衛生化学
EISEI KAGAKU
30 (3) 97-110 (1984)

都市ごみ焼却に関連するポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシンの分析法

竹 下 隆 三

国立公衆衛生院衛生薬学部

Status of Analytical Chemistry of Polychlorinated
Dibenzo-*p*-dioxins from Municipal Incineration

RYUZO TAKESHITA

Department of Public Health Pharmaceuticals, the
Institute of Public Health, 4-6-1, Shirokanedai,
Minato-ku, Tokyo 108, Japan

Many analytical methods for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD) from municipal incinerators by gas chromatography (GC)/mass spectrometry (MS) were reviewed. Efficiency of separation of the samples from incinerators, extraction of PCDD from the samples, clean-up procedures of the extracts and GC/MS on the determination of PCDD, and analytical systems for PCDD especially 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin were described.

Keywords — polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD); 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (2,3,7,8-TCDD); GC/MS; review; municipal incinerator; analytical method

近年、ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDD) およびポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) が都市ごみ焼却炉および工場燃焼炉中の集じん灰、排ガスなど排出物中に検出され、¹⁻⁶⁾ しかもこれら物質群のなかに極度に毒性の高い 2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン (2,3,7,8-tetra-CDD) および 2,3,7,8-テトラクロロジベンゾフランが見出されたことから、にわかに研究者の関心がこの存在に寄せられた。ここ数年間 PCDD および PCDF 特に 2,3,7,8-tetra-CDD の分析法の進歩は目覚ましく、それを用いての環境調査研究が精力的に展開されている。

そもそも焼却廃棄物中の PCDD および PCDF の存在レベルを危険度の上から評価するためにはそのレベルを適確にモニターするための特異性と感度のよい分析法が必要となる。加えて、PCDD および PCDF には数多くの異性体が存在し、それぞれが生物活性、毒性発現において分子中の塩素の数とその結合位置によってその性質が著しく異なることから、⁷⁻¹³⁾ 特定の異性体の分離、同定、定量法の開発についても強い要求がある。

都市ごみ焼却に由来する PCDD による環境汚染を考

えるとき、分析対象試料として焼却灰、集じん灰、排ガスおよび処理排水がある。本レビューでは、これら試料中の PCDD の塩素置換数による同族体および異性体について既に報告されている方法を集め、整理し、評価を加えたものである。

試料中の微量 PCDD を分析する方法は一般に次の一連の操作からなっている。

1. 試料から有機溶媒により効率よく PCDD を抽出分離すること。
2. 試料抽出物から試料基質成分および試料中に含まれている環境汚染物質なかでも有機塩素化合物を分離除去すること。
3. 精製分離された PCDD を検出および定量すること。

試料採取

一般に焼却灰および集じん灰はそれぞれ灰ピットおよび電気集じん器から取り出し、密閉容器に入れ、分析するまで暗所に保存する方法が行なわれている。

一方、排ガスおよび媒じんについては代表的な捕集装置を Fig. 1 に示す。

Fig. 1. Method 5 Train Modified for Collection of Organic Vapors

試料採取管を煙道内に挿入し、加熱した粉じん捕集フィルターにより媒じんを捕集し、ついで氷冷した3—5連のインピンジャーに導入する方法がとられている。最初のインピンジャーには水または水が入られ、その他にはシリカゲルあるいはジエチレングリコールとガラスビーズ¹⁴⁾が捕集剤として用いられ、第1と第2（または第2と第3）のインピンジャーの間にアンバーライトXADを充填した捕集管を接続し、排ガス中のPCDDその他有機物質を捕集している。

必要に応じて空のインピンジャーまたはこの代りにドレイン捕集用蛇管が用いられる。末端には流量計とポンプを接続する。^{14—17)}

試料採取後は試料採取管およびインピンジャー間の接続管内はメタノールおよびベンゼンで洗浄し、その洗液およびインピンジャー内の捕集液は目的に応じて別々に分析される。

このガス体ならびに媒じん捕集方法は一般に有機物質を分析対象としたときに用いられ、EPAではPCDDの分析に採用している。¹⁸⁾ しかしながら、この捕集方法はやや複雑であり、したがってPCDDの分析に対してより効率のよい捕集液または捕集剤を選択し単純なシステムの開発が期待される。

抽出

抽出に先立って内部標準物質（後記）を一定量（1—10 ng）試料に添加することにより抽出以後の操作におけるPCDDの損失が補正される。

1. 排ガスおよび媒じん

ドレインおよび水捕集液はヘキサンまたは石油エーテルで抽出し、メタノール洗液はアルカリ性とし（フェノール類を同時に抽出するためには硫酸酸性とし）たのち水で希釈し、ベンゼンにより抽出する方法が行なわれている。

トルエン洗液は濃縮したのちクリーンアップする。

排ガス成分を捕集したXAD樹脂および媒じんを捕集したフィルターはベンゼンまたはジクロロメタンにより

16—24時間ソックスレー抽出する。

一般にフィルター、インピンジャー内の捕集液、^{14,19)} 洗浄液および吸着剤など担体は、それぞれ別々に分析されている。しかしながら媒じんおよび排ガス中におけるPCDDの含有量を知る目的であれば別々に分析する必要があるが、煙突よりのPCDDの放出量を知る目的であれば全体を1試料としてまとめて分析されるべきであろう。別々に分析することにより、それぞれが不検出に終り、評価を行なうに必要なデータが得られないことになる恐れがあるからである。

2. 焼却灰および集じん灰

試料からPCDDを定量的に分離する抽出方法については優れた方法がない。抽出方法について考慮されなければならない問題はこれら灰に含まれるPCDDの存在状態であろう。

ごみの燃焼プロセスにおいて燃焼物から灰が形成され、同時に存在し、または生成するPCDDをその集じん灰がどのように、取り込みあるいは吸着しているかがPCDDの分離に関係する（このPCDDの存在状態は集じん灰が埋め立てられたとき、PCDDの環境における移動と密接な関係がある）。

集じん灰は無機成分としてケイ素、ナトリウム、カリウム、鉄、アルミニウム、カルシウム¹⁾などの塩化物あるいは酸化物と炭素が主成分である。したがって、PCDDは主としてケイ酸、酸化アルミニウム、活性炭などの内部に取り込まれ、また表面に吸着されていると推定される。したがってこのPCDDを抽出することは土壌または底質に含まれる有機汚染物質を抽出分離する場合と大きく異なる。

