

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価と
その手法開発のための研究

分担研究報告書

有害物質の摂取量推定に不可欠な分析法開発に関する研究
自動前処理装置を用いた食品中のダイオキシン類分析の検討

研究代表者 穂山 浩 国立医薬品食品衛生研究所食品部
研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

食品中のダイオキシン類分析の迅速化・省力化を目的として、自動前処理装置を用いた分析法を検討した。自動前処理装置には標準タイプ20φ(硝酸銀シリカゲルカラム、硫酸シリカゲルカラム、活性炭カラム、及びアルミナカラムが連結)の精製カラムを使用した。精製カラムに負荷できる脂肪含量に制限(3g以下)があるため、抽出溶液の処理方法を検討した。魚試料(40g)をアルカリ分解・溶媒抽出後に硫酸処理を4回実施することで、使用する精製カラムに負荷可能な脂肪含量とすることができた。自動前処理装置における分画試験を実施した結果、測定対象となる毒性等価係数を有するダイオキシン類異性体は、1)ノンオルトPCBs及びPCDD/PCDFs及び2)モノオルトPCBsの2分画に良好に回収が可能であった。また、自動前処理装置を用いた分析法の操作ブランク試験を行い、魚試料40gを使用した時の検出下限値及び定量下限値を推定した。検出下限値は「食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン」で示されている目標検出下限値を満たしていた。自動前処理装置の精製効果を確認するため、本分析法によりマグロとブリ(各 $n = 3$)を分析し、手作業による精製カラムを使用した従来法とダイオキシン類異性体の濃度を比較した。本分析法の異性体濃度の平均値は、従来法の89~128%であり、概して良好な分析結果であった。ただし、PCDFsのクロマトグラムに夾雑物由来のピークが多数認められ、一部の異性体(1,2,3,7,8-PeCDF及び2,3,4,7,8-PeCDF)については、夾雑物由来のピークが近接するためクロマトグラムを処理する際に注意を要した。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所
高附 巧、足立利華、前田朋美
愛媛大学
川嶋文人
三浦工業株式会社
山本一樹、上田祐子

A. 研究目的

日本人におけるダイオキシン類(DXNs)の摂取は、そのほとんどが食事経路であり、我が国では魚介類を介した摂取が多い¹⁾。特に魚はDXNs濃度が他の食品と比較して高いことから、DXNs濃度を把握することが、リスク評価の観点から重要である。魚中のDXNs分析では、試料由来の種々の夾雑物を分解、除去するため、アルカリ分

解・溶媒抽出後にカラムクロマトグラフィーによる精製が行われる。しかし、種々のカラム充填剤を使用して精製することから精製工程は多段階にわたり、かつ手作業により行われることから、DXNs 分析に時間と労力を要することが課題となっている。また、カラムサイズが比較的大きいことから、使用する溶媒量が多く、環境や実験従事者へ与える負担も大きい。

近年開発された自動前処理装置(GO-HT、三浦工業株式会社)は、専用の精製カラムを用いて試料溶液を自動で精製する。所要時間は約1.5時間であり、従来の手作業による精製(以下、従来法)と比べると大幅な所要時間の短縮が可能である。また、従来法と比べ小型の精製カラムを用いることから、使用する溶媒量も従来法の1/10程度に削減できる。本自動前処理装置はヨーロッパを中心に食品試料への適用が行われているものの、本装置のDXNs 分析の性能評価データは非常に限られている。

そこで本研究では、食品中のDXNs 分析の迅速化・省力化を目的として、本自動前処理装置を使用したDXNs 分析法について検討する。本年度は魚中のDXNs 分析における分析性能を検討した。

B. 研究方法

1. 試料

魚試料は関東地方の小売店で購入した。筋肉部をホモジナイザーで均一化し分析に供した。

2. 試薬及び器具

クリーンアップスパイク標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンよりNK-LCS-AD、MBP-MXF、及びMBP-MXKを購入した。シリンジスパイク標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンよりNK-SS-F及びMBP-79-500を購入した。PCDD/PCDFs 混合溶液、ノンオルトPCB 混合溶液、及びモノオルトPCB 混合溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンよりそれ

ぞれNK-ST-B4、BP-CP81、及びBP-MOを購入した。検量線用PCDD/PCDFs 標準溶液は(株)ウェリントンラボラトリージャパンよりFDU-CS1～CS5を購入した。検量線用Co-PCBs 標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンよりFAT-CS1～CS5を購入した。

アセトン(DXNs 分析用)、メタノール(DXNs 分析用)、ジクロロメタン(DXNs 分析用)、水酸化カリウム(特級)、ヘキサン(DXNs 分析用)、トルエン(DXNs 分析用)、無水硫酸ナトリウム(PCB 分析用)、アルミナは関東化学(株)より購入した。ノナン(DXNs 分析用)、硫酸(特級)、塩化ナトリウム(特級)は和光純薬(株)より購入した。ヘキサン洗浄水は、ミリポア Milli-Q Integral 10 環境分析タイプから採取した超純水をヘキサンの洗浄水として使用した。

多層シリカゲルカラム(内径15 mm、長さ30 cmのカラムにシリカゲル0.9 g、2%KOHシリカゲル3 g、シリカゲル0.9 g、44%硫酸シリカゲル4.5 g、22%硫酸シリカゲル6 g、シリカゲル0.9 g、10%硝酸銀シリカゲル3 g、シリカゲル0.9 g及び無水硫酸ナトリウム6 g順次充填)は、ジーエルサイエンス(株)より購入した。アルミナカラムは、内径15 mm、長さ30 cmのカラムに無水硫酸ナトリウム2 g、アルミナ15 g、無水硫酸ナトリウム2 gを順次充填し作製した。活性炭分散シリカゲルリバーカラムは関東化学(株)より購入した。自動前処理装置用に使用する精製カラム(標準タイプ20φ)は三浦工業株式会社より購入した。精製カラムとして、10%硝酸銀シリカゲルカラム、44%硫酸シリカゲルカラム、活性炭カラム、及びアルミナカラムが含まれている。

GC キャピラリーカラムは、DB-5ms、DB-17 をアジレント・テクノロジー株式会社より、HT8 をSGE ジャパン(現トレイジャンサイエンティフィックジャパン)より購入した。

3. 機器

ホモジナイザー:レッチェ社製GM200

自動前処理装置:(GO-HT、三浦工業株式会

社)

高分解能 GC/MS: 7890B (Agilent Technologies)
/MStation JMS-800D UltraFOUCUS 日本電子
(株)社製

4. 試験溶液の調製

4.1 アルカリ分解・溶媒抽出

均一化した試料 40 g をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク (^{13}C 標識した PCDD/PCDFs 各 40 pg (OCDD/OCDF は 80 pg)、ノンオルト PCBs 各 100 pg、モノオルト PCBs 各 2.5 ng) を加えた後、2 mol/L 水酸化カリウム水溶液を 200 mL 加え室温で約 16 時間放置した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、メタノール 150 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン層を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 150 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。得られたヘキサン層を抽出液とした。

4.2 手作業による精製(従来法)

ヘキサン層の入った分液漏斗に濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層をヘキサン洗浄水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。多層シリカゲルをヘキサン 200 mL で洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサン 200 mL で溶出した。溶出液は溶媒を留去し、約 2 mL のヘキサンに溶解した。ヘキサンで湿式充填したアルミナカラムに試験溶液を注入し、ヘキサン 150 mL で洗浄後、2% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL でモノオルト PCBs 分画を溶出した。次いで、60% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。モノオルト PCBs 分画は溶媒を留去し、シリジンスパイク 500 μL (^{13}C 標識体 2.5 ng) を添加

し高分解能 GC/MS に供した。PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画は溶媒を留去した後、活性炭分散シリカゲルリバースカラムに注入し、10 分程度放置した。25% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 80 mL でカラムを洗浄後、カラムを反転させ、トルエン 80 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。溶媒を留去後、シリジンスパイク 20 μL (PCDD/PCDFs 用 ^{13}C 標識体 40 pg、ノンオルト PCB 用 ^{13}C 標識体 100 pg) を添加し高分解能 GC/MS に供した。

4.3 自動前処理装置(GO-HT)による精製

ヘキサン層の入った分液漏斗に濃硫酸を約 20 mL 加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。同様の操作を 3 回繰り返した。その後、ヘキサン層をヘキサン洗浄水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。溶媒を留去し 1 mL 程度に濃縮した後、自動前処理装置に装着した精製カラム (標準タイプ 20 ϕ) に負荷した。精製カラムは上から順に、硝酸銀シリカゲルカラム、硫酸シリカゲルカラム、活性炭カラム、及びアルミナカラムを連結させた。ヘキサン 90 mL でカラムを洗浄後、逆方向からトルエンを送液した。アルミナカラムからトルエン 1.0 mL でモノオルト PCBs 分画を溶出した。活性炭カラムからトルエン 1.2 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。モノオルト PCBs 分画は溶媒を留去し、シリジンスパイク 500 μL (^{13}C 標識体 2.5 ng) を添加し高分解能 GC/MS に供した。PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画は溶媒を留去後、シリジンスパイク 20 μL (PCDD/PCDFs 用 ^{13}C 標識体 40 pg、ノンオルト PCB 用 ^{13}C 標識体 100 pg) を添加し高分解能 GC/MS に供した。

5. 高分解能 GC/MS 測定

1) GC 条件

① 2,3,7,8-TCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、2,3,7,8-TCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF

カラム:DB-5ms (内径 0.32 mm×60 m、膜厚 0.25 μm)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:250°C

注入量:1.5 μL

昇温条件:130°C(2分保持)-30°C/分-200°C-5°C/分-220°C(16分保持)-6°C/分-300°C(10分保持)

キャリアーガス:ヘリウム (流速:1.8 mL/分)

②1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、OCDD、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF、OCDF

カラム:DB-17(内径 0.25 mm×60 m、膜厚 0.25 μm)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:250°C

注入量:2.0 μL

昇温条件:130°C(2分保持)-30°C/分-200°C-3°C/分-280°C(30分保持)

キャリアーガス:ヘリウム (流速:1.5 mL/分)

③Co-PCBs

カラム:HT8(内径 0.22 mm×50 m、膜厚 0.25 μm)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:260°C

注入量:1.5 μL

昇温条件:130°C(1分保持)-15°C/分-220°C(5分保持)-2°C/分-300°C(1分保持)

キャリアーガス:ヘリウム (流速:1.2 mL/分)

