

食品中のダイオキシンとその関連化合物の高感度・迅速分析方法の開発

保健科学部生活化学課

(平成18年度福岡県職域表彰(知事表彰):平成18年10月20日)

1 背景及び目的

ダイオキシン(塩素化ジベンゾ-パラ-ジオキシン及び塩素化ジベンゾフランの総称)は、PCPやCNP等農薬の製造過程並びにPCBやゴミ焼却等の燃焼過程において生成する環境汚染物質であり、主に食事を介してヒトに摂取・蓄積されることが明らかとなっている。1968年に福岡県を中心に発生した食中毒「カネミ油症」は、ダイオキシンに属する2,3,4,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン等が主たる原因物質である。我が国では生涯に亘ってダイオキシンを摂取し続けても健康影響が生じない基準値として耐容一日摂取量(TDI)が設定されている(1999年)。当課では県民の安全な食生活の確保を目的として、食品のダイオキシン汚染実態調査を実施してきた。また、ダイオキシンの関連化合物であるポリ塩素化ビフェニル等についても食品汚染度調査を推進してきたところである。

食品に残留するダイオキシンの量は極めて僅かであり、その濃度は食品1グラムあたり1ピコグラム(ピコグラムは一兆分の一グラム)に満たない。このような超微量のダイオキシンを高い精度で計測するためには、煩雑な分析操作を余儀なくされ、測定結果を得るまでに長期間を要することや多量の試薬を使用する等の課題があった(図1)。

当課ではこれらの課題を解決する手始めとして、ダイオキシンの測定機器「高分解能ガスクロマトグラフ・質量分析計」(HRGC/HRMS)の高感度化に関する技術的検討に着手することとなった。

2 研究の成果

HRGC/HRMSに大量試料注入装置(SCLV injection system)を装着し、食品試料の高感度な測定が可能か検討を行った。

SCLV injection systemを装着したHRGC/HRMSの概略を図2に示した。カラムオープン内に通常の分析カラムに加えてプレカラムを配し、注入された試料はプレカラムで溶媒成分と目的成分とに分離され、その後溶媒成分は系外へ排出される仕組みとなっている。通常の注入法

における試料注入量は1~2 μL が限界であるが、SCLVを装着すると25 μL 程度にまで注入量を段階的に増量できる。

種々のカラムをSCLVに装着して食品の分析に最適な分析カラムを選定した。その結果、Rtx-2330型カラム(内径0.18 mm,長さ40 m,Restek社製)を用いると、食品試料に含まれる数多くのダイオキシン成分を良好に分離し検出できることがわかった。その際の定量結果は従来の測定法によるものと一致し、また検出感度を従来比で50倍以上向上することができた。

HRGC/HRMS測定における検出感度の向上が実現したことで、抽出工程における試料採取量の少量化が可能となり、これまで手作業で行っていた抽出操作の自動・迅速化への道筋が付いた。すなわち、従来の抽出操作では100 g以上の大量の試料に対して大型のガラス器材(1リットル容の分液ロート等)を用いざるを得ず、煩雑で効率性が低いため多検体の抽出を並行して行うことが困難であった。少量の食品試料を用いて迅速かつ自動的に抽出液を調製する方法として、新たに「高速溶媒抽出法」(ASE)の導入を視野に入れ、引き続き検討を加えた。

ASEで種々の食品試料の抽出液を調製し、最適な抽出効率が得られる条件を検討した。さらにASEの抽出効率を従来の抽出法と比較した。検討を重ねた結果、抽出温度を150°C、抽出溶媒をアセトン・ヘキサン(1:1)としたときに良好な抽出結果が得られた。またASEの抽出効率は従来法と同等か、もしくは従来法を上回る実験例が得られた。

以上の検討の結果、従来は約30日間を要していた分析期間を5日間程度にまで短縮することが可能な、新しい分析方法を確立するに至った。本方法の確立によって抽出に使用する溶媒量が4分の1量に少量化され、調査の実施に伴うコストの削減や産業廃棄物の排出量削減が可能となった。本方法は食品試料に限らず大気や水質等の環境試料の分析にも応用が可能と考えられる。本研究成果の新規性、先進性は発明に値するものとして、平成18年

