0.5	2	10	50	200
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzofuran	0.2	1	4	20	100	400
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran	0.2	1	4	20	100	400
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofuran	0.2	1	4	20	100	400
2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran	0.2	1	4	20	100	400
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofuran	0.2	1	4	20	100	400
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofuran	0.2	1	4	20	100	400
Octachlorodibenzofuran	0.5	2.5	10	50	250	1,000
1,3,6,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
2,3,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
1,2,3,7,8-Pentachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
1,2,3,6,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
1,2,3,7,8,9-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4,6,7,8-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
Octachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20	20	20	20	20	20
1,3,6,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
2,3,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,7,8-Pentachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
2,3,7,8,9-Pentachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,6,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,7,8,9-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
2,3,4,6,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4,6,7,8-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4,7,8,9-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
Octachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20	20	20	20	20	20
1,2,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4,6,9-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4,6,8,9-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	10	10	10	10	10	10
1,2,3,4-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	10	10	10	10	10	10

表1-2 Co-PCB標準液(PCB-CVS-JQ)の組成

異性体名	各レベルの品名及び濃度 (ng/mL)				
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl (#77)	0.5	2	10	50	250
3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl (#81)	0.5	2	10	50	250
2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl (#105)	0.5	2	10	50	250
2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl (#114)	0.5	2	10	50	250
2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (#118)	0.5	2	10	50	250
2',3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl (#123)	0.5	2	10	50	250
3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (#126)	0.5	2	10	50	250
2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl (#156)	0.5	2	10	50	250
2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (#157)	0.5	2	10	50	250
2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (#167)	0.5	2	10	50	250
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (#169)	0.5	2	10	50	250
2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphenyl (#170)	0.5	2	10	50	250
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (#180)	0.5	2	10	50	250
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (#189)	0.5	2	10	50	250
2,3',4',5-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#70)	10	10	10	10	10
3,3',4,4'-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#77)	10	10	10	10	10
3,3',4,5'-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#79)	10	10	10	10	10
3,4,4',5-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#81)	10	10	10	10	10
2,3,3',4,4'-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#105)	10	10	10	10	10
2,3,4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#114)	10	10	10	10	10
2,3',4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#118)	10	10	10	10	10
2',3,4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#123)	10	10	10	10	10
3,3',4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#126)	10	10	10	10	10
2,3,3',4,4',5-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#156)	10	10	10	10	10
2,3,3',4,4',5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#157)	10	10	10	10	10
2,3',4,4',5,5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#167)	10	10	10	10	10
3,3',4,4',5,5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#169)	10	10	10	10	10
2,2',3,3',4,4',5-Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#170)	10	10	10	10	10
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#180)	10	10	10	10	10
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#189)	10	10	10	10	10

表1-3 内標準液の組成

内標準液の種類	異性体名	濃度 (ng/mL)
PCDD・PCDFクリーンアップスパイク用内標準液 (DFL-CL-A20)	1,3,6,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20
	2,3,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20
	1,2,3,7,8-Pentachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20
	1,2,3,4,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20
	1,2,3,6,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20
	1,2,3,7,8,9-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20
	1,2,3,4,6,7,8-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	20
	Octachloro[¹³ C ₁₂]dibenzo- <i>p</i> -dioxin	40
	1,3,6,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	2,3,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,7,8-Pentachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	2,3,7,8,9-Pentachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,4,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,6,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,7,8,9-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	2,3,4,6,7,8-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,4,6,7,8-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,4,7,8,9-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	Octachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	40
PCDD・PCDFクリーンアップスパイク用内標準液 (DFJ-SY-A20)	1,2,7,8-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,4,6,9-Hexachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
	1,2,3,4,6,8,9-Heptachloro[¹³ C ₁₂]dibenzofuran	20
Co-PCBクリーンアップスパイク用内標準液 (PCB-LCS-A20)	3,3',4,4'-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#77)	20
	3,4,4',5-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#81)	20
	2,3,3',4,4'-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#105)	20
	2,3,4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#114)	20
	2,3',4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#118)	20
	2',3,4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#123)	20
	3,3',4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#126)	20
	2,3,3',4,4',5-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#156)	20
	2,3,3',4,4',5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#157)	20
	2,3',4,4',5,5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#167)	20
	3,3',4,4',5,5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#169)	20
	2,2',3,3',4,4',5-Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#170)	20
	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#180)	20
	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#189)	20
Co-PCBシリンジスパイク用内標準液 (PCB-IS-A20)	2,3',4',5-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl (#70)	20

3) 定量方法

(1) ソックスレー抽出及びクリーンアップスパイク添加

分析試料 10.0 g を量って円筒ろ紙に入れ、マイクロシリンジを用いて PCDD・PCDF クリーンアップスパイク用内標準液 20 μL 及び Co-PCB クリーンアップスパイク用内標準液 20 μL を抽出液に加えた、その上にガラスウールを軽く押さえるようにして入れた。これをソックスレー抽出管に入れ、トルエン約 350 mL を入れた受器に連結し、16 時間ソックスレー抽出した。