2)MS 条件

MS 導入部温度:280°C

イオン源温度:280°C

イオン化法:EI ポジティブ

イオン化電圧:38 eV

イオン化電流:600 μA

加速電圧:~10.0 kV

分解能:10,000 以上

モニターイオン:食品中の DXNs 分析の暫定

ガイドライン²⁾(以下、ガイドライン)に従った。

6. 検出下限値及び定量下限値の推定

最低濃度の検量線作成用標準液を5倍に希釈した標準溶液を高分解能 GC/MS により測定し、S/N=3 に相当する濃度を検出下限値 (LOD)、S/N=10 に相当する濃度を定量下限値 (LOQ) として求めた。また、操作ブランク試験を6回行い、ブランクが認められる DXNs については、ブランクの標準偏差の3倍を LOD、10倍を LOQ として求めた。S/N から算出した値と比較し、大きい方を LOD、又は LOQ とした。

C. 研究結果及び考察

1) 自動前処理装置に負荷するための抽出液の処理方法

自動前処理装置では種々のタイプの精製カラムを使用することができるが、今回は標準タイプ 20 φ の精製カラムを使用するため、負荷する抽出液に含まれる脂肪含量は 3 g 以下とする必要がある。本研究ではアルカリ分解・溶媒抽出後の抽出液を前処理装置に負荷するが、水溶液中でアルカリ分解を行うため、脂肪が殆ど分解されずに多量に残ることが予想された。そこで、精製カラムに負荷する前に硫酸処理を行い、脂肪を分解する処理方法を検討した。

脂肪含量が比較的高い試料として、マグロ 40 g (脂肪含量 34%) を用いてアルカリ分解・ヘキサン抽出を行った。また、同じ試料をアルカリ分解・ヘキサン抽出後に、硫酸処理を4回及び9回行った試料を調製した。硫酸処理の所要時間は4回の場合は4時間程度であったが、9回の場合は操作の都合上、硫酸処理の途中で一晩放置する必要があった。各試料の溶媒を留去し乾燥後、残渣の重量を脂肪量とした。図 1(a) には各試料における脂肪量を示した。アルカリ分解・ヘキサン抽出後の脂肪含量は 13.4 g であり、負荷量の上限值 (3 g) を大きく上回っていた。しかし、硫酸処理を4回行うと、脂肪量は 0.34 g となり、

負荷量の上限值を大きく下回った。さらに、硫酸処理を9回行うと、脂肪量はさらに減少して0.04 gとなった。硫酸処理を9回行う方が、精製カラムへの負荷量を少なくすることができるが、一晩放置する必要があり迅速性を損なう。硫酸処理4回でも負荷量の上限值を十分に下回ったことから、使用する精製カラムへ負荷するための抽出液の処理方法として硫酸処理4回を選択した。

次に選択した処理方法がより脂肪含量が高い試料に対しても適用可能か、クジラ脂肪部位40 g(脂肪含量77%)を用いて検証を行った。図1(b)にはアルカリ分解・ヘキサン抽出後に、硫酸処理4回を行った時の脂肪量を示した。脂肪量は0.25 gであり、負荷量の上限を大きく下回った。このように脂肪含量が著しく高い試料についても、硫酸処理を4回行うことで、使用する精製カラムに負荷できる脂肪量に調製することが可能であった。

2) 自動前処理装置における分画条件の確認

魚中のDXNs分析では、モノオルトPCBsの濃度が著しく高いため、他のDXNs類(ノンオルトPCBsやPCDD/PCDFs)の測定に妨害を与える場合がある。そのため、精製カラムにおいて1) ノンオルトPCBs及びPCDD/PCDFs、2) モノオルトPCBsの2分画に分ける必要がある。自動前処理装置の分画条件により分画が適切に行えるか確認した。

実試料の分析時の条件に近づけるため、マグロ赤身をアルカリ分解・溶媒抽出後に、硫酸処理を4回行った抽出液を調製し、これに既知量のDXNsを添加した。この溶液を精製カラムに負荷し自動前処理装置により分画を行った(3試行)。分画後にクリーンアップスパイクを添加し、各分画におけるDXNsの回収率を算出した。なお、未添加試料に検出されたDXNsについては、添加試料の分析値から差し引いて回収率を求めた。各分画における測定対象となるDXNsの回収率を図2に示した。PCDD/PCDFs及びノンオルトPCBsの平均回収率は76~91%(相対標準偏差

(RSD)は5%以下)、モノオルトPCBsの平均回収率は73~94%(RSDは5%以下)であり、目的の分画に良好に回収できた。以上の結果から、自動前処理装置の精製カラムの分画条件は適切であることが確認できた。

2) 自動前処理装置を使用したDXNs分析法のLOD及びLOQの推定

標準溶液のS/N及び自動前処理装置を使用した操作ブランク試験の結果より試料測定時(40 g使用時)のLOD及びLOQを推定した。40 gの試料を測定した時のDXNs異性体のLOD及びLOQを表1に示した。PCDD/PCDFsのLODは0.001~0.008 pg/g、LOQは0.0027~0.026 pg/gであった。Co-PCBsのLODは0.003~0.2 pg/g、LOQは0.010~0.69 pg/gであった。操作ブランクが認められたDXNsはCo-PCBsであるPCB 77のみであった。PCB 77のLOD及びLOQについては、操作ブランク値の標準偏差より推定した値であった。それ以外のDXNsのLOD及びLOQについては、いずれの値も高分解能GC/MS測定時のクロマトグラムのS/Nから推定した値であった。なお、PCB 77は一般的に操作ブランクが高値となりやすいDXNsであり、手作業による精製操作においても同様に操作ブランクが認められた。

ガイドラインでは、検出下限や操作ブランク値などの許容性を判断する基準として、目標検出下限値が示されている。推定されたLODは目標検出下限値を満たしていた。また、実際には目標検出下限値まで数値化されることを考えると、目標検出下限値まで定量できることが理想である。推定したLOQは目標検出下限値をほぼ達成できており、40 gの試料を分析に供すれば、目標検出下限値付近まで信頼性の高い分析結果の提供が可能と考えられた。

3) 自動前処理装置と従来法のDXNs分析値の比較

自動前処理装置の精製効果を確認するため、

本分析法によりマグロとブリ(各 $n = 3$)を分析し、手作業による精製カラムを使用した従来法とDXNs 異性体の濃度を比較した(表 2)。本分析法の異性体濃度の平均値は、従来法の 89~128%であり、概して良好な分析結果であった。また、RSD もマグロで 14.1%以内、ブリで 14.4%以内であり、従来法(マグロで 23.5%以内、ブリで 13.0%以内)と比較して顕著に大きな値となることはなかった。

クリーンアップスアイクの回収率を図 3 に示した。本分析法のクリーンアップスアイクの回収率は、マグロで 46~96%、ブリで 54~98%あり、ガイドラインの許容範囲(40~120%)に収まった。従来法のクリーンアップスアイクの回収率(マグロで 49~98%、ブリで 57~104%)と比較すると、顕著な差は認められないものの、ブリにおける回収率は従来法と比較してやや低値になることが多かった。

本分析法と従来法の SIM クロマトグラムの一例を図 4 及び図 5 に示した。PCDDs 及び Co-PCBs については、本分析法と従来法の SIM クロマトグラムには大きな違いは認められなかった。一方で、本分析法の PCDFs の SIM クロマトグラムには、従来法では認められない夾雑物由来のピークが多数認められた。一部の PCDFs 異性体(特に 1,2,3,7,8-PeCDF 及び 2,3,4,7,8-PeCDF)については、夾雑物由来のピークが近接するためクロマトグラムを処理する際に注意を要した。これらの夾雑物については明らかではないが、本多らはポリ塩素化ジフェニルエーテルが PCDFs の SIM クロマトグラム上で妨害となることを報告している³⁾。ポリ塩素化ジフェニルエーテルは環境試料中に広く存在し、魚介類にも存在することが報告されていることから⁴⁾、今回認められた夾雑物ピークの原因として有力である。

D. 結論

自動前処理装置を用いて魚中の DXNs 分析を検討した結果、概して良好な分析結果が得られ

た。しかし、PCDFs の SIM クロマトグラムには従来法では認められない夾雑物のピークが多く認められた。特に PCDFs の一部の異性体では夾雑物のピークが近接するため注意が必要であった。自動前処理装置は手作業による精製と比較すると時間と労力の大幅な削減が可能であるが、実試料を用いた性能評価のデータが限られているのが現状である。今後は、より多くの実試料を用いた性能評価のデータを蓄積していくことが望ましい。

E. 参考文献

- 1) Tsutsumi T, Matsuda R, Yanagi T, Iizuka S, Isagawa S, Takatsuki S, Watanabe T, Teshima R, Akiyama H. : Dietary intake of dioxins in Japan in 2016 with time trends since 1998. Food Additives & Contaminants: Part A, 35, 1553-1564(2018)
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課長通知“食品中のダイオキシン類測定方法暫定ガイドライン”平成 20 年 2 月 28 日, 食安監発第 0228003 号
- 3) 本多 隆, 植野康成, 馬場強三, 益田 宣: ダイオキシン類分析における妨害物質である ポリ塩素化ジフェニルエーテル類の除去方法の検討. 長崎県衛生公害研究所報 50, 10-17(2004)
- 4) Martí-Cid R, Llobet JM, Castell V, Domingo JL. : Human exposure to polychlorinated naphthalenes and polychlorinated diphenyl ethers from foods in Catalonia, Spain: temporal trend, Environ Sci Technol., 42, 4195-4201 (2008)

F. 研究業績

1. 論文発表
なし

2. 学会発表

1) Tsutsumi T, Adachi R, Imamura M, Takatsuki S, Akiyama H: Determination of dioxin concentrations in fish by gas chromatography tandem mass spectrometry. 9th International Symposium on Recent Advances in Food Analysis (2019.11)

