

「マイクロ流体システムを応用したダイオキシン類の高速測定技術の研究開発」

(株)日鉄技術情報センター

目次

- 1. ダイオキシン類の高速濃度測定の政策的・社会的・経済的背景
  - 1-1 ダイオキシンとその有害性
  - 1-2 ダイオキシンの排出量
  - 1-3 ごみ焼却炉とダイオキシン(1)  
既設焼却炉の排出量低減
  - 1-4 ごみ焼却炉とダイオキシン(2)  
ダイオキシン類対策特別措置法の基準値
  - 1-5 ダイオキシン濃度の測定報告と公開
- 2. 公定法に基づくダイオキシンサンプル採取と前処理
  - 2-1 現状プロセスと問題点
  - 2-2 排ガス中のダイオキシン捕集例  
ダイオキシン類の抽出(ガスサンプルに特定)
  - 2-3 抽出液のクリーンアップ(GC-MSでの分離定量分析を前提)
  - 2-4 GC-MSによる分析
- 3. ダイオキシン類採取・前処理の簡易法・迅速法の動向  
(GC-MSによる定量分析を前提とする)
  - 3-1 環境省のダイオキシン類大気環境調査マニュアル  
今後採用される方法に対する指針
  - 3-2 排ガスの高速採取試験例
  - 3-3 排ガスの簡易採取方法
  - 3-4 高速抽出法
- 4. GC-MS以外の分析法と簡易・高速前処理
  - 4-1 排気ガスの採取・クリーンアップの簡素化適応例
  - 4-2 クロロフェノールを用いたダイオキシン類の連続測定
- 5. ダイオキシン類の新しい分析法
  - 5-1 バイオアッセイなどの適用
  - 5-2 超音速分子ジェット分光分析

1. ダイオキシン類の高速測定に関連する政策的、社会的、経済的背景

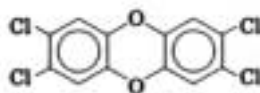
1-1 ダイオキシン類とその有害性

PRTR法特定第一種指定化学物質として、事業所に排出移動量の届出義務がある

異性体によって毒性が大きく異なるため、異性体を分離した濃度測定が必要(等価毒性・TEQにて表示)

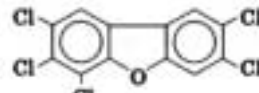
他の有害性化合物に比較して極微量測定が必要

ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン  
異性体数 75



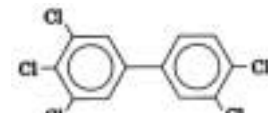
2,3,7,8-TeCDD

ポリ塩化ジベンゾフラン  
異性体数 135



2,3,4,7,8-PeCDF

コプラナ・ポリ塩化ビフェニル  
異性体数 209



3,3',4,4',5-PeCB

ダイオキシンの有害性・PRTR・MSDSハザードデータ(他の有害性化合物と比較)

有害性の項目	2,3,7,8-TeCDD	ベンゼン	ジクロロメタン	六価クロム
発がん性(2段階)	1	1	2	1
変異原性(1段階)		1	1	1
経口慢性毒性(3段階)	1	2	3	3
水質基準(設定機関)mg/l	0.00000003(EPA)	0.005(EPA)	0.02(WHO)	0.05(日本)

ヒトの耐用摂取量(H11.6.25閣僚会議、H11.7.16ダイオキシン類対策特別措置法第6条)  
ダイオキシン(含むコプラナーPCB)の耐用1日摂取量(TDI)を1日体重1kg当り4pgとする。  
わが国の平均的暴露量(H9年度厚生省、環境庁調査結果)  
約2.6pg(うち食品経由が2.41pg)

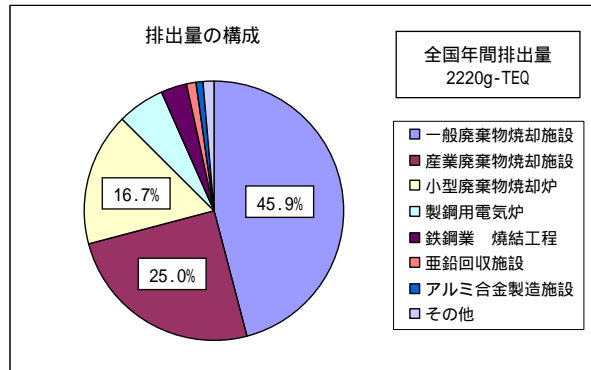
## 1-2 ダイオキシン類の排出量

ダイオキシン類の約90%は廃棄物焼却施設から排出される

平成14年12月1日以降の新基準へ適合するため、施設の休・廃止、新設、操業改善が行われている

ダイオキシン類の排出量の推計値（環境省：H13.12.18）

発生源	全国 (g-TEQ)	構成比 (%)
一般廃棄物焼却施設	1019	45.90%
産業廃棄物焼却施設	555	25.00%
小型廃棄物焼却炉	353-370	16.70%
製鋼用電気炉	131	5.90%
鉄鋼業 焼結工程	70	3.10%
亜鉛回収施設	27	1.20%
アルミ合金製造施設	17	0.75%
その他	31	1.45%
合計	2198-2218	100.00%



一般廃棄物焼却施設の休・廃止・新規稼動状況

焼却炉の数				
H11.12.1現在	H11.12.2~H12.11.30			H12.12.1現在
稼動中	新規稼動	廃止	休止	稼動中
2,902	61	50	87	2,826