受器に得られた抽出液を 40 °C 以下の水浴上でほとんど乾固するまで濃縮した後、ヘキサン約 5 mL を加

え、精製 1 に供する試料溶液とした。

(2) 精製 1 (多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー)

ヘキサン 150 mL を多層シリカゲルカラムに加え、ヘキサンの液面が充てん剤の上面に達するまで流下させて多層シリカゲルカラムを調製した。

なす形フラスコ 300 mL を多層シリカゲルカラムの下に置き、試料溶液を多層シリカゲルカラムに加え、液面が充てん剤の上面に達するまで流下させた。容器をヘキサン 2 mL ずつで 5 回洗浄し、洗液を多層シリカゲルカラムに加え、液面が充てん剤の上面に達するまで流下させた。更にヘキサン約 200 mL を多層シリカゲルカラムに加え、ダイオキシン類を毎秒 1 滴程度の流速で溶出させた。溶出液を 40°C 以下の水浴上で 0.5 mL 程度まで減圧濃縮し、精製 2 に供する試料溶液とした。

(3) 精製 2 (活性炭シリカゲルリバーサカラムクロマトグラフィー)

試料溶液を活性炭シリカゲルリバーサカラムに加えた。容器をヘキサン 0.5 mL ずつで 2 回洗浄し、洗液を同カラムに加えた。15 分間放置した後、ヘキサン 60 mL を同カラムに加え、毎秒 1 滴程度の流速で流下させた。

液面が充てん剤の上端に達した時に、なす形フラスコ 100 mL を活性炭シリカゲルリバーサカラムの下に置き、ヘキサン—ジクロロメタン (3+1) 50 mL を同カラムに加え、毎秒 1 滴程度の流速でモノオルト Co-PCBs を溶出し、画分 A の試料溶液とした。

液面が充てん剤の上端に達した時に、活性炭シリカゲルリバーサカラムを反転し、新たに 100 mL のなす形フラスコを同カラムの下に置き、トルエン 50 mL を同カラムに加え、毎秒 1 滴程度の流速でノンオルト Co-PCBs, PCDDs 及び PCDFs を溶出し、画分 B の試料溶液とした。

(4) 濃縮及びシリンジスパイク添加

画分 A 及び画分 B の試料溶液を 1 mL 以下に減圧濃縮 (40 °C) し、それぞれのクデルナ・ダニッシュ (以下「KD」とする) 濃縮器に移し、容器をヘキサン 1~2 mL で数回洗浄し、洗液を KD 濃縮器に合わせた。更にノナン 30~50 µL を加えた後、窒素気流下で 20 µL まで濃縮した。

Co-PCB シリンジスパイク用内標準液 20 µL を画分 A 及び画分 B の濃縮液に、また、PCDD・PCDF シリンジスパイク用内標準液 20 µL を画分 B の濃縮液にそれぞれマイクロシリンジで加えた。ヘキサン 0.2~0.3 mL でそれぞれの KD 濃縮器の壁を洗い、窒素気流下で 20 µL まで濃縮した。ノナン 80 µL を画分 A の濃縮液に、また、ノナン 20 µL を画分 B の濃縮液にそれぞれ加え、GC/MS に供する各試料溶液とした。

(5) ガスクロマトグラフ質量分析

PCDD・PCDF 測定用試料溶液の測定については、測定条件 1 及び 2 を、ノンオルト Co-PCB 測定用試料溶液及びモノオルト Co-PCB 測定用試料溶液の測定については、測定条件 3 を適用した。質量分析計を選択イオンモニタリング (以下、「SIM」という。) 法によるイオン検出に設定し、表 2 に示す分析対象物質と内標準物質の各塩化物毎のモニターイオン及びロックマス用の質量数を設定した。質量校正用標準物質 PFK を GC/MS のイオン化室に導入しながら、ロックマスの応答が安定したら、各標準液及び試料溶液 1~2 µL を GC/MS に注入して測定を行い、設定した各塩化物の質量数について各 SIM クロマトグラムを得た。

各分析対象物質の二つのモニターイオンのピーク面積の強度比を求め、表 3 に示す天然存在比とほぼ

一致することを確認した。個々の測定毎に、ロックマスのモニターチャンネルの確認を行った。

質量分析条件

測定方法:ロックマス方式による SIM 法

分解能:10,000 以上

イオン化法:電子衝撃イオン化法 (EI)

イオン化エネルギー:40 eV

イオン化電流:600 μ A

イオン化室温度:280 °C

イオン加速電圧:最大 10 kV

SIM 周期:1 s 以下 (100~120 ms/ch.)

