

ダイオキシンとその関連化合物 (III)

—— 燃焼施設から排出するPCDDsなどの測定 ——

Dioxin and Related Compounds (III)

—— Measurements of PCDDs and Related Compounds
in Effluents from Combustion Facilities ——

小林 進 小野 雄策 稲村 江里

PCDDs (Polychloro Dibenzo-p-dioxins) などの測定は、サンプリング、試料からの抽出、抽出物の精製(クリーン・アップ)、濃縮、分析のプロセスを経て一般に行われる。しかしながら、これらの測定には、次のような多くの問題点が指摘されている¹⁾。①多くの異性体がある、②異性体によって毒性が大きくかわるため、多数の異性体の中から特定のものを分別しなければならない場合が多い、③環境問題として取り扱う場合には、大気・水・粒子状物質・生物組織など多種多様の試料を分析する必要があり、それぞれが複雑なものに

よって構成されているため、この中から分析目的物質をきれいに取り出すことが難しい、④目的物質が極めて低濃度にしか含まれていないため、分析感度の問題が大き、⑤工場などの運転をコントロールするための測定では分析時間が短いことが要求され、そのためのスクリーニング的な方法の早急な開発(簡単な方法と使用機器、迅速さ)が必要である。

測定方法について、Karasek¹⁾やRappe²⁾の総説がある。

1 サンプリング方法

燃焼施設からは、煙道ガス・フライアッシュ・焼却灰・洗煙排水など、いろいろな形で排出物を採取することができる(図1)³⁾。

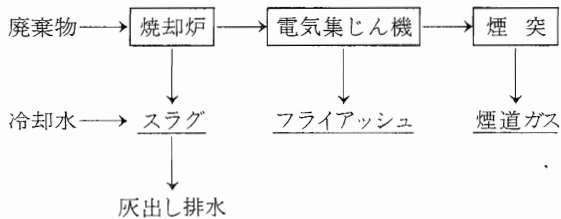


図1 都市ごみなどの焼却工程と排出物³⁾

煙道ガス中のPCDDsは大気環境中へ直接排出されるため、住民に触れる可能性が高く、したがって、煙突そのものからサンプリングする場合は周辺住民などへの影響が良く表現されるような方法をとる必要がある。

他方、フライアッシュなどに含まれるPCDDs等は間接的な環境汚染をひきおこす可能性があり、その処分方法などに注意が必要となる。フライアッシュとして

電気集じん器などで煙道から除去されたものは、大気中へのPCDDsの排出の状態を明らかにするものではないが、煙道ガス中の粒子に飛沫同伴しているPCDDsレベルが高い場合には、制御装置の除去能力や、集じんした粗大粒子と微細粒子の間の有機物質の分布などを推定することができる。したがって、フライアッシュを調べることは、現状のPCDDsの排出実態を知るためばかりでなく、どのようにしてフライアッシュ中に含まれるPCDDsが焼却炉の中ででき、これらは廃棄物として処分する場合、どの程度、環境へ放出されるか等を知る手がかりとなる。1~5%のフライアッシュは煙道ガスとともに電気集じん装置から逃れることが知られており、また、煙道中微細粒子状物質は、沈降性粗大粒子状物質よりも1~100倍の率でPCDDsを含むことも報告されている⁴⁾。

煙道ガス中のPCDDsを同定したり定量するためには、粒子状と気体状の有機物をサンプリングできる Stack Sampling System を使う必要がある。この目的のために、現状では粒子状物質を採取するときはサイクロンやフィルターを用い、有機物蒸気の採取には固形吸着

剤 (XAD-2 や フロリジル など) を 充て ん し た ト ラ ッ プ を 組 み 合 わ せ た サ ム プ リ ン グ シ ス テ ム が 用 い ら れ て い る。

フ ェ ー ル ド で 実 際 に 用 い ら れ て い る の は、 Modified Method 5 Sampling System⁴⁾, the Source Assessment Sampling System (SASS)⁴⁾ お よ び Ames Vapor Sampling System (AVSS)⁵⁾ の 3 種 類 で あ る。

1・1 Modified Method 5 Sampling System⁴⁾

こ の 方 法 に つ い て、 図 2 に フ ロー シ ー ト を 示 す。 こ れ は EPA の 標 準 法 で あ り、 フ ェ ー ル ド に お い て、 有 害 廃 棄 物 焼 却 炉 の 焼 却 ゾ ン から 出 る 煙 道 ガ ス を 採 取 す る の に 使 用 し た も の で あ る。 ま た、 こ の 方 法 は、 ベ ト ナ ム 枯 葉 作 戦 に 使 わ れ た オ レ ン ジ 剤 を 焼 却 し た 際 に、 2,3,7,8-TCDD の 排 出 を モ ニ タ リ ン グ す る た め に も 使 用 さ れ て い る。 欠 点 は、 Sample Flow Rate が 約 $\frac{3}{4}$ ~ 1 cfm と 比 較 的 小 さ く、 3 ~ 4 時 間 で 約 5 m³ し か サ ム プ リ ン グ で き な い こ と で あ る。 こ れ は、 検 出 限 界 が 高 く な る こ と に つ な が り、 最 小 検 出 レ ベ ル を 上 げ る た め に は、 長 時 間 の サ ム プ リ ン グ が 必 要 と な る。 し か し な が ら、 焼 却 炉 の 25% 容 量 で 運 転 し た 場 合 と 90% 容 量 で 運 転 し た 場 合 と で は、 生 成 さ れ る PCDDs レ ベ ル が 極 端 に 違 う こ と 等 が 知 ら れ て お り、 し た が っ て、 サ ム プ リ ン グ 中 は 焼 却 炉 の 運 転 状 態 の 変 動 を 良 く 把 握 し、 サ ム プ リ ン グ 誤 差 に つ い て 注 意 す る 必 要 が 生 じ る。

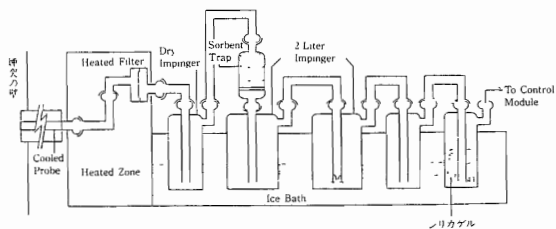


図 2 Modified Method 5 Sampling System⁴⁾

1・2 SASS (the Source Assessment Sampling System)⁴⁾

図 3 に フ ロー シ ー ト を 示 す。 こ れ は Method 5 System を ス ケ ー ル ア ッ プ し た も の で、 粒 子 状 物 質 の 粒 径 分 画 た め の サ イ ク ロ ン や 有 機 物 蒸 気 を 採 取 す る た め の 吸 着 ト ラ ッ プ か ら な る も の で あ る。 Sample Flow Rate は 最 大 で 5 cfm と 高 く、 普 通 は 約 4 cfm の 流 量 で 使 用 し、 4 時 間 で 約 30 m³ サ ム プ リ ン グ で き る。 欠 点 と し て は、 サ イ ズ が 大 き い こ と と、 シ ス テ ム の す べ て を ス テ ン レ

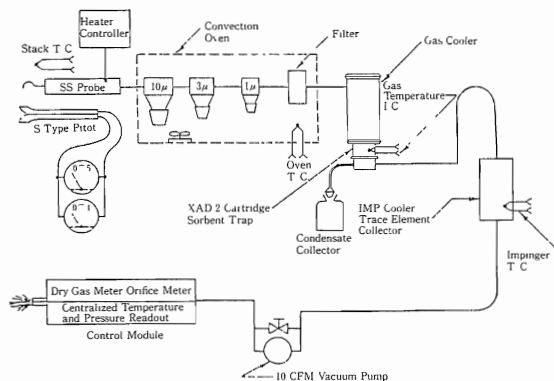


図 3 SASS (the Source Assessment Sampling System)⁴⁾

ス ス チ ー ル 製 と す る こ と は 無 理 な た め、 強 酸 が 高 レ ベ ル に 存 在 す る よ う な 流 路 中 に 使 用 す る と 腐 食 さ れ る 可 能 性 が あ る こ と で あ る。

2 抽出方法

抽出方法は、BHC・DDT・PCBsなどの有機塩素化合物の場合と同様の操作を応用できる。すなわち、PCDDs等は親油性が非常に高いため、無極性溶媒などに良く溶解するためである。

最も広く使用されてきたものは、試料をエタノールと水酸化カリウムなどのアルカリと還流させ、油脂をけん化し、夾雑物などを分解してから溶媒振とう抽出する方法である。水分含量の少ない試料は直接アルカリ分解できるが、そうでない場合は油脂を一度抽出した後で分解する。抽出した有機溶媒相は濃硫酸で洗浄後、ろ過、脱水し、濃縮するのが一般的な方法としてとられている。⁶⁻⁹⁾