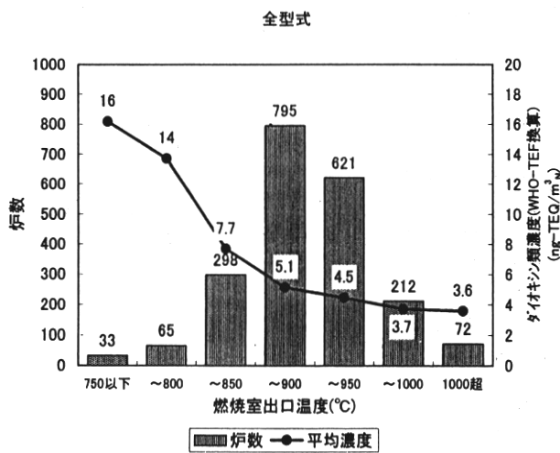
3

## 1-3 ごみ焼却炉とダイオキシン（1） 既設焼却炉の排出量低減

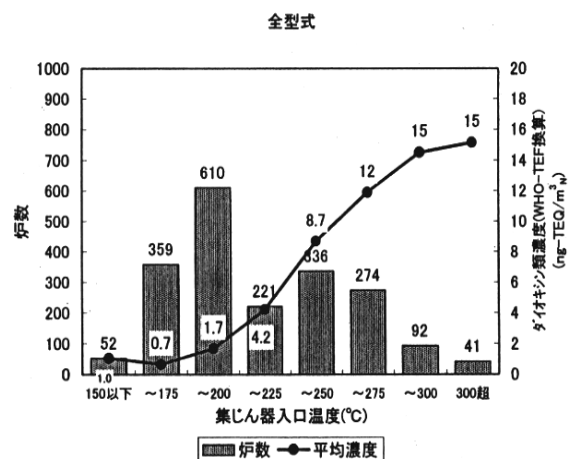
ダイオキシン類の排出量を低減するには

1. 燃焼ガス温度を800 以上とする
2. 集塵機流入温度をおおむね200 以下に冷却する

ダイオキシン類濃度測定の大需要



燃焼室出口温度とダイオキシン類濃度の関係



集じん機入口温度とダイオキシン類濃度の関係

4

## 1-4 ごみ焼却炉とダイオキシン（2） ダイオキシン類対策特別措置法の基準値

本年12月1日から新基準値が適用される

ダイオキシン類対策特別措置法による規制（ごみ焼却炉関係分）

規制対象	基準値	備考	
排ガス (ng-TEQ/Nm <sup>3</sup> )	新設炉 既設炉		
廃棄物焼却炉 4 t/H 以上	0.1	1	新設炉は 2000. 1. 15 から適用 既設炉は 2002. 12. 1 から適用 それ以前も段階的に強化*
2 ~ 4 t/H	1	5	
2 t/H 未満	5	10	
もえがら・ばいじん (ng-TEQ/g)	3	2002. 12. 1 から	
BKP/BSP 工場排水 (pg-TEQ/L)	10	2001. 1. 15 から	
廃棄物焼却施設からの排水 (pg-TEQ/L)	10 (50)	( ) 内の基準値は 2003. 1. 14 まで	

\*2001. 1. 14 まで既設炉は旧基準値 80 ng/Nm<sup>3</sup> (PCB 含まず, 200 kg/H 以上の炉に適用)  
2001. 1. 15 から既設炉は新基準値 80 ng/Nm<sup>3</sup> (PCB 含む, 50 kg/H 以上の炉に適用)  
2002. 12. 1 から新基準値 1 ~ 10 ng/Nm<sup>3</sup> (PCB 含む, 50 kg/H 以上の炉に適用)

### ごみ焼却炉のH14.12.1基準への適合状況

出典：「廃棄物に係わるダイオキシン類等分析に関する研究」セミナー、H14.1.18

環境省 安井宏之技術専門官講演資料

	処理能力	排出基準	適合炉数	不適合炉数	全体炉数
既設	4t/h以上	1 ng/m <sup>3</sup>	442 (72.2%)	170	612
	2~4t/h	5 ng/m <sup>3</sup>	603 (70.3%)	255	858
	2t/h未満	10 ng/m <sup>3</sup>	554 (74.7%)	188	742
新設	4t/h以上	0.1 ng/m <sup>3</sup>	7 (100%)	0	7
	2~4t/h	1 ng/m <sup>3</sup>	28 (100%)	0	28
	2t/h未満	5 ng/m <sup>3</sup>	40 (100%)	0	40
合計			1,674 (73.2%)	613	2,287

5

## 1-5 ダイオキシン濃度の測定報告と公開（例：東京都の報告を抜粋）

### ダイオキシン類対策特別措置法に基づく自主測定結果の公表（毎月更新）

ダイオキシン類対策特別措置法第28条4項の規定に基づき、廃棄物焼却炉などの設置者から提出のあった排出ガス、排水およびばいじん等に含まれるダイオキシン類濃度の測定報告がまとまりましたので、お知らせします。

なお、ダイオキシン類対策特別措置法は、廃棄物焼却炉などの設置者に対し、年1回以上、排出ガス等に含まれるダイオキシン類を測定し、都道府県知事に結果を報告することを義務付けています。

#### 平成13年度ダイオキシン類の排出量及び工場・事業場への指導（平成14年8月8日）

概要 1. ダイオキシン類の排出量 総量16.89g-TEQ、対12年度4割減、内訳は一般廃棄物焼却施設53%、産業廃棄物焼却施設13%、小型廃棄物施設13%

#### 2. 工場への指導

(1) 施設の届出状況 法対象事業所788施設、対12年度29施設減

(2) 自主測定報告 自主測定報告の義務のある582施設のうち379施設(65.1%)について報告があった。すべて現行の大気排出基準に適合していたが、43施設がH14.12基準値を上回っていた

各事業所の測定結果一覧（世田谷区と豊島区の清掃工場を抜粋）濃度の単位 排ガス：ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>, 煤塵：ng-TEQ/g-dry.