2月21日付けで特許出願，また同日知事発表を行った。

本方法の開発は食品中のダイオキシン分析の効率化によって食品汚染度調査の進展に寄与するものである。また，食品の安全性を速やかに把握することが可能となり，いわゆる「健康危機管理」における行政対応上も有用性の高い分析方法である。

謝辞

本研究の遂行にあたり，多大なるご指導とご助言を頂いた当所の前保健科学部長・飯田隆雄氏に謝意を表します。

文献

- 1) T. Hori et al.: Organohalogen Compounds, 55, 95-98, 2002
- 2) T. Hori et al.: Organohalogen Compounds, 66, 528-532, 2004

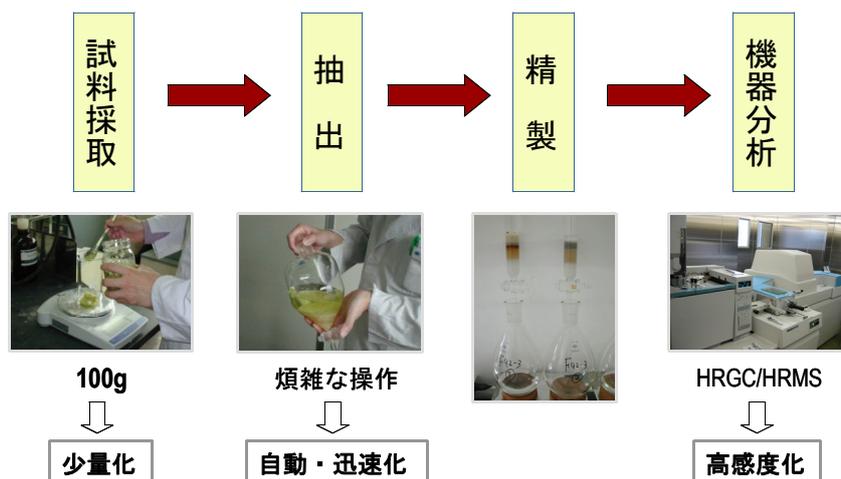


図1 食品中ダイオキシンの高感度迅速分析方法の開発スキーム

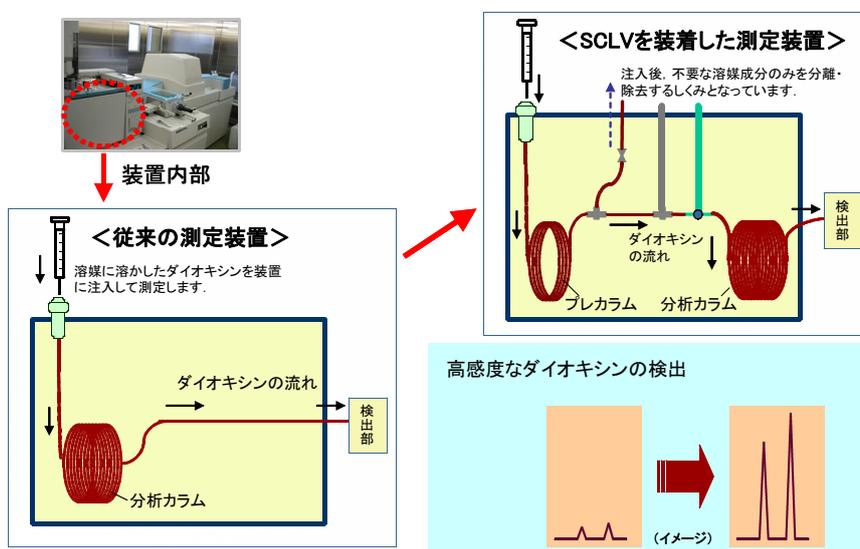


図2 SCLVを装着した測定装置（HRGC/HRMS）におけるダイオキシン分析の高感度化