表1 自動前処理装置(標準タイプのカラム使用)を使用した DXNs 分析法の LOD 及び LOQ

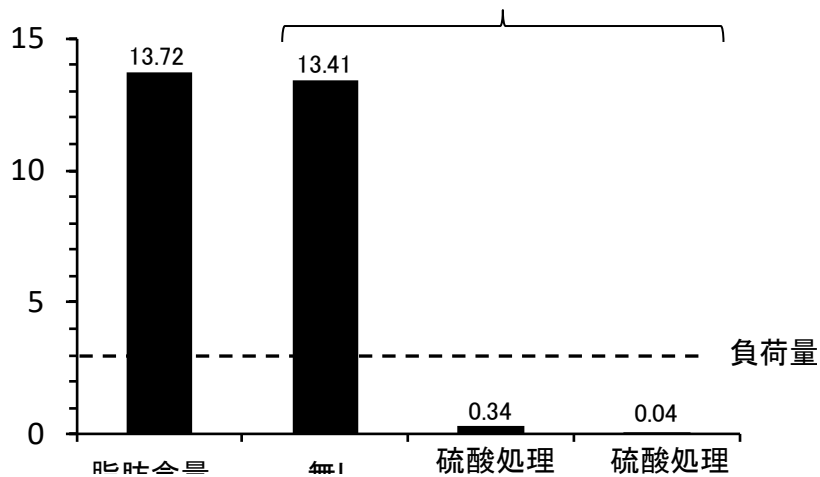
DXNs	試料40g使用時		目標検出下限値* (pg/g)
	LOD (pg/g)	LOQ (pg/g)	
2,3,7,8-TeCDD	0.001	0.0031	0.01
1,2,3,7,8-PeCDD	0.003	0.0089	0.01
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.007	0.022	0.02
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.007	0.023	0.02
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.005	0.015	0.02
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.004	0.013	0.02
OCDD	0.003	0.0092	0.05
2,3,7,8-TeCDF	0.002	0.0064	0.01
1,2,3,7,8-PeCDF	0.001	0.0027	0.01
2,3,4,7,8-PeCDF	0.001	0.0027	0.01
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.001	0.0037	0.02
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.001	0.0049	0.02
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.003	0.0093	0.02
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.007	0.024	0.02
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.004	0.012	0.02
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.004	0.015	0.02
OCDF	0.008	0.026	0.05
3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.01	0.046	0.1
3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.01	0.034	0.1
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.003	0.010	0.1
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.009	0.030	0.1
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.07	0.22	1
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.08	0.26	1
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.09	0.31	1
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.08	0.26	1
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	0.2	0.58	1
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.2	0.55	1
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.2	0.60	1
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.2	0.69	1

*食品中のダイオキシン類測定方法暫定ガイドライン

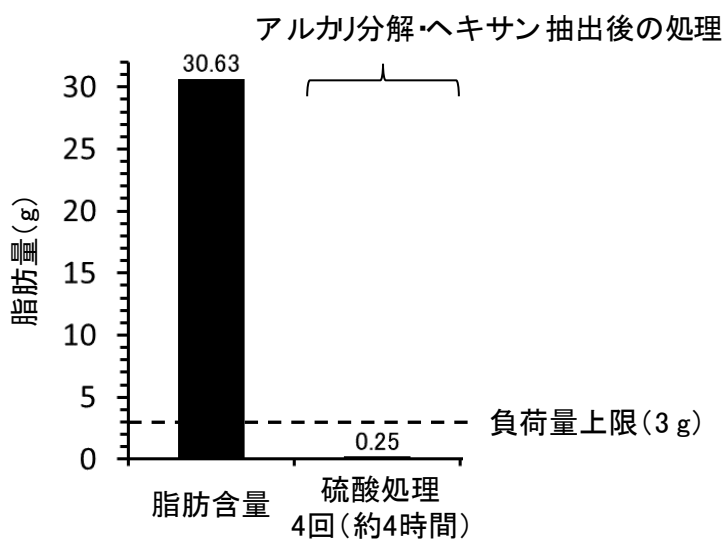
表 2 マグロ及びブリにおける自動前処理装置と従来法の DXNs 異性体濃度の比較

化合物名	濃度(µg/g)																					
	マグロ											ブリ										
	自動前処理装置 (A)					従来法 (B)					A/B %	自動前処理装置 (A)					従来法 (B)					A/B %
	1	2	3	Average	RSD%	1	2	3	Average	RSD%		1	2	3	Average	RSD%	1	2	3	Average	RSD%	
2,3,7,8-TeCDD	0.11	0.11	0.12	0.11	2.9	0.11	0.12	0.10	0.11	8.1	100	0.11	0.099	0.11	0.10	5.3	0.11	0.10	0.11	0.11	6.2	95
1,2,3,7,8-PeCDD	0.25	0.29	0.25	0.26	9.6	0.28	0.28	0.27	0.28	2.6	95	0.32	0.34	0.32	0.33	2.8	0.30	0.31	0.28	0.30	5.0	109
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.032	0.032	0.031	0.032	2.5	0.043	0.032	0.032	0.036	17.2	89	0.048	0.042	0.036	0.042	14.4	0.046	0.036	0.044	0.042	12.8	100
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.11	0.10	0.099	0.10	5.5	0.11	0.098	0.11	0.11	7.3	97	0.12	0.12	0.10	0.11	8.8	0.11	0.11	0.097	0.11	8.1	108
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.026	0.024	0.030	0.027	12.3	0.034	0.023	0.024	0.027	23.5	99	0.028	0.028	0.030	0.029	3.0	0.027	0.035	0.033	0.032	12.8	89
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.099	0.11	0.10	0.11	7.8	0.11	0.10	0.12	0.11	8.9	95	0.098	0.078	0.094	0.09	11.8	0.085	0.10	0.083	0.09	11.4	100
OCDD	0.27	0.29	0.30	0.29	5.3	0.29	0.28	0.28	0.29	2.9	100	0.22	0.22	0.21	0.22	3.3	0.23	0.22	0.21	0.22	5.9	100
2,3,7,8-TeCDF	1.7	1.8	1.7	1.7	4.6	1.6	1.7	1.7	1.7	2.4	104	2.2	2.4	2.4	2.3	4.3	2.2	2.2	2.2	2.2	0.3	108
1,2,3,7,8-PeCDF	0.19	0.20	0.22	0.20	7.1	0.18	0.21	0.19	0.19	8.2	105	0.36	0.34	0.35	0.35	2.7	0.31	0.33	0.29	0.31	6.6	114
2,3,4,7,8-PeCDF	0.75	0.82	0.79	0.79	4.9	0.80	0.78	0.85	0.81	4.0	97	0.85	0.89	0.90	0.88	2.9	0.83	0.88	0.81	0.84	4.5	105
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.055	0.051	0.054	0.053	3.3	0.042	0.039	0.044	0.042	6.6	128	0.12	0.12	0.14	0.126	7.7	0.10	0.11	0.094	0.100	6.0	126
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.055	0.054	0.051	0.053	3.5	0.050	0.045	0.048	0.048	5.0	112	0.079	0.069	0.081	0.076	8.4	0.067	0.069	0.065	0.067	3.0	113
1,2,3,7,8,9-HxCDF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.040	0.040	0.038	0.040	2.4	0.047	0.042	0.042	0.044	6.2	90	0.068	0.058	0.068	0.065	8.8	0.058	0.061	0.059	0.060	2.3	109
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.012	0.015	0.016	0.014	14.1	0.014	0.016	0.016	0.015	6.4	94	0.024	0.022	0.018	0.022	13.4	0.021	0.027	0.023	0.024	13.0	91
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OCDF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,3',4,4'-TeCB(#77)	69	67	70	69	2.3	69	65	69	68	3.6	101	59	61	64	62	3.9	58	60	58	59	1.8	105
3,4,4',5'-TeCB(#81)	5.8	5.6	5.9	5.8	2.3	5.8	5.5	5.6	5.6	3.0	102	4.3	4.5	4.4	4.4	1.8	4.3	4.3	4.1	4.2	3.1	104
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	26	27	26	26	2.1	26	25	25	25	1.9	104	29	30	29	29	2.2	29	28	27	28	3.2	104
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	4.5	4.4	4.5	4.5	1.5	4.3	4.4	4.4	4.4	0.9	102	4.5	4.4	4.8	4.6	4.3	4.1	4.3	4.5	4.3	4.2	106
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	1098	1088	1117	1101	1.4	1099	1106	1117	1107	0.8	99	1004	928	986	972	4.1	966	958	958	961	0.5	101
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	72	69	73	71	3.2	68	68	71	69	2.8	103	77	75	73	75	2.6	73	77	74	75	2.4	101
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	3496	3491	3731	3573	3.8	3575	3279	3466	3440	4.3	104	3544	3579	3602	3575	0.8	3550	3221	3457	3409	5.0	105
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	51	49	49	50	1.8	52	53	50	51	3.3	96	47	51	52	50	5.2	53	52	49	51	4.3	97
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	392	375	402	390	3.5	400	383	376	386	3.2	101	466	470	489	475	2.6	475	468	496	480	3.1	99
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	102	105	106	104	1.7	100	105	104	103	3.1	101	114	121	112	116	4.3	118	104	111	111	6.4	104
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	231	220	226	225	2.3	224	228	240	231	3.7	98	275	279	282	279	1.3	277	265	269	270	2.3	103
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	46	44	46	46	2.7	44	45	44	44	0.8	103	68	65	69	67	2.9	64	65	64	64	1.1	105

—: LOQ未満



(a) 硫酸処理がマグロの抽出液*に含まれる脂肪量に与える影響
*マグロ 40 g(脂肪含量 34.3%)のアルカリ分解・ヘキサン抽出液



(b) 硫酸処理がクジラ(脂肪部)の抽出液*に含まれる脂肪量に与える影響
*クジラ脂肪 40 g(脂肪含量 77.0%)のアルカリ分解・ヘキサン抽出液

図 1 アルカリ分解・ヘキサン抽出液の処理方法の検討

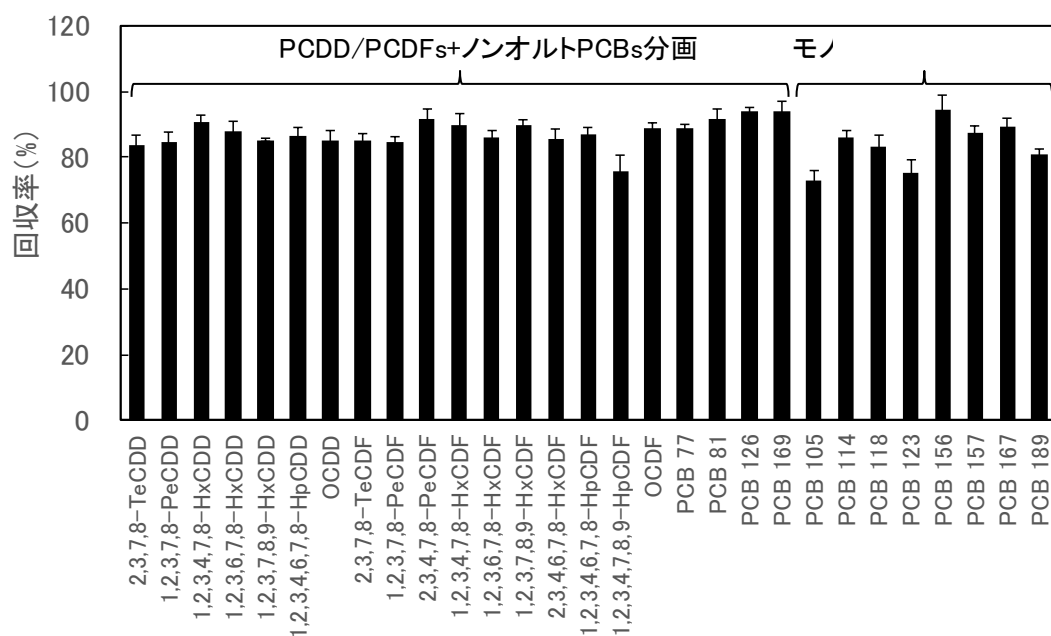


図 2 自動前処理装置 (標準タイプのカラム使用) における DXNs の回収率 ($n = 3$)