既に報告されている集じん灰中のPCDD抽出分離方法として単純にジクロロメタンを用いて振り混ぜて抽出する方法、^{2,3,20)} ヘキサン—アセトン（1：1）^{21,22)} またはベンゼンによる超音波抽出法^{23—25)}が行なわれており、いずれもルーチンのモニタリングに際して迅速に分析できる利点があるが、他の抽出法に比べて抽出効率が低下する。もっとも一般的な抽出方法は迅速性に欠けるが、ソックスレー抽出法がある。抽出溶媒としてはベンゼン、^{1,4,26—28)} トルエン、^{1,19,29,30)} ジクロロメタン、³¹⁾ クロロホルム³²⁾が用いられ、特にベンゼンまたはトルエンによる抽出が繁用されている。

上記したように、集じん灰中に取り込まれているPCDDをも抽出することを狙いとした方法もある。すなわち1N塩酸により集じん灰を処理したのち、風乾し、ベンゼンまたはトルエンによりソックスレー抽出する方法^{5,6)}とリン酸処理と同時にアセトン抽出し、さらに

TABLE I. Measured Concentration of Chlorinated Dibenzo-*p*-dioxins in Extracts from Fly Ash Samples A and B

Sample	Method	PCDD (ng/g fly ash)					Σ	REE ^{a)}
		Tetra-CDD	Penta-CDD	Hexa-CDD	Hepta-CDD	Octa-CDD		
A	1	82	259	508	341	119	1309	100
	2	2	4	5	2	0.2	13	1
	3	nd	nd	nd	nd	nd		<1
	4	9	21	28	17	6	81	6
	5	14	39	59	36	19	167	13
B	1	110	488	1199	902	384	3083	98
	1	121	457	1204	943	478	3203	102
	2	5	11	22	19	4	61	2
	2	0.3	3	19	18	4	44	1.5
	3	0.2	4	5	3	7	19	0.5
	3	10	90	220	330	130	780	25
	4	68	251	624	417	151	1511	48
	4	19	67	155	90	31	362	12
	5	29	114	349	226	50	768	24
	5	17	81	196	156	37	487	15
	6	91	463	1089	935	279	2857	91
	6	98	393	1063	966	304	2824	90
	7	107	443	1145	837	355	2887	92
	7	94	403	1036	836	341	2724	87

a) REE=relative extraction efficiency (1=100%).

アセトンついでベンゼンによるソックスレー抽出が行なわれている。³³⁾ 前者の方法では酸処理した集じん灰から PCDD を抽出しているが、処理液からの抽出も行ない、抽出液を合わせる必要があると考えられる。また後者の方法ではリン酸酸性処理により集じん灰の形態、組成を変えると同時に酸の存在下アセトン抽出を行なうことにより集じん灰中に取り込まれているもの（必ずしも総量ではない）と表面に吸着されているものが抽出されるものと考えられる。

集じん灰中の PCDD を抽出する方法のうち、多くの研究者が利用しているつぎの7種の方法について塩素置換数4—8の PCDD の抽出率を比較している報告がある。⁶⁾

- (1) 1N 塩酸により集じん灰を処理し、不溶の集じん灰を風乾したのち、トルエンを用いて24時間ソックスレー抽出する。^{5, 6)}
- (2) ジクロロメタンにより振とう抽出する。¹⁾
- (3) ヘキサン-アセトン (1:1) を用い、超音波抽出する。²¹⁾
- (4) ジクロロメタンにより24時間ソックスレー抽出する。³¹⁾
- (5) クロロホルムにより24時間ソックスレー抽出する。³²⁾

る。³²⁾

(6) ベンゼンにより24時間ソックスレー抽出する。^{1, 4, 26-28)}

(7) トルエンにより24時間ソックスレー抽出する。^{1, 19, 29, 30)}

集じん灰AおよびBについて抽出方法の差による PCDD 測定値をTable I に示す。

ここで抽出条件が異なると抽出率に大きな差が生ずることがわかる。ベンゼンあるいはトルエンによるソックスレー抽出ではどの PCDD 同族体に対しても他の抽出方法より高い定量値と再現性のよい結果が得られ、特に抽出に先立って集じん灰を酸処理した方がやや高い定量値が得られる傾向がある。単純な振とう抽出あるいは超音波抽出の方法は適当でないことがわかる。

これら集じん灰のうちの1試料(A)を3および10%塩酸に45分—18時間処理した場合に溶解する集じん灰の量はほとんど同じであり、酸処理による減少量は約1/3であった (Table II)。⁶⁾ 酸処理による抽出効率は集じん灰の種類に関係するが酸処理により溶解した部分に存在する PCDD が定量されるか、また集じん灰が多孔性となり表面積増大により PCDD の抽出が容易となることが予想される (Table II)。

TABLE II. Solubility of Fly Ash Sample A in Hydrochloric Acid

Reaction time		% Fly ash dissolved	
h	min	3 % HCl	10 % HCl
—	45	34.4	33.6
2	30	34.9	34.8
18	00	34.4	30.6

ソックスレー抽出における抽出時間は当然 PCDD の抽出率に影響する。1 N 塩酸処理した集じん灰についてトルエンによりソックスレー抽出した場合の抽出時間72時間における定量値を100としたとき、最初の24時間における抽出率は tetra-octa-CDD は 97—99% を示し、つぎの24時間において0.5—2.3% であり、最初の24時間における抽出によりほぼ完全に抽出されることがわかる (Table III).⁶⁾

内部標準物質

PCDD を分析する際、分析する前に安定同位体 ^{37}Cl あるいは ^{13}C をラベルした特定な PCDD 異性体一定量をつぎの2つの目的で試料に添加する。その1つは全分析工程における分析効率を知るためのもので、特にいくつかの分析方法を比較するとき用いられる。また他の目的は一定の方法で試料中の PCDD を分析する場合、各分析ステップにおける PCDD の損失が起こるので、その回収率を求めて試料中の PCDD の損失を補正するためのものである。

したがって PCDD 分析における内部標準物質は通常ガスクロマトグラフィーにおける内部標準物質より幅広い重要な役割を持っている。既に PCDD 分析において利用されているものとして $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-tetra-CDD, ^{13}C -2,3,7,8-tetra-CDD, $^{37}\text{Cl}_4$ -1,2,3,4,6,7,8-hexa-CDD, ^{37}Cl -octa-CDD などがある。²⁷⁾