他方、これに類似した抽出方法として、強酸、強塩基で処理後、抽出溶媒としてメチレンクロライドなどを使用し、分液ロートによる振とうを行う抽出法がある。^{3, 10, 11)}

しかしながら、このような強塩基や強酸の条件は、抽出操作中にTCDDsの生成をひきおこすのではないかとという疑問もあるが、H₆CDDs・H₇CDDs・OCDDに強酸・強塩基を加えての実験では、TCDDsの生成はなかったと報告されている⁷⁾。他方、これら高塩素化されているPCDDsはアルカリ加水分解により失われることが分かった。特にOCDDは、室温で60%が、還流により90%以上が失われる。この場合、OCDDの損失は熱分

解だけでなく光分解をも考慮すべきであるという意見もある。⁴⁾

強酸・強アルカリを使用することによるPCDDsの分解やTCDDsの生成の危険をさけるため、中性での溶媒抽出方法をとる場合もある。したがって、この方法は2, 3, 7, 8-TCDDの抽出というより、むしろ高塩素化PCDDsのアルカリによる損失をさけるために応用されるものであり、迅速な抽出方法ではあるが、抽出効率³⁾は悪いと考えられる。

以上のような振とう抽出法^{3, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19)}の他に、ソックスレー抽出法²⁰⁻²³⁾や超音波抽出法³⁾などの使用も数多く行われている。

現在までに報告されているごみ焼却施設から排出するPCDDsやPCDFsの調査は、ほとんどがフライアッシュについてのものである。フライアッシュからの抽出方法としては、メチレンクロライドを用いた溶媒振とう抽出法^{10, 12)}や48%フッ酸溶液に溶かし(粒子状物質が³⁾溶けずに少し残る)トルエンで抽出する方法などがある。また、超音波を使用している場合(ベンゼンと1時間超音波抽出する方法²⁰⁾、アセトン/ヘキサンと超音波抽出5分を4回くり返す方法²¹⁾)もあり、Eicemanらは、都市ごみ焼却場から採取したフライアッシュの超音波抽出を試み、ソックスレー抽出法と比較している。その結果、溶出しやすい物質(数分で溶出するもの)はどちらの方法でもその抽出率は実験誤差範囲内で一致するが、溶出しにくい物質(溶出時間のかかるもの)は二つの抽出法に大きなちがいがみられ、ソックスレー抽出法の回収率が高いことがわかった。これは、ソックスレー抽出の方が超音波抽出よりも高分子化合物の回収率が良いか、または、100℃近くの温度でソックスレー抽出している間に揮発性物質の損失があったかのどちらかだとしている。他方、ガラス繊維の精製・高価な溶媒・抽出時間・簡単な操作などの点では、超音波抽出法はルーチンやスクリーニングには適当なものであるとしている。

しかしながら、現在では、ソックスレー抽出法が最も一般的に用いられており、抽出溶媒としては、メチレンクロライド¹⁸⁾・トルエン^{15, 19)}・クロロホルム¹⁷⁾・ベンゼン^{14, 15, 16)}などが使用される。

Kookらは、フライアッシュ中のPCDDsやPCDFsを測定するのに現在用いられている溶媒抽出・超音波抽出・ソックスレー抽出など、7つの抽出法につきその回収率を比較した結果、一般にベンゼンまたはトルエンによるソックスレー抽出法が良い結果を与え、中でも

最も抽出効果が高い方法は、酸による前処理を行った後にソックスレー抽出を行うことであると述べている。すなわち、25gのフライアッシュを1N塩酸200ml中で攪拌し、遠心分離後水洗し、室温で風乾する。この風乾物をトルエンとともに24時間ソックスレー抽出を行い、抽出物はトルエンからの酸化物質ができないように暗所に保存する。

また、25gのフライアッシュを酸による前処理なしにベンゼン¹⁴⁾またはトルエン¹⁵⁾で24時間ソックスレー抽出を行った場合も、良い回収率を得ている。

従って、以上の3方法がフライアッシュからPCDDs¹⁹⁾やPCDFsを抽出する方法として最良であるとKookらは、報告している。

さらに、Hill¹³⁾は、都市ごみ焼却場のフライアッシュ中の有機物の抽出について言及し、メタノールは浮遊粒子状物質などから有機物を抽出する溶媒としては最適であるが、ソックスレー抽出を行う場合には非常に悪い回収率しか得られないと述べている。

このように、抽出溶媒の選択は最も大きな問題となるが、他方、溶媒の濃縮率が極端に高くなるPCDDsなどの微量分析では、溶媒中に含まれる微量の不純物の問題も大きい。いくつかの市販溶媒中の不純物レベルについて調査した研究によると、全部ガラスでできた蒸留装置を使って得たグレードの溶媒の方が、残留農薬グレードのそれよりも、不純物が少ないことがわかっている。²⁴⁾

また、ベンゼンは最も不純物含量の少ない溶媒のひとつとして知られているが、その毒性の故に実験室での使用が難しくなっている。他方、トルエンはベンゼンと比べても抽出溶媒としては良好なものであるが、高レベルに有機物に汚染されているため、注意深い精製が必要となる。ところで、最初はきれいな溶媒であっても、貯蔵しているうちに、だんだん汚染の度合いが進行することもわかり、これは、ボトルキャップ²⁷⁾からの汚染であるといわれている。

3 抽出物の精製(クリーン アップ)

試料からPCDDsなどを抽出する場合、PCDDsなどと類似の化学的な行動を示すDDE・DDT・PCBs・その他の夾雑物などがいっしょに抽出され、最後の機器分析で妨害する。そこで、妨害を除去するために夾雑物質をPCDDsのフラクションと分別することが必要となり、この操作をクリーンアップという。煙道ガス分析

などでは、PCDDsの測定の妨害となるほど高濃度のDDTやPCBsなどはないと考えられるが、最終的な濃縮量を200 μ lかそれ以下にする場合が多いため極めて高い濃縮率となり、一般には精製過程は必要である。

生体成分などのサンプルでは、脂肪や親油性物質を除去するために非常に多くのクリーンアップ操作が要求される。また、試料中に有機塩素化合物が残っていると、ガスクロマトグラフィーを行う際、カラムオープン内温度を200 $^{\circ}$ C以上とするためカラム内で反応し、PCDDsが生成する可能性も考えられる。

精製方法としては、一般にカラムクロマトグラフィーが用いられ、他に、液-液分配・高速液体クロマトグラフィー・ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いた例などがある。

3・1 カラムクロマトグラフィー

3・1・1 アルミナカラムクロマトグラフィー^{9,12,16,18,19,26,27)}

PCDDsのクリーンアップ操作としてほとんどの報告が適要している方法であり、PCDDsとPCBsは完全に分離される。すなわち、ヘキサンで塩化ベンゼンとPCBsが、四塩化炭素で多塩化ジフェニルエーテルが、そしてメチレンクロライドでPCDDsが溶離される。

アルミナカラムを使用した時の分離例について、図4と5に示した。

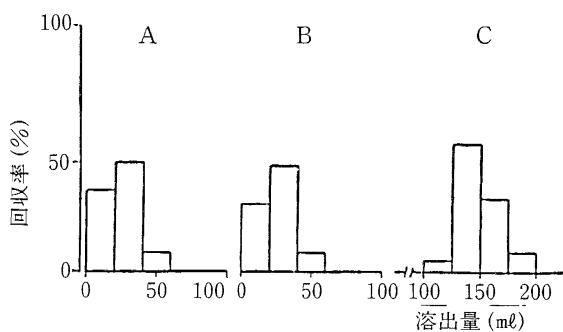


図4 アルミナカラムによるPCBsと2,3,7,8-TCDDの分離⁹⁾

カラム (1.5cm ϕ d. \times 30cm ガラスカラム) : アルミナ 7gと芒硝約 2gを充てん

A : カネクロール KC-500 } 5%エーテル/ヘキサンで溶出
B : カネクロール KC-600 }

C : 2,3,7,8-TCDD : AあるいはBを溶出後、
15%エーテル/ヘキサンで溶出

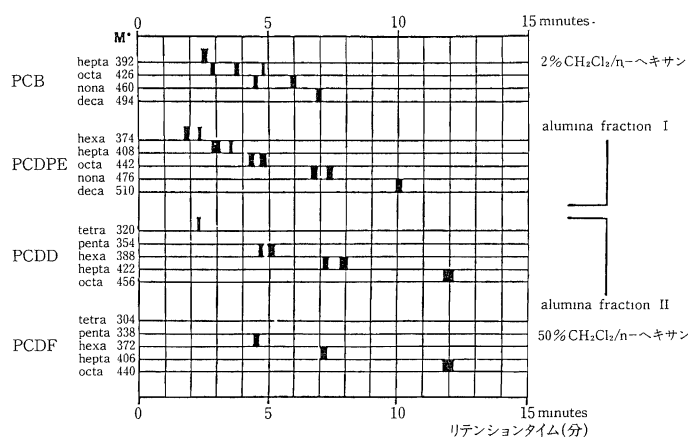


図5 OV-1 GC, 260 $^{\circ}$ CにおけるPCBs, PCDFEs, PCDDsおよびPCDFsのリテンションタイムと、アルミナカラムにおける分離²⁸⁾