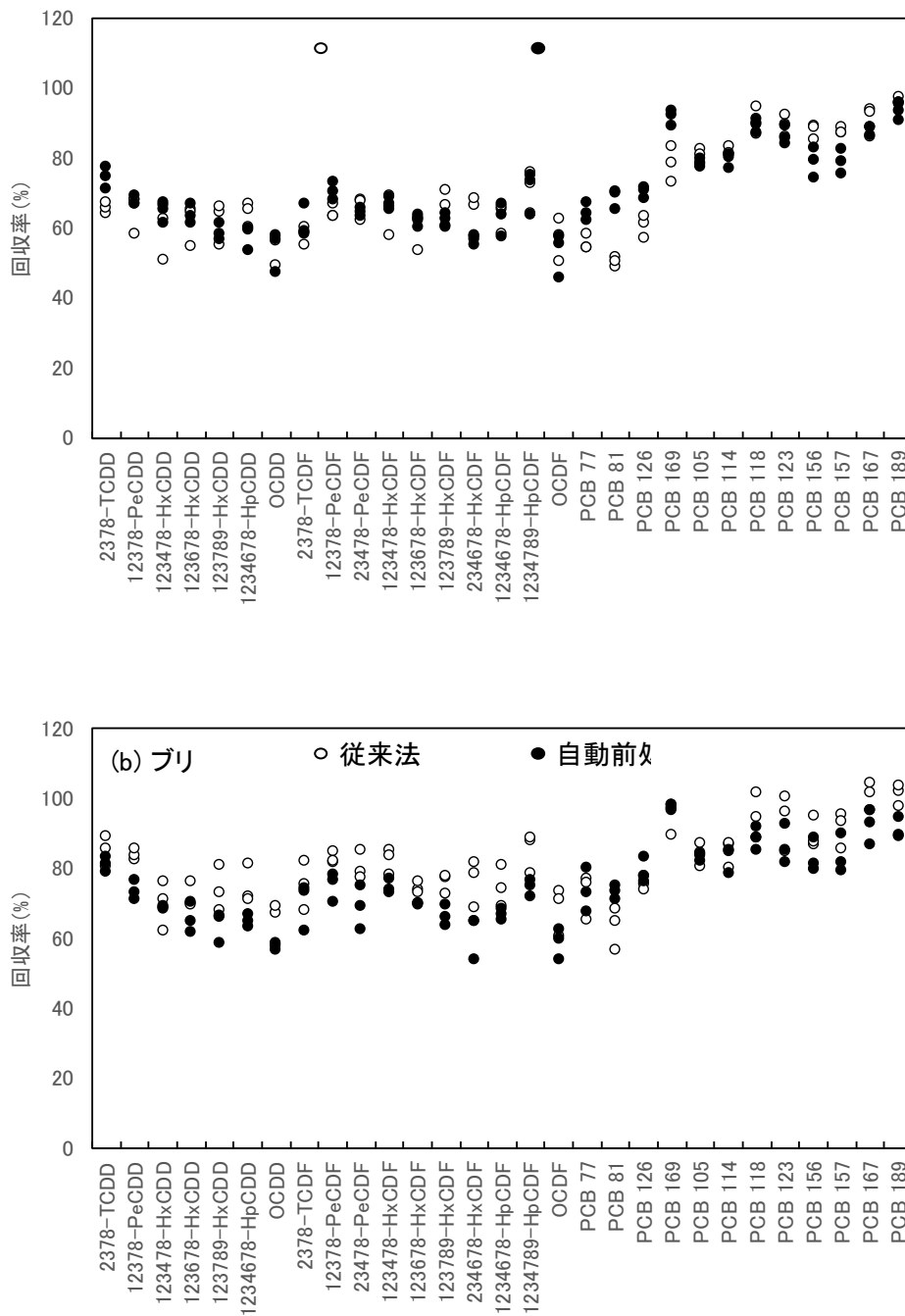


図 3 魚試料分析時のクリーンアップスパイク回収率

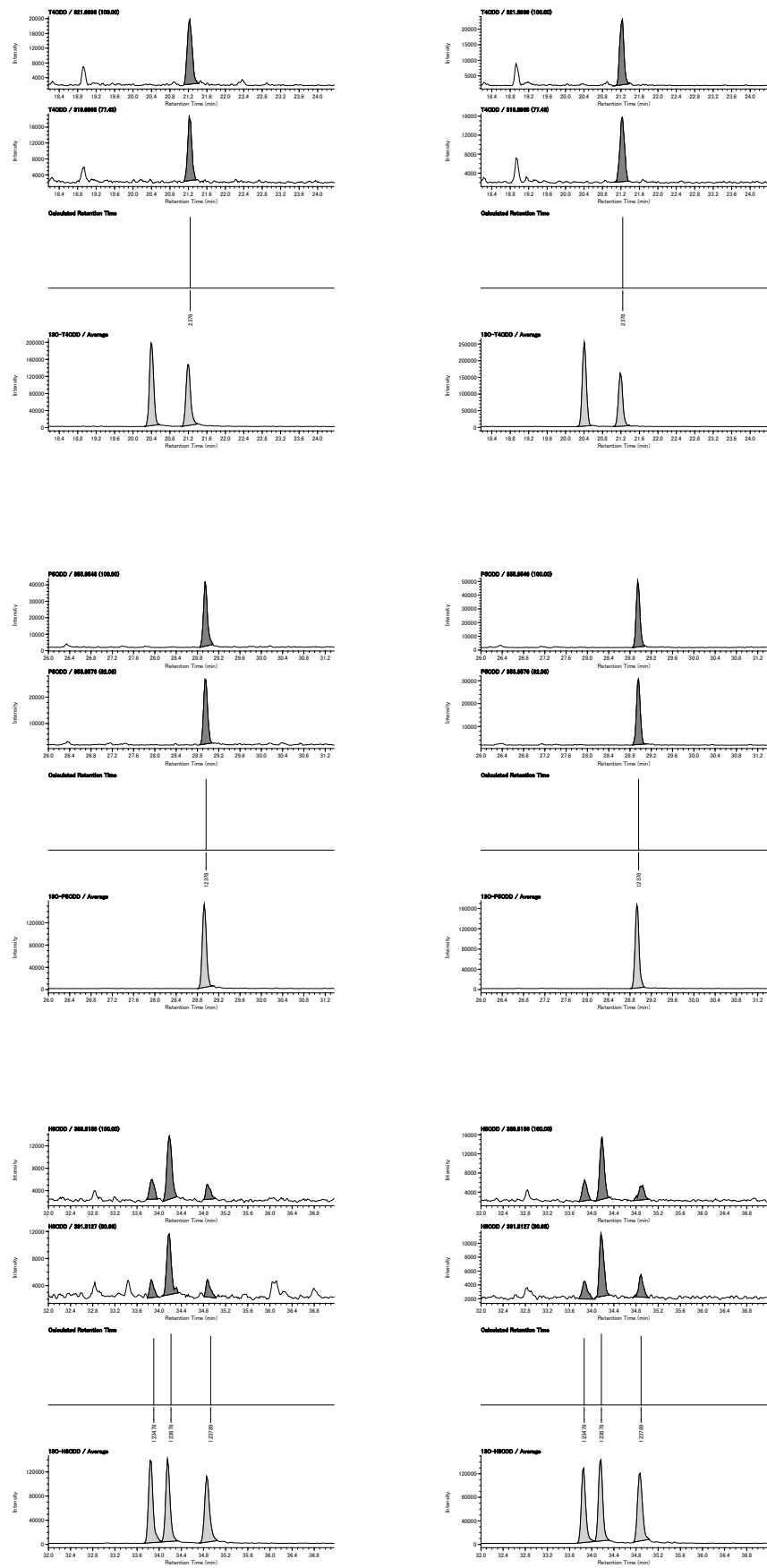
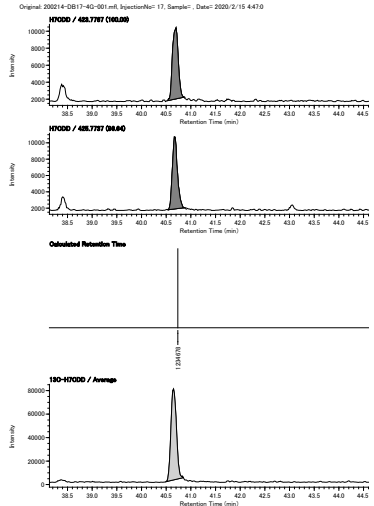
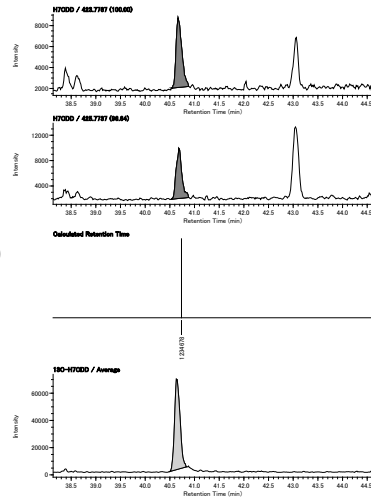


図 4 マグロの SIM クロマトグラムの一例

1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
(DB-17)



OCDD
(DB-17)