しかしながら集じん灰中 PCDD 分析への内部標準物質の利用は、キャリアーの役割であり、その回収率が良好であっても抽出段階における試料中の PCDD の抽出効率性が良好であったことを必ずしも意味しない。

精製 (クリーンアップ)

集じん灰中には一般に未燃分として有機物が数%含まれ、本来ごみの中に含まれていた有機物質が不完全燃焼によりそのまま残留するほか熱合成された物質が存在する。その種類は100種以上が報告されている。^{1,4)} その中で PCDD と物理化学的挙動が類似する農薬および環境汚染物質 (PCB, PCN, DDE, DDT, クロロベンゼン類, フタル酸エステル類など) も数多く含まれ、その量は PCDD の100万倍に相当すると考えられる。

集じん灰からの PCDD の抽出にあたりこれらの有機物質は同時に抽出され、最終分析ガスクロマトグラフィー (GC)/質量分析 (MS) において PCDD の妨害となる (Table VIII 参照)。そこでこれらの妨害物質を除くために分析プロセスの中に①液-液分配抽出、②カラムクロマトグラフィーのステップが組み込まれ、さらにクリーンアップが不完全なときは、③高速液体クロマトグラフィー (HPLC) も導入される (なお HPLC は PCDD 同族体 または 異性体を分析するの目的にも用いられる)。

このクリーンアップステップは PCDD 分析の中で最も面倒なステップであるが、分析の成否を決定する重要なステップである。集じん灰中に妨害物質として何が存在するかは PCDD 分析過程では知る由はないし、抽出物中に混入すると考えられる物質の除去効果に役立つ手法を組み合わせることになる。

集じん灰、媒じん (および土壌) の PCDD 抽出物のクリーンアップの例を Fig. 2 に示す (ミルク抽出物のクリーンアップに使用されている Multi-columns⁴¹⁾ の例を Fig. 3 に示す)。

クリーンアップ効果は分析対象物 (PCDD の同族体 および/あるいは 異性体) に対して GC/MS 条件をどのようにセットするか、すなわち GC におけるカラムの選択、質量分析計の分解能などに左右されるので、その分析プロセス条件に対してどのクリーンアップ手法を用いて満足させられるかはスクリーニングを行ない、クリーンアップ各ステップごとに GC/MS 結果に照らし合わせて決めざるを得ないであろう。

TABLE III. Influence of Time on Extraction Efficiency for Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins

Extraction time (h)	PCDD extraction efficiency (%)					
	Tetra-CDD	Penta-CDD	Hexa-CDD	Hepta-CDD	Octa-CDD	Av.
1 st 24	97.0	97.4	98.4	99.3	99.5	98
2 nd 24	2.3	2.0	1.3	0.7	0.5	1.6
3 rd 24	0.7	0.6	0.3	0.1	0	0.3

alumina¹⁴⁾
 silica → alumina^{2, 3, 20, 28, 34)}
 florisil → alumina¹⁹⁾
 KOH solution → H₂SO₄ → alumina^{35, 36)}
 LiOH solution → Na₂SO₄/H₂SO₄·celite/silica → alumina³⁷⁾
 silica/H₂SO₄·silica → NaOH·silica/AgNO₃·silica/silica → alumina^{2, 6, 30, 38, 39)}
 H₂SO₄ → KOH solution → silica/NaOH·silica/silica → alumina^{17, 40)}
 silica/H₂SO₄·silica → silica/NaOH·silica/silica → AgNO₃·silica → alumina → HPLC²⁷⁾

Fig. 2. Clean-up Procedures for Determination of PCDD in Fly Ash by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

silica/H₂SO₄·silica → silica/H₂SO₄·silica/silica/NaOH·silica/silica → AgNO₃·silica → Alumina

Fig. 3. Glass Chromatography Columns for Sample Clean-ups

A=silica, B=22% sulfuric acid on silica, C=44% sulfuric acid on silica, D=33% 1M sodium hydroxide on silica, E=10% AgNO₃ on silica, and F=basic alumina.

以下、各クリーンアップの方法と妨害物質除去効果について記載する。

1. 液-液分配

集じん灰を極性の小さい溶媒によって抽出し、得られた抽出液をこれと混合しない溶液または溶媒と振り混ぜて PCDD 以外の共存物質を除去する方法である。集じん灰抽出液については酸およびアルカリ洗浄が行なわれる。

酸として一般に硫酸が用いられ、硫酸で抽出液を振り混ぜると抽出液中の有機物質のあるものは酸化分解され、硫酸層は黒褐色または褐色に変わり、この処理を繰り返すことにより硫酸層の着色度は低下する。このクリ

ーンアップは PCDD を含むヘキサン溶液などに対してどの段階でも使用でき、極めて有効なクリーンアップである。^{21, 35, 36)}

一方、アルカリ溶液による抽出液の洗浄は、抽出液に含まれるフェノール類、脂肪酸などの除去に有効である。^{21, 35, 36)} (植物および動物組織中の PCDD を抽出する場合にアルカリ・エタノール加熱処理が行なわれる。このアルカリ処理は基質、脂質が加水分解され、また塩素系農薬など汚染物質のあるものは分解されるので、この処理は PCDD の抽出効率を上げると同時に基質由来の妨害物質を除去する効果がある)。

したがって、試料によって脂質が含まれ、しかもその量が顕著であるような場合には、アルカリ加熱によるけん化処理は有効な脂質除去手段となる。しかしながら、この加熱処理では PCDD の一部特に塩素置換数の多い PCDD において脱塩素が起こる欠点がある。

2. クロマトグラフィー

1) 単純な化学的修飾吸着剤——a. 硫酸・シリカゲル (またはセライト)^{19, 29)}: 40 または 20% 硫酸をシリカゲルに含ませたものをカラムにつめ、これに抽出液を流下させたのち、ヘキサンにより溶出する。^{27, 41)} カラムによるヘキサン-硫酸分配クロマトグラフィーが行なわれることになり、抽出液中に含まれる酸化されやすい物質が硫酸に分配し、除去される。