図4は、PCBsとしてカネクロールを使用し、それと2,3,7,8-TCDDとの分離を行った例である。5%と15%のエーテル含有ヘキサン各100mlの溶出で両者は完全に分離できている。

また、図5は、塩化フェノール類中に不純物として存在しているPCBs, PCDFEs, PCDDsおよびPCDFsの分離をアルミナマイクロカラムを使用して行った例である。アルカリ溶液で塩化フェノール類を除いた後の中性画分を、2%メチレンクロライド含有ヘキサン10mlで溶離したものをフラクション1、50%メチレンクロライド含有ヘキサン10mlで溶離したものをフラクション2とすると、フラクション1にはPCBsとPCDFEs、フラクション2にはPCDDsとPCDFsが分画され、ガスクロマトグラム上での重なりピークも、この分画操作により分離できることがわかる。

3・1・2 フロリジルカラムクロマトグラフィー^{27,29)}

母乳などの生体成分のように、高濃度のDDEやPCBsを含み、脂質の多い試料からPCDDsを精製するのに良いが、PCBsはテーリングするためにPCDDsのフラクションにもちこまれる。従って、アルミナカラムの前処理として非常に有効と考えられる。

3・1・3 シリカゲルカラムクロマトグラフィー^{12,16,30,31,32)}

サンプルからPCDDsを抽出する際、いっしょに抽出されてくる極性物質を吸着除去するのに有効であり³²⁾、フェノール性化合物からPCDDsを分画する場合にも用いられるが、PCBs・PCN・塩化ベンゼン類・DDEなどは除去できない。^{12,16)}

さらに、硫酸をシリカゲルに含ませたものを用いる方法^{16,33)}、シリカゲルまたはセライトにアルカリを含ませたカラムを用いる方法^{16,33)}、シリカゲルに硝酸銀を塗布して作ったカラムを使用した方法などもある。

3・2 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による精製^{4,16,33,34,55)}

シリカゲルとアルミナカラムを使って精製した後、その溶液をHPLCにより最終的にクリーンアップする方法である。たとえば、ダウケミカルのLamparski¹⁶⁾らは、逆相HPLC(Zorbax-ODS 6.2×250mm, カラム温度50°C, 235nm, メタノール)で高塩素化PCDDs(H₆, H₇, OCDD)とTCDDsフラクションに分け、TCDDsフラクションについては、さらにシリカHPLC(Zorbax-SIL 6.2×250mm, UV 235nm, ヘキサン)でクリーンアップし、GC-MSで分析している。

3・3 その他の方法による精製

ポリウレタンフォームをコーティングした活性炭⁵⁴⁾で選択的な溶媒溶離を行った後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いる方法など、その他、いろいろな精製法が報告されている。また、クリーンアップは一般に単独の操作だけでは不完全であるため、Hummel³²⁾やBrumley³⁵⁾はいろいろな抽出操作と精製法を組み合わせる比較実験を行って報告している。

4 濃 縮

PCDDsなどはpptレベルの測定が必要であり、高感度で高選択性の検出方法とともに、濃縮操作が非常に重要となっている⁵³⁾。

特に、濃縮率を高めることにより、検出限界を極端に下げることが可能となる。他方、濃縮率を高めるためには、サンプルロス、外部的な汚染、溶媒からの不純物除去などが大きな問題となる。これらの問題を解決するために、抽出操作や濃縮操作の前に、同位体でラベルした標準品を試料中濃度と同レベルの濃度に入れ、一連の実験操作を行う方法がしばしばとられる。

たとえば、2,3,7,8-TCDDを分析する場合には、内部標準物質として³⁷Clでラベルした2,3,7,8-TCDDを定量の際に使用する²⁷⁾。このように、ラベルされた物質を使用すると非常にコストが高くなり多成分の分析には適さないが、2,3,7,8-TCDDのような特異的な分析のためには最適である。

また、濃縮器は、現在ロータリーエバポレーター(RE)とクデルナグニッシュ(KD)濃縮器が良く使用されている。KDは、REに比べて濃縮に要する時間が長くなるが、微量有機分析の際には、一般に高収率が得られる。たとえば、PCDFsの分析の場合、REの回収率は88%であったが、KDの場合には92%の回収率を得ている³⁷⁾。

他方、PCDDsなどの濃縮操作によるロス乾燥するまで濃縮した場合が最も大きいことが、今までの残留農薬分析などの経験から分かっている。

Bowers³⁸⁾らは、蒸発乾固した場合について明らかにしており、また、濃縮した最後の量が500 μ l以下になるとロスが大きくなることも述べている。

5 分 析

PCDDs, PCDFsは毒性が極めて高いものがあるため、測定は高感度でしかも特異性の高い分析方法が必要で、検出限界は1pg (10⁻¹²g)かそれ以下のpptレベルが要求される。このような低レベルのものを分析するため、妨害物質に悩まされることが多く、特に、異性体の数が多いことと異性体ごとに毒性が極端に異なるなどのため、異性体の分離は重要な分析上の問題となっている。

いろいろな測定方法があるが、いずれも、代表性の良いサンプリング、良好な貯蔵方法、最適な抽出方法とクリーンアップ、異性体の高分離、超高感度検出の上にしか成立しないものであり、現在は、ほとんどがGC-MS分析をベースにしている。また、環境や生体試料などのpptあるいはpg/gレベルの超微量分析のためには、ラベルした³⁷Cl-2,3,7,8-TCDDなどを内部標準として使用するなど、分析コストの点でも問題は大きい。

今後は、Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry (NCIMS), Atmospheric Pressure Ionization MS (APIMS), tandem Mass Spectrometer System (MS/MS)などの使用により、高感度で高分離能の分析が可能となると思われる³⁹⁾。

他方、スクリーニング法としてのRadio immunoassayの重要性が指摘されている¹⁾。この方法は、適当な溶媒でPCDDsなどを抽出し、クロマトグラフィーによるクリーンアップ後、界面活性剤と緩衝液との混液に溶解し、ウサギの抗体を含む抗血清の希釈溶液で培養し、次いで、抗体と結合すると予想される3倍量の放射性同位元素でラベルしたPCDDsを加え、完全に結合する

まで培養する。さらに、適量のヤギの抗体を加え、沈降が完了したら遠沈し、上清を除き、残留物をγ-カウンターで放射定量するものである。⁴⁰⁾

いろいろな分析方法の検出可能範囲を図6に示したが、GC-MS-MFによる方法が最適であることがわかる。

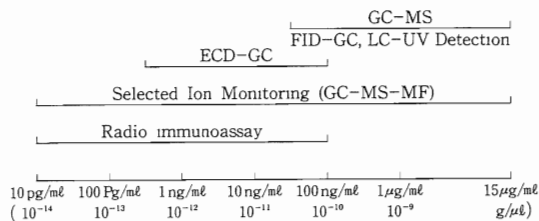


図6 各種分析法の検出範囲¹⁾

5・1 PCDDs標準品の合成

PCDDsの異性体は、理論的にはMCDDsからOCDDまで75種類あり、PCDDsを分析するためには、これらの異性体の標準品が必要である。各種合成法が報告されているが、毒性が高いために簡単には作れない悩みがある。特に、化学実験室で働く人の発癌などの特異

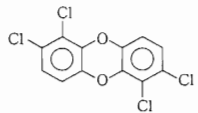
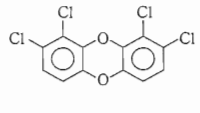
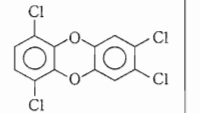
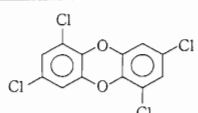
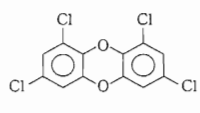
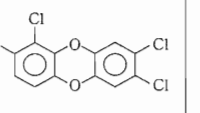
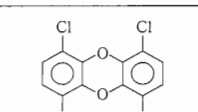
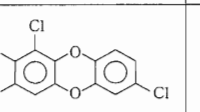
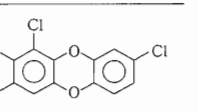
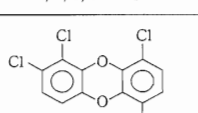
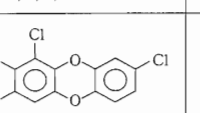
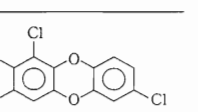
性が問題となっている現状では、史上最強の毒物といわれる2,3,7,8-TCDDはもちろん、PCDDs等の合成には最大の注意が必要であり、合成者のみの曝露の問題ばかりでなく、環境への排出による重大な危険性についてまでも考慮しなければならない。