測定条件 1

分析対象物質:PCDD 各異性体, 1,2,3,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, OCDF, PCDDs 各同族体, HxCDFs 同族体及び HpCDFs 同族体

カラム:キャピラリーカラム (J&W 製 DB-5MS, 内径 0.25 mm, 長さ 60 m, 膜厚 0.25 μ m)

キャリアーガス:He 1.3 mL/min

カラム槽温度:初期温度 130 °C (2 分保持), 昇温 30 °C/min, 200°C, 昇温 5 °C/min, 220 °C (16 分保持), 昇温 6 °C/min, 300 °C (18 分保持)

試料導入方法:スプリットレス (90 s)

試料導入部温度:280 °C

SIM グループ化:

- 1 (20.0~32.0 min) : TeCDF (M, M+2), $^{13}\text{C}_{12}$ -TeCDF (M+2), TeCDD (M, M+2), $^{13}\text{C}_{12}$ -TeCDD (M+2), Lockmass (330.9792)
- 2 (32.0~36.5 min) : PeCDF (M, M+2), $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDF (M+2), PeCDD (M, M+2), $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDD (M+2), Lockmass (380.9760)
- 3 (36.5~40.5 min) : HxCDF (M+2, M+4), $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF (M+2), HxCDD (M+2, M+4), $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDD (M+2), Lockmass (380.9760)
- 4 (40.5~45.0 min) : HpCDF (M+2, M+4), $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDF (M+2), HpCDD (M+2, M+4), $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDD (M+2), Lockmass (430.9728)
- 5 (45.0~50.0 min) : OCDF (M+2, M+4), $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF (M+4), OCDD (M+2, M+4), $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD (M+4), Lockmass (442.9729)

測定条件 2

分析対象物質:2,3,7,8-TeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, TeCDFs 同族体及び PeCDFs 同族体

カラム:キャピラリーカラム (J&W 製 DB-17, 内径 0.25 mm, 長さ 60 m, 膜厚 0.25 μ m)

キャリアーガス:He 1.3 mL/min

カラム槽温度:初期温度 130 °C (2 分保持) , 昇温 30 °C/min, 200 °C, 昇温 3 °C/min,
280 °C (36 分保持)

試料導入方法:スプリットレス (90 s)

試料導入部温度:280 °C

SIM グループ化:

- 1 (20.0~35.0 min) : TeCDF (M, M+2) , ¹³C₁₂-TeCDF (M+2) , PeCDF (M, M+2) ,
¹³C₁₂-PeCDF (M+2) , Lockmass (318.9792)
- 2 (35.0~50.0 min) : HxCDF (M+2, M+4) , ¹³C₁₂-HxCDF (M+2) , Lockmass (380.9760)

測定条件 3

分析対象物質:Co-PCB 各異性体

カラム:キャピラリーカラム (J&W 製 DB-5MS, 内径 0.25 mm, 長さ 60 m, 膜厚 0.25
μm)

キャリアーガス:He 1.3 mL/min

カラム槽温度:初期温度 130 °C (2 分保持) , 昇温 30 °C/min, 200 °C, 昇温 5 °C/min,
220 °C (25 分保持) , 昇温 6 °C/min, 300 °C (20 分保持)

試料導入方法:スプリットレス (90 s)

試料導入部温度:280 °C

SIM グループ化:

- 1 (18.0~26.5 min) : TeCB (M, M+2) , ¹³C₁₂-TeCB (M+2) , PeCB (M, M+2) , HxCB (M+2,
M+4) , Lockmass (330.9792)
- 2 (26.5~37.5 min) : PeCB (M, M+2) , ¹³C₁₂-PeCB (M+2) , HxCB (M+2, M+4) , HpCB
(M+2, M+4) , Lockmass (380.9760)
- 3 (36.5~40.5 min) : HxCB (M+2, M+4) , ¹³C₁₂-HxCB (M+2) , HpCB (M+2, M+4) , OCB
(M+2, M+4) , Lockmass (430.9729)
- 4 (40.5~45.0 min) : HpCB (M+2, M+4) , ¹³C₁₂-HpCB (M+2) , OCB (M+2, M+4) , NnCB
(M+2, M+4) , Lockmass (442.9729)

表 2 モニターイオンの設定質量数

同族体	分析対象物質 (native)			内標準物質 ($^{13}\text{C}_{12}$)		
	M^+	$(\text{M}+2)^+$	$(\text{M}+4)^+$	M^+	$(\text{M}+2)^+$	$(\text{M}+4)^+$
TeCDDs	319.8965	321.8936		331.9368	333.9338	
PeCDDs		355.8546	357.8516		367.8949	369.8919
HxCDDs		389.8157	391.8127		401.8559	403.8530
HpCDDs		423.7766	425.7737		435.8169	437.8140
OCDD		457.7377	459.7348		469.7780	471.7750
TeCDFs	303.9016	305.8987		315.9419	317.9389	
PeCDFs		339.8597	341.8567		351.9000	353.8970
HxCDFs		373.8208	375.8178		385.8610	387.8580
HpCDFs		407.7818	409.7789		419.8220	421.8191
OCDF		441.7428	443.7399		453.7830	455.7801
TeCBs	289.9224	291.9194		301.9626	303.9597	
PeCBs		325.8804	327.8776		337.9207	339.9178
HxCBs		359.8415	361.8385		371.8817	373.8788
HpCBs		393.8025	395.7995		405.8428	407.8398
質量校正用標準物質 (PFK)						
	318.9792	330.9792	380.9760	430.9728	442.9728	

表 3 ダイオキシン類の天然同位体存在比 (%)