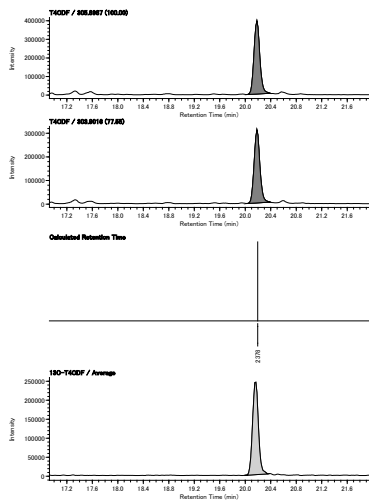
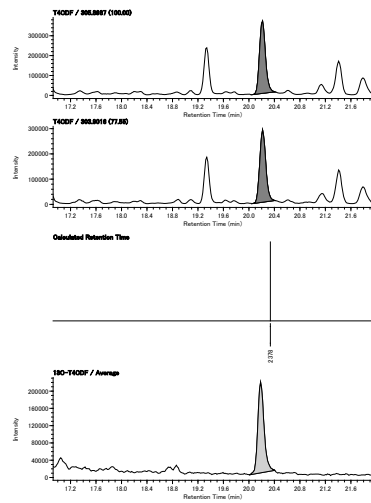
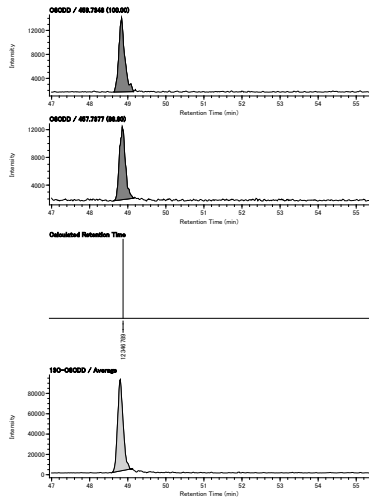
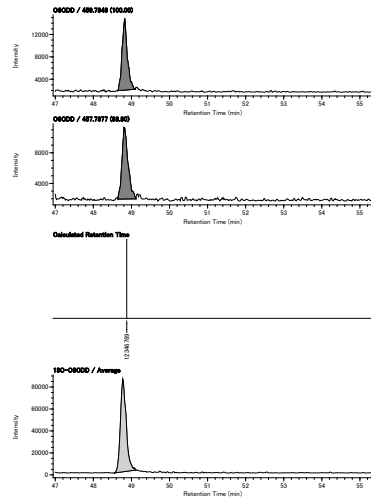


図 4 マグロの SIM クロマトグラムの一例 (つづき)

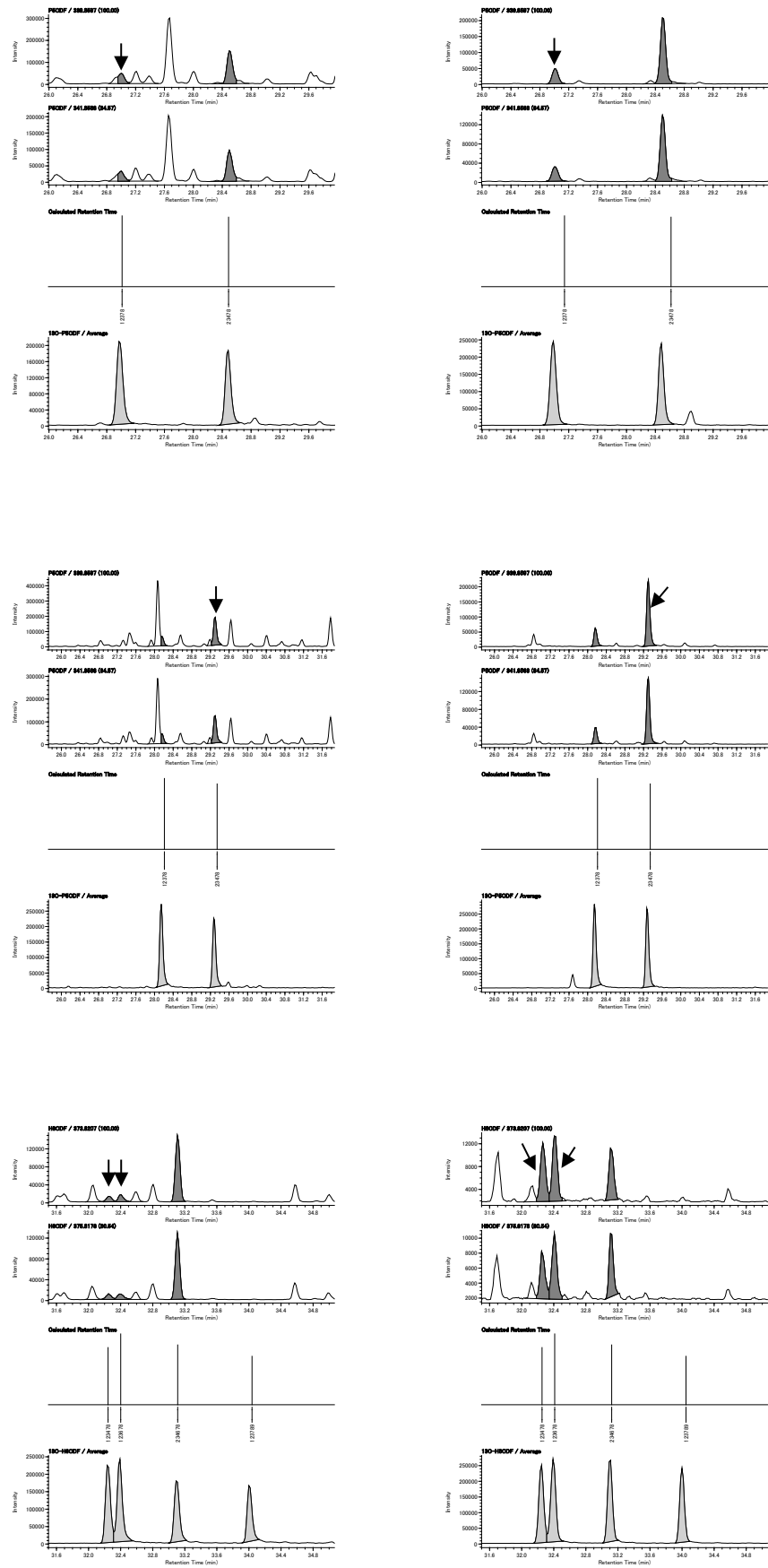


図 4 マグロの SIM クロマトグラムの一例 (つづき)

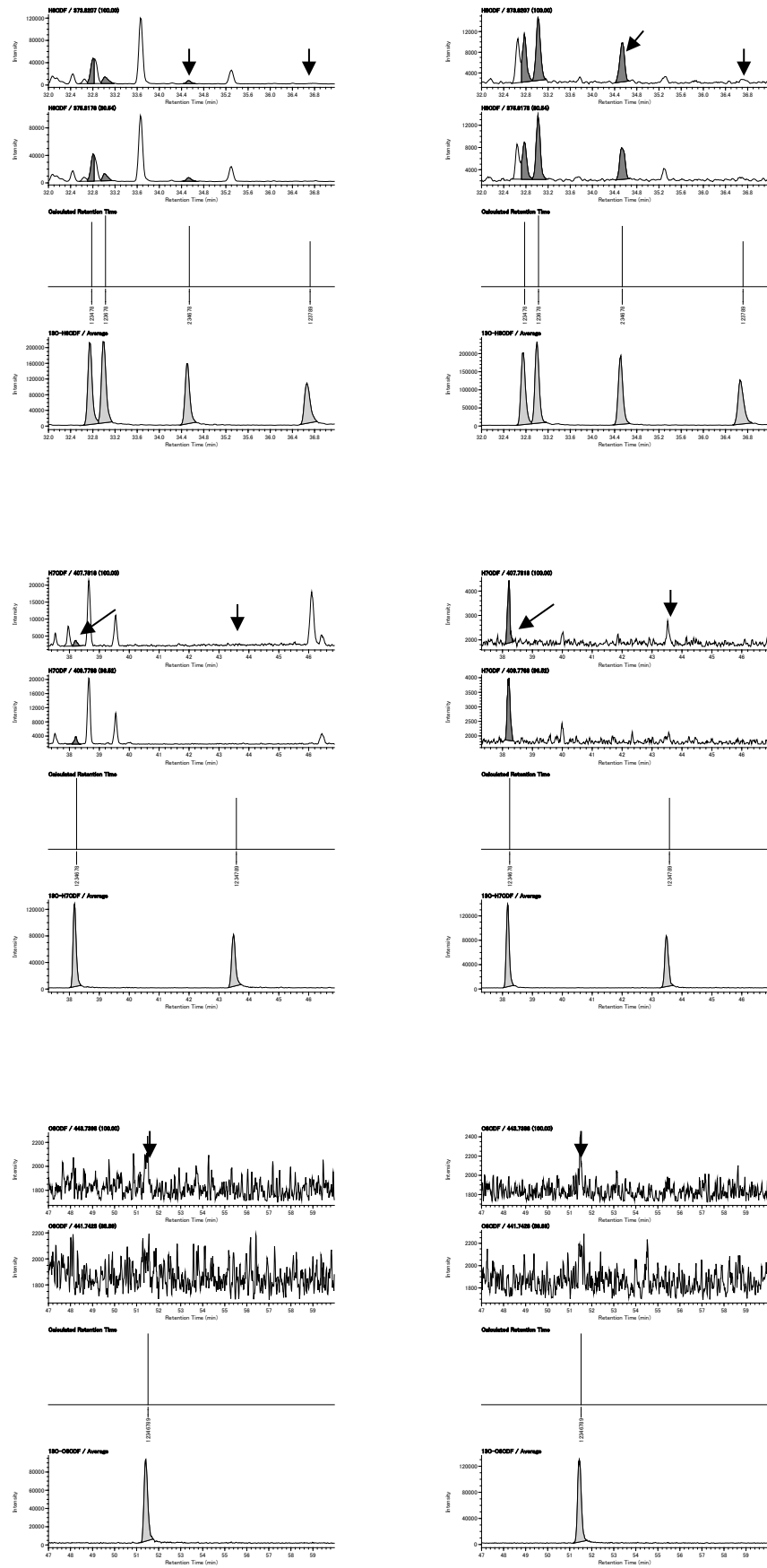


図 4 マグロの SIM クロマトグラムの一例 (つづき)