整理番号	事業所名	所在地省略	施設	焼却能力 kg/h	火床面積	排出ガス			排水	焼却灰、ばいじん			備考	
						採取日	測定結果	基準値 既 新		省略	採取日	焼却灰		ばいじん
89	東京都23区清掃一部事務組合世田谷清掃工場		1	12,500	39.7	H13.6.5	6.8	80	1	H13.6.5	0.24			
						H13.12.13	0.2							
			2	12,500	39.7	H13.6.6	11	80	1					
			3	12,500	39.7	H13.12.14	0.18	80	1					
113	東京都23区清掃一部事務組合豊島清掃工場		1	8,333	-	H13.9.14	0.00019	80	1	H13.9.13	0.22		流動床1回目	
						H14.1.21	0.00029							
			2	8,333	-	H13.9.13	0.00017	80	1					流動床1回目
						H16.1.22	0.00002							流動床2回目

6

## 2. 公定法に基づくダイオキシンサンプル採取と前処理

### 2-1 現状プロセスと問題点

一検体の測定に2~4週間の時間がかかり、30~70万円の費用が必要といわれる。迅速化とコスト低減が喫緊の課題になっている。

#### (1) 排気ガスのサンプリングの簡素化

公定法では、ろ紙フィルターと5本の捕集瓶及び吸着樹脂での捕集を指定。通常、採取に4時間程度かかる。それ以外に、機材の輸送、設置、運転に費やす労力が大きい。

#### (2) 抽出法の簡素化

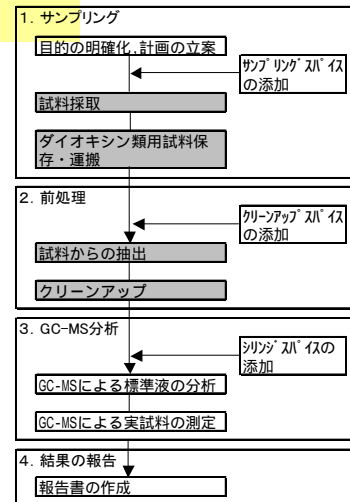
公定法では、ソクスレー抽出を指定。ソクスレー抽出は16時間程度かかる。抽出の迅速化が必要である。

#### (3) クリーンアップの簡素化

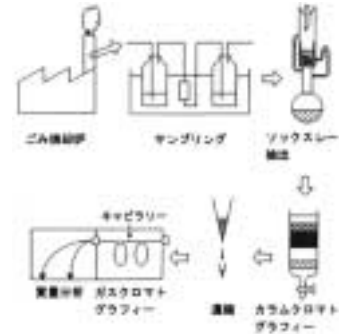
妨害元素の除去のためクリーンアップが必要である。公定法では、  
 ・硫酸処理・シリカゲルカラムクロマトグラフ  
 ・アルミナカラムクロマトグラフ  
 の2種類クリーンアップが指定されている。迅速化が必要である。

#### (4) 安価で高効率な分析装置の採用

公定法では、分解能10,000以上の高分解能質量分析計（HRMS）とキャピラリーカラムを使用する高分解能ガスクロマトグラフ（HRGS）による測定を規定。装置が約8000万円と高価であり、コストアップの要因となっている。また、公定法で指定されるキャピラリーカラムの操作は必ずしも効率的ではない。