同族体	分析対象物質 (native)		
	M^+	$(\text{M}+2)^+$	$(\text{M}+4)^+$
TeCDDs	77.43	100.00	
PeCDDs		100.00	64.69
HxCDDs		100.00	80.66
HpCDDs		100.00	96.64
OCDD		88.80	100.00
TeCDFs	77.55	100.00	
PeCDFs		100.00	64.57
HxCDFs		100.00	80.54
HpCDFs		100.00	96.52
OCDF		88.89	100.00
TeCBs	77.68	100.00	
PeCBs		100.00	64.45
HxCBs		100.00	80.43
HpCBs		100.00	96.40

(6) データ解析

A) 検量線の作成

標準液の測定により得られたクロマトグラムについて、各分析対象物質 (s) の対応するクリーンアップスパイク用内標準物質 (CS) に対するピーク面積 (A) の比及び標準液中の各分析対象物質とクリーンアップスパイク用内標準物質の濃度 (C) の比を用いて、下式により相対感度係数 (RRF) を算出した。5 段階の各標準液について繰り返し 3 回測定し、算出した RRF を平均した。

$$RRF^k = \frac{C_{CS}^k}{C_s^k} \times \frac{A_s^k}{A_{CS}^k}$$

RRF^k : 分析対象物質 k (以下同様) の相対感度係数

C_{CS} : 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質の濃度

C_s : 標準液中の分析対象物質の濃度

A_s : 標準液中の分析対象物質のピーク面積

A_{CS} : 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積

同様にクリーンアップスパイク用内標準物質のシリンジスパイク用内標準物質 (SS) に対する相対感度係数 (RRF_{SS}) を次式により算出した。

$$RRF_{SS}^k = \frac{C_{SS}^k}{C_{CS}^k} \times \frac{A_{CS}^k}{A_{SS}^k}$$

RRF_{SS}^k : クリーンアップスパイク用内標準物質 k (以下同様) の相対感度係数

C_{SS} : 標準液中のシリンジスパイク用内標準物質の濃度

C_{CS} : 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質の濃度

A_{CS} : 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積

A_{SS} : 標準液中のシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積

B) 回収率の確認

試料溶液の測定により得られたクロマトグラムにおけるクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積とシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積の比及び対応する相対感度係数を用いて、次式によりクリーンアップスパイク用内標準物質の回収率 (rec) を計算し、前処理操作における回収率を求めた。

$$rec^k = \frac{A_{CS}^k}{A_{SS}^k} \times \frac{Q_{SS}^k}{Q_{CS}^k} \times \frac{1}{RRF_{SS}^k} \times 100$$

rec^k : クリーンアップスパイク用内標準物質 k (以下同様) の回収率 (%)

A_{CS} : 試料溶液中のクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積

A_{SS} : 試料溶液中のシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積

Q_{SS} : 試料溶液中のシリンジスパイク用内標準物質の添加量 (pg)

Q_{CS} : 試料溶液中のクリーンアップスパイク用内標準物質の添加量 (pg)

RRF_{SS} : 検量線作成時に求めたクリーンアップスパイク用内標準物質のシリンジスパイク用内標準物質に対する相対感度係数

C) 定量

試料溶液の測定により得られたクロマトグラム上で各分析対象物質及び対応するクリーンアップスパイク用内標準物質のピークを帰属させ、その面積比及び対応する相対感度係数を用いて、次式により試料中の各分析対象物質の濃度を算出した。2つのモニターイオンそれぞれについて得られた各濃度を平均した。

$$C^k = \frac{A_s^k}{A_{CS}^k} \times \frac{Q_{CS}^k}{RRF^k} \times \frac{1}{W}$$

- C^k : 分析対象物質 k (以下同様) の試料中濃度 (pg/g)
 A_s : 試料溶液中の分析対象物質のピーク面積
 A_{CS} : 試料溶液中のクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積
 Q_{CS} : 試料抽出液に添加したクリーンアップスパイク用内標準物質の量 (pg)
 RRF : 検量線作成時に求めた分析対象物質のクリーンアップスパイク用内標準物質に対する相対感度係数
 W : 試料採取量 (g)

D) 毒性等量への換算

次式を用いて、試料中のダイオキシン類の毒性等量 (TEQ) を求めた。なお、毒性等価係数 (TEF) は 2005 年に WHO が提唱した値 (表 4) を用いた。

$$TEQ = \sum_k C^k \times TEF^k$$

- TEQ : 試料中のダイオキシン類の 2,3,7,8-TeCDD 毒性等量 (pg-TEQ/g)
 C^k : 分析対象物質 k (以下同様) の試料中濃度 (pg/g)
TEF : 各分析対象物質の 2,3,7,8-TeCDD 毒性等価係数

表4 毒性等価係数(TEF)、定量下限(LOQ)及び検出下限(LOD)