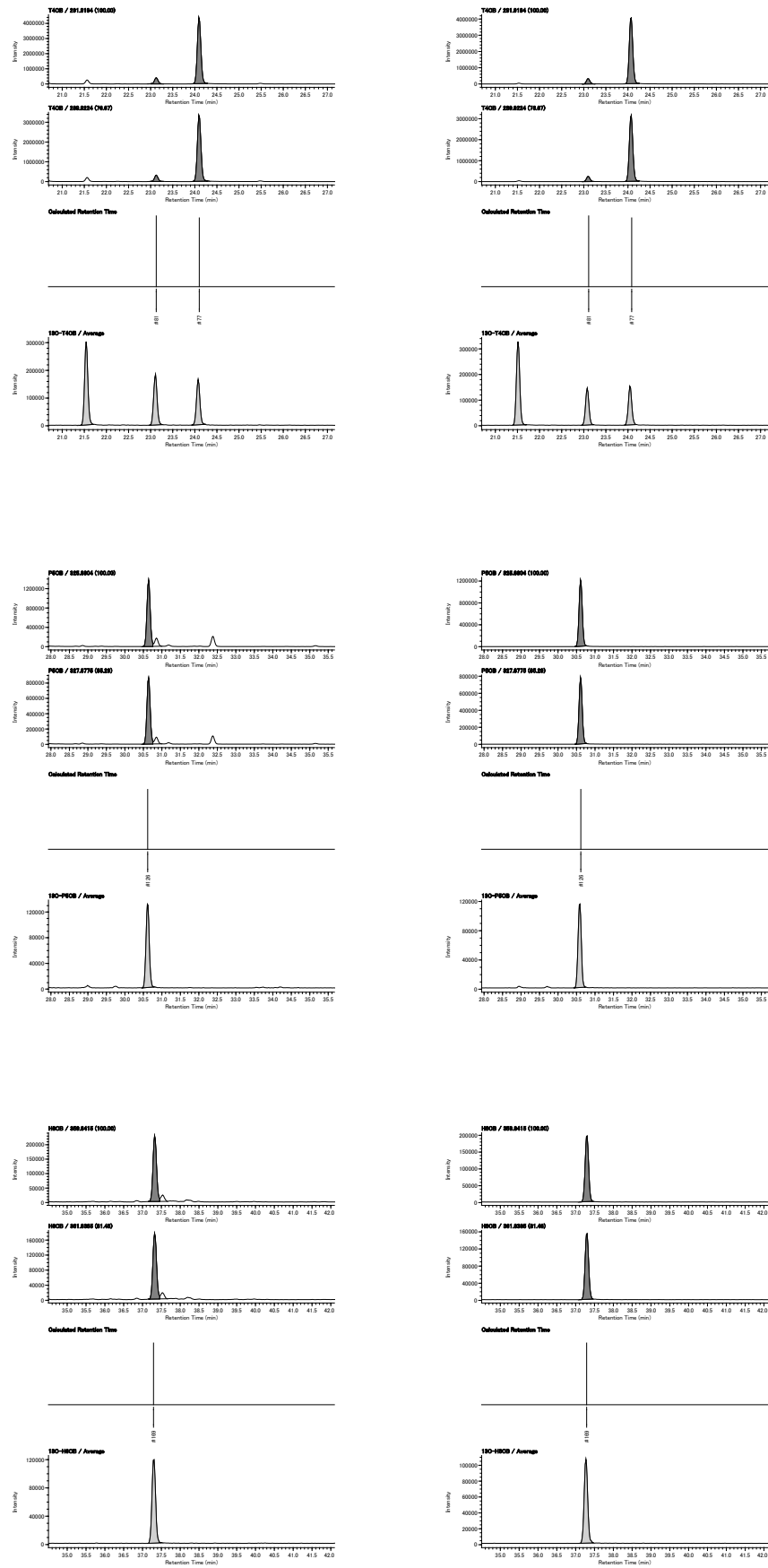


図 4 マグロの SIM クロマトグラムの一例 (つづき)

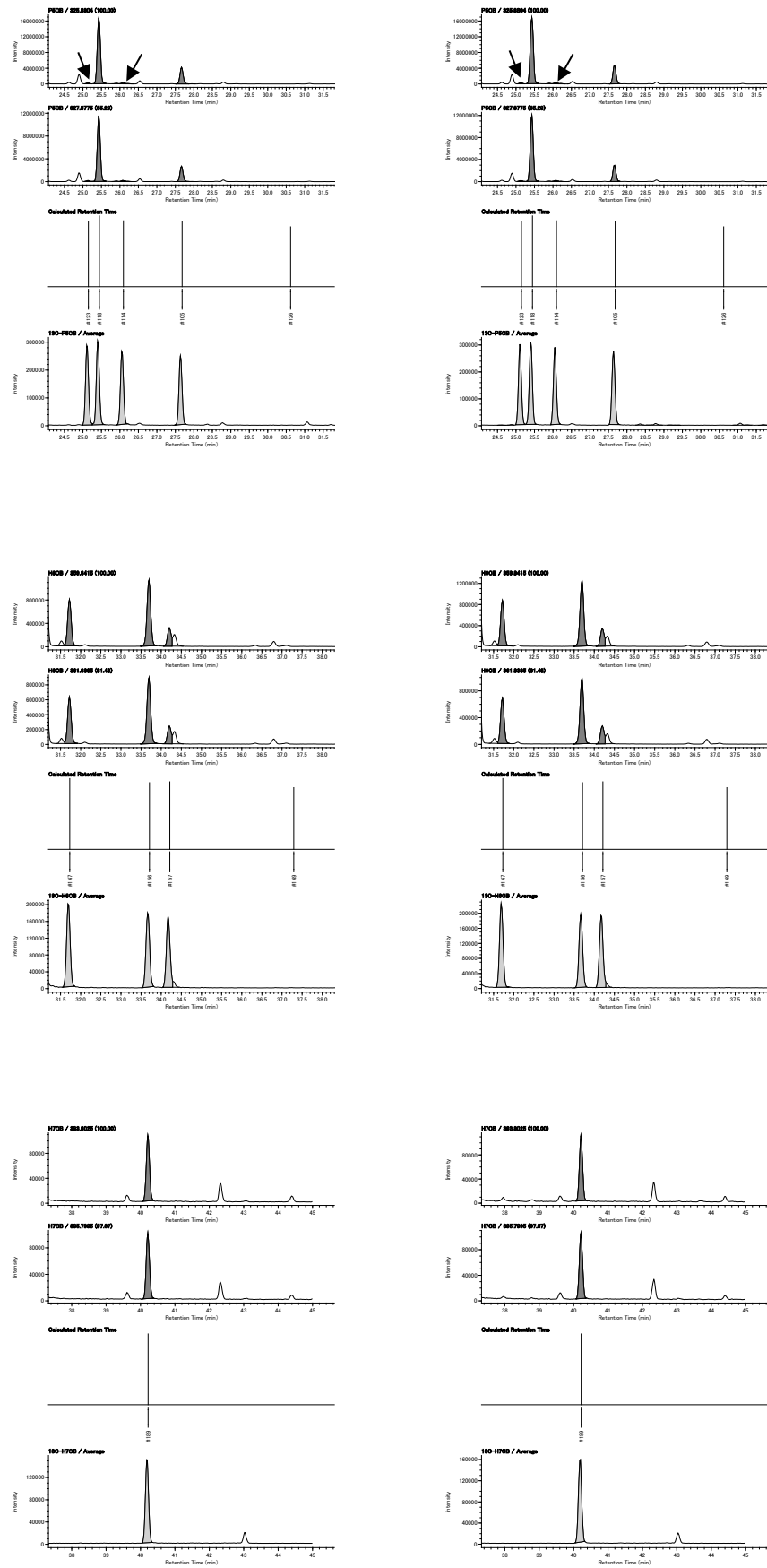


図 4 マグロの SIM クロマトグラムの一例 (つづき)

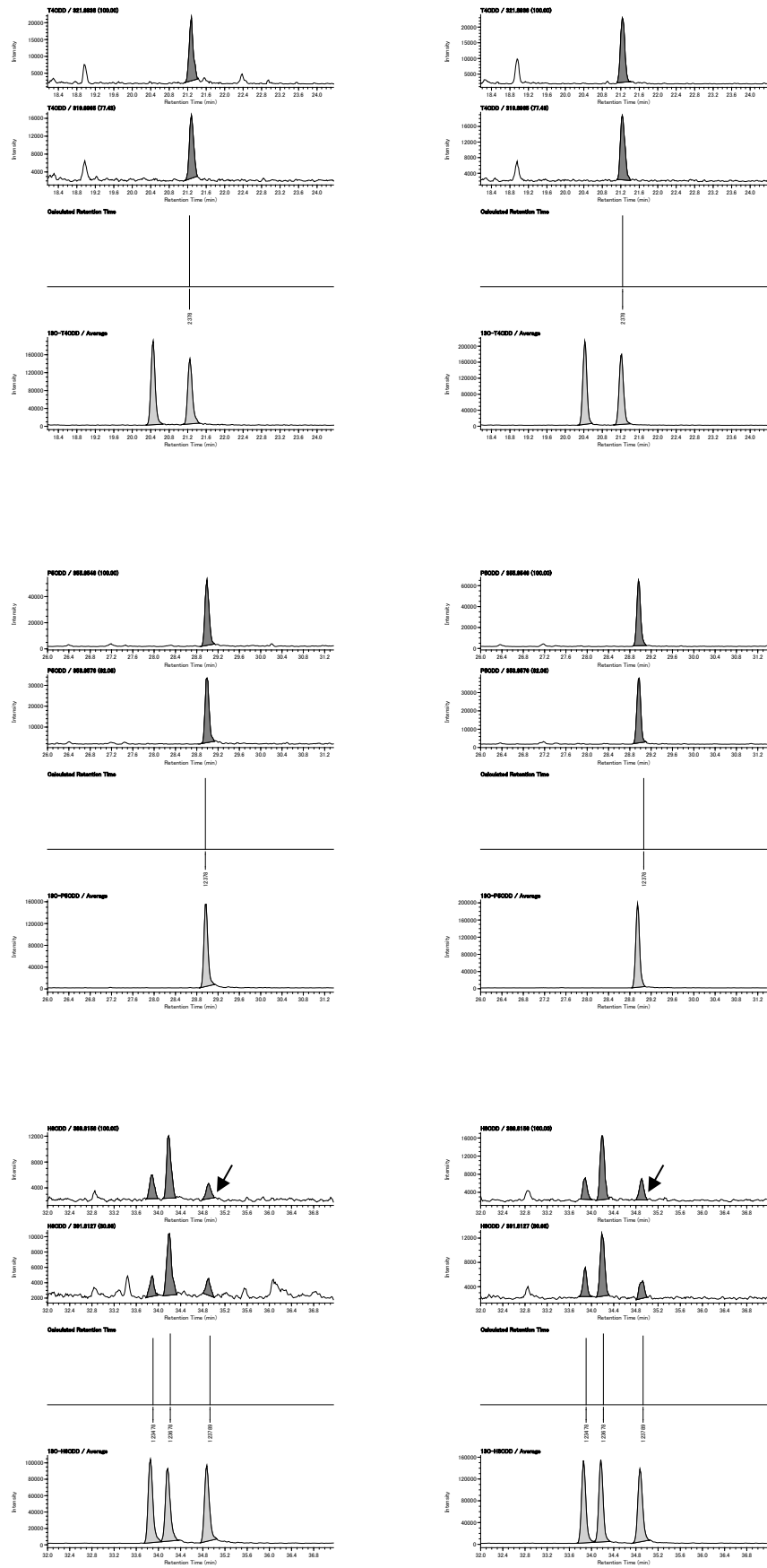
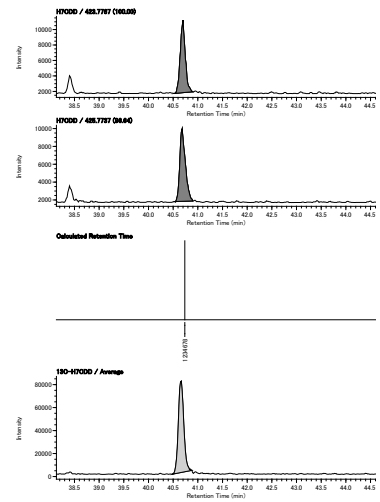
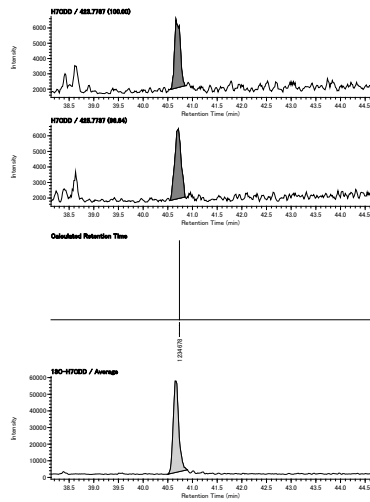