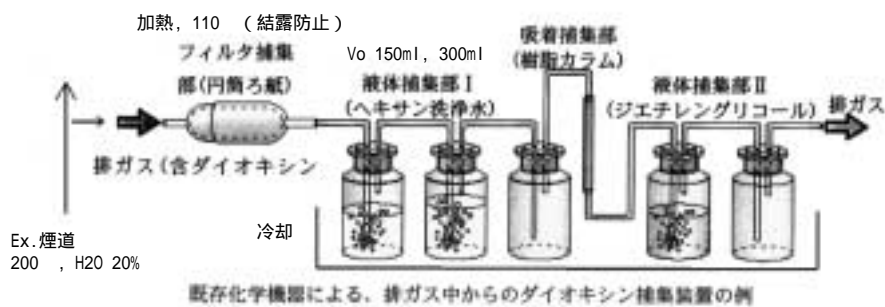
出典：ダイオキシン類の分析方法/977技術 Vol9, No2, 2001



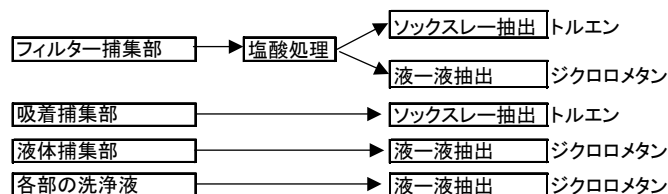
### 2-2 排ガス中のダイオキシン類捕集と抽出

高温、高水蒸気濃度の排気ガスを狭い空間で冷却、捕集

#### (1) 捕集装置操作例（ごみ焼却炉煙道から捕集）

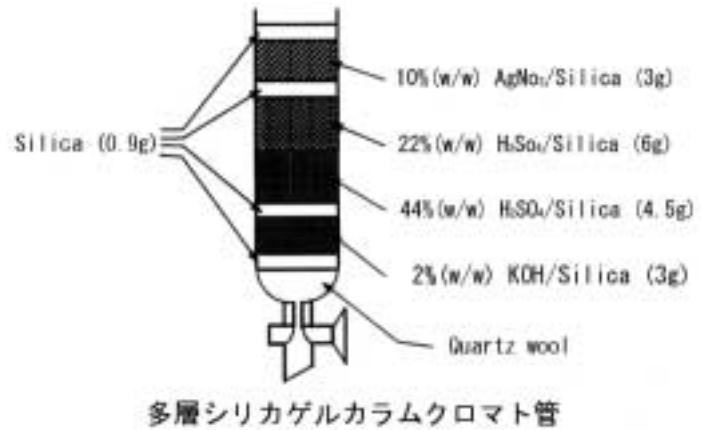
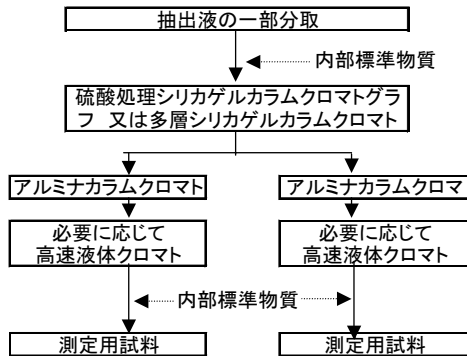


#### (2) 抽出 脱水 濃縮



## 2-3 抽出液のクリーンアップ

シリカゲルクロマトグラフ操作により抽出液から妨害物質を除去し、液を二分してPCDDs/PCDFs用とコプラナPCBs用とし、アルミナカラムクロマトグラフ操作でPCDDs/PCDFsとコプラナPCBsとに分画する。



9

## 2-4 GC-MSによる分析

ダイオキシン類の同定と定義はキャピラリーカラムによるガスクロマトグラフ (GC) と二重収束形質量分析計 (MS) から構成されるガスクロマトグラフ質量分析法によって行う。公定法では、分解能10,000以上の高分解能GC-MSの使用が定められている。

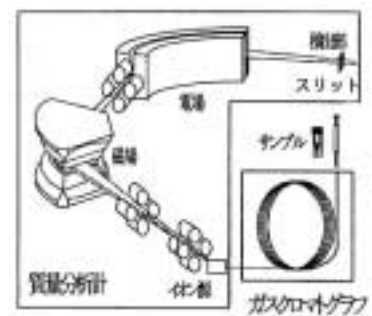
### キャピラリーカラム (GC)

異性体の分離はキャピラリーカラムによる。キャピラリーカラムは内径0.3mm程度、長さ30~60mの中空熔融シリカ管で、内部に分離剤がコーティングされたものである。測定対象により、多くの種類が存在する。

### 二重収束形質量分析計 (MS)

ガスクロマトグラフにインジェクションされたサンプルは、各異性体に分離されて質量分析計のイオン源に入る。イオン源で陽イオン化した分子は、電場へと飛出し、電場、磁場で曲げられた後、検出器に達する。

分解能10,000とは分子量の10,000分の1 (ダイオキシン類の分子量で0.03) まで定量できる性能を意味する。

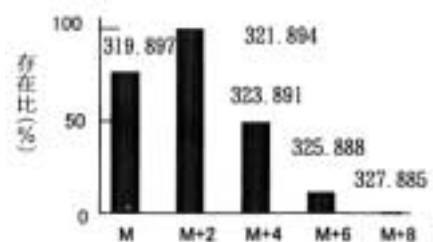


高分解能GC-MS

### ダイオキシン類の分析に必要なガスクロマトグラフィー

分析対象ダイオキシン類	カラム	長さ	分析所要時間/試料
4-5 塩素化ダイオキシン類	SP-2331	60 m	1 時間
5-6 塩素化ダイオキシン類	SP-2331	60 m	1 時間
7-8 塩素化ダイオキシン類	DB-5 MS	60 m	45 分
コプラナー PCB	DB-5 MS	60 m	1 時間

出典：ダイオキシン類の測定技術と測定値の評価 (日本バルブ研究所) / 紙バ技協誌 Vol.55, No.10



四塩素化ダイオキシンのマススペクトル

10

### 3. ダイオキシン類採取・前処理の簡易法・迅速法の動向

#### 3-1 ダイオキシン類大気環境調査マニュアル

(今後採用される方法への要求項目)

(1) 試料採取	(2) 前処理 (抽出)	(3) 前処理 (クリーンアップ)
a) 代表サンプルの安定採取	a) 良好な抽出効率と方法の安定性	a) 試薬・器具のブランク値の確認
b) 低沸点成分のロスなし	b) <sup>13</sup> C、 <sup>37</sup> Clラベル化内部標準物質の十分な回収、測定対象成分の十分な抽出効率	b) 各クリーンアップの溶出条件の確認
c) 採取容器類からの十分な試料回収		c) 確実に効果的なクリーンアップ
d) 機器類及び現場の大気、ダスト等からの汚染がないこと		d) 妨害成分の影響の分離・除去

出典：環境省環境管理局「ダイオキシン類に係わる大気環境調査マニュアル」 H13.8

#### 3-2 排気ガス的高速採取試験例

##### 方法

等速吸引速度：通常の約2倍 (35リットル/分)

