

## Deans Switch型Si lFlowを用いた血中ダイオキシン類 測定におけるソルベントカット大量注入法の開発

安武, 大輔  
福岡県保健環境研究所

飛石, 和大  
福岡県保健環境研究所

平川, 博仙  
福岡県保健環境研究所

新谷, 依子  
福岡県保健環境研究所

他

<https://doi.org/10.15017/1810707>

---

出版情報：福岡醫學雑誌. 108 (3), pp.102-110, 2017-03-25. 福岡医学会  
バージョン：  
権利関係：

## Deans Switch 型 SilFlow を用いた血中ダイオキシン類測定における ソルベントカット大量注入法の開発

<sup>1)</sup>福岡県保健環境研究所

<sup>2)</sup>九州大学大学院医学研究院 皮膚科学分野

<sup>3)</sup>九州大学病院 油症ダイオキシン研究診療センター

安武大輔<sup>1)</sup>, 飛石和大<sup>1)</sup>, 平川博仙<sup>1)</sup>, 新谷依子<sup>1)</sup>, 小木曾俊孝<sup>1)</sup>,  
堀 就英<sup>1)</sup>, 梶原淳睦<sup>1)</sup>, 香月 進<sup>1)</sup>, 三苦千景<sup>2)3)</sup>, 古江増隆<sup>2)3)</sup>

## Development of Solvent-Cut Large-Volume Injection System using Deans Switch Type SilFlow for Dioxin Determinations in Blood

Daisuke YASUTAKE<sup>1)</sup>, Kazuhiro TOBISHI<sup>1)</sup>, Hironori HIRAKAWA<sup>1)</sup>, Yoriko SHINTANI<sup>1)</sup>,  
Toshitaka KOGISO<sup>1)</sup>, Tsuguhide HORI<sup>1)</sup>, Jumboku KAJIWARA<sup>1)</sup>, SUSUMU KATSUKI<sup>1)</sup>,  
Chikage MITOMA<sup>2)3)</sup> and Masutaka FURUE<sup>2)3)</sup>

<sup>1)</sup>*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences, Fukuoka, Japan*

<sup>2)</sup>*Department of Dermatology, Graduate School of Medical Sciences,  
Kyushu University, Fukuoka, Japan*

<sup>3)</sup>*Research and Clinical Center for Yusho and Dioxin, Kyushu University Hospital, Fukuoka, Japan*

### Abstract

We developed solvent-cut large-volume injection system (SCLV) using Deans switch type SilFlow in dioxins measurement of human blood. The SilFlow worked in the same mechanism as the conventional SCLV for dioxins measurement, showed high reproducibility in dioxins measurement of the standard solution and the control sample. Since the SilFlow has very small dead volume as compared with the conventional method, the influence of contamination is small, and the handling is easy. In this study, we proved that SilFlow is available for an alternative to SCLV in blood dioxins analysis.

**Key words** : Yusho, Dioxin, SCLV, SilFlow

### はじめに

1968年に発生した油症はポリ塩化ビフェニル(PCB)およびダイオキシン類による複合中毒事件である。事件から40年以上経過した近年でも、2012年9月に「カネミ油症患者に関する施策の総合的な推進に関する法律」が施行され、同年12月に油症診断基準に「同居家族の油症患者に関する条件」が追補され、油症を取り巻く環境は大きく

変遷している。

Polychlorodibenzofuran (PCDF)は毒性が高く油症の主な原因物質であり、2004年に血液中の2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran (2,3,4,7,8-PeCDF)値が油症診断基準に追加され、油症検診において血中ダイオキシン類の測定が行われている。

ダイオキシン類測定では高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(以下、HRGC/HRMS)が使用