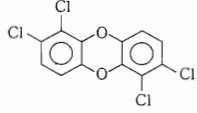
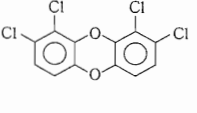
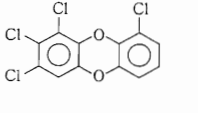
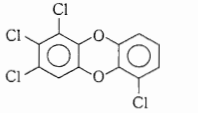
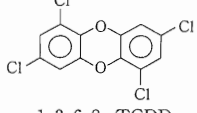
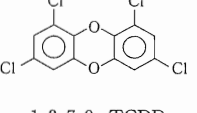
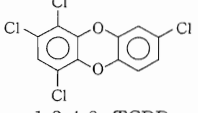
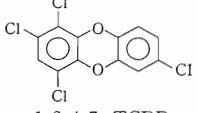
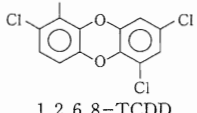
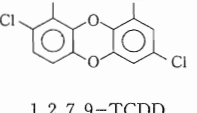
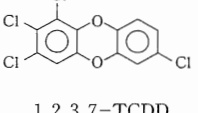
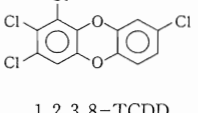
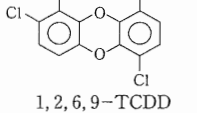
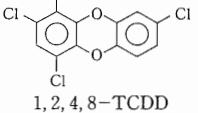
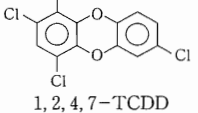
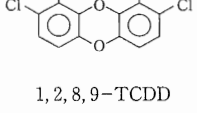
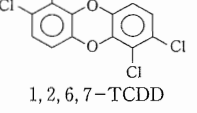
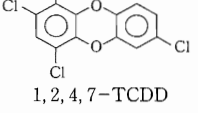
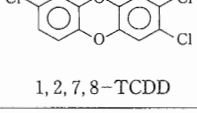
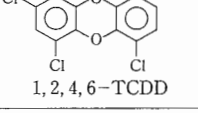
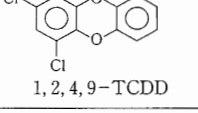
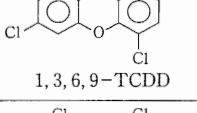
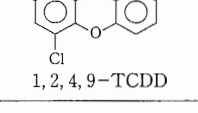
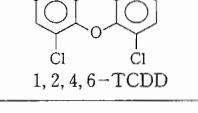
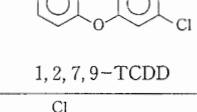
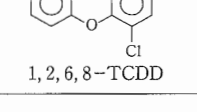
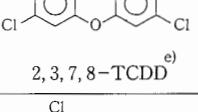
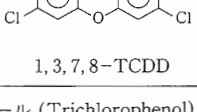
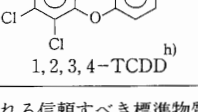
合成法に関しては多くの報告がある。^{10, 34, 41, 42, 43, 44, 45)}

1972年、Pohlandら⁴¹⁾は、13種のPCDDsの合成法を発表し、それらは、1-; 2-MCDD・2,7-, 2,8-, 2,3-DCDD・1,2,4-TrisCDD・2,3,7,8-; 1,2,3,4-TCDD・1,2,3,4,7-PeCDD・1,2,3,4,7,8-; 1,2,4,6,7,9-HxCDD・OCDDであった。これらの合成品は、IR・UV・NMR・Phosphorescence Spectra・MSなどにより同定されたものである。

また、1979年、Nestrikら³⁴⁾はTCDD異性体のすべて(22種類)を合成し、発表している。彼らはTCDDsの起原物質である塩化フェノール類のカリウム塩を熱分解することにより合成する方法をとった。すなわち、2-, 3-, 4塩化フェノールをいろいろ組み合わせ、各TCDD異性体を生成するようにコントロールした熱分解反応を行い(表1)、そしてこれらの反応生成物は、HPLCで分離し、GC-MSにより同定している。

表1 塩化フェノール類のカリウム塩の熱分解と、直接付加あるいはスマイルズ転位によるTCDDsの生成

塩化フェノール類	生成するTCDDs		塩化フェノール類	生成するTCDDs	
	直接付加	スマイルズ転位		直接付加	スマイルズ転位
2,3,4-TCP ^{a)} + 2,3,4-TCP	 1,2,6,7-TCDD	 1,2,8,9-TCDD	2,3,6-TCP + 2,4,5-TCP	 1,4,7,8-TCDD	b)
2,3,5-TCP + 2,3,5-TCP	 1,3,6,8-TCDD	 1,3,7,9-TCDD		 1,2,7,8-TCDD	b)
2,3,6-TCP + 2,3,6-TCP	 1,4,6,9-TCDD	b)	2,3,4,5-TeCP ^{c)} + 2,4-DCP ^{d)}	 1,2,3,7-TCDD	 1,2,3,8-TCDD
	 1,2,6,9-TCDD	b)		 1,2,3,8-TCDD	 1,2,3,7-TCDD

塩化フェノール類	生成する TCDDs		塩化フェノール類	生成する TCDDs	
	直接付加	スマイルズ転位		直接付加	スマイルズ転位
2,3,6-TCP + 2,3,6-TCP	 1,2,6,7-TCDD	 1,2,8,9-TCDD	2,3,4,6-TeCP + 2,6-DCP	 1,2,3,9-TCDD	 1,2,3,6-TCDD
2,4,6-TCP + 2,4,6-TCP	 1,3,6,8-TCDD	 1,3,7,9-TCDD	2,3,4,6-TeCP + 2,5-DCP	 1,2,4,8-TCDD	 1,2,4,7-TCDD
2,3,4-TCP + 2,3,5-TCP	 1,2,6,8-TCDD	 1,2,7,9-TCDD		 1,2,3,7-TCDD	 1,2,3,8-TCDD
2,3,4-TCP + 2,3,6-TCP	 1,2,6,9-TCDD	b)	2,3,5,6-TeCP + 2,4-DCP	 1,2,4,8-TCDD	 1,2,4,7-TCDD
	 1,2,8,9-TCDD	 1,2,6,7-TCDD		2,3,5,6-TeCP + 2,5-DCP	 1,2,4,7-TCDD
2,3,4-TCP + 2,4,5-TCP	 1,2,7,8-TCDD	b)	2,3,5,6-TeCP + 2,6-DCP	 1,2,4,6-TCDD	 1,2,4,9-TCDD
2,3,5-TCP + 2,3,6-TCP	 1,3,6,9-TCDD	b)		 1,2,4,9-TCDD	 1,2,4,6-TCDD
	 1,2,7,9-TCDD	 1,2,6,8-TCDD	2,4,5-TCP + 2,4,5-TCP	 2,3,7,8-TCDD ^{e)}	b)
2,3,5-TCP + 2,4,5-TCP	 1,3,7,8-TCDD	b)	PCP ^{f)} + 2-MCP ^{g)}	 1,2,3,4-TCDD ^{h)}	b)

a : 3塩化フェノール (Trichlorophenol)

b : スマイルズ転位と直接付加の生成物が同じである

c : 4塩化フェノール (Tetrachlorophenol)

d : 2塩化フェノール (Dichlorophenol)

e : 他の熱分解から副生される信頼すべき標準物質

f : 5塩化フェノール (Pentachlorophenol)

g : 1塩化フェノール (Monochlorophenol)

h : コントロールせずに行われる熱分解で得られる標準物質

ダイオキシンとその関連化合物 (III)

熱分解によるPCDDsの標準品の合成は、Buserら^{10, 42, 45)}も行っており、1984年にはPCDDsの4塩化物から8塩化物までの全異性体(49種類)の合成に成功している(表2)。TCDDs, H₆CDDs, H₇CDDs, OCDDは以前の報告^{10, 42)}と同様に塩化フェノール類のミクロスケールでの熱分解により行い、P₅CDDsについては、新たに種々の塩化フェノール類のカリウム塩の組み合わせを熱分解して合成している⁴³⁾。そして、このようにミクロスケールでの熱分解によりPCDDsのμg量を用意する方法は、簡単であるとともに安全であると述べている。

他方、光分解を利用して標準物質を合成している例としては、Buserの方法があり^{44, 57)}、1, 2, 3, 6, 7, 8-H₆CDDと1, 2, 3, 7, 8, 9-H₆CDDを紫外線によって分解し、TCDDsとP₅CDDsを作っている(図7)。

PCDFsの標準品については、1983年、Mazerら⁴⁶⁾が、PCBsの熱分解、PCDFsの紫外線による光分解、T₃CDFsの塩素化などによる方法で、38種類のTCDFsを合成している。また、BellらはTCDFs、P₅CDFs、H₆CDFsの全異性体を合成した²⁾。