ダイオキシン類異性体名 (IUPAC No.)	毒性等価係数 (TEF) (WHO,2005)	定量下限 (LOQ)	検出下限 (LOD)
PCDDs			
2,3,7,8- TeCDD	1	1.0	0.3
1,2,3,7,8- PeCDD	1	1.0	0.3
1,2,3,4,7,8- HxCDD	0.1	2.0	0.6
1,2,3,6,7,8- HxCDD	0.1	2.0	0.6
1,2,3,7,8,9- HxCDD	0.1	2.0	0.6
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	0.01	2.0	0.6
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDD	0.0003	5.0	1.5
PCDFs			
2,3,7,8- TeCDF	0.1	1.0	0.3
1,2,3,7,8- PeCDF	0.03	1.0	0.3
2,3,4,7,8- PeCDF	0.3	1.0	0.3
1,2,3,4,7,8- HxCDF	0.1	2.0	0.6
1,2,3,6,7,8- HxCDF	0.1	2.0	0.6
1,2,3,7,8,9- HxCDF	0.1	2.0	0.6
2,3,4,6,7,8- HxCDF	0.1	2.0	0.6
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	0.01	2.0	0.6
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	0.01	2.0	0.6
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDF	0.0003	5.0	1.5
ノンオルトCo-PCBs			
3,3',4,4'- TeCB (#77)	0.0001	2.0	0.6
3,4,4',5- TeCB (#81)	0.0003	2.0	0.6
3,3',4,4',5- PeCB (#126)	0.1	2.0	0.6
3,3',4,4',5,5'- HxCB (#169)	0.03	2.0	0.6
モノオルトCo-PCBs			
2,3,3',4,4'- PeCB (#105)	0.00003	2.0	0.6
2,3,4,4',5- PeCB (#114)	0.00003	2.0	0.6
2,3',4,4',5- PeCB (#118)	0.00003	2.0	0.6
2',3,4,4',5- PeCB (#123)	0.00003	2.0	0.6
2,3,3',4,4',5- HxCB (#156)	0.00003	2.0	0.6
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#157)	0.00003	2.0	0.6
2,3',4,4',5,5'- HxCB (#167)	0.00003	2.0	0.6
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB (#189)	0.00003	2.0	0.6

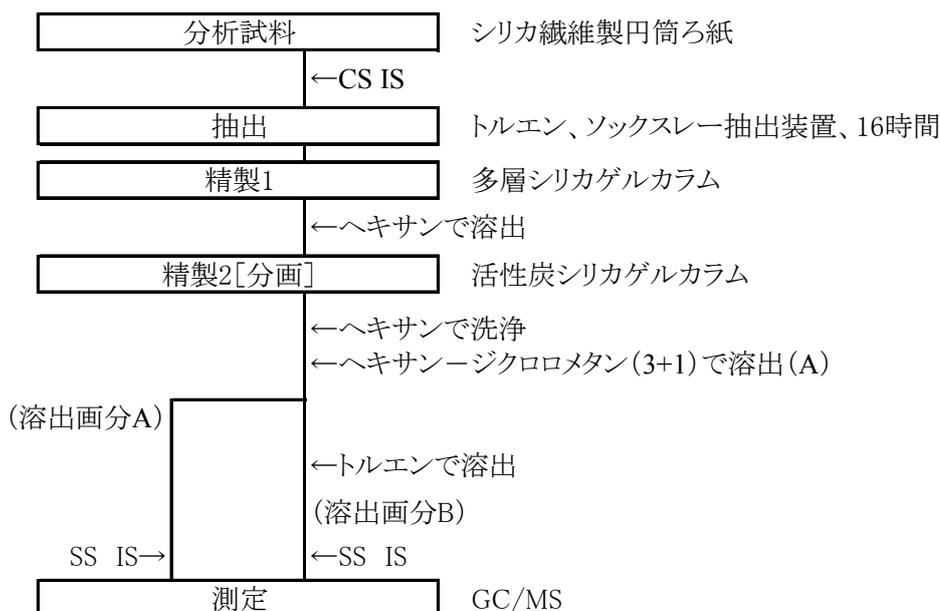


図1 無機質肥料中のダイオキシン類測定法の手順

3. 結果及び考察

2.3)で調製した分析用試料(無機質肥料 20 点)について、本法に従って前処理してダイオキシン類を測定し、PCDD+PCDF 毒性等量, Co-PCB 毒性等量及び総毒性等量を算出した結果を表 5 に示した. いずれの試料においても、ロックマスモニターの乱れ並びにネイティブのダイオキシン類及び内標準物質の測定を妨害するピークは認められなかった. ただし、被覆窒素肥料については、抽出液を濃縮したところ、被覆材(硫黄)が多量に析出し、ヘキサンのに溶けきれず、多層シリカゲルカラムに負荷しきれなかったため、その後の操作を実施しなかった.

「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」⁷⁾の精度管理に従って、高度化成肥料及び普通化成肥料について併行試験を実施した. その結果、同マニュアルの目標定量下限以上の測定値は、普通化成肥料において3 異性体検出された. その個々の測定値の平均値に対する割合(%)=(測定値1 又は測定値2 / ((測定値1 + 測定値2) / 2)) × 100 は平均値の ± 7 % 以内であり、同マニュアルの精度管理基準の要求(± 30 % 以内)を満たしていた.