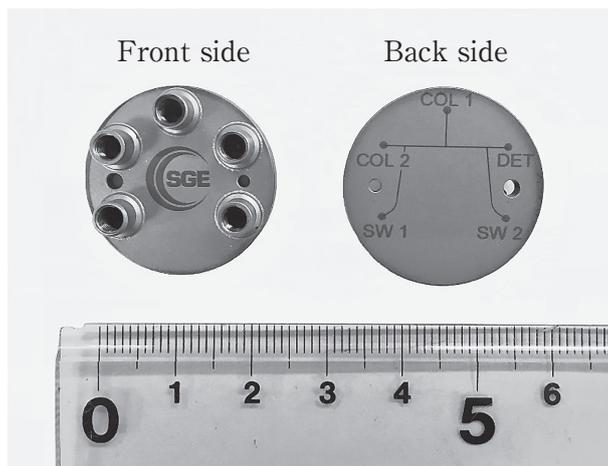


Fig. 1 Deans switch type SilFlow

されている。戸高らはSGE社製溶剤カット大量注入システム（以下、SCLV）を備えたHRGC/HRMSを用いて高感度なダイオキシン類測定を実現させ、少量の血液からのダイオキシン類の測定を可能とした<sup>1)</sup>。さらに、戸高らはアイステイサイエンス社製胃袋型インサート付大量注入装置（以下、LVI）とSCLVを組み合わせ（以下、LVI-SCLV）、装置への注入量を20倍に向上させ、血中ダイオキシン類測定のさらなる簡略化、高感度化を可能とした<sup>2)</sup>。上記したように、SCLVは油症検診における血中ダイオキシン類測定のキーデバイスの一つである。

LVI-SCLVでは、下記の4つの工程で試料をMSに導入する仕組みになっている。①LVIにより導入された試料はプレカラムで保持され、②GCオープンの昇温により、プレカラムにダイオキシン類を保持させたまま大量な溶媒や低沸点化合物をパージラインから排出させる。③パージラインを閉止し、ダイオキシン類をコールドトラップへ導入する。④すべてのダイオキシン類をコールドトラップした後、パージラインを開放し、プレカラムに残存した夾雑物を排出する。同時に、オープンを降温させ、コールドトラップを解除し、再度、オープンを昇温することでダイオキシン類をMS部に導入する。しかし、LVI-SCLVシステムではキャピラリーカラム等の接続箇所が多く、漏れの可能性が高く、漏れが生じた場合、その原因を除去することに多くの労力を必要とする。また、SCLVが販売中止となっているため、血中の

ダイオキシン類を高感度に測定するには、SCLVに代わる代替システムが必要である。

Deans Switchは圧力バランスによるバルブレススイッチであり、複数のカラムを用いた分析、特定成分のハートカットやGC分取、および2つのカラムへの流路切り替えに利用可能である<sup>3)4)</sup>。近年、半導体技術の応用によってガスクロマトグラフに利用可能なマイクロフローデバイスが開発されている。Deans Switch型のマイクロフローチャンネルデバイスも販売されており、その応用例も報告されている<sup>5)</sup>。我々は、Deans Switch型マイクロフローチャンネルデバイスとしてFig. 1に示すようなTrajan社製のDeans Switch型SilFlow（以下、SilFlow）を使用し、SCLVと同等な血中のダイオキシン類の高感度測定が可能か検討した。

## 実験方法

### 1. 試薬

ダイオキシン類分析に使用した有機溶媒およびその他の試薬類は関東化学社製のダイオキシン類分析用を用いた。活性炭カラムは、ナカライテスク社から購入した活性炭と無水硫酸ナトリウムを混合し、調製された。ダイオキシン類分析のクリーンアップスパイクとして毒性等価係数（TEF）を持つダイオキシン類の<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-ラベル化体を用いた。これらはWellington Laboratories社から購入した。シリンジスパイクとして1,2,3,4-tetrachlorodibenzo-p-dioxin-<sup>13</sup>C<sub>12</sub>（Welling-

ton Laboratories 社製) を用いた. さらに, ダイオキシン類の定量用標準物質として Wellington Laboratories 社製混合標準溶液を用いた. また, コントロール試料として日水製薬社製の精度管理用凍結プール血清, L-コンセーラ II を使用した.