表2 ミクロ熱分解によるPCDDsの合成⁴³⁾

サンプル No.	塩化フェノール類	生成する PCDDs	置換形 ^{f)}	サンプル No.	塩化フェノール類	生成する PCDDs	置換形 ^{f)}
1	2, 3, 4-TCP	TCDD 1, 2, 6, 7- 1, 2, 8, 9-	2:2 2:2	17	2, 4, 5-TCP+2, 3, 4, 5-TeCP ^{b)}	P ₅ CDD 1, 2, 3, 7, 8-	3:2
2	2, 4, 6-TCP	1, 3, 6, 8- 1, 3, 7, 9-	2:2 2:2	18	2, 3, 6-TCP+2, 3, 4, 5-TeCP	1, 2, 3, 6, 9-	3:2
3	2, 4, 5-TCP	2, 3, 7, 8-	2:2	19	2, 4, 6-TCP+2, 3, 5, 6-TeCP	1, 2, 4, 6, 8- 1, 2, 4, 7, 9-	3:2 3:2
4	2, 3, 6-TCP ^{a)}	1, 2, 6, 9- 1, 4, 6, 9-	2:2 2:2	20	2, 3, 4-TCP+2, 3, 5, 6-TeCP	1, 2, 4, 6, 7- 1, 2, 4, 8, 9-	3:2 3:2
5	2, 4, 5-+2, 3, 4-TCP	1, 2, 7, 8-	2:2	21	2, 4, 5-TCP+2, 3, 5, 6-TeCP ^{c)}	1, 2, 4, 7, 8-	3:2
6	2, 4, 5-+2, 3, 5-TCP	1, 3, 7, 8-	2:2	22	2, 3, 6-TCP+2, 3, 5, 6-TeCP ^{c)}	1, 2, 4, 6, 9-	3:2
7	2, 4, 5-+2, 3, 6-TCP	1, 4, 7, 8-	2:2	23	2, 3-DCP+PCP	1, 2, 3, 4, 6-	4:1
8	2, 4, 6-+2, 3, 4-TCP	1, 2, 6, 8- 1, 2, 7, 9-	2:2 2:2	24	2, 4-DCP+PCP	1, 2, 3, 4, 7-	4:1
9	2, 3, 5-+2, 3, 6-TCP	1, 3, 6, 9-	2:2	25	2, 3, 4, 5-TeCP	H ₆ CDD 1, 2, 3, 6, 7, 8-	3:3
10	2, 3-DCP+2, 3, 4, 5-TeCP	1, 2, 3, 6- 1, 2, 3, 9-	3:1 3:1	26	2, 3, 4, 6-TeCP ^{d)}	1, 2, 3, 7, 8, 9- 1, 2, 3, 6, 7, 9-	3:3 3:3
11	2, 5-DCP+2, 3, 4, 5-TeCP	1, 2, 3, 7- 1, 2, 3, 8-	3:1 3:1	27	2, 3, 5, 6-TeCP	1, 2, 3, 6, 8, 9- 1, 2, 4, 6, 7, 9-	3:3 3:3
12	2, 6-DCP+2, 3, 5, 6-TeCP	1, 2, 4, 6- 1, 2, 4, 9-	3:1 3:1	28	2, 3, 4-TCP+PCP	1, 2, 4, 6, 8, 9- 1, 2, 3, 4, 6, 7-	3:3 4:2
13	2, 4-DCP+2, 3, 5, 6-TeCP	1, 2, 4, 7- 1, 2, 4, 8-	3:1 3:1	29	2, 3, 4-TCP+PCP	1, 2, 3, 4, 6, 8-	4:2
14	2, 3-DCP+PCP	1, 2, 3, 4-	4:0	30	2, 4, 5-TCP+PCP	1, 2, 3, 4, 7, 9-	4:2
15	2, 4, 6-TCP+2, 3, 4, 5-TeCP ^{b)}	P ₅ CDD 1, 2, 3, 6, 8- 1, 2, 3, 7, 9-	3:2 3:2	31	2, 3, 6-TCP+PCP ^{e)}	1, 2, 3, 4, 6, 8-	4:2
16	2, 3, 4-TCP+2, 3, 4, 5-TeCP	1, 2, 3, 6, 7- 1, 2, 3, 8, 9-	3:2 3:2	32	2, 3, 4, 5-TeCP+PCP	H ₇ CDD 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-	4:3
				33	2, 3, 5, 6-TeCP+PCP	1, 2, 3, 4, 6, 7, 9-	4:3
				34	PCP	OCDD 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-	4:4

- a) 1, 2, 6, 7-および1, 2, 8, 9-TCDDも生成する。
- b) 1, 2, 3, 6, 7-および1, 2, 3, 8, 9-P₅CDDも生成する。
- c) 1, 2, 4, 6, 7-および1, 2, 4, 8, 9-P₅CDDも生成する。
- d) 1, 2, 4, 6, 7, 9-, 1, 2, 4, 6, 8, 9-, 1, 2, 3, 6, 7, 8-, 1, 2, 3, 7, 8, 9-H₆CDDも少量生成する。
- e) 1, 2, 3, 4, 6, 7 H₆CDDも生成する。
- f) 置換形: PCDDsの2つの炭素環のおのおのにつく塩素数

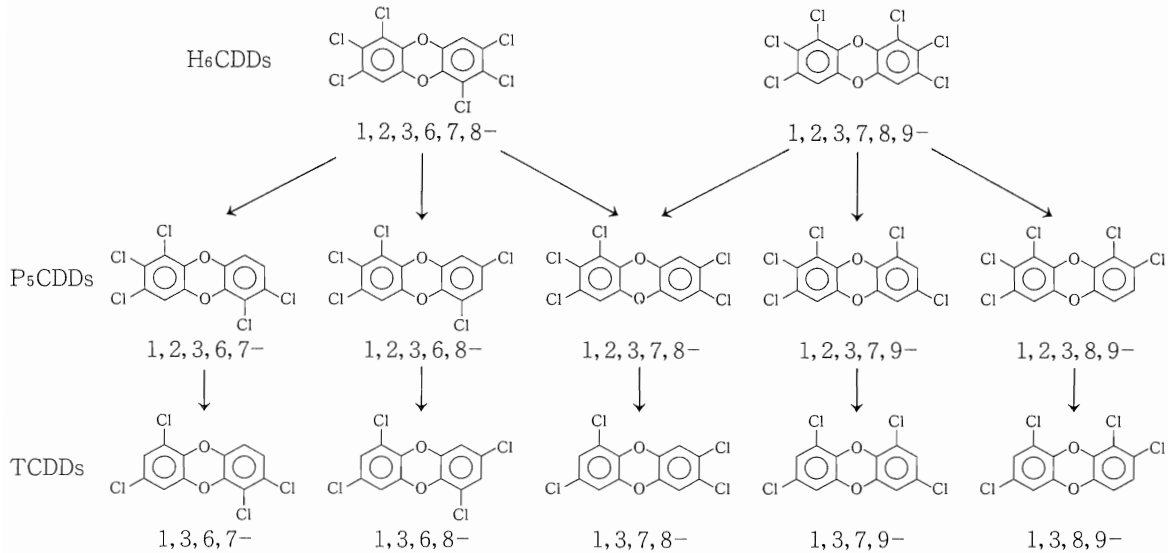


図7 H₆CDDsの光分解によるP₅CDDsとTCDDsの合成例⁴⁴⁾

5・2 ガスクロマトグラフィー (GC)

PCDDsの分析に使用されるカラム充てん剤としては、無極性のメチルシリコン系(OV-1, OV-101など)や微極性のメチルフェニルシリコン系(OV-17, SP-2250など)等があるが、特に、Silar 10C, SP 2330, OV-17, OV-101をコーティングしたガラスキャピラリカラムや、SP 2330・SP 2340・SILOV・SE-54・DB-5をコーティングした溶融シリカキャピラリカラムを使用した例が最近では多い。

固定相には、ブリージングによるMS測定への妨害を与えないものが必要である。また、パックドカラムは、0.5~3m位の長さのカラムに、液相を固体の保持体にコーティングしたものを充てんしたもので、分離能はあまり高くない(LRGC, Low Resolution Gas Chromatography)。他方、オープンキャピラリカラムは、直径の極細な(0.35~0.37mm.i.d.)カラムの壁に、直接固定相をコーティングしたもので、通気が良いので長くできるため(15~100m)、高い分離効率が期待でき(HR-GC; High Resolution Gas Chromatography), PCDDsの分析に一般に用いられている。

たとえば、1,2,3,4-TCDDと2,3,7,8-TCDDは、パックドカラムでは分離できないが、キャピラリカラムではこれらの異性体を分離することができる⁴⁾。しかしながら、TCDDsの全異性体を一本のキャピラリカラムで分離することはむずかしく、またいろいろな異性体の分