このカラムクロマトグラフィーは、したがって、抽出液を硫酸と振り混ぜることと原理は同じであるが、効率が優れることおよび取り扱いが便利である利点を有するが、クロマトグラフィーの流下速度が遅く、分析時間がかかる欠点がある。

b. 水酸化ナトリウム (または水酸化カリウム、水酸化リチウム)・シリカゲルおよび炭酸水素ナトリウム・セライト: シリカゲルまたはセライトにアルカリを含ませてカラムとして使用する方法である。^{27, 41)} このカラムに抽出液を流下させ、ヘキサンを移動相とするとき PCDD が溶出する。このクリーンアップの原理は抽出液をアルカリ溶液と振り混ぜてフェノール類、脂肪酸な

ど酸性物質を除去する効果と同様で、カラム中で分配を行なうものである。

c. 硝酸銀・シリカゲル：シリカゲルに硝酸銀をコーティングしたものをカラムにつめ抽出液を流下させたのち、移動相にヘキサンを用いて PCDD を溶出させる。^{27,41)} 抽出液がこのカラムを流下する過程で、抽出液中に含まれる塩素化パラフィン、DDE、硫黄化合物が除去される。

2) シリカゲル——抽出物をシリカゲルカラムに流し、移動相にヘキサンを用いるとき PCDD は溶出する。この溶出画分には PCB, PCN, クロロベンゼン類、アルドリン、DDE, DDT など塩素化炭化水素類なども溶出し、これらの分離は不可能であるが、より極性の大きい物質フタル酸エステル類などの除去に役立つ。多くの場合、シリカゲルを用いたのちにアルミナカラムを用いるクリーンアップ手法が行なわれる。^{2,20,27,28,31,41)}

3) フロリジル——抽出物をフロリジルカラムにのせ、まず5または10%ジクロロメタン含有ヘキサンで溶出させる。この段階で、脂質、オレフィン類、PCB, PCN, クロロベンゼン類のほか DDT, DDE など大部分の塩素系農薬が除去できる。ついで25または40%ジクロロメタン含有ヘキサンを移動相にすると、PCDD が溶出する。^{19,35)}

フロリジルカラムによるクリーンアップでは各物質はややテーリングを起こして溶出してくる。したがって、PCB などを多量に含む試料では 2,3,7,8-tetra-CDD 画分にも溶出する可能性があり、フロリジル単独カラムではクリーンアップは不完全となる場合がある。そこで多くの場合アルミナカラムと組合せて PCB の完全な除去を行なっている例が多い。

4) アルミナ——抽出物をアルミナ（塩基性）カラムにのせ、2%（または3%）ジクロロメタン含有ヘキサン溶液（または四塩化炭素あるいは20—50%四塩化炭素含有ヘキサン）によりカラムを洗浄することにより、PCB, クロロベンゼン類、ポリ塩化ジフェニルエーテルなど種々の塩素系炭化水素類を除去できる。ついで20または50%ジクロロメタン含有ヘキサンまたはジクロロメタンにより PCDD を溶出する。^{2,14,17,19,20,27,28,35,41,42)}

この PCDD 画分を濃縮し、残留物を再びヘキサンに溶かし、アルミナカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップを繰り返すことも行なわれる。³⁵⁾

上記カラムクロマトグラフィーでは吸着剤の種類、その活性度および抽出物に含まれる共存物質により PCDD の溶出パターンが著しく変化する。したがって、例えば ³⁷Cl₄-2,3,7,8-tetra-CDD を用いてスクリーニン

グを行なって溶出特性をサンプルの種類ごとに知っておく。

高速液体クロマトグラフィー (HPLC)

PCDD 分析において HPLC の役割は2つある。1つはクリーンアップとしての利用であり、他の1つは PCDD 同族体または異性体相互分離である。

HPLC のクリーンアップへの利用は液-液分配およびカラムクロマトグラフィーにおいて妨害物質の除去が不完全であって PCDD の GC/MS 分析をあいまいにする場合に用いられる。特に GC/MS における質量分析計に低分解能のものをを用いたときは妨害物質の影響を受けやすく、HPLC によるクリーンアップは有効な除去手段となる。また GC において分析対象物質以外の共存物質の溶出が長く続くようなときは、分析の妨害となると同時に、分析時間の延長を導くことになる。さらにこのような試料をキャピラリーカラム GC により分析するときはカラムの寿命に影響を与えることになるので、HPLC によるクリーンアップが必要な手段となる。クリーンアップの目的に HPLC を適用する場合には逆相クロマトグラフィー条件の設定が適当と考えられる。

PCDD の同族体および異性体の分離を目的として HPLC を用いる場合では逆相および順相 HPLC が用いられる。^{27,41)}

PCDD 同族体 (tetra-CDD, penta-CDD, hexa-CDD, hepta-CDD および octa-CDD) 相互を分離するには逆相クロマトグラフィー条件が適する。^{27,41,43)} この条件例としてはカラムに Zorbax-ODS (6.2 × 250 mm) が用いられ、溶出溶媒としてメタノールが用いられる。Fig. 4 に示すように PCDD 同族体はほぼ良好に分離される。²⁷⁾

Fig. 4. RP-HPLC Fractionation Chromatogram

一方、tetra-CDD 異性体分離には逆相クロマトグラフィーによる HPLC のみでは22種異性体の分離は不可能である。その分離パターンを Fig. 5 に示す。⁴³⁾

2,3,7,8-tetra-CDD の保持時間はカラムとして Zorbax-ODS (6.2 × 250 mm)、移動相メタノールを用い、

Fig. 5. Tetra-CDD Isomer Elution Sequence for RP-HPLC

Fig. 6. Tetra-CDD Isomer Elution Sequence for Silica-HPLC

Approximate 2,3,7,8-tetra-CDD absolute retention time is 14.70 min and is defined as 1.000 refer to text for description.