## 2. 分析方法

ヒト血中のダイオキシン類の抽出, 精製は戸高らの報告に従って実施した<sup>1)</sup>. 試料約 5 g を精秤し, クリーンアップスパイクを添加し, 高速溶媒抽出により血液からダイオキシン類を抽出した. 抽出液を硫酸処理, 硝酸銀シリカゲルカラムにより精製した. 次いで, 活性炭カラムにより不純物を除去し, トルエンによりダイオキシン類を分画した. 溶出したトルエンを濃縮し, シリンジスパイクを添加し, 約 200  $\mu\text{L}$  のトルエン溶液を測定検液とした.

ダイオキシン類濃度測定には高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 (HRGC/HRMS), HP6890

(Agilent Technologies 社製) / Autospec Premier (Waters 社製) を用いた. GC 注入口には胃袋型インサートを用いた大量注入装置であるアイスティサイエンス社製の LVI-S200 (以下, LVI) を使用した. また, ソルベントカット大量注入法として LVI および SilFlow を結合させた HRGC/HRMS の測定システム (以下, LVI-SilFlow) を用いた. LVI-SCLV では, プレカラムには SGE 社製の BPX-5 ( $\phi$  0.25 mm  $\times$  7 m, 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ), 分析カラムには SGE 社製の BPX-Dioxin-I ( $\phi$  0.15 mm  $\times$  30 m) を使用した. ダイオキシン類の測定条件を Table 1 に示す. ダイオキシン類測定では, 測定検液 100  $\mu\text{L}$  を LVI に導入し, 分解能 10,000 以上で定量した.

