

魚類中のダイオキシン類分析における精製方法の比較

赤木浩一・畑野和広

福岡市保健環境研究所保健科学部門

Comparison of Clean-up Methods for Analysis of Dioxins in Fish

Kouichi AKAKI and Kazuhiro HATANO

Health Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要旨

魚類中ダイオキシン類分析における精製方法について検討した。コノシロを試料とし、シリカゲル-アルミナ精製と硝酸シリカゲル-アルミナ-活性炭シリカゲル精製について比較した結果、各化合物の測定値はほとんど相違は見られず、クリーンアップスパイクの回収率もそれぞれ 56.8 ~ 90.5%, 51.6 ~ 83.2%といずれもガイドラインに示す 40 ~ 120 %の範囲内であった。また、両法において夾雑ピークの影響はほとんど見られず、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, 魚 fish

はじめに

食品中のダイオキシン類の分析方法については厚生労働省からガイドライン¹⁾が示されている。

しかし前処理方法が煩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方法をアレンジする必要がある。

著者らは、乳中のダイオキシン類分析における抽出方法について報告しているが¹⁾今回は魚類試料を用いて精製方法について検討した。

実験方法

1. 試料

市販のコノシロ、タイおよびヒラメを用いた。

2. 試薬

標準原液：WELLINGTON LABORATORIES 社製を使用した。

有機溶媒及び活性炭シリカゲル：関東化学（株）製ダイオキシン類分析用を使用した。

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社製ダイオキシン類分析用を使用した。

硝酸銀シリカゲル：和光純薬工業（株）製ダイオキシン類分析用を使用した。

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：Hewlett-Packard 社製 HP-6890

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, 0.25 μ m)

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, 0.25 μ m)

カラム温度：130 (1min) 20 /min 220

5 /min 300 (16min)

5. 前処理方法

細切りした試料をミンチ状にし、100g をアルカリ分解・溶媒抽出法を用いてガイドラインに準じて前処理を行った。ただし、硫酸処理は福嶋らの方法³⁾により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。

結果及び考察

1. カラム精製方法の比較

今回、ダイオキシン類分析における精製方法の検討を行うにあたり、ダイオキシン類が他の魚種より比較的多いコノシロを用いることにした。

精製法はガイドラインに従いシリカゲル-アルミナ精製と硝酸銀シリカゲル-アルミナ-活性炭シリカゲル精製の両法について測定値及び回収率について比較検討した。

各化合物の測定値及びクリーンアップスパイクの回収率を表1に示した。PCDDs, PCDFs, co-PCBsとも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 シリカゲル-アルミナ精製と硝酸銀シリカゲル-アルミナ-活性炭シリカゲル精製の比較

化合物名	シリカゲル-アルミナ		硝酸銀シリカゲル-アルミナ-活性炭シリカゲル	
	測定値(pg/g)	回収率(%) [*]	測定値(pg/g)	回収率(%) [*]
(n=3)				
PCDDs				
2378-T4CDD	0.038	79.1	0.046	67.8
12378-P5CDD	0.309	72.6	0.315	71.8
123478-H6CDD	0.091	80.4	0.105	75.9
123678-H6CDD	0.240	73.2	0.288	68.0
123789-H6CDD	0.155	88.7	0.157	74.3
1234678-P7CDD	0.356	77.8	0.350	70.6
08CDD	0.560	69.6	0.578	65.0
PCDFs				
2378-T4CDF	0.231	77.6	0.253	72.0
12378-P5CDF	0.230	82.8	0.198	79.8
23478-P5CDF	0.333	83.6	0.373	75.7
123478-H6CDF	0.147	78.5	0.120	69.3
123678-H6CDF	0.077	90.5	0.076	76.6
123789-H6CDF	<0.02	79.2	<0.02	66.9
234678-H6CDF	0.139	79.4	0.119	76.4
1234678-H7CDF	0.036	78.4	0.046	82.2
1234789-H7CDF	<0.02	56.8	<0.02	58.3
08CDF	<0.05	57.9	<0.05	51.6
ノンオルト PCBs				
33'44'-T4CB	22.3	79.2	22.3	66.5
344'5-T4CB	1.2	75.9	1.2	62.5

33'44'5-P5CB	6.8	79.2	5.4	71.8
33'44'55'-H6CB	1.2	87.1	1.1	75.4
モノオルト PCBs				
233'44'-P5CB	245.1	77.5	242.2	72.6
2344'5-P5CB	19.2	79.2	20.8	71.1
23'44'5-P5CB	360.9	85.3	410.0	79.6
2'344'5-P5CB	11.5	82.0	10.5	83.2
233'44'5-H6CB	91.7	82.3	88.6	78.8
233'44'5'-H6CB	53.1	78.0	53.6	71.9
23'44'55'-H6CB	47.5	89.0	49.6	76.4
233'44'55'-H7CB	19.9	65.3	16.4	74.8

*クリーンアップスパイクの回収率

クリーンアップスパイクの回収率は、シリカゲル-アルミナ精製で 56.8 ~ 90.5%, 硝酸銀シリカゲル-アルミナ-活性炭シリカゲル精製で 51.6 ~ 83.2%と両法ともガイドラインに示す 40 ~ 120%の範囲内であった。

また、両法での妨害ピークについて大差は見られず、いずれの化合物についても目標定量下限値を満足した。

以上の結果から魚類中のダイオキシン類の精製方法は魚種にもよるが、シリカゲル-アルミナ精製を適用できるものと思われた。

2. 魚類中のダイオキシン類濃度(pgTEQ/g)

シリカゲル-アルミナ精製法を用いて、コノシロ、タイおよびヒラメのダイオキシン類を分析した。濃度はそれぞれ 1.49, 0.54 および 0.24pgTEQ/g であり、厚生労働省の調査結果⁴⁾と同程度であった。

また、タイおよびヒラメにおいて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。

文 献

- 1) 厚生労働省：食品中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法暫定ガイドライン，1999
- 2) 畑野和広，赤木浩一：乳中のダイオキシン分析における抽出方法の比較，福岡市保健環境研究所報，28，127 ~ 128，2003
- 3) 福嶋 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
- 4) 厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）分担研究報告書：ダイオキシンの汚染実態把握及び摂取低減化に関する研究（2）ダイオキシン類の個別食品の汚染実態調査