流量 2.0 ml/min, 50°C において 14.2 分である。

22 種 tetra-CDD 異性体分離は逆相 HPLC と順相 HPLC の組合わせにより成功する。この分離は単一のキャピラリー カラムを用いた GC では不可能であり、HPLC が GC/MS の前処理としてきわめて有用であることがわかる。また、この組合わせによるときは、さらに 10 種 hexa-CDD 異性体分離も可能である。²⁷⁾

このときの順相 HPLC 条件はカラムとして Zorbax-シリカ (6.2×250 mm) が 2 本接続して用いられ、ヘキサンを移動相とする。この条件により 22 種 tetra-CDD を分離したときのパターンを Fig. 6 に示す。⁴³⁾

この条件における 2,3,7,8-tetra-CDD の絶対保持時間は流量 2.0 ml/min において 12.5–17 分である。

ガスクロマトグラフィー (GC)

集じん灰および媒じん中の PCDD 分析において早くから GC が適用され、MS との組合わせによって同族体分析がなされている。初期には充填カラム GC (LRGC) が用いられ、カラム充填剤の液相として 0.2% Carbowax 20M,^{24, 44)} 0.60% OV-17+0.40% Poly S-179^{27, 41, 43)} が一般的で、その他 OV-1,¹⁴⁾ OV-101,^{42, 45)} OV-7,⁴⁶⁾ OV-105,⁴⁷⁾ OV-210,⁴⁸⁾ OV-225,⁴⁹⁾ SP-2100,⁴⁵⁾ Dexil 300⁵⁰⁾ なども用いられる。

温度条件は 2,3,7,8-tetra-CDD に対しては 240°C 付近の温度で分析がなされ、塩素置換数 4–8 の同族体分析では昇温条件が用いられ、液相含有量により条件は多少異なる。例えば 0.2% Carbowax 20M では 170°C (2 min), 170–250°C (8°C/min), 250°C (15 min) または 210°C (2 min), 210–250°C (8°C/min), 0.60% OV-17+0.40% Poly S-179 では 210–250°C (10°C/min) 最高温度で継続, 210–300°C (6°C/min) 最高温度で継続, 230–300°C (10°C/min) 最高温度で継続などの条件が用いられている。octa-CDD を分析するには 280–300°C も選定されている。

しかしながら、これらのカラムでは異性体の分離は不可能であり、同族体分離定量への適用に限定される。

その後、分析者の興味は PCDD 同族体分離よりは、むしろ異性体分離なかでも 2,3,7,8-tetra-CDD 分析の必要性に関連して tetra-CDD 異性体相互の分離に向けられた。その分離の試みは 1 つは高速液体クロマトグラフィーであり、他の 1 つはキャピラリーカラムを用いた GC (HRGC) によりなされてきた。

キャピラリーカラムによる GC 分離では 2,3,7,8-tetra-CDD の特異的な分析が期待できたことから、土壤中 2,3,7,8-tetra-CDD が OV-17 および OV-101 キャピラリーカラムにより分析が行なわれ、³⁷⁾ 環境試料中の

Fig. 7. Mass Fragmentograms (m/e 320; 55m Silar 10C HRGC Column) Showing Elution of (a) All 2:2 Type Tetra-CDDs and (b) All 3:1 Type Tetra-CDDs and 1,2,3,4-Tetra-CDD

塩素置換数 2–8 CDD 異性体についても OV-17 が適用されている。^{20, 51)} さらに 2,3,7,8-tetra-CDD を始めとする tetra-CDD 異性体 2:3, 3:1, および 4:0 異性体相互分離が OV-17 (50 m), OV-101 (50 m) のほかに Silar-10C (55 m) により分離が検討された (Fig. 7).³⁴⁾

特に 2,3,7,8-tetra-CDD の MS スペクトルに類似する 1,2,3,4-tetra-CDD は充填カラムでは 2,3,7,8-tetra-CDD との分離は不可能であるがキャピラリーカラムによりその分離は成功している。³⁴⁾

22 種 tetra-CDD 異性体相互の完全な分離は 1 つの液相カラムでは困難である。液相の異なるカラムを用いる

Fig. 8. Mass Fragmentograms (m/e 320) of a Composite Sample Showing Elution of All 22 Tetra-CDD Isomers on (a) 55 m Silar 10C, (b) 50 m OV-17 and (c) 50 m OV-101 HRGC Columns

ときは、異なった分離パターンが得られることから、異性体分離を狙いとするときは Silar 10C, OV-17 および OV-101 の極性の異なる液相カラムを用いる必要がある (Fig. 8 a, b, c).

これらの分析温度条件は 100°C (3 min), $100\text{--}180^{\circ}\text{C}$ ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$), $180\text{--}240^{\circ}\text{C}$ ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) が設定されている。

OV-17 と Silar 10C 混合液相は他のどの液相よりも優れた分離を示すが,⁵²⁾ 使用経過に伴って液相混合比が変化し分離も変わるので注意が必要である。

その他 SE-54,³⁵⁾ SE-30 のほか最近では SP-2330, SP-2340 および Silov (WSU) による tetra-CDD 異性体分離が OV-17, OV-101 および Silar 10C による分離と比較している報告がある。Silov による分離は Silar 10C より優れた分離が観察される (Table IV).⁵³⁾

SE-54 (20 m) および SP-2330 (fused Silica, 60 m) を用いたときの温度条件を Table V に示す。

質量分析 (MS)

tetra-CDD は特徴的なマススペクトルを示し、分子イオン (M^{+}) m/z 320 ($\text{C}_{12}\text{O}_2\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4$) および $M+2$ m/z 322 ($\text{C}_{12}\text{O}_2\text{H}_4^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$) に強いピークが現われ、典型的なパターンを示す。

さらに分子イオンから COCl および 2COCl が消失した $M^{+}-63$, $M^{+}-126$ のフラグメントイオンも比較的強く現われることから GC/低分解能質量分析 (LRMS) においては分析の信頼性を得るために m/z 320, m/z 322 に加えて、これらイオンも同時にモニターする方法がとられる。^{36, 54)}

2,3,7,8-tetra-CDD を充填カラム GC (LRGC)/LRMS により検出したときは、さらに他の分析条件、例えばキャピラリーカラム GC (HRGC) を用いてその確認をする必要があるが、LRGC/LRMS においてそれが検出できなかったときは、その結果は信頼できるものとして評価できるので、LRGC/LRMS はスクリーニング手法として利用する価値がある。

一方、高分解能質量分析 (HRMS) を GC と組合わせて PCDD 分析に用いるときは、妨害物質の影響は受けにくく信頼性の高い分析値が得られる利点がある。しかしながら一般に分解能を高めることにより PCDD の検出感度が低下する欠点がある。