離の程度は、使用するGCカラムの液相にかかっている⁴⁷⁾。

特に、キャピラリカラムは、シャープなピークを与えるため、検出限界に影響を与えるSN比を上げるのに、バックドカラムよりも有利である。しかし、極端に多くの物質がキャピラリカラムに注入されると、高感度のためにピークがブロードになるとともに、ピーク間の分離が悪くなり、また、カラムの寿命も短くなる(一般にはバックドカラムの $\frac{1}{50} \sim \frac{1}{200}$ 程度の注入量)。このため、ガラスキャピラリよりも、サンプルのオーバーロードについて抵抗性の高い石英や溶融シリカのキャピラリが用いられる場合もある。

さらに、GCの検出器の種類によっても感度が極端に異なり、一般にFIDは0.5~2ppm, ECDは10~30ppb, GC-MS-MIDでは6pgが検出限界といわれる⁴⁾。ECD/GCはPCDDsなどの有機塩素化合物の定量分析に使用されてきたが、化合物やその濃度によって電子捕獲能が極端に変化するため、定量は各化合物ごとの検量線を作製して行わなければならないことや、また、注入サンプル中に電子親和性の高い物質を不純物として含まないという限定がある。

そこで、クリーンアップを良好に行えるものや、サンプルそのものが単純な物質である場合には利用できるが、どちらかという、簡単に迅速なスクリーニングの方法として用いるのが一般的なようである¹⁾。

Junkらは、キャピラリカラム-ECD/GCを用い、石炭とごみの混焼施設からの2,3,7,8-TCDDをスクリー

ニングし(検出限界 $0.1 \text{ ng } 2,3,7,8\text{-TCDD/g}$), それにより2, 3, 7, 8-TCDDの標準品の保持時間にピークが観察された場合は, HRGC/MS(MF)により同定を行っている。他にECDを用いた例としてはSloneckerらの報告がある。

以上のようなことから, 現在ではほとんどがキャピラリーカラムによる分離を行っているが, Ramparskiらは, パックドカラムを用いてフライアッシュなどの粒子状試料中PCDDsの分析を行っており, ベンゼンによるソックスレー抽出後, 吸着カラムクロマトグラフィー, 逆相HPLC(Zorbax-ODS, メタノール), 次いで順相HPLC(Zorbax-SIL, ヘキサン)の順にクリーンアップを行い, パックドカラム(210cm \times 2mm i.d., ガラスカラム, 0.6%OV-17+0.4% Poly S-179)で, 他のPCDDsから特異的に2, 3, 7, 8-TCDDの分離に成功している(内部標準物質; ^{13}C -2, 3, 7, 8-TCDD)。また, 他にパックドカラムを使用した例としては, Hummetらやdi-Domenicoらの報告がある。

他方, キャピラリーカラムを使用した分析例は多く, WCOT(Wall Coated Open Tubular)カラムを用いれば, カラム液相と測定条件をうまく選択することによって, PCDDsの異性体の分離ができるといわれ¹⁾, BuserとRappeは, ガラスWCOTカラムでTCDDsの22異性体すべての分離に成功している(Silar 10C, OV-17, OV-101の3つの液相を使用して行っており, ひとつのカラムだけでは完全分離は難しい; 図8)。そして, Silar 10Cは異性体分離に高選択性を有し, 特に0.25mmの細い内径の55m-Silar 10Cキャピラリーカラムは, 他のTCDD異性体から強毒性の2, 3, 7, 8-TCDDを分離するには最

適だと報告している^{10, 48)}。

1984年には, BuserとRappeにより4塩化物から8塩化物のPCDDsのすべて(49異性体)が合成されるとともに, 分離も可能となった⁴³⁾。彼らは55m-Silar 10Cガラスキャピラリーカラム(内径0.25mm)を用い, 昇温分析により分離しており, その結果を図9に示した。

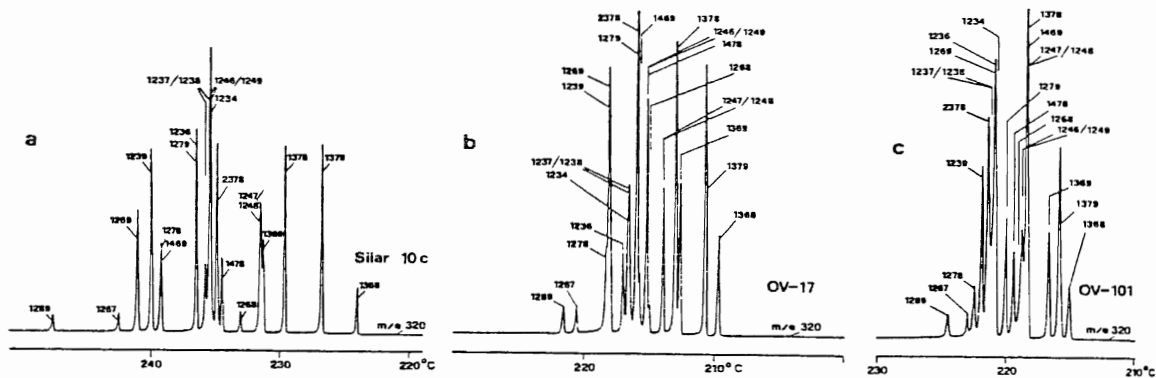
同時に, Mazerら⁴⁶⁾, 1983年にTCDFs異性体のすべて(38種)の合成に成功するとともに, 60m(内径0.25mm)SP 2330と30m(内径0.25mm)SE-54のキャピラリーカラムにより分離に成功し, また, BellとGaraはTCDFs, P₅CDFs, H₆CDFsの全異性体を合成している。

Rappeらも, 60m-SP 2330キャピラリーカラムを使って, TCDFs, P₅CDFs, H₆CDFsのほとんどを分離したが, 毒性の強いPCDFsのうち, 1, 2, 3, 7, 8-P₅CDEは1, 2, 3, 4, 8-P₅CDFと, 1, 2, 3, 4, 7, 8-H₆CDFは1, 2, 3, 4, 7, 9-H₆CDFといっしょに流出してくるため, 分離できなかったと報告している²⁾。

なお, GCピークをシャープに, また迅速に分析するためには一般に昇温分析が非常に有効であり, PCDDsなどの分析のほとんどに用いられているが, この場合, 温度変化による化合物の反応に十分注意する必要があるといわれる¹⁾。

5・3 GC-MS

ガスクロマトグラフィー(GC)は, 多成分混合試料の分離分析には極めてユニークな方法である。しかしながら, 分離定量した成分が, 果たして目的物質であるかどうかを確実に知ることはできず, また, 未知ピークが現われたとき, その成分の構造解析についてもほ



(a) 55m-Silar 10C, (b) 50m-OV 17, (c) 50m-OV 101

図8 22TCDDsのWCOTキャピラリーカラムによる分離¹⁰⁾

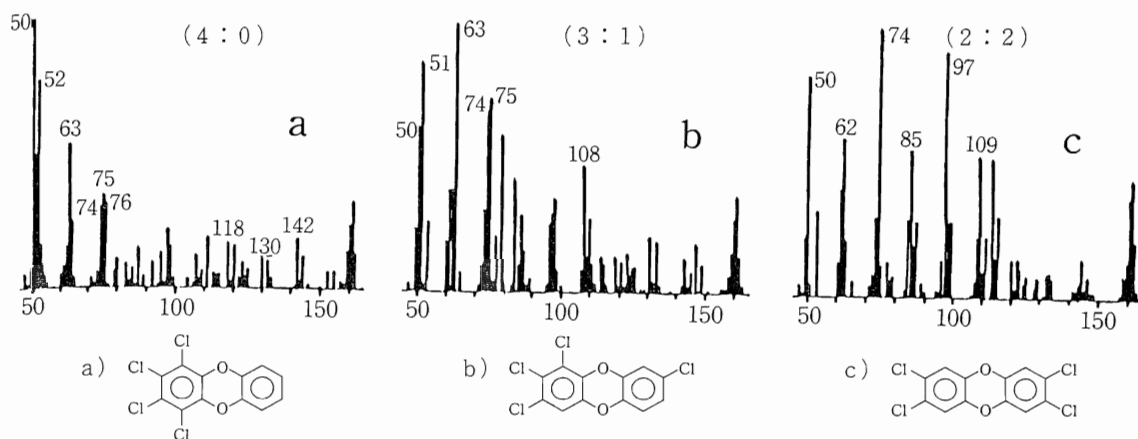


図10 TCDDsの炭素環につく塩素原子数のちがいによる位置異性体の低分子領域マススペクトラ(m/e 45-165)

度と選択性のためには、MSの部分でマスフラグメントグラフィ(MF)を行う必要があります、シングルイオンモニター(SIM)やマルチイオンデテクター(MID)を装備したものが使用される。