図 5 ブリの SIM クロマトグラムの一例

1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
(DB-17)



OCDD
(DB-17)

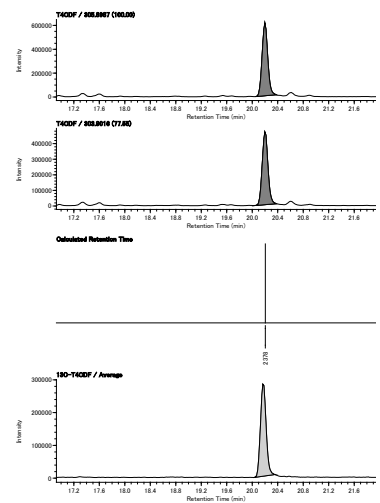
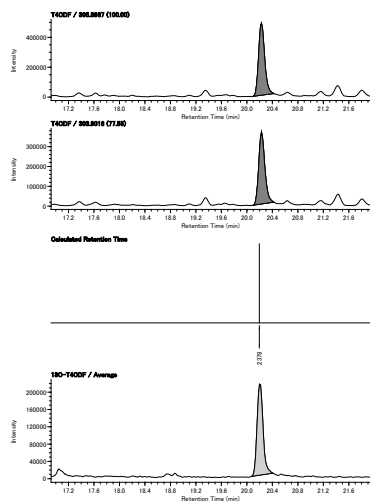
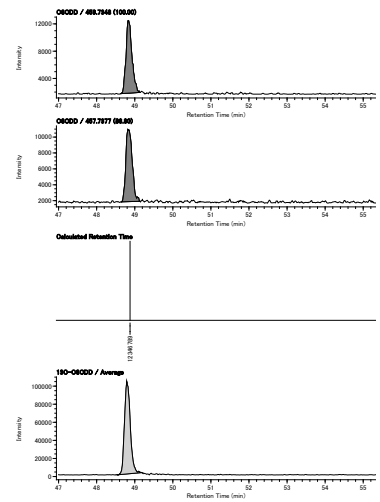
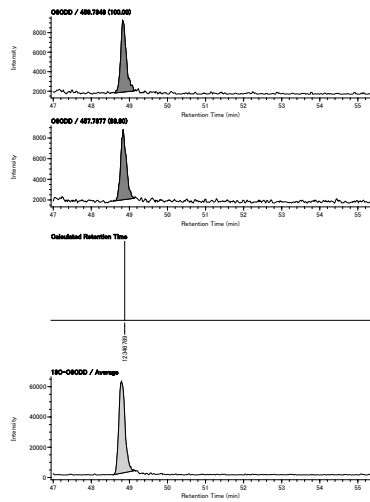


図 5 プリの SIM クロマトグラムの一例(つづき)

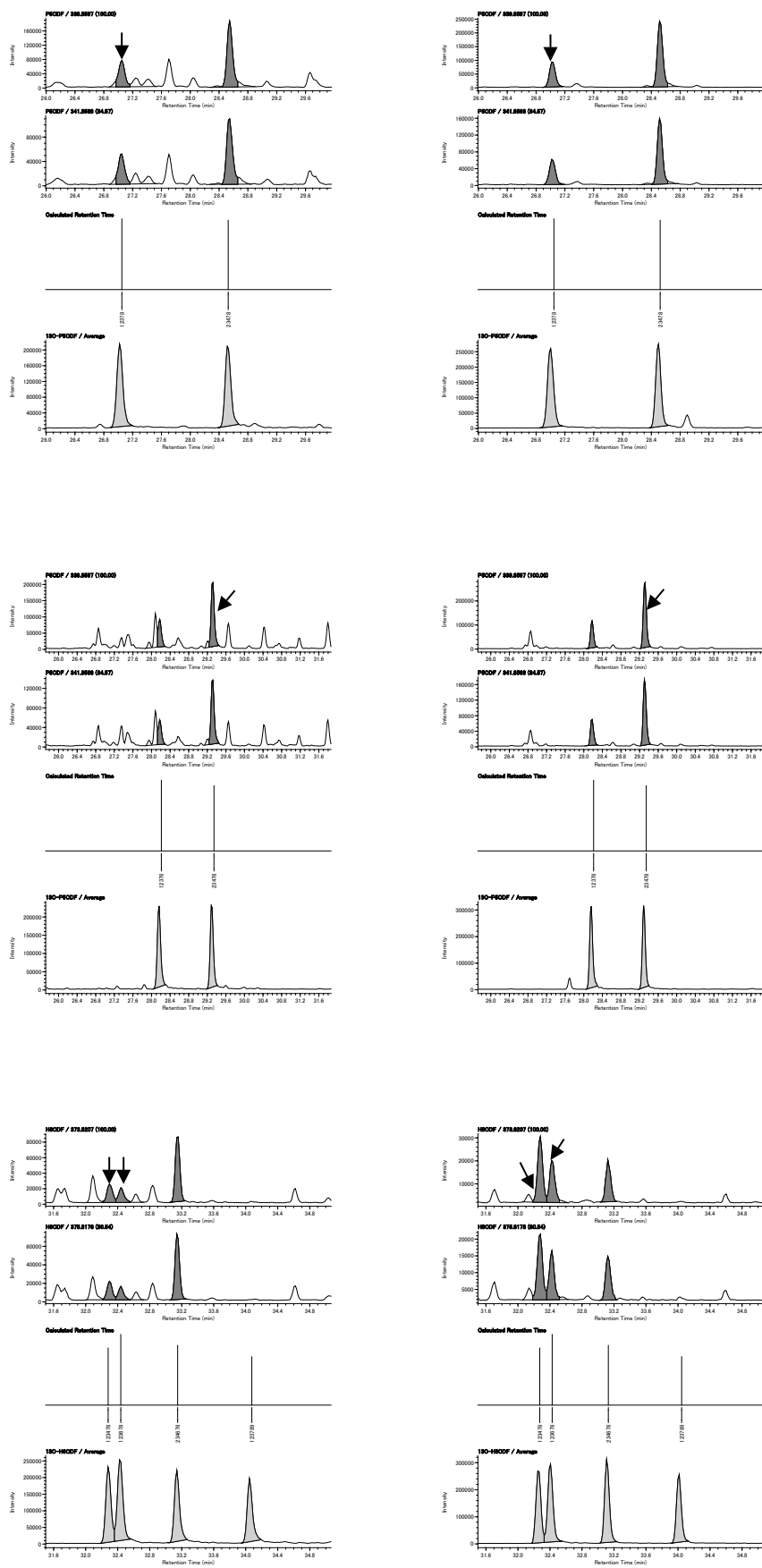
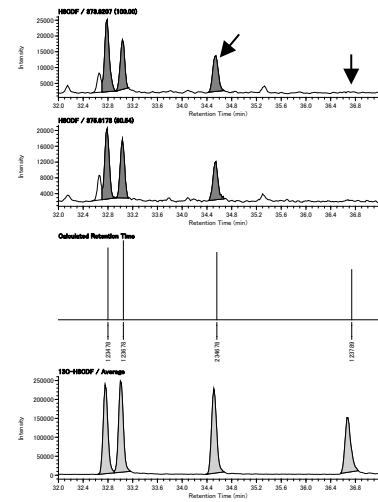
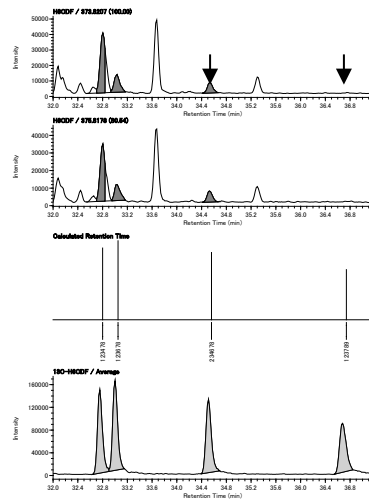
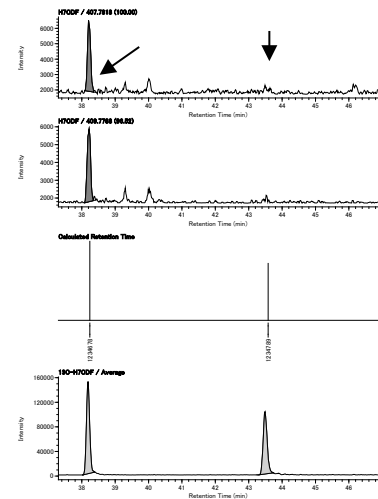
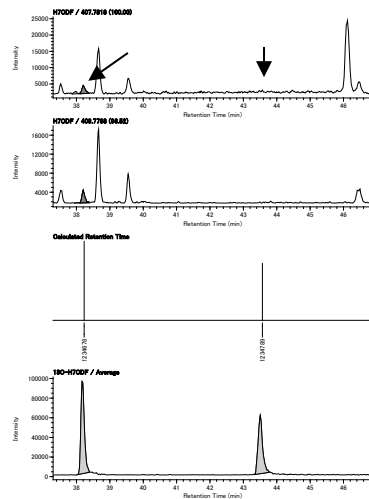