Tetra-octa-CDD を分析するときのモニターイオンを Table VI に示す。

HRGCマスフラグメントグラフィーにおいて2,3,7,8-tetra-CDD を確認する場合、① 標準物質の 2,3,7,8-tetra-CDD と試料中の tetra-CDD のピークの保持時間

TABLE IV. Tetra-CDD Isomers Resolved on Various Capillary GC Columns

Tetra-CDD Isomer	50 m OV-17 (Glass; 0.37 mm i. d.)	50 m OV-101 (Glass; 0.40 mm i. d.)	55 m Silar 10C (Glass; 0.25 mm i. d.)	60 m SP-2330 (Glass; 0.25 mm i. d.)	60 m SP-2340 (Fused silica; 0.25 mm i. d.)	50 m Silov (WSU) (Glass; 0.25 mm i. d.)
1, 2, 6, 7-	× ^{a)}	×	×	×	×	×
1, 2, 6, 8-			×	×	×	
1, 2, 6, 9-			×	×	×	×
1, 2, 7, 8-		×				×
1, 2, 7, 9-		×				×
1, 2, 8, 9-	×	×	×	×	×	×
1, 3, 6, 8-	×	×	×	×	×	×
1, 3, 6, 9-	×	×	×			×
1, 3, 7, 8-	×		×	×	×	×
1, 3, 7, 9-	×	×	×	×	×	×
1, 4, 6, 9-						×
1, 4, 7, 8-		×	×	×	×	×
2, 3, 7, 8-			×	×	×	×
1, 2, 3, 6-	×					
1, 2, 3, 7-						×
1, 2, 3, 8-						×
1, 2, 3, 9-		×	×	×	×	×
1, 2, 4, 6-						
1, 2, 4, 7-						
1, 2, 4, 8-						
1, 2, 4, 9-						
1, 2, 3, 4-						
Total Number of Isomers Uniquely Resolved	7	9	11	10	10	14

^{a)} × indicates isomer uniquely resolved.

TABLE V. Temperature Condition in Capillary GC

Capillary Column	Temperature (Time)	
	SE-54	SP-2330 (fused silica)
Injection port	230°C	230°C
Column	80°C (2 min)	100°C (2 min)
	80—160°C (20°C/min)	100—200°C (20°C/min)
	160—260°C (2°C/min)	200—240°C (3°C/min)
	260°C (10 min)	240°C (10 min)

が一致すること。② m/z 320 と m/z 322 におけるフラグメントグラフィーにおいて試料から得られた 2,3,7,8-tetra-CDD に該当するピークの塩素同位体比は標準のそれと一致すること。③内部標準物質に対する該当ピークの相対保持時間は 2,3,7,8-tetra-CDD のそれと一致すること。④さらに試料溶液に 2,3,7,8-tetra-CDD を添加したときにも同一保持時間にピークが現われること。⑤ m/z 320 と m/z 322 のピークレスポンスはノイズレベルの少なくとも 2.5 倍以上であることが必要であ

る。

PCDD 分析システム

既に報告されている集じん灰、媒じんなどの中の PCDD 分析システムを Table VII に示す。

初期の PCDD 分析においては試料を有機溶媒抽出して得られた抽出物あるいは、その抽出物をカラムクロマトグラフィーによりクリーンアップしたものを直接質量分析計に注入されて分析が行なわれた。⁵⁵⁾ この分析方法は生体試料中の 2,3,7,8-tetra-CDD に適用されたもの

TABLE VI. Selected Ions Monitoring for Analyses of PCDD

PCDD	<i>m/z</i>
Tetra-CDD	320, 322
Penta-CDD	354, 356
Hexa-CDD	388, 390
Hepta-CDD	422, 424
Octa-CDD	456, 458
³⁷ Cl-tetra-CDD	328
¹³ C-tetra-CDD	332
¹³ C-hexa-CDD	398
¹³ C-octa-CDD	470

で、基質成分から生ずるイオンを tetra-CDD 分子イオンと区別できたものの、環境試料には適用できなかった。環境試料では tetra-CDD の存在レベルが ppt オーダーであるのに対して、しばしばあまりにも多量の PCB が存在し、PCB に基因するイオンが tetra-CDD 分析を妨害したからである。

この頃から LRGC/LRMS システムにより PCDD 同族体分析が盛んに行なわれたが信頼性ある測定値を得るには MS における PCDD 妨害物質を適確に除去することが前提として必要であった。¹⁴⁾

TABLE VII. Performance of PCDD Analytical Methods on Fly Ash and Soil Samples

Analytical System			PCDD Measured
Clean-up	GC	MS	
LRLC	LRGC	LRMS	Tetra—octa-CDD ¹⁴⁾
—	LRGC	HRMS	Tri—octa-CDD, ²⁸⁾ tetra—octa-CDD, ^{4, 24, 56, 57)} di—penta-CDD ⁵⁸⁾
—	HRGC	HRMS	Tetra—octa-CDD ⁵⁹⁾
LRLC	LRGC	HRMS	Tri—octa-CDD, ²⁸⁾ tetra-CDD ³⁶⁾
LRLC	HRGC	LRMS	2, 3, 7, 8-Tetra-CDD, ³⁷⁾ tetra-CDD ⁸⁴⁾
HRLC	LRGC	LRMS	2, 3, 7, 8-Tetra-CDD, ²⁷⁾ tetra—octa-CDD ²⁷⁾
LRLC	HRGC	HRMS	2, 3, 7, 8-Tetra-CDD, ³⁵⁾ tri—octa-CDD, ²⁸⁾ tetra—octa-CDD ^{17, 20)}

—: chemical treatment and no chromatography.

LGLC: (chemical treatment+) column chromatography.

HRLC: LRLC+high performance liquid chromatography.

LRGC: packed column gas chromatography.

HRGC: capillary column gas chromatography.

LRMS: low resolution mass spectrometry.

HRMS: high resolution mass spectrometry.

TABLE VIII. Levels of Interferences of Selected Chemical Families in MS Determinations of PCDD

	Level of Interference		
	Overlap of fragmentation Patterns ^{a)} PCDD	Indistinguishable by LRMS ^{b)} PCDD	Indistinguishable by HRMS PCDD
PCB	++/##		
Naphthalenes (PCN)			
Diphenyl ethers (DPE)			
Methoxy (MeO)-PCB	##	×	
Hydroxy (HO)-PCB			
MeO-DPE	##	×	×
HO-DPE	##	×	×
Benzylphenyl ethers (BzPE)	##	×	
Biphenylenes	++		

a) + = minor overlap; ++ = major overlap; ## = complete overlap.

b) × = interference is observed.