## 結果および考察

### 1. LVI-SilFlow と LVI-SCLV (従来法) の比較

Fig. 2 に LVI-SilFlow の概略図を示す. LVI-

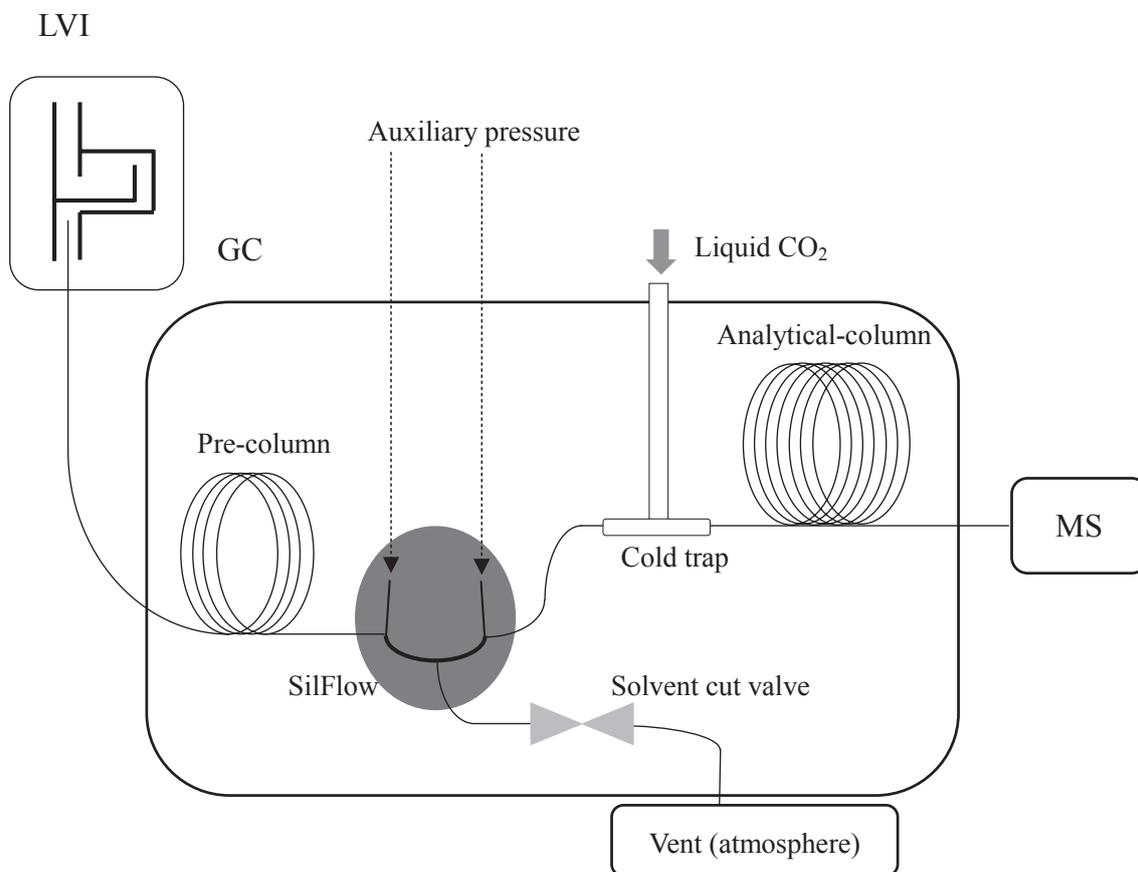


Fig. 2 Principle of LVI-SilFlow system

**Table 1** Condition of LVI, SilFlow, and GC/MS

PTV conditons					
PTV	LVI-S200 (AiSTI science Co. Ltd.)				
Purge time	1 min				
Vent flow	300 mL/min				
Programmed temperature		Rate	Temperature	Hold	
	1st		120°C	1 min	
		120 °C/min	290 °C	20.3 min	
GC conditions					
Gas chromatograph	Model 7890A (Agilent Technologies Ltd.)				
Pre-column	BPX-5 (SGE Ltd.) (7 m × 0.25 mm I.D. × φ 0.25 mm)				
Analytical column	BPX-DIOXIN-I (SGE Ltd.) (30 m × 0.15 mm I.D.)				
Carrier gas	He				
Oven temperature		Rate (°C/min)	Temperature (°C)	Hold (min)	
			160	4.5	
	1st	20	300	12	
	2nd	70	195	0.5	
	3rd	3.5	300	1.5	
Inlet pressure		Rate (kPa/min)	Pressure (kPa)	Hold (min)	
			469	4.5	
	1st	302	620	18.5	
	2nd	112	508	1	
	3rd	3.73	620	1.5	
Auxiliary pressure #1		Rate (kPa/min)	Pressure (kPa)	Hold (min)	
			445	4.5	
	1st	333	610	18.5	
	2nd	128	482	1	
	3rd	4.25	690.5	1.5	
Auxiliary pressure #2		Rate (kPa/min)	Pressure (kPa)	Hold (min)	
			443.5	4.5	
	1st	333	610	18.5	
	2nd	128	482	1	
	3rd	4.27	610		
MS conditions					
Mass Spectrometer	AutoSpec Premier (Waters Co. Ltd.)				
Ion source temperature	280°C				
Ionization voltage	28 eV				
ionization current	750 μA				
Ionization mode	EI +				
Accelerating voltage	8 kV				
Resolution	> 100000				
		Native		Labeled	
	TeCDDs	319.8965	321.8936	331.9368	333.9339
	PeCDDs	353.8576	355.8546	365.8978	367.8949
	HxCDDs	387.8186	389.8156	399.8589	401.8559
	HpCDDs	423.7767	425.7737	435.8169	437.814
	OCDD	457.7377	459.7348	469.778	471.775
Monitor ion	TeCDFs	303.9016	305.8987	315.9419	317.9389
(m/z)	PeCDFs	339.8597	341.8568	351.9	353.897
	HxCDFs	373.8207	375.8178	385.861	387.858
	HpCDFs	407.7818	409.7788	419.822	421.8191
	OCDF	441.7428	443.7398	453.783	455.7801
	TeCBs	289.9224	291.9194	301.9626	303.9597
	PeCB	323.8834	325.8804	335.9237	337.9207
	HxCB	357.8444	359.8415	369.8847	371.8817