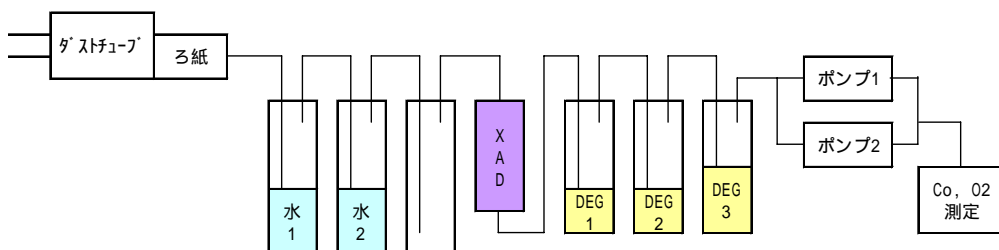
ダストチューブ径を30 から60

DEGピンを2個追加

漏れ確認のため出口の酸素濃度を確認

出典：「廃棄物に係わるダイオキシン類等分析に関するセミナー」(財)廃棄物研究財団

捕集部	検出量 (pg)	総検出量に対する割合 (%)	毒性等量 (pg-TEQ)	総毒性等量に対する割合 (%)
ろ紙+吸収液部分	28000	56.5	740	74.5
XAD樹脂部	21000	42.4	250	25.2
ジエチレングリコール1	70	0.1	0.0060	0
ジエチレングリコール2	80	0.2	0.0072	0
ジエチレングリコール3				
総検出量	49530	100	992.8	100



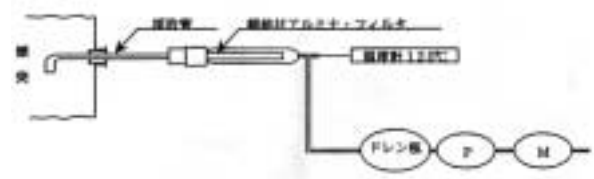
ろ紙 + 水 分析  
 XAD樹脂 分析  
 DEG1：通常の1倍量 分析  
 DEG2：通常の1倍量 分析  
 DEG3：通常の1.5倍量 分析

### 3-3 排気ガスの簡易採取方法

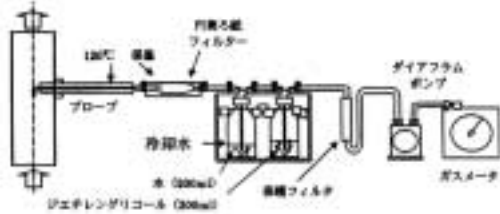
サンプリングはほとんどの場合が現場での作業である。準備、採取作業での「操作性の良さ」と二次汚染に対する「安全性」が要求される。

- ・フィルター/コンデンサー方式
- ・アルミナ・フィルター方式
- ・冷却ブルーブ/吸着方式

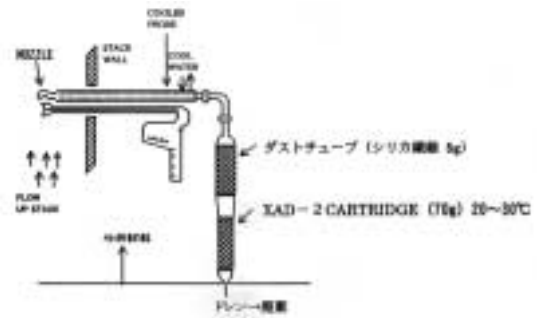
などが提案され、現場適用検証されつつある。



アルミナ・フィルター方式  
(三浦工業&大阪ガス)



フィルター/コンデンサー方式  
(横浜国立大学)



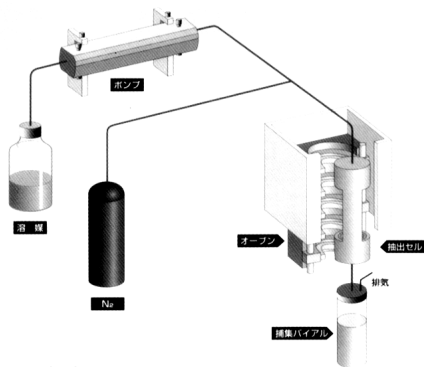
冷却ブルーブ/吸着方式  
(廃棄物研究財団)

出典：廃棄物処理に関わるダイオキシン類簡易測定法の検討(菱日エンジニアリング)  
/廃棄物処理に関わるダイオキシン類等分析に関する研究セミナー資料  
平成14年1月18日 廃棄物財団

### 3-4 高速抽出法(1)

#### 高速溶媒抽出(ASE)法

米国ではEPA Method 3545として採用されており、日本でもソクスレー抽出に変わる最も有効な抽出法として注目されている。ASE法は高温・高圧の溶媒で抽出する方法であり、抽出時間も15~40分と非常に短く、使用溶媒量もソクスレー抽出法の約10分の1以下である。抽出効率についてもソクスレー抽出法と同等以上の結果が得られたと報告されている。



高速溶媒抽出の構成

出典：ダイオキストASEレポート AS003MI-0051

	ソックスレー法	ASE法*
サンプリング量	4~10g	4~10g
溶媒	トルエン250ml	トルエン15ml
温度	<111℃	150℃
圧力	大気圧	13.6MPa(2000psi)
時間	18時間	オープン昇温時間:7分 設定温度保持時間:5分
分析	GC-MS	GC-MS

グループ合計	ソックスレー (n=1)	ASE法(n=2)
Total TCDD	440	520
Total PCDD	900	940
Total HCDD	1800	2000
Total HxCDD	2000	2100
OCDD	2900	2600
Total TCDF	2300	2600
Total PCDF	4100	4300
Total HCDF	4700	4700
Total HxCDF	2800	2600
OCDF	2000	2000
同条件	ソックスレー (n=1)	ASE法(n=2)

### 3-4 高速抽出法（2）

#### その他の方法

##### (1) 超臨界抽出（SFE）法

超臨界流体とした炭酸ガスで試料から抽出する方法で、ASE法同様に大幅な時間短縮が可能である。また、SFEは移動相の抽出条件をコントロールすることで多環芳香族や農薬などさまざまな物質の抽出に利用できる。ただし、高炭素含有飛灰などの抽出の場合、試料マトリックスからの抽出率は試料含有成分によって大きく左右されるので注意が必要である。