Fig. 9. SIM Mass Chromatograms of Fly Ash Extract

Fig. 10. Mass Fragmentogram (m/e 320) of a Fly Ash Sample from a Municipal Incinerator in Switzerland Showing the Elution of Tetra-CDDs from a 55 m Silar 10c HRGC Column

PCDD の MS 分析において妨害する環境汚染物質としては Table VIII に示す 9 種の物質がある。これらの物質は GC において PCDD と類似した保持時間を有し、また PCDD のマスフラグメントパターンに重なるマスフラグメントイオンを生ずる物質である。⁶⁰⁾ これらの妨害物質の大部分はシリカゲル/アルミナによるカラムクロマトグラフィーにより除去される。ベンジルフェニルエーテルについては HPLC によるクリーンアップにより除去が可能である。

LRGC/HRMS システムは塩素置換数の異なる PCDD 同族体分析に対してもっとも妨害を受けにくい特異性のある分析システムである。このシステムを用いる

Fig. 11. Comparative 2378-Tetra-CDD GC-LRMS Mass Chromatograms for Electrostatic Fly Ash (a) after RP-HPLC (RP-2378 Fraction), (b) after Silica-HPLC (Silica-2378 Fraction)

ときはクリーンアップを省略するかまたは比較的単純なクリーンアップにより分析を成功させることができる。^{4, 24, 28, 36, 56-58)} しかしながら異性体分析に対してこのシステムの適用は不適当であることは LRGC の限界ある分離能からして論をまたない。

Fly ash 中の tetra-octa-CDD 分析において試料抽出物を直接 LRGC/MRMS (中分解能質量分析) に付したとき得られたクロマトグラムを Fig. 9 に示す。²⁴⁾

一方 HRGC/MS により生体試料あるいは環境試料中のきわめて低いレベルの PCDD 異性体なかでも tetra-CDD 分析が行われ、^{34, 37)} MS において HRMS を適用したときは妨害の少ないきわめて精度の高い分析が可能となる。^{17, 20, 28, 35)}

集じん灰中の tetra-CDD について LRLC/HRGC/LRMS システムで分析したときに得られたクロマトグラムを Fig. 10 に示す。³⁴⁾

このクロマトグラムにおいて 2,3,7,8-tetra-CDD は他の tetra-CDD に近接し、また他の tetra-CDD 相互に

Fig. 12. Analytical Process of PCDD from Municipal Incinerators

においても分離が不完全であり、液相の異なるキャピラリーカラムを用いて、それらを完全に分離して分析するかまたは HPLC/HRGC システムを採用する必要がある。特に後者のシステムの HPLC 適用において逆相および順相を組み合わせるときは LRGC/LRMS においても 2,3,7,8-tetra-CDD を適確に分析することができる。²⁷⁾

集じん灰中の 2,3,7,8-tetra-CDD 分析においてまず RP-HPLC により 2,3,7,8-tetra-CDD 画分を得て GC/MS により分析したとき得られたクロマトグラム

を Fig. 11 (a)に、またこの画分をさらに Silica-HPLC により 2,3,7,8-tetra-CDD 画分を得、これを分析して得たクロマトグラムを Fig. 11(b) に示す。²⁷⁾

冒頭に述べたように PCDD 分析プロセスは Fig. 12 に示す 3つのステップからなり、何を分析対象物質とするか、その定性を目的とするのか定量を目的とするのか、どの装置を具備しているかにより分析システムを組むことができ、そのシステムにより分析精度が決定されることになる。

引用文献

- 1) K. Olie, P.L. Vermeulen, O. Hutzinger, *Chemosphere*, **6**, 455 (1977).
- 2) H.R. Buser, H.-P. Bosshardt, C. Rappe, *Chemosphere*, **7**, 165 (1978).
- 3) H.R. Buser, H.-P. Bosshardt, *Mitt. Geb. Lebensmittelunters Hyg.*, **69**, 191 (1978).
- 4) G.A. Eiceman, R.E. Clement, F.W. Karasek, *Anal. Chem.*, **51**, 2343 (1979).
- 5) J.W.K. Lustenhouwer, K. Olie, O. Hutzinger, *Chemosphere*, **9**, 501 (1980).
- 6) R.M.M. Kooke, J.W.A. Lustenhouwer, K. Olie, O. Hutzinger, *Anal. Chem.*, **53**, 461 (1981).
- 7) G.R. Higginbotham, A. Huang, D. Firestone, J. Verrett, J. Ress, A.D. Cambell, *Nature (London)*, **220**, 702 (1968).
- 8) J.S. Cantrell, N.C. Webb, A.J. Mabis, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25**, 150 (1969).
- 9) B.A. Schwetz, J.M. Norris, G.L. Sparschu, V.K. Rowe, P.J. Gehring, J.L. Emerson, C.G. Gerbig, *Environ. Health Perspect.*, **5**, 87 (1973).
- 10) R.L. Johnson, P.J. Gehring, R.J. Kociba, B.A. Schwetz, *Environ. Health Perspect.*, **5**, 171 (1973).
- 11) B.A. Schwetz, J.M. Norris, G.L. Sparschu, V.K. Rowe, P.J. Gehring, J.L. Emerson, C.G. Gerbig, "Chlorodioxins—Origin and Fate," ed. by E.H. Blair, American Chemical Society, Washington, D.C., 1973.
- 12) E.E. McConnell, J.A. Moore, J.K. Haseman, M.W. Harris, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **37**, 146 (1976).
- 13) A. Poland, E. Glover, A.S. Karde, *J. Biol. Chem.*, **251**, 4936 (1976).
- 14) F. Gizzi, R. Reginato, E. Benfenati, R. Fanelli, *Chemosphere*, **11**, 577 (1982).
- 15) C.S. Giam, M.K. Wong, *J. Chromatogr.*, **72**, 283 (1972).
- 16) Comitato Termotecnico Italiano: Progetto di norma per la misura delle prestazioni di depolveratore-Istituto di Fisica Tecnica del Politecnico di Milano (1978).
- 17) T.O. Tiernan, M.L. Taylor, J.H. Garrett, G.F. Van Ness, J.G. Solch, D.A. Deis, D.J. Wagel, *Chemosphere*, **12**, No. 4/5, 595 (1983).
- 18) Study on State-of-the-Art of Dioxin from Combustion Sources, Research Committee on Industrial and Municipal Wastes, the American Society of Mechanical Engineers.
- 19) A. Cavallaro, G. Bartolozzi, D. Carreri, G. Bandi, L. Luciani, G. Villa, A. Gorni, G. Invernizzi, *Chemosphere*, **9**, 623 (1980).
- 20) H.R. Buser, H.-P. Bosshardt, C. Rappe, *Chemosphere*, No. 2, 165 (1978).
- 21) B.J. Kimble, M.L. Gross, *Science*, **207**, 59 (1980).