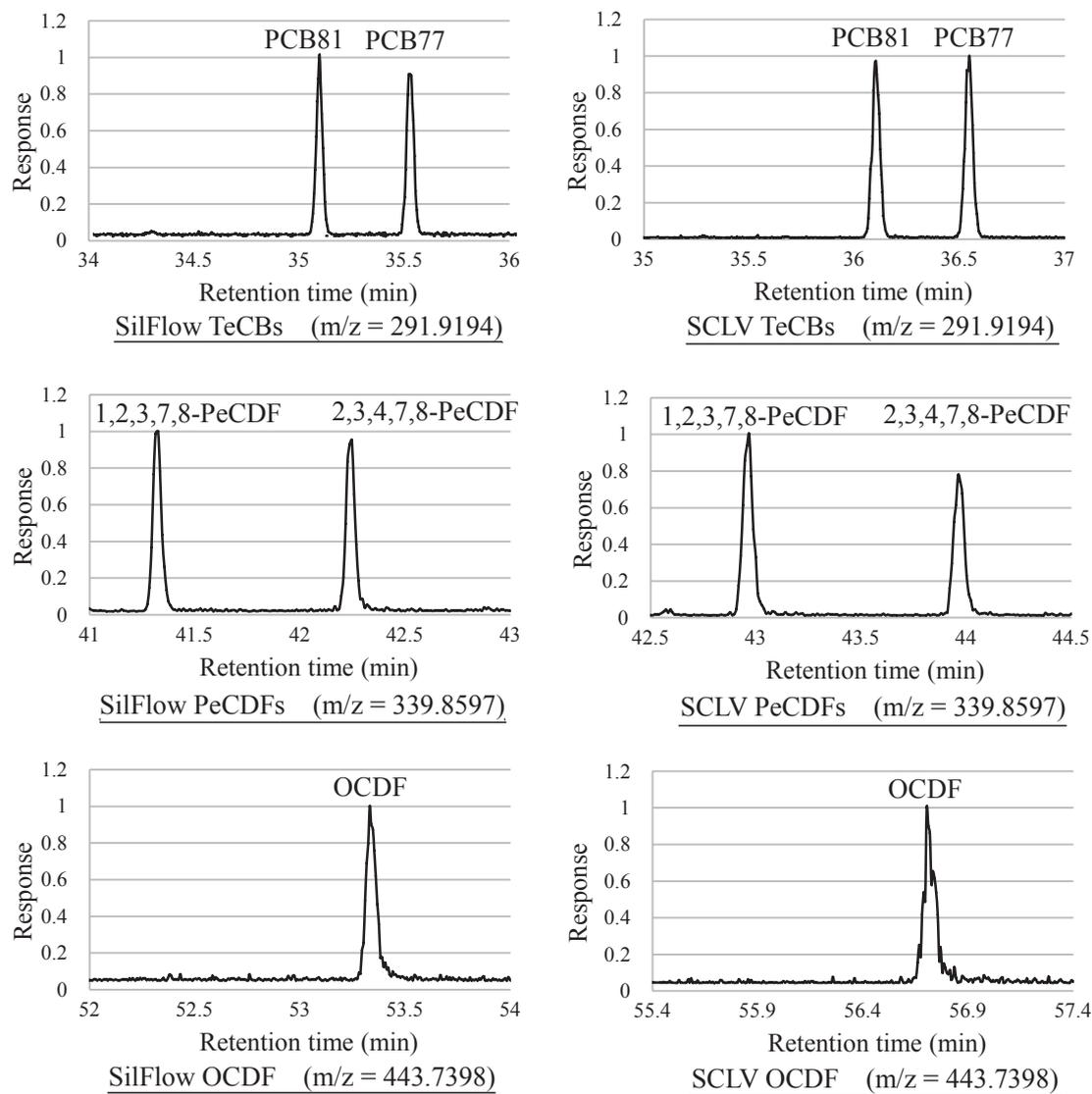


Fig. 3 Mass chromatograms of TeCBs, PeCDFs, and OCDF

SilFlow では、装置に注入された試料は先に述べた LVI-SCLV と同様に 4つの工程を経て MS 部に導入される。

LVI-SilFlow システムにおいて 0.0025 ng/mL のダイオキシン類標準溶液を 100  $\mu$ L 注入して得られたマスクロマトグラムと、LVI-SCLV システムにおいて得られたマスクロマトグラムを Fig. 3 に示す。なお、Fig. 3 では測定対象のダイオキシン類で最初に検出される tetrachlorobiphenyls (TeCBs)、診断基準に使用されている pentachlorodibenzofurans (PeCDFs) および最後に検出される octachlorodibenzofuran (OCDF) のマスクロマトグラムを示した。両システムの比較が容易なように同じ m/z のマスクロマトグラムを並