##### (2) マイクロウェーブソクスレー抽出法

通常のソクスレー抽出法において、抽出部（円筒ろ紙部）をマイクロ波で加熱することで抽出効率を上げる方法である。ソクスレー抽出法で48時間要する高炭素含有飛灰に対しても、30～75分で同等以上の抽出率を得ることができる。

##### (3) 超音波抽出法

超音波照射により抽出する方法である。高価な装置を必要とせず、操作も比較的簡単で抽出時間の短縮も図れる。

15

## 4. GC-MS以外の分析法と簡易・高速前処理

### 4-1 排気ガスの採取・クリーンアップの簡素化適応例

#### (1) 適応

比較的高濃度の試料が多い小型燃焼施設に迅速化測定法を適用  
2～4日で分析結果が得られる迅速化簡易測定法を確立した。

#### (2) 迅速化・簡素化のポイント

##### サンプリング法の簡素化

円筒ろ紙、捕集瓶2本、XAD-2樹脂の構成とした。  
樹脂吸着（XAD-2）を使用しない簡易サンプリングも提案されている。

##### フィルターの乾燥時間の短縮

公定測定法では風乾（約一昼夜）。水洗後、極性溶媒で脱水することで乾燥時間を短縮。

##### 抽出法として超音波抽出法を採用

30min×3回、抽出効率は90%以上

##### コプラナーPCBの分析は対象外

コプラナーPCBの寄与率は低く、5%以下と推定されている。

##### 2,3,7,8-置換PCDD/DFの17異性体に限定して分析

GCキャピラリーカラム1種類で分析可能

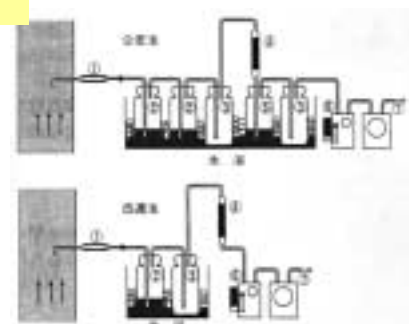
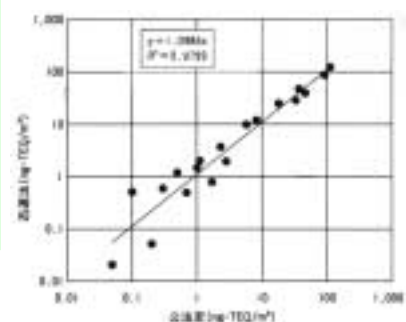


図1 サンプリングトレインの比較

①円筒ろ紙 ②インピンジャー(水) ③インピンジャー(空) ④XAD-2樹脂 ⑤インピンジャー(ジエチレングリコール) ⑥ポンプ ⑦ガスフローター(ガス接触面はすべてガラスまたは石英製)



迅速法と公定法の相関

出典：バブ日立工業/資源環境対策Vol.37, No.9(2001)

16



## 4-2 クロロフェノールを用いたダイオキシン類の連続測定

### (1)ダイオキシン類の発生を把握

連続測定、リアルタイムモニタリングが重要

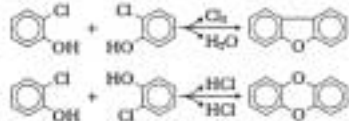
### (2)代替指標として

[CO濃度]

- ・ 燃焼炉の燃焼状態をよく示すけれど、低濃度領域でのダイオキシン濃度との相関が良くない。

[クロロフェノール濃度]

- ・ クロロフェノールはダイオキシンの前駆体物質 相関が高い



- ・ 排ガス中にはダイオキシン類の約1,000倍の比率で存在測定が容易

### (3)焼却施設への適用

- ・ 150t/day級のストーカ炉の電気集じん器出口でサンプリング
- ・ 1ヶ月以上の連続測定を実施
- ・ イオン化後4重極質量分析計を用いて測定
- ・ 0.5 μg/m<sup>3</sup>Nの微量測定が可能
- ・ 1分以内での測定を実現
- ・ 較正用標準資料として<sup>13</sup>C置換同位体を使用してクロロフェノール(T<sub>3</sub>CP)の濃度をリアルタイムに補正

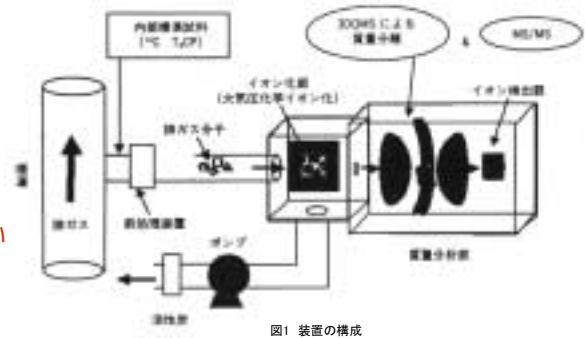


図1 装置の構成

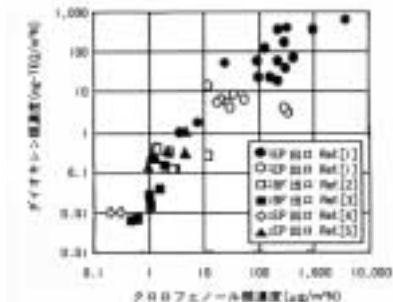


図2 ダイオキシン濃度とクロロフェノール濃度の関係

出典：日立製作所/資源環境対策 Vol.37 No.9(2001)