- 22) B.J. Kimble, *Chemosphere*, **10**, 243 (1981).
- 23) F.W. Karasek, D.W. Denney, K.W. Chan, R.E. Clement, *Anal. Chem.*, **50**, 82 (1978).
- 24) G.A. Eiceman, A.C. Viau, F.W. Karasek, *Anal. Chem.*, **52**, 1492 (1980).
- 25) R.E. Clement, A.C. Viau, F.W. Karasek, *J. Chromatogr.*, **234**, 395 (1982).
- 26) W. Cautreeis, K.V. Couwenberghe, *Adv. Mass Spectrom. Biochem. Med.*, **2**, 439 (1976).
- 27) L.L. Lampardki, T.J. Nestruck, *Anal. Chem.*, **52**, 2045 (1980).
- 28) A. Liberti, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, A. Cecinato, *J. Chromatogr.*, **242**, 111 (1982).
- 29) A. Cavallaro, G. Bandi, G. Ivernizzi, L. Luciani, E. Mongini, A. Gorni, *Chemosphere*, **9**, 611 (1980).
- 30) Th. Helder, *Chemosphere*, **11**, 965 (1982).
- 31) I.W. Davies, L.M. Harrison, R. Perry, O. Ratmyaka, R.A. Wellings, *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 451 (1976).
- 32) E.S. Lahanlatls, H. Parlar, F. Korte, *Chemosphere*, **6**, 11 (1977).
- 33) 田中 勝, 池口 孝, 竹下隆三, 廃棄物の処理, 処分に伴う微量有害物質の挙動に関する研究 (廃棄物の処理と資源化技術に関する総合研究 14), 環境庁企画調整局研究調整課編 (1983).
- 34) H.R. Buser, C. Rappe, *Anal. Chem.*, **52**, 2257 (1980).
- 35) R.L. Harless, E.O. Oswald, M.K. Dupuy, A.E. Dupuy, Jr., D.D. Me Daniel, H. Tal, *Anal. Chem.*, **52**, 1239 (1980).
- 36) E.K. Chess, M.L. Gross, *Anal. Chem.*, **52**, 2057 (1980).
- 37) H.R. Buser, *Anal. Chem.*, **49**, 918 (1977).
- 38) L.L. Lamparski, T.J. Nestruck, R.H. Stehl, *Anal. Chem.*, **51**, 1453 (1979).
- 39) R.R. Bumb, W.B. Crummett, S.S. Cutie, J.R. Gledhill, R.H. Hummel, R.O. Kagel, L.L. Lamparski, E.V. Luoma, D.L. Miller, T.J. Nestruck, L.A. Shadoff, R.H. Stehl, J.S. Woods, *Science*, **210**, 385 (1980).
- 40) T.O. Tiernan, M.L. Taylor, J.G. Solch, G.F. Van Ness, J.H. Garrett, M.D. Porter, Inc., "Detoxication of Hazardous Waste," ed. by J. Exner (Ann Arbor : Ann Arbor Science Publishers) p. 143 (1982).
- 41) M.L. Langhorst, L.A. Shadoff, *Anal. Chem.*, **52**, 2037 (1980).
- 42) M.L. Porter, J.A. Burke, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **54**, 1426 (1971).
- 43) T.J. Nestruck, L.L. Lamparski, R.H. Stehl, *Anal. Chem.*, **51**, 2273 (1979).
- 44) W.A. Aue, C.R. Hastings, S. Kapila, *J. Chromatogr.*, **77**, 299 (1973).
- 45) D.W. Phillipson, B.J. Puma, *Anal. Chem.*, **52**, 2328 (1980).
- 46) S.D. Erk, M.L. Taylor, T.O. Tiernan, *Chemosphere*, **8**, 7 (1979).
- 47) L.L. Lamparski, N.H. Mahle, L.A. Shadoff, *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 1113 (1978).
- 48) J.R. Hass, M.D. Friesen, D.J. Harvan, C.E. Parker, *Anal. Chem.*, **50**, 1474 (1978).
- 49) K. Chae, L.K. Cho, J.D. McKinney, *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 1207 (1977).
- 50) G.F. Van Ness, J.G. Solch, M.L. Taylor, T.O. Tiernan, *Chemosphere*, **9**, 553 (1980).
- 51) H.R. Buser, C. Rappe, *Chemosphere* No. 2, 199 (1978).
- 52) T.O. Tiernan, Inc., "Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment," ed. by G. Choudhary, L.H. Keith, C. Rappe (Butterworth Publishers, An Ann Arbor Science Book) p. 230 (1983).
- 53) T.O. Tierman, Inc., *ibid.*, p. 231 (1983).
- 54) H.R. Buser, *J. Chromatogr.*, **107**, 295 (1975).
- 55) P.W. O'Keefe, M.S. Meselson, R.W. Baughman, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **61**, 621 (1978).
- 56) R.E. Clement, G.A. Eicemen, F.W. Karasek, W.D. Bowers, M.L. Parsons, *J. Chromatogr.*, **189**, 53 (1980).
- 57) F.W. Karasek, R.E. Clement, A.C. Viau, *J. Chromatogr.*, **239**, 173 (1982).
- 58) U. Samuelsson, A. Lindskog, *Chemosphere*, **12**, 665 (1983).
- 59) A.C. Viau, F.W. Karasek, *J. Chromatogr.*, **270**, 235 (1983).
- 60) L.M. Smith, J.L. Johnson, Inc., "Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment," ed. by G. Choudhary, L.H. Keith, C. Rappe (Butterworth Publishers, An Ann Arbor Science Book) p. 321 (1983).