列して記載した。Fig. 3 に示すように両システムとも同様なマスクロマトグラムが得られた。一般的なキャピラリーカラムでは、測定対象物質の中で 3,4,4',5-tetrachlorobiphenyl (以下、PCB81) が最も早くプレカラムから溶出し、OCDF が最後に溶出する。SCLV では、プレカラムから溶出する PCB81 から OCDF までを分析カラムへ導き、それ以外の夾雑物は系外へ排出される。Fig. 3 に示すように両システムとも同様なマスクロマトグラムが得られたことから、SilFlow でも SCLV と同じ機構で作動していることが分かった。両システムでは大量な溶媒を注入しているため、溶媒蒸気が質量分析計の真空度に影響を与える可能性があるが、両システムとも真空度の変動が非常に少

なく、SilFlowにおいても溶媒カットが機能していることが分かった。

SilFlowの流路の内壁は高不活性化処理されており、ダイオキシン類が吸着しにくい。また、Silflowではデッドボリウムが非常に小さい構造となっており、キャピラリーカラムとの接続には金属製フェラルのSilTiteが使用されているため、コンタミネーションのリスクが低減された。さらに、SilTite FingerTiteにより手締めで簡単に接続が可能であり、SCLVと比較して接続部分が少なく、測定システムでの漏れのリスクが低減された。

## 2. LVI-SilFlowを用いた標準物質およびコントロール試料中のダイオキシン類測定における再現性の評価

我々は、血中ダイオキシン類の測定において1バッチあたりコントロール試料を含む24試料を同時に抽出、精製を行い、HRGC/HRMSで分析している。その際、毎回、標準物質およびコントロール試料をHRGC/HRMSで測定し、解析結果から各測定の妥当性を評価している。ここでは、LVI-SilFlowシステムを用いて8バッチの血中ダイオキシン類を測定したときの各バッチの標準物質の相対感度係数(以下、RRF)をTable 2に、各バッチのコントロール試料の測定結果をTable 3に示す。なお、コントロール試料の濃度は、脂肪量測定における誤差を除外するため、湿重量ベースで算出した。

血液中のダイオキシン類測定暫定マニュアル<sup>6)</sup>では、RRFの変動は前回の測定時と比較して±20%以内であることと規定されている。Table 2では、8バッチの標準物質の測定結果から得られた各同族体のRRFの平均値も示し、各測定におけるRRFは平均値と比べ-10.5%~12.5%の範囲内にあり、±20%以内であった。したがって、SilFlowにおいても再現性良くダイオキシン類の安定な測定が可能であった。

Table 3では8バッチ分のコントロール試料の測定結果に加えて、各同族体の平均値、標準偏差(SD)および相対標準偏差(CV)を示す。血液中のダイオキシン類測定暫定マニュアルでは、二重測定の結果は各同族体の実測濃度と実測濃度の平均値との差が50%以内であることを要求してい

る。Table 3に示すように各同族体のCVは最小で4.1%、最大で12.1%であり、SilFlowでも再現性の良い血中ダイオキシン類測定が可能であった。SilFlowではハートカットのタイミングのズレによりPCB81およびOCDF濃度が減少する可能性があるが、これらの同族体においても変動は小さかった。また、TEFを持つダイオキシン類の総濃度および毒性等価量(TEQ)の相対標準偏差はそれぞれ3.0%および3.2%であり、高い再現性を示した。また、このコントロール試料は戸高らがLVI-SCLVで測定し報告したのと同様であり、そのダイオキシン類濃度は0.063 pg-TEQ/gであり<sup>2)</sup>、今回我々が報告した濃度(0.067 pg-TEQ/g)と同等であった。以上のことから、SilFlowはこれまで使用してきたSCLVに代替可能であり、血中のダイオキシン類の測定に適用できると考えられる。