## 5. ダイオキシン類の新しい分析法

### 5-1 バイオアッセイなどの適用 その1

#### (1)概要

バイオアッセイ法は生体反応を利用した分析法で、公定法を補完する環境分野における簡易法である。サンプル採取、前処理などは従来法とほぼ同じであるが、分析が簡単に実施できるという利点がある。

**イムノアッセイ吸光度法 (酵素免疫判定法)**

**P450HRGS法 (Ahレポーター遺伝子アッセイ)**

などいくつかの方法が提案され、公定法との比較の上で、精度検証が行われている。

#### イムノアッセイ法等の比較

試験法	イムノアッセイ 吸光度法	イムノアッセイ時間分解 吸光度法	Ah-イムノアッセイ	P450HRGS法
試薬名	5-ET-TCDD	第一フェインゲルチン/4-ET-TCDD	(株)クボタ	
原理	酵素免疫吸光度法 (4-ET)に特異的な抗体 に酵素を標識した吸光度 測定 (結合型)	時間分解吸光度法 (定価) 4-ETを標識 した抗体を利用した吸 光度法	Ah-レポーターに対する結合性 物質を検出する酵素免疫法 Ah-受容体とそれに結合した物 質の融合体に対する抗体を標 識する抗体に酵素を標識した酵 素免疫法	Ah-レポーターに対する結 合性物質を検出する酵素法 細胞培養(48時間)から作られた 生きた細胞を利用して、Ah- レポーターと結合した物質の量 に応じて作られる4-ETを蛍 光測定して測定する酵素法
検体名	2,3,7-TCDD	2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDD または 4-ET-TCDD	2,3,7,8-TCDD
形態	抗体凍結したテープ	96穴マイクロプレート	96穴マイクロプレート	96穴マイクロプレート+96 穴プレート
測定 必要時間	8時間	40分間	8時間	培養3日 測定8時間、18時間
検出下限	6.25pg (0.2.5pg/10ml)	1pg/ml (20pg/10ml)	1pg	
測定装置	450nm	415nm (測定装置) 340nm (検出装置) half-wave plateが約 50nm	450nm	

出典：イムノアッセイ等の適用に関する検討 (株)クボタ

/' 廃棄物に関わるダイオキシン類等分析に関する研究」セミナー 平成14年1月18日 (廃棄物研究財団)

## 5-1 バイオアッセイなどの適用 その2

### (2) イムノアッセイ吸光光度法（酵素免疫判定法）

ダイオキシンの2,3,7,8-TCDDに特異的に結合する抗体に酵素を標識した吸光光度法である。

煩雑な前処理を必要とせず、分析時間も数時間と短く、コスト面でも高額な分析装置を必要としない。安価で迅速に測定できるという点では優れた測定法であるが、類似化合物の結合や対象化合物の結合を妨げる干渉についての課題は残されている。

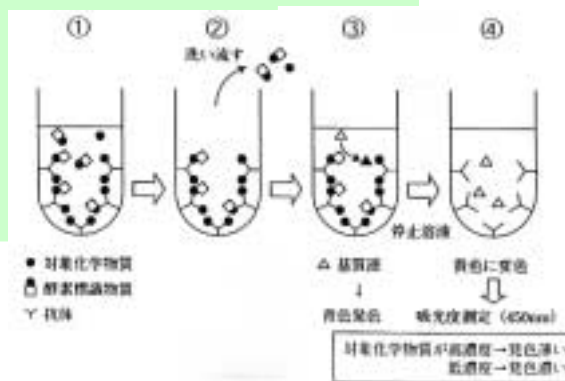
対象化学物質と特異的に結合する抗体でコーティングされた試験管に分析試料を入れて、一定時間、熟成

しばらくした後、中身を洗い流す

酵素の基質を加えると青色に発色

酵素反応停止液を入れて、黄色に発色させ、450nmの波長で吸光度を測定

酵素免疫判定法の原理



出典：最新の環境分析/出光技報Vo145, No 1 (2002)

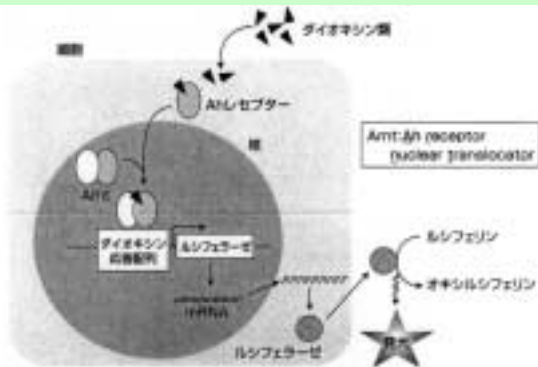
## 5-1 バイオアッセイなどの適用 その3

### (3) P450HRGS法（Ahレポーター遺伝子アッセイ）

Ahレセプターは、多環式芳香族炭化水素化合物を動物に投与したとき、薬物の分解・解毒に関係する酸化酵素（CYP1A1, 1A2）が誘導される現象にかかわる物質で、1992年にAhレセプター遺伝子が解明され、機能解明研究が進んだ。Ahレポーター遺伝子アッセイ法はAhレセプターとダイオキシンの結合反応を利用した測定方法である。

ダイオキシシン類が細胞内に入り、細胞質でAhレセプターに結合すると、レセプターは核内へと移行して、遺伝子上のダイオキシシン応答配列(DRE)と呼ばれる特定の部位に結合し、その下流のルシフェラーゼ遺伝子の転写が活性化される。ルシフェラーゼの触媒反応によって生ずる発光を測定することで、ダイオキシシン類の測定が可能になる。

