

乳中のダイオキシン分析における抽出方法の比較

畑野 和広¹・赤木 浩一¹

Comparison of Extraction Methods for Determination of Dioxins in Milk

Kazuhiro HATANO and Kouichi AKAKI

要旨

食品中のダイオキシン分析は、前処理法が複雑で多大な労力と時間を要するため、迅速かつ簡易な前処理法が求められている。今回、分析技術の習得と分析の省力化を目的に、乳試料を用いてアルカリ分解・溶媒抽出法と脂肪抽出・アルカリ分解法について検討を行った。

牛乳試料におけるクリーンアップスパイクの回収率は、アルカリ分解・溶媒抽出法で 60.3 ~ 107%、脂肪抽出・アルカリ分解法で 70.3 ~ 117%であり、母乳試料における脂肪抽出・アルカリ分解法での回収率は 55.1 ~ 108%、RSD は 4.8 ~ 14.2%であった。今回、クリーンアップにおいて活性炭シリカゲルカラムを省略したが、両法ともいずれの化合物についても目標検出下限値を満足した。

Key Words: ダイオキシン類 dioxins, 前処理 pretreatment, 乳 milk

はじめに

ダイオキシンは燃焼や化学物質の製造過程などで非意図的に生成され、広く環境中に分布しているため、農産物及び畜産物を汚染し、ヒトにおいては食品由来の暴露が最大経路となっている。

このようなことから、厚生労働省により食品中のダイオキシン分析に関する暫定ガイドライン¹⁾(以下食品ガイドライン)が示されたが、食品中のマトリックス成分は複雑かつ多岐にわたるため、食品の種類に応じて、より迅速かつ簡易な前処理法をアレンジする必要がある。

さらに、ダイオキシン分析は超高感度分析であるため、測定データの十分な品質管理とこれに応じた分析技術の習得が必要である。

牛乳についてはヒトの摂取量が比較的多い食品であり、他の食品に比べて試料の成分が安定しているため、画一的な前処理法の確立が可能と思われる。また、母乳中のダイオキシン分析についても保健衛生上重要であり、同省により母乳中のダイオキシン分析に関する暫定マニュアル²⁾(以下母乳マニュアルという)が示されている。

以上のことから、今回は分析技術の習得と省力化を目的に、乳中のダイオキシン分析の前処理方法について検

討した。

実験方法

1. 試料

牛乳：市販品を用いた。

母乳：本市職員及びその関係者から入手したものを冷凍保存し、解凍後全量を用いた。

2. 試薬

標準原液：WELLINGTON LABORATORIES 社製を使用した。

ジエチルエーテル及び石油エーテル：関東化学(株)製残留農薬・PCB分析用を使用した。

その他の有機溶媒：関東化学(株)製ダイオキシン分析用を使用した。

シリカゲル：和光純薬工業(株)製ワコーゲル S-1 を使用した。

アルミナ：I C N社製ダイオキシン分析用を使用した。

その他の試薬：市販の試薬特級品を使用した。

3. 分析機器

ガスクロマトグラフ：ヒューレット・パッカード社製 HP-6890

1.福岡市保健環境研究所 衛生化学部門(現:保健科学部門)

質量分析装置：日本電子（株）製 MStation JMS700D

4. 測定条件

1) PCDDs 及び PCDFs

カラム：DB-5MS(i.d.0.32mm × 60m, 0.25μm)

カラム温度：130 (2min) → 30 /min → 200 →
5 /min → 220 (16min)

2) co-PCBs

カラム：HT-8(i.d.0.22mm × 50m, 0.25μm)

カラム温度：130 (1min) → 20 /min → 220 →
5 /min → 300 (16min)

5. 前処理方法

アルカリ分解・溶媒抽出法及び脂肪抽出・アルカリ分解法について食品ガイドライン及び母乳マニュアルに準じて前処理を行った。ただし、硫酸処理は一旦三角フラスコで横振とう後、常法により分液ロートで行った。また、精製はシリカゲルカラム及びアルミナカラムを行い、活性炭シリカゲルカラムは省略した。

結果及び考察

1. 牛乳試料を用いたアルカリ分解・溶媒抽出法と脂肪抽出・アルカリ分解法の比較

今回、ダイオキシン分析における前処理法の検討を行うにあたり、試料が均一化されており、試料によりマトリックス成分の違いが少ない牛乳試料を用いることにした。

ガイドラインでは牛乳試料の抽出法はアルカリ分解・溶媒抽出法と脂肪抽出・アルカリ分解が提示されているが、まずはこの両法について操作性、測定値及び回収率について比較検討した。

表 1 に示したとおり、検出されたダイオキシンは 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD, 2,3,3',4,4'-PentaCB 及び 2,3',4,4',5-PentaCB で、両法において測定値の相違はほとんど見られなかった。

表 1 アルカリ分解・溶媒抽出法と脂肪抽出・アルカリ分解法による測定値の比較

(単位：pg/g)		
化合物名	アルカリ分解・溶媒抽出	脂肪抽出・アルカリ分解
1234678-HeptaCDD	8.2	7.2
233'44'-PentaCB	1.0	1.1
23'44'5-PentaCB	3.8	3.9

また、クリーンアップスパイクの回収率は、アルカリ

分解・溶媒抽出法で 60.3 ~ 107%, 脂肪抽出・アルカリ分解法で 70.3 ~ 117%と両法ともガイドラインに示す 40 ~ 120%の範囲内であった。

両法の操作性については、アルカリ分解・溶媒抽出法のほうが操作ステップが少ないため、特に母乳等脂肪量を併せて測定する必要性が少なければ、アルカリ分解・溶媒抽出法のほうが実用的であった。

2. 母乳試料を用いた脂肪抽出・アルカリ分解法の検討

母乳試料については、採取時期及び時間などの違いにより脂肪含量が異なり、脂肪中のダイオキシン濃度についても併せて算定する必要があるため、脂肪抽出・アルカリ分解法について検討した。

異なる試料(n=5)に添加したクリーンアップスパイクの回収率の平均値は 55.1 ~ 108%, RSD は 4.8 ~ 14.2%であった。

また、母乳中の脂肪 1g あたりのダイオキシン濃度(検出下限値未満を検出下限値の 1/2 で計算)は 10.4 ~ 56.1pgTEQ/gfat であり、個々の化合物の測定値と併せて東京都の調査結果³⁾と同程度であった。

3. クリーンアップ法の検討

今回、福島らの報告⁴⁾に基づき、硫酸処理は一旦三角フラスコで横振とう後、常法により分液ロートで行った。これにより、分液ロートでの振とう回数を少なくすることができ、操作性もかなり良くなった。また、精製はシリカゲル及びアルミナカラムを用い、活性炭シリカゲルカラムを省略したが、いずれの化合物についても目標定量下限値を満足した。牛乳試料では比較的マトリックス成分の含量が安定しているため、本法により前処理の省略化が可能であると思われる。

文 献

- 1) 厚生労働省：食品中のダイオキシン類及びコブラナー PCB の測定方法暫定ガイドライン, 1999
- 2) 厚生労働省：母乳中のダイオキシン類測定暫定マニュアル, 2000
- 3) 東京都健康局地域保健部環境保健課：母乳中ダイオキシン類濃度調査に係る総合解析報告書, 2002
- 4) 福島 かおる, 中牟田 啓子, 上田 英弘, 松原 英隆：ダイオキシン類の分析における前処理方法の検討, 福岡市保健環境研究所報, 25, 156 ~ 157, 2000