## 総 括

Deans Switch型SilFlowを使用し、SCLVと同等な血中のダイオキシン類の高感度測定が可能か検討した。血中のダイオキシン類測定においてDeans Switch型SilFlowは、従来から使用しているSCLVと同様な機構で作動し、標準物質およびコントロール試料の測定でも再現性の高い結果が得られた。SilFlowは従来法と比べて、非常に小さいデッドボリウムのため、コンタミネーションの影響が小さく、取り扱いも容易であり、SCLVの代替として適用可能であることが証明できた。

## 謝 辞

本研究の一部は、厚生労働科学研究費補助金(食品の安全確保推進研究事業)に負うものである。ここに記して謝意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) Todaka T: New protocol of dioxins analysis in human blood. Fukuoka Acta Med. 94: 148-157, 2003.
- 2) Todaka T, Uchi H, Hirakawa H, Kajiwara J and Furue M: Development of a newly large-volume injection system for dioxin determinations in blood of yusho patients. Fukuoka Acta Med. 104: 110-117, 2013

Table 2 Reproducibility of relative response factor using LVI-SilFlow system in dioxin measurement

Congener	Relative Response Factor (RRF)										Average	Min. RRF/ Average (%)	Max. RRF/ Average (%)
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7	n = 8					
2,3,7,8-TCDD	1.013	0.995	1.039	1.006	0.884	0.986	1.001	0.976	0.988	0.988	89.5	105.2	
1,2,3,7,8-PeCDD	0.923	0.888	0.907	0.821	0.952	0.903	0.882	0.890	0.896	0.896	91.6	106.3	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.908	0.987	0.937	0.948	0.969	0.904	0.885	1.005	0.943	0.943	93.9	106.6	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.786	0.819	0.857	0.920	0.880	0.845	0.805	0.905	0.852	0.852	92.2	107.9	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.794	0.903	0.899	0.895	0.877	0.908	0.920	1.008	0.901	0.901	88.1	112.0	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.160	1.040	1.094	1.102	1.170	1.187	1.081	1.087	1.115	1.115	93.2	106.5	
OCDD	0.990	1.033	1.046	1.088	0.971	1.011	1.053	1.197	1.049	1.049	92.6	114.2	
2,3,7,8-TCDF	0.920	1.118	0.925	0.999	0.976	1.003	0.964	0.971	0.984	0.984	93.4	113.6	
1,2,3,7,8-PeCDF	0.934	0.912	0.932	1.022	0.911	1.012	0.921	0.898	0.943	0.943	95.3	108.4	
2,3,4,7,8-PeCDF	1.068	1.008	0.995	0.955	1.058	1.104	0.981	1.043	1.026	1.026	93.1	107.5	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.956	1.063	1.007	1.000	0.939	0.968	0.945	0.992	0.984	0.984	95.4	108.0	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.912	0.935	1.008	0.932	0.988	0.924	0.974	0.909	0.948	0.948	95.9	106.4	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.038	1.041	1.006	1.032	1.014	1.121	1.044	1.180	1.060	1.060	94.9	111.4	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.049	1.065	1.086	0.999	1.097	1.028	1.046	1.070	1.055	1.055	94.7	104.0	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.927	1.003	0.944	1.013	0.917	1.046	0.896	0.939	0.961	0.961	93.3	108.9	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.049	1.014	1.094	1.066	0.974	0.989	0.984	0.949	1.015	1.015	93.5	107.8	
OCDF	0.952	0.978	1.061	0.902	0.901	0.985	0.896	0.870	0.943	0.943	92.2	112.5	
3445-TCB (PCB81)	0.936	0.950	0.916	0.947	0.916	0.950	0.932	0.966	0.939	0.939	97.5	102.9	
3344'-TCB (PCB77)	1.025	1.025	1.021	1.019	1.046	1.006	1.027	1.062	1.029	1.029	97.8	103.2	
33'44'5-PerCB (PCB126)	1.132	1.037	1.110	1.102	1.063	1.084	0.979	1.066	1.072	1.072	91.3	105.6	
33'44'55'-HxCB (PCB169)	0.926	0.845	0.954	0.927	0.888	0.995	0.897	0.973	0.926	0.926	91.3	107.5	