また、クリーンアップスパイク用内標準物質の回収率を表 6 に示した. それらの回収率の範囲は被覆窒素肥料を除いて 52 ~ 117 % であり、同マニュアルの精度管理基準の要求(50 % 以上 120 % 以下)を満たすものであった.

「飼料中のダイオキシン類の定量法暫定ガイドライン」⁸⁾では、ダイオキシン類を抽出した後、硫酸処理 / 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ / 活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフにより精製及び分画して試料溶液を調製することになっている. この精製操作のうち、硫酸処理は、多量の有機物、着色剤、多環芳香族炭化水素等の除去のための操作である. また、多層シリカゲルカラムの充てん剤の硫酸シリカゲルが硫酸処理の役割をする. よって、対象肥料を無機質肥料に限定した場合は、この操作を実施せずに試料溶液を調製しても GC/MS での測定に影響しないと考えられた. このことから、被覆窒素肥料除く無機質肥料試料溶液の調製においては、硫酸処理に要する作業時間(2 日程度)が短縮され、試験時間の迅速化が図れた.

表5 無機質肥料中のダイオキシン類の測定値(pg/g)

	硫酸アン モニア	塩化アン モニア	尿素	アセトア ルデヒド 縮合尿素 (CDU)	イソブチル アルデヒド 縮合尿素 (IBDU)	過りん酸 石灰
PCDDs						
2,3,7,8- TeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCDFs						
2,3,7,8- TeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	0.8 ¹⁾	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ノンオルトCo-PCBs						
3,3',4,4'- TeCB (#77)	N.D.	38	N.D.	37	75	0.6 ¹⁾
3,4,4',5'- TeCB (#81)	N.D.	2.9	N.D.	1.6 ¹⁾	4.6	N.D.
3,3',4,4',5'- PeCB (#126)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3,3',4,4',5,5'- HxCB (#169)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
モノオルトCo-PCBs						
2,3,3',4,4'- PeCB (#105)	N.D.	48	N.D.	73	61	0.6 ¹⁾
2,3,4,4',5'- PeCB (#114)	N.D.	3.6	N.D.	5.4	8.1	N.D.
2,3',4,4',5'- PeCB (#118)	N.D.	92	N.D.	81	130	0.8 ¹⁾
2',3,4,4',5'- PeCB (#123)	N.D.	4.4	N.D.	3.5	5.3	N.D.
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#156)	N.D.	1.5 ¹⁾	N.D.	1.7 ¹⁾	N.D.	N.D.
2,3,3',4,4',5,5'- HxCB (#157)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3',4,4',5,5'- HxCB (#167)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB (#189)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
毒性等量 ²⁾						
PCDDs+PCDFs (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Co-PCBs (TEQ)	0.000	0.009	0.000	0.009	0.015	0.000
総計 (TEQ)	0.000	0.009	0.000	0.009	0.015	0.000

1) 検出下限 (LOD) 以上定量下限 (LOQ) 未満の測定値

2) 定量下限未満の測定値の異性体の毒性等量は0として算出した。

表5 無機質肥料中のダイオキシン類の測定値(pg/g)

	重過りん 酸石灰	加工りん 酸肥料	副産りん 酸肥料	硫酸加 里A	硫酸加 里B
PCDDs					
2,3,7,8- TeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCDFs					
2,3,7,8- TeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.5 ¹⁾
2,3,4,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	0.6 ¹⁾	1.3 ¹⁾
1,2,3,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.8 ¹⁾
1,2,3,7,8,9- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	2.4	2.7
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDF	N.D.	N.D.	N.D.	2 ¹⁾	2 ¹⁾
TeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	2.4	2.7
ノンオルトCo-PCBs					
3,3',4,4'- TeCB (#77)	0.6 ¹⁾	2.1	N.D.	N.D.	N.D.
3,4,4',5'- TeCB (#81)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3,3',4,4',5'- PeCB (#126)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3,3',4,4',5,5'- HxCB (#169)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
モノオルトCo-PCBs					
2,3,3',4,4'- PeCB (#105)	N.D.	180	1 ¹⁾	N.D.	N.D.
2,3,4,4',5'- PeCB (#114)	N.D.	9.7	N.D.	N.D.	N.D.
2,3',4,4',5'- PeCB (#118)	N.D.	360	2.3	0.8 ¹⁾	1.1 ¹⁾
2',3,4,4',5'- PeCB (#123)	N.D.	6	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#156)	N.D.	77	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,3',4,4',5,5'- HxCB (#157)	N.D.	16	N.D.	N.D.	N.D.
2,3',4,4',5,5'- HxCB (#167)	N.D.	25	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB (#189)	N.D.	3.5	N.D.	N.D.	N.D.
毒性等量 ²⁾					
PCDDs+PCDFs (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.024	0.027
Co-PCBs (TEQ)	0.000	0.020	0.000	0.000	0.000
総計 (TEQ)	0.000	0.020	0.000	0.024	0.027

1) 検出下限 (LOD) 以上定量下限 (LOQ) 未満の測定値

2) 定量下限未満の測定値の異性体の毒性等量は0として算出した。

表5 無機質肥料中のダイオキシン類の測定値(pg/g)