また、マススペクトロメーターには、低分解マス(LRMS)と高分解マス(HRMS)の2つのタイプがあり、たとえば、319.8と320.2の m/e をもつ成分を測定する場合、LRMSでは320として測定し、同時に存在した場合は区別できない。他方、HRMSでは、 $C_{12}H_4O_2^{35}Cl_4$ のTCDDの場合、その m/e は319.8965であり、同時に不純物として m/e が319.9318の $C_{14}H_8^{35}Cl_2^{37}Cl_4$ のようなものが存在したとしても、両者を区別することができる。しかしながら、PCDDsの分析に使用するものはLRMSで十分であると考えられ、ほとんどの応用例はHRGC/LRMSによって行われており、この場合、フライアッシュの分析では、検出限界が約 $1ng/\mu l$ となる¹⁾。

また、有機塩素化合物の場合、そのマススペクトルは分子イオン強度の強い(一般にはベースピークとしてみられる)、特徴のあるフラグメントパターンを示す。すなわち、塩素には質量数35と37の2つの同位体があり、その存在比は3:1となっている。従って、親イオンから質量が2つずつ多い特徴的なピークパターンを示すことで、塩素原子数があるかないかがわかる。2,3,7,8-TCDDの例をとり、図11にEIマススペクトラムを示した^{4,9)}。この場合、親ピーク(M^+)を320($C_{12}O_2H_4^{35}Cl_4$)として、322(M^++2 , $C_{12}O_2H_4^{35}Cl_3^{37}Cl$), 324(M^++4 , $C_{12}O_2H_4^{35}Cl_2^{37}Cl_2$), 326(M^++6 ; $C_{12}O_2H_4^{35}Cl^{37}Cl_3$), 328(M^++8 , $C_{12}O_2H_4^{37}Cl_4$)の同位体ピークが観察される。

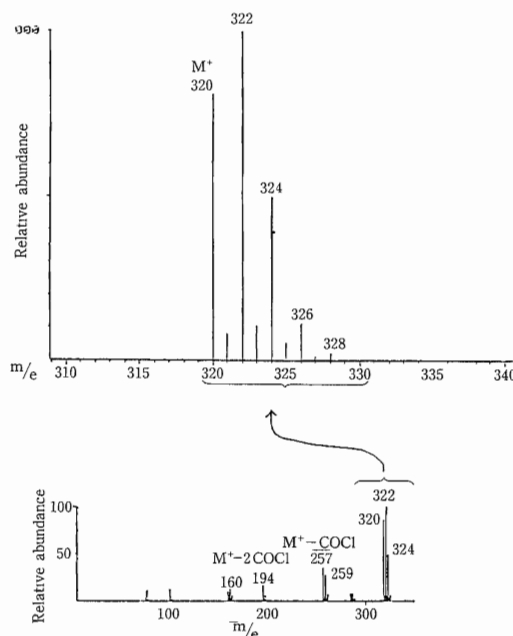


図11 TCDDのEI-マススペクトラム^{4,9)}

5・4 マスフラグメントグラフィ(MF)

GC-MSの質量分析計での質量走査を行わず、特定の質量数を検出するように磁界の強さを設定し、GCから流れてくる試料を記録すると、設定した特定の質量数のガスクロマトグラム(マスフラグメントグラム)が得られる。この手法をマスフラグメントグラフィ(Mass Fragmentography; MF)といい、ひとつの質量数でMFを行うものをSIM(Single ion monitor)という。

MFは、設定した質量数の成分のみを検出し、それ以外の成分は検出しないため、多成分中の特定微量成分

の検出に特にすぐれている。

MFの感度は、対象成分・分析条件などによって差があるが、ECDとほぼ同レベルとみなすことができ、濃度にしてppm~ppb、絶対量にしてng~pgレンジの検出・定量が可能となる。また、MFはECDよりも成分の選択性にすぐれており、多成分中の微量成分を分析するのに最適な方法である。

しかしながら、同じ質量数のフラグメントをもつ他の成分が存在する可能性があり、目的成分を他の成分から区別し、正確な同定を行うためには、目的成分に特有の、2つ以上のフラグメントイオンを選んで分析する方法をとる。2つ以上の質量数によるマスフラグメントグラムにおいて、すべてのピークが同一保持時間にあり、また、それらの強度比が目的成分のフラグメントのパターン係数と一致する場合には、目的成分であると同定しうる確度が非常に高くなる。このような目的のために、磁界の強さは一定として、イオン加速電圧をスイッチングさせることにより、二種以上の質量数のMFを同時記録させる装置を、多重イオン検出器(Multiple Ion Detector, MID)という。

PCDDsのEIマスペクトラムは、強い分子イオン(M^+)強度を示し、また、 M^+-COCl と $M^+-2COCl$ の強いフラグメントイオンがみられる。従って、PCDDsのMFでは、TCDDsは m/e 320(M^+)で、P₅CDDsは354(M^+)、H₆CDDsは388(M^+)、H₇CDDsは424(M^++2)、OCDDは458(M^++2)でモニタリングされることが多い。H₇CDDsとOCDDでは M^+ イオンの強度が小さいため、 M^++2 が使われる。

最後に、環境試料や生体試料についての分析例を参考としてあげる。

フライアッシュなど粒子状物質の分析例としては、Eicemanら^{14, 20, 29, 52}、Lamparskiら¹⁶、Karasekら^{22, 58, 59}、Kimbleら²¹、Kookeら¹⁹、Nestrickら⁶⁰、Hillら¹³、Junkら¹⁸、Buserら¹²、Olieら¹⁵等の報告があり、また、環境試料については、Firestone¹²、Buser¹⁵、Domenicsら⁵⁰、Hummetら⁵⁰、Rappeら⁶³、Smithら⁶⁴が、生体試料については、Firestoneら⁶²、Brumleyら³⁵、Lamparskiら³⁰、福原克治ら⁹、O'Keefeら^{11, 36}、Mitchumら³⁹、Langhorstら³³、Hassら⁴⁹、Yamagishuらなどが報告している。

文 献

- 1) Karasek and Onuska, Trace Analysis of the Dioxins, *Anal. Chem.*, **54**(2), 309A-324A, 1982.
- 2) Rappe, Analysis of polychlorinated dioxins and furans, *Environ. Sci. Technol.*, **18**(3), 78A-90A, 1984.
- 3) Lustenhouwer, et. al., Chlorinated Dibenzo-p-dioxins and Related Compounds in Incinerator Effluents, *Chemosphere*, **9**, 501-522, 1980.
- 4) Little, et. al., Study on State-of-the-Art of Dioxin from Combustion Sources, The American Society of Mechanical Engineers, New York, 1981.
- 5) Richard and Junk, Polychlorinatedbiphenyls in Effluents from Combustion of Coal/Refuse, *Environ. Sci. Technol.*, **15**(9), 1095-1100, 1981.
- 6) Nilsson, et. al., Chromatographic Evidence for the Formation of Chloro-2-Phenoxyphenols, *J. Chromatogr.*, **96**, 137-147, 1974.
- 7) Firestone, et. al., Determination of Polychlorodibenzo-p-dioxin and Related Compounds in Commercial Chlorophenols, *J. AOAC.*, **55**(1), 85-95, 1972.
- 8) Woolson, et. al., Survey of PCDD content in Selected Pesticides, *J. Agr. Food Chem.*, **20**(2), 351-354, 1972.
- 9) 福原克治, 他, 魚介類中の2,3,7,8-テトラクロルジベンゾ-p-ジオキシンの分析法, *衛生化学*, **21**(6), 318-325, 1975.
- 10) Buser and Rappe, High-Resolution Gas Chromatography of the 22 Tetrachlorodibenzo-p-dioxin Isomers, *Anal. Chem.*, **52**, 2257-2262, 1980.
- 11) O'Keefe, et. al., Analysis of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Great Lakes Fish, *Chemosphere*, **12**(3), 325-332, 1983.
- 12) Buser, et. al., Identification of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin Isomers found in Fly Ash, *ibid.*, **7**(2), 165-172, 1978.
- 13) Hill, et. al., Extraction of Organic Compounds from Air Borne Particulate Matter for Gas Chromatographic Analysis, *J. Chromatogr.*, **131**, 245-252, 1977.
- 14) Eiceman, et. al., Analysis of Fly Ash from Municipal Incinerators for Trace Organic Compounds, *Anal. Chem.*, **51**(14), 2343-2350, 1979.
- 15) Olie, et. al., Chlorodibenzo-p-dioxins and Chlorodibenzofurans are trace Components of Fly Ash and Flue Gas of Some Municipal Incinerators in Netherland, *Chemosphere*, **6**(8), 455-459, 1977.
- 16) Lamparski and Nestrick, Determination of Tetra-, Hexa-, Hepta, and Octachlorodibenzo-p-dioxin Iso-