**Table 3** Reproducibility of dioxin concentration in control sample using LVI-SilFlow system

Congeners	Concentrations (pg/g)								Mean	SD	CV
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7	n = 8			
2,3,7,8-TCDD	0.0042	0.0043	0.0046	0.0040	0.0046	0.0042	0.0045	0.0040	0.0043	0.00022	5.0%
1,2,3,7,8-PeCDD	0.016	0.019	0.017	0.020	0.018	0.016	0.019	0.018	0.018	0.0012	6.7%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.021	0.017	0.022	0.020	0.018	0.019	0.017	0.022	0.020	0.0018	9.3%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.15	0.18	0.17	0.14	0.15	0.15	0.16	0.14	0.16	0.013	8.5%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.026	0.027	0.024	0.024	0.029	0.027	0.032	0.025	0.027	0.0025	9.2%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.37	0.39	0.37	0.33	0.40	0.35	0.47	0.47	0.40	0.048	12.1%
OCDD	2.4	2.4	2.5	2.3	2.5	2.4	2.3	2.2	2.4	0.099	4.1%
2,3,7,8-TCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,4,7,8-PeCDF	0.015	0.016	0.020	0.018	0.019	0.020	0.015	0.018	0.018	0.0018	10.4%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.020	0.023	0.027	0.021	0.022	0.026	0.023	0.021	0.023	0.0023	10.3%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.020	0.022	0.023	0.018	0.021	0.021	0.019	0.018	0.020	0.0016	7.8%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.042	0.049	0.054	0.044	0.048	0.045	0.048	0.052	0.048	0.0039	8.1%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
OCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
344'5-TCB(PCB81)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
33'44'-TCB(PCB77)	0.097	0.091	0.10	0.083	0.098	0.094	0.100	0.083	0.093	0.0066	7.0%
33'44'5-PenCB(PCB126)	0.062	0.063	0.073	0.059	0.060	0.066	0.070	0.057	0.064	0.0052	8.2%
33'44'55'-HxCB(PCB169)	0.050	0.058	0.062	0.058	0.061	0.055	0.057	0.054	0.057	0.0036	6.4%
Total PCDDs	3.0	3.1	3.1	2.9	3.1	3.0	3.0	2.9	3.0	0.086	2.9%
Total PCDFs	0.12	0.13	0.14	0.12	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.0074	5.7%
Total PCDDs/PCDFs	3.1	3.2	3.3	3.0	3.3	3.1	3.1	3.0	3.1	0.092	2.9%
Total Non-ortho-PCBs	0.22	0.23	0.25	0.21	0.23	0.23	0.24	0.21	0.23	0.013	5.5%
Total	3.4	3.4	3.5	3.2	3.5	3.4	3.4	3.2	3.4	0.10	3.0%
TEQ from PCDDs	0.045	0.050	0.048	0.046	0.047	0.045	0.050	0.047	0.047	0.0017	3.6%
TEQ from PCDFs	0.010	0.011	0.012	0.011	0.012	0.012	0.011	0.011	0.011	0.00072	6.4%
TEQ from PCDDs/PCDFs	0.056	0.061	0.060	0.057	0.059	0.057	0.060	0.058	0.059	0.0017	3.0%
TEQ from Non-ortho-PCBs	0.0077	0.0081	0.0091	0.0077	0.0078	0.0083	0.0088	0.0073	0.0081	0.00058	7.1%
Total-TEQ	0.063	0.069	0.069	0.065	0.067	0.065	0.069	0.065	0.067	0.0021	3.2%

- 3) Deans D R : An improved technique for back-flushing gas chromatographic columns. *J. Chromatogr. A.* 18 : 477-481, 1965.
- 4) Deans D R : Use of heart cutting in gas chromatography : A review. *J. Chromatogr. A.* 203 : 19-28, 1981.
- 5) Boeker P, Leppert J, Mysliwietz B, and Lammer P : Comprehensive theory of Deans' switch as a variable flow splitter : fluid mechanics, mass balance, and system behavior. *Anal. Chem.* 85 : 9021-9030, 2013.
- 6) 厚生労働省医薬局審査管理課 : 血液中のダイオキシン類暫定マニュアル (平成 12 年 12 月)

(Received for publication March 10, 2017)