	塩化加里A	塩化加里B	硫酸加里苦土	硫酸苦土肥料	副産苦土肥料
PCDDs					
2,3,7,8- TeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCDFs					
2,3,7,8- TeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ノンオルトCo-PCBs					
3,3',4,4'- TeCB (#77)	N.D.	N.D.	N.D.	40	0.7 ¹⁾
3,4,4',5'- TeCB (#81)	N.D.	N.D.	N.D.	3.3	N.D.
3,3',4,4',5'- PeCB (#126)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3,3',4,4',5,5'- HxCB (#169)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
モノオルトCo-PCBs					
2,3,3',4,4'- PeCB (#105)	N.D.	1 ¹⁾	N.D.	68	1.7 ¹⁾
2,3,4,4',5'- PeCB (#114)	N.D.	N.D.	N.D.	9.3	N.D.
2,3',4,4',5'- PeCB (#118)	0.8 ¹⁾	2.3	N.D.	190	3.6
2',3,4,4',5'- PeCB (#123)	N.D.	N.D.	N.D.	7	N.D.
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#156)	N.D.	N.D.	N.D.	6.7	N.D.
2,3,3',4,4',5,5'- HxCB (#157)	N.D.	N.D.	N.D.	0.8 ¹⁾	N.D.
2,3',4,4',5,5'- HxCB (#167)	N.D.	N.D.	N.D.	3.3	N.D.
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB (#189)	N.D.	N.D.	N.D.	1.2 ¹⁾	N.D.
毒性等量 ²⁾					
PCDDs+PCDFs (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Co-PCBs (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000
総計 (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000

1) 検出下限(LOD)以上定量下限(LOQ)未満の測定値

2) 定量下限未満の測定値の異性体の毒性等量は0として算出した。

表5 無機質肥料中のダイオキシン類の測定値(pg/g)

	化成肥料(りん酸アンモニア)	高度化成肥料 ³⁾	普通化成肥料 ³⁾		
PCDDs					
2,3,7,8- TeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	0.3 ¹⁾	0.4 ¹⁾
1,2,3,7,8- PeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCDFs					
2,3,7,8- TeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,7,8- PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,6,7,8- HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8,9- OCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HxCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ノンオルトCo-PCBs					
3,3',4,4'- TeCB (#77)	N.D.	N.D.	N.D.	2.8	3.2
3,4,4',5'- TeCB (#81)	N.D.	N.D.	N.D.	0.6 ¹⁾	N.D.
3,3',4,4',5'- PeCB (#126)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3,3',4,4',5,5'- HxCB (#169)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
モノオルトCo-PCBs					
2,3,3',4,4'- PeCB (#105)	N.D.	N.D.	N.D.	7.5	8.5
2,3,4,4',5'- PeCB (#114)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3',4,4',5'- PeCB (#118)	1.4 ¹⁾	1 ¹⁾	0.9 ¹⁾	13	15
2',3,4,4',5'- PeCB (#123)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#156)	N.D.	N.D.	N.D.	1.2 ¹⁾	1.7 ¹⁾
2,3,3',4,4',5'- HxCB (#157)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3',4,4',5,5'- HxCB (#167)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.7 ¹⁾
2,3,3',4,4',5,5'- HpCB (#189)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
毒性等量 ²⁾					
PCDDs+PCDFs (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Co-PCBs (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
総計 (TEQ)	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001

1) 検出下限(LOD)以上定量下限(LOQ)未満の測定値

2) 定量下限未満の測定値の異性体の毒性等量は0として算出した。

3) 併行試験

表6 クリーンアップスパイクの回収率

異性体	窒素質肥料		りん酸質肥料		加里質肥料		苦土肥料		化成肥料	
	最大値 (%)	最小値 (%)								
(PCDD)										
2,3,7,8-TeCDD	80	68	77	62	81	63	78	73	79	77
1,2,3,7,8-PeCDD	100	85	104	82	107	87	107	97	106	91
1,2,3,4,7,8-HxCDD	96	79	92	85	98	94	99	95	100	90
1,2,3,6,7,8-HxCDD	95	77	90	83	95	89	98	93	94	90
1,2,3,7,8,9-HxCDD	103	83	98	88	103	97	102	94	101	88
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	99	76	97	91	98	94	94	90	97	63
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	100	78	97	92	105	96	99	97	100	52
(PCDF)										
2,3,7,8-TeCDF	92	76	91	73	90	73	93	89	92	86
1,2,3,7,8-PeCDF	103	87	113	82	108	84	105	98	102	95
2,3,4,7,8-PeCDF	100	93	107	87	108	94	106	100	109	99
1,2,3,4,7,8-HxCDF	94	78	88	83	93	87	91	89	92	86
1,2,3,6,7,8-HxCDF	91	74	86	78	91	83	89	86	91	83
1,2,3,7,8,9-HxCDF	101	81	96	89	98	95	100	96	101	92
2,3,4,6,7,8-HxCDF	114	94	107	97	113	104	110	105	107	80
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	98	76	95	88	95	92	93	88	95	71
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	83	99	95	101	98	100	99	99	58
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	104	82	103	97	109	99	105	101	103	52
(ノンオルト Co-PCB)										
3,3',4,4'-TeCB(#77)	93	72	89	64	96	58	95	94	96	82
3,4,4',5'-TeCB(#81)	89	65	86	59	92	55	90	90	92	76
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	107	93	107	80	105	84	102	100	104	97
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	112	100	113	91	106	91	103	101	109	102
(モノオルトCo-PCB)										
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	83	58	84	54	95	78	84	82	101	83
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	72	52	71	58	80	57	78	59	89	56
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	75	52	76	60	84	60	78	75	90	78
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	78	52	73	57	88	66	78	75	90	73
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	86	67	91	65	89	73	82	76	91	73
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	89	76	93	68	92	80	87	81	94	78
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	86	66	92	67	93	65	84	82	95	80
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	106	83	117	93	108	95	99	91	106	86