図 5 プリの SIM クロマトグラムの一例(つづき)

1,2,3,7,8,9-HxCDF
2,3,4,6,7,8-HxCDF
(DB-17)



1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
(DB-17)



OCDF
(DB-17)

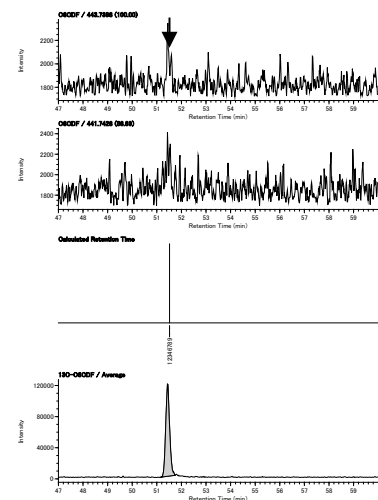
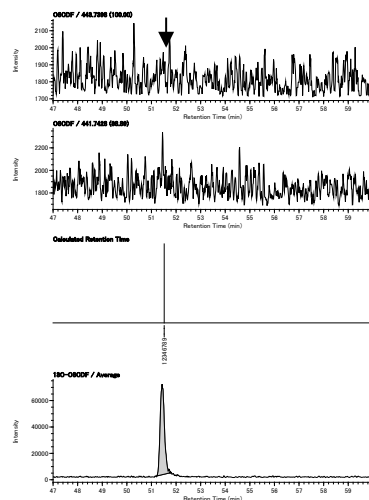


図 5 プリの SIM クロマトグラムの一例(つづき)

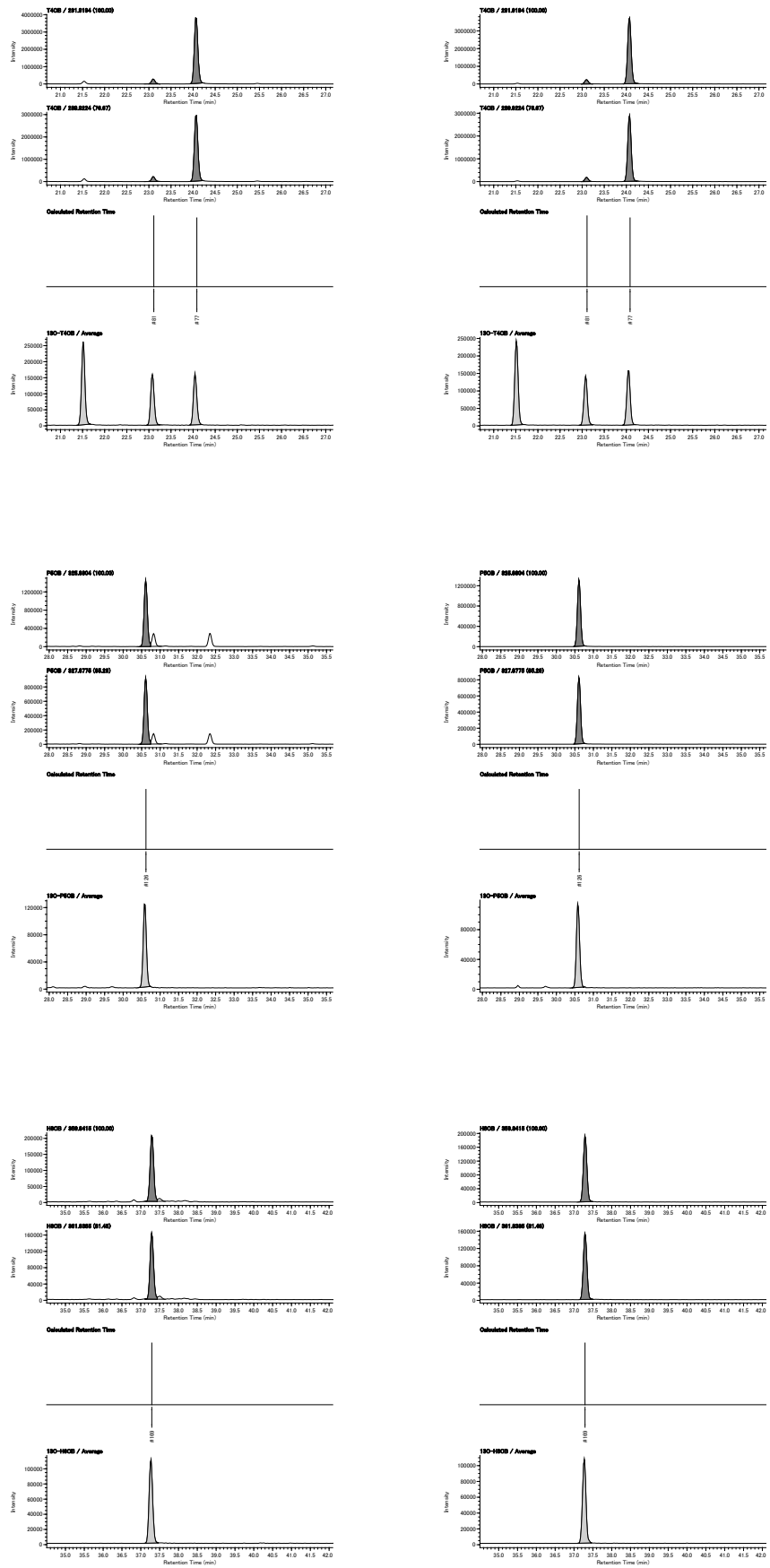


図 5 プリの SIM クロマトグラムの一例(つづき)

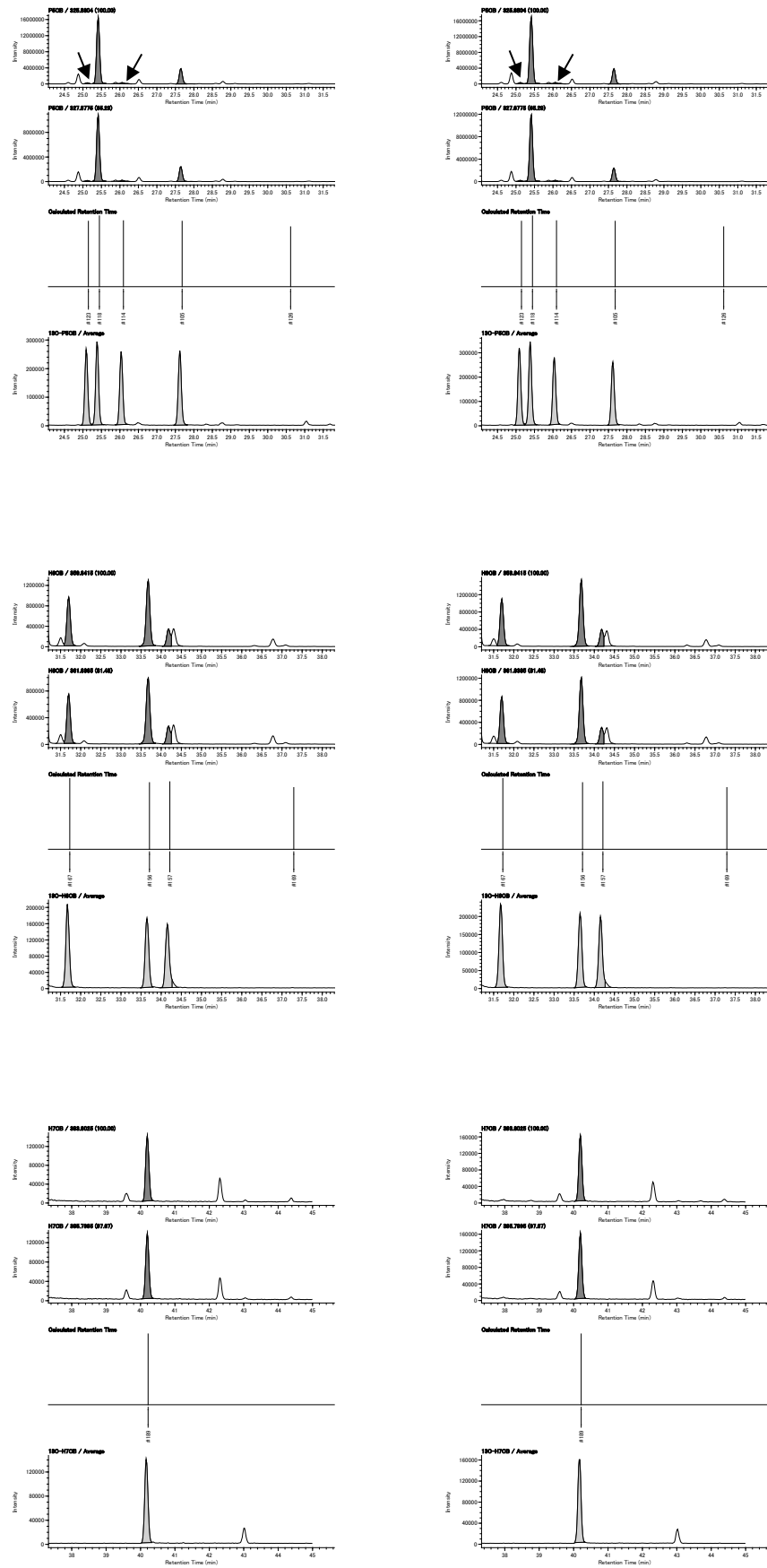


図 5 プリの SIM クロマトグラムの一例(つづき)