- mers in Particulate Samples at Part Per Trillion Levels, *Anal. Chem.*, **52**, 2045–2054, 1980.
- 17) Lahaniatis, et. al., Beitrage zur Ökologischen Chemie CXXXII, *Chemosphere*, **6** (1), 11–16, 1977.
 - 18) Junk and Richard, Dioxins not Detected in Effluents from Coal/Refuse Combustion, *ibid.*, **10**(11/12), 1237–1241, 1981.
 - 19) Kooke, et. al., Extraction Efficiencies of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Fly Ash, *Anal. Chem.*, **53**, 461–463, 1981.
 - 20) Eiceman, et. al., Ultrasonic Extraction of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Other Organic Compounds from Fly Ash from Municipal Incinerators, *ibid.*, **52**, 1492–1496, 1980.
 - 21) Kimble and Gross, Tetrachlorodibenzo-p-dioxin Quantitation in Stack-Collected Coal Fly Ash, *Science*, **207** (4), 59–61, 1980.
 - 22) Karasek, et. al., Analysis of Complex Organic Mixtures on Airborne Particulate Matter, *Anal. Chem.*, **50**, 82–87, 1978.
 - 23) Clement and Karasek, Distribution of Organic Compounds adsorbed on Size-Fractionated Municipal Incinerator Fly-Ash Particles, *J. Chromatogr.*, **234**, 395–405, 1982.
 - 24) Bower, et. al., Trace Impurities in Solvents commonly used for Gas Chromatographic Analysis of Environmental Samples, *ibid.*, **206**, 279–288, 1981.
 - 25) Denney, et. al., Detection and Identification of Contaminants from foil-lined Screw-cap Sample vials, *ibid.*, **151**, 75–80, 1978.
 - 26) Vick, et. al., Organic Emissions from Combustion of Combination Coal/Refuse to Produce Electricity, *Chemosphere*, **7** (11), 893–902, 1978.
 - 27) Harless, et. al., Sample Preparation and Gas Chromatography-Mass Spectrometry Determination of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin, *Anal. Chem.*, **52**, 1239–1245, 1980.
 - 28) Buser, Analysis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Chlorinated Phenols by Mass Fragmentography *J. Chromatogr.*, **107**, 295–310, 1975.
 - 29) Eiceman, et. al., Variations in Concentrations of Organic Compounds Including Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Fly Ash from a Municipal Incinerator, *Anal. Chem.*, **53**, 955–959, 1981.
 - 30) Lamparski, et. al., Determination of Part-per-Trillion Concentrations of 2,3,7,8-Tetrachloro-dibenzo-p-dioxin in Fish, *ibid.*, **51**(9), 1453–1458, 1979.
 - 31) Bumb, et. al., Trace Chemistries of Fire: A Source of Chlorinated Dioxins, *Science*, **210**, 385–390, 1980.
 - 32) Hummei, Clean-up Techniques for the Determination of Parts Per Trillion Residue Levels of 2,3,7,8-TCDD, *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 1049–1053, 1977.
 - 33) Langhorst and Shadoff, Determination of Parts-per-Trillion Concentrations of Tetra-, Hexa-, Hepta-, and Octachlorodibenzo-p-dioxins in Human Milk Samples, *Anal. Chem.*, **52**, 2037–2044, 1980.
 - 34) Nestrack, et. al., Synthesis and Identification of the 22 TCDD Isomers by High Performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography, *ibid.*, **51**(13), 2273–2281, 1979.
 - 35) Brumley, et. al., Low-Resolution Multiple Ion Detection Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Comparison of Six Extraction-Clean up Methods for Determining 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Fish, *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 1040–1046, 1981.
 - 36) O'Keefe, et. al., Neutral Clean up Procedure for 2,3,7,8-TCDD Residues in Bovine Fat and Milk, *J. AOAC.*, **61**(3), 621–626, 1978.
 - 37) Karasek, et. al., Preconcentration for Trace Analysis of Organic Compounds, *Anal. Chem.*, **53**(9), 1050A–1058A, 1981.
 - 38) Bowers, et. al., Component loss during Evaporation-Reconstitution of Organic Environmental Samples for Gas Chromatographic Analysis, *J. Chromatogr.*, **207**, 203–211, 1981.
 - 39) Mitchum, et. al., Combined Capillary Gas Chromatography/Atmospheric Pressure Negative Chemical Ionization/Mass Spectrometry for the Determination of 2,3,7,8-TCDD in Tissue, *Anal. Chem.*, **52**, 2278–2282, 1980.
 - 40) Luster, et. al., Radioimmunoassay for Quantitation of 2,3,7,8-TCDD, *ibid.*, **52**, 1497–1500, 1980.
 - 41) Poland and Yang, Preparation and Characterization of Chlorinated Dibenzo-p-dioxins, *J. Agr. Food Chem.*, **20**(6), 1093–1099, 1972.
 - 42) Buser, Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins: Separation and Identification of Isomers by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Chromatogr.*, **114**, 95–108, 1975.
 - 43) Buser and Rappe, Isomer-Specific Separation of 2,3,7,8-Substituted Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins by High-Resolution Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **56**, 442–448, 1984.
 - 44) Buser, Formation and Identification of Tetra- and

- Pentachlorodibenzo-p-dioxins from Photolysis of Two Isomeric Hexachlorodibenzo-p-dioxins, *Chemosphere*, **8**(4), 251-257, 1979.
- 45) Buser and Rappe, Identification of Substitution Patterns in Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins by Mass Spectrometry, *ibid.*, **7**(2), 199-211, 1978.
- 46) Mazer, et. al., Synthesis of the 38 Tetrachlorodibenzofuran Isomers and Identification by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **55**, 104-110, 1983.
- 47) Buser, Determination of 2, 3, 7, 8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Environmental Samples by High-Resolution Gas Chromatography and Low-Resolution Mass Spectrometry, *ibid.*, **49**(7), 918-922, 1977.
- 48) Buser, High-Resolution Gas Chromatography of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans, *ibid.*, **48**(10), 1553-1557, 1976.
- 49) Hass, et. al., Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins in Biological Samples by Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry, *ibid.*, **50**(11), 1474-1479, 1978.
- 50) Hummet, et. al., Specificity of Low Resolution Gas Chromatography-Low Resolution Mass Spectrometry for the Detection of Tetrachlorodibenzo-p-dioxins in Environmental Samples, *ibid.*, **52**(1), 191-192, 1980.
- 51) Domenics, et. al., Analytical Techniques for 2, 3, 7, 8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin Detection in Environmental Samples after the Industrial Accident at Seveso, *ibid.*, **51**(6), 735-740, 1979.
- 52) Eiceman and Rghei, Products from Laboratory Chlorination of Fly Ash from a Municipal Incinerator, *Environ. Sci. Technol.*, **16**(1), 53-56, 1982.
- 53) O'Keefe, et. al., Comparison of Concentration Techniques for 2, 3, 7, 8-TCDD, *Anal. Chem.*, **54**, 2623-2625, 1982.
- 54) Huckins, et. al., Foam-Charcoal Chromatography for Analysis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins in Herbicide Orange, *J. AOAC.*, **61**(1), 32-38, 1978.
- 55) Pfeiffer, Determination of Chlorinated Dibenzo-p-dioxins in Pentachlorophenol by Liquid Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, **14**, 386-391, 1976.
- 56) Slonecker and Cantrell, Identification of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin Isomers by Powder X-ray Diffraction with Electron Capture Gas Chromatography, *Anal. Chem.*, **55**, 1543-1547, 1983.
- 57) Buser, Preparation of Qualitative Standard Mixtures of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans by Ultraviolet and γ -Irradiation of the Octachloro Compounds, *J. Chromatogr.*, **129**, 303-307, 1976.
- 58) Karasek and Viau, Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Organic Compounds in High-Temperature Fly Ash from Municipal Waste Incineration, *ibid.*, **265**, 79-88, 1983.
- 59) Karasek, et. al., Distribution of PCDDs and other Toxic Compounds Generated on Fly Ash Particulates in Municipal Incinerators, *ibid.*, **239**, 173-180, 1982.
- 60) Nestrick and Lamparski, Isomer-Specific Determination of Chlorinated Dioxins for Assessment of Formation and Potencial Environmental Emission from Wood Combustion, *Anal. Chem.*, **54**, 2292-2299, 1982.
- 61) Firestone, Determination of Polychlorodibenzo-p-dioxin and Polychlorodibenzofurans in Commercial Gelatins by Gas-Liquid Chromatography, *J. Agr. Food Chem.*, **25**(6), 1274-1280, 1977.
- 62) Firestone, et. al., Polychlorodibenzo-p-dioxin and Pentachlorophenol Residues in Milk and Blood of Cows fed Technical Pentachlorophenol, *ibid.*, **27**(6), 1171-1177, 1979.
- 63) Rappe, et. al., Identification of Polychlorinated Dibenzofurans in Environmental Samples, *Nature*, **292**(6), 524-526, 1981.
- 64) Smith, et. al., 2, 3, 7, 8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Sediment Samples from Love Canal Storm Sewers and Creeks, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 6-10, 1983.
- 65) Yamagishi, et. al., Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Commercial Diphenyl Ether Herbicides, and in Fresh water Fish Collected from the Application Area, *Chemosphere*, **10**(10), 1137-1144, 1981.