4. まとめ

無機質肥料中のダイオキシン類の測定方法として、「飼料中のダイオキシン類の定量法暫定ガイドライン」中の硫酸処理を省略して適用可能であるか検討したところ、以下の結果が得られた。

(1) 被覆肥料を除く肥料については、十分に精製された試料溶液が得られ、ロックマスモニターの乱れ並びにネイティブのダイオキシン類及び内標準物質の測定を妨害するピークは認められなかった。

(2) 併行試験の成績及びクリーンアップスパイク用内標準物質の回収率は、いずれも「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」⁷⁾の精度管理の要求事項を満たすものであった。

(3) 以上のことから、被覆窒素肥料を除く無機質肥料の試料溶液の調製においては、硫酸処理に要する作業時間(2日程度)が短縮され、試験時間の迅速化が図れた。

文 献

- 1) 黒川雄二, 井上達: ダイオキシン類のリスクアセスメント 特に国内外の規制状況及び内分泌障害性物質としての作用, 国立衛研報告, **116**, 1~12 (1998)
- 2) ダイオキシン類対策特別措置法:改正平成 18 年 6 月 14 日, 法律第 68 号 (2006)
- 3) JIS K 0311, 排ガス中のダイオキシン類の測定方法 (2005)
- 4) JIS K 0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法 (2005)
- 5) 厚生労働省生活衛生局食品保健課:食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン, 平成 20 年 2 月 (2008)
- 6) 厚生省:特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法, 厚生省告示第 192 号, 平成 4 年 7 月 (1992)
- 7) 環境庁水質保全局土壌農薬課:ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル, 平成 12 年 1 月 (2000)
- 8) 農林水産省生産局畜産部飼料課長通知:飼料中のダイオキシン類の定量法暫定ガイドラインの全面改定について, 平成 16 年 11 月 24 日, 16 消安第 5299 号 (2004). (一部改定), 17 消安第 12544 号, 平成 18 年 3 月 24 日 (2005)
- 9) 大木 純, 白井裕治, 相澤真理子:肥料研究報告, **1**, 90~113 (2008)
- 10) 白井裕治, 山多利秋, 森藤 香:飼料研究報告, **29**, 84~113 (2004)
- 11) 白井裕治, 森藤 香:飼料研究報告, **29**, 150~159 (2004)

Evaluation of Determination of Dioxins in Inorganic Fertilizer Using a High Resolution Gas Chromatograph/Mass Spectrometer (HR-GC/MS)

Toshiaki HIROI¹, Yuji SHIRAI¹ and Mariko AIZAWA²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

(Now) Sendai Regional center

A rapid method for extraction of dioxins (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and coplanar polychlorinated biphenyls (Co-PCBs)) from inorganic fertilizer was developed using a high resolution gas chromatograph/mass spectrometer (HR-GC/MS). Dioxins in samples were extracted by the soxhlet extraction method. These extracts were treated without applying concentrated sulfuric acid treatment adopted in the conventional method of the guideline for determination of dioxins in feeds of Japan, and were cleaned up using a multi-layer silica gel column. The effluents were cleaned up with an active carbon-dispersed silica gel reversible column to obtain mono-ortho PCBs fraction and PCDDs+PCDFs+non-ortho PCBs fraction. The dioxins in each fraction were analyzed using a HR-GC/MS, and then toxic equivalents (TEQ) of PCDDs+PCDFs, Co-PCBs and the total value were calculated. Isotop-labeled substances were added into inorganic fertilizer as internal standards. As a result, there was not a decline of the base-line of the lock-mass by the coexistence material. The recoveries of each internal standards obtained from the determination of 19 samples were within the range from 57 % to 117 %. The repeatability obtained from 2 replicated determination of 2 samples was within the range from 93 % to 107 %. The recoveries and repeatability satisfied requirements of precision management prescribed in the Investigation Measurement Manual of Dioxins in Soil. The soxhlet extraction method without application of concentrated sulfuric acid treatment was evaluated and successfully applied for determination of dioxins in inorganic fertilizers other than clothing nitrogen fertilizer. The evaluated procedure is a time-saving procedure and consumes less acid in preparing samples.

Key words dioxin, inorganic fertilizer, high resolution gas chromatography/mass spectrometry (HR-GC/MS)

(Research Report of Fertilizer, 2, 38~57, 2009)