機器分析で求めたTEQと比較的良好な相関を示すといわれているが、妨害物質の除去に関する検討が必要がある。



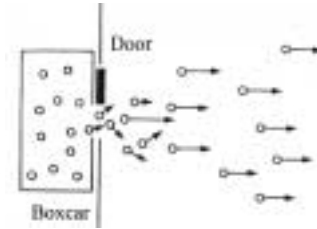
レポーター遺伝子（ルシフェラーゼ）アッセイのメカニズム

出典：ダイオキシシン類の簡易測定技術とその開発状況/資源環境対策Vol.37 No.9 (2001)

## 5-2 超音速分子ジェット分光分析 その1

### (1)従来法の問題を解決する新しい分析法

ダイオキシン類測定のための最後の切り札として注目される分析法  
 高能率、リアルタイム測定 従来法 (GC/MS) で10件/日程度  
 低コスト GC/MSは、5,000~6,000万円/装置



超音速分子ジェット

### (2)原理

ノズルから試料を真空中に噴出させて極低温分子をつくる  
 音速の数十倍の hydrodynamic flow をつくる  
 気体状態で絶対零度付近にまで冷却する。

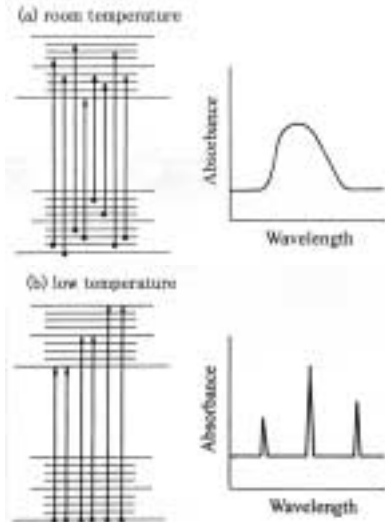
#### エネルギー準位と遷移

紫外線やレーザー光を照射し、分子を基底状態が励起状態に遷移  
 分子を絶対零度付近に冷却すると、真の基底状態からの遷移が起こり、  
 固有の分子振動に基づく鋭いスペクトルが観測される。

#### レーザー光を照射し分子をイオン化

分子をイオン化し、飛行時間型質量分析計で質量スペクトルを測定する  
 ことが可能。極めて選択性の高い分析が行える。

出典: 超音速分子ジェット/レーザー多光子イオン化質量分析法によるプラスチック  
 熱分解生成物及びダイオキシン化合物の分析/J.Vac.Soc.JPN Vo.44, No.1, (2001)



エネルギー準位と遷移

## 5-2 超音速分子ジェット分光分析 その2

### (3)分析化学への応用

超音速分子ジェット分光法の分析化学への応用は1970年代より始まる。

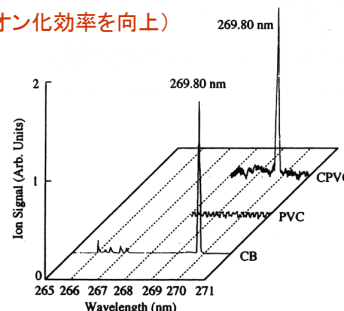
- ・芳香族化学物・・・ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等誘導体の分析
- ・生化学・・・アミノ酸、ポリペプチド、核酸塩基の分析
- ・プラスチック熱分解生成物・・・ポリ塩化ビニルの熱分解生成物の分析  
 ポリ塩化ビニルに塩素をさらに付加した塩素化ポリ塩化ビニルを熱分解すると、  
 ダイオキシンの前駆体であるクロロベンゼンが出現

### (4)ダイオキシン類の測定

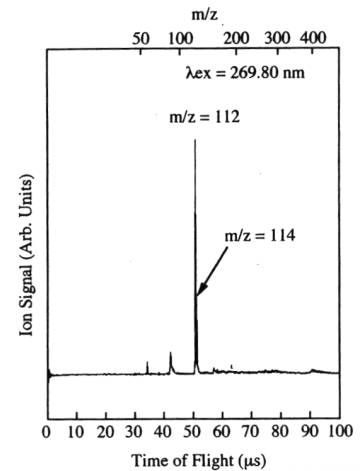
ドイツのDLRグループが超音速分子ジェット分光法を焼却炉廃ガスの分析に適用  
 クロロベンゼンの測定は可能になったものの、ダイオキシン類を直接連続モニタリングする  
 には至っていない。計測装置の感度の飛躍的な向上が必要である。

[超高感度測定のための開発]

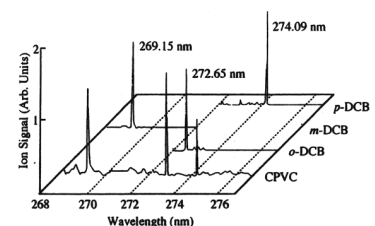
- ・短パルスレーザーイオン化 (短パルスによりイオン化効率を向上)
- ・二色レーザーイオン化 (イオン化効率の向上)
- ・近接イオン化 (膨張の直後でイオン化)
- ・デジタルイオン化
- ・分光分析用前処理と濃縮



ポリ塩化ビニル (PVC) と塩素化ポリ塩化ビニル (CPVC) の多光子イオン化スペクトル  
 CB; クロロベンゼン



塩素化ポリ塩化ビニルの熱分解生成物の  
 光イオン化質量スペクトル



塩素化ポリ塩化ビニルを熱分解して生成する  
 ジクロロベンゼンの分析結果  
 DCB; ジクロロベンゼン、CPVC; 塩素化ポリ塩化ビニル