

平成17年度札幌市における食品からのダイオキシン類摂取量調査

2005 Surveillance in Daily Intakes of Dioxins

木原 敏博 佐竹 輝洋 五十嵐 正次 井上 邦雄 藤田 晃三

1. 緒 言

ダイオキシン類の体内への取り込みは、食品を介しての取り込みが主な暴露経路のひとつと考えられている¹⁾。従って人体への暴露量を把握するために、食事由来によるダイオキシン類摂取量を調査することは重要である。

札幌市におけるダイオキシン摂取量調査は、これまで平成12年度及び平成14年度の2回行われているが、「平成15年札幌市健康・栄養調査」の結果が公表され、札幌市民の近年の食生活の変化を踏まえた調査が可能となった。そこで第3回目として平成17年度ダイオキシン類一日摂取量調査を実施したので、当所の担当した分析法を中心に報告する。

2. 方 法

2-1 試料の調製

試料は、186品目の食品を購入し（飲料水を含めて187品目）、14の食品群に分類する。それぞれの食品を喫食量の割合に従って計り取り、群ごとに均一に混合・ホモジナイズしたものを分析試料とした。食品群、品目などを表1に示す。米、パンなど喫食量の多い食品、また魚介類、肉類などダイオキシン類濃度の高いと思われる食品については、平均的な値を得るために同一種の食品に対して複数の品目を購入した。肉・魚介・野菜の一部は喫食時と同じ状態にするため、焼く、煮る等の調理を行った後秤量した。

ダイオキシン類は試料によって濃度レベルの差

が大きく、試料調製時における試料間のコンタミネーションが懸念される。従って、その危険を避けるため、ダイオキシン濃度レベルが低いと考えられる試料から調製を始め、順次高レベル試料へと器具、日時等を変えて調製を行った。

2-2 試薬

標準品及び各スパイク用の内部標準品はWELLINT ON社製を用いた。

アセトン、ヘキサン、活性炭分散シリカゲルは関東化学(株)のダイオキシン類分析用を用いた。

メタノール、エタノール、トルエン、ジクロロメタン、ノナン、無水硫酸ナトリウム、多層カラム用各種シリカゲルは和光純薬工業(株)のダイオキシン類分析用を用いた。

表1 食品群及び品目数

食品群	品目	品目数
1群	米・米加工品	4
2群	穀類・種実類・いも類	21
3群	砂糖・菓子類	17
4群	油脂類	12
5群	豆類	13
6群	果実類・果汁	13
7群	緑黄色野菜	12
8群	その他の野菜・きのこ・海草類	21
9群	調味料・嗜好飲料類	16
10群	魚介類・魚介加工品	28
11群	肉・肉加工品・卵類	19
12群	乳類	7
13群	その他の食品	3
14群	飲料水	1
計		187

水酸化ナトリウム、ピロガロール等その他の試薬は特級品を用いた。

2-3 抽出

各試料はさまざまな性状を持っており、単一の抽出法を適用することが出来ない。そこで試料の性状に合わせて3種類の抽出法を用いた。各抽出法の特徴を表2に示す。

飲料水については採取量が25 Lと大量のため、フィルター捕集・ソックスレー抽出法を用いた。ガラスフィルター及びC18フィルターを用いて水試料中の溶質を捕獲し、フィルターを風乾後、トルエンで約16時間ソックスレー抽出を行った。

米・穀類・野菜などの植物性の試料については、無水硫酸ナトリウムを100～200 g加えて2～3日かけて脱水した後、アセトン・トルエン(1:9)で約16時間ソックスレー抽出を行った。抽出液には油脂・色素などの残留が認められたので、濃縮後アルカリ分解・溶媒抽出を行ない油脂・色素等を

分解除去した。

油脂・高たんぱく・液状の食品群には脂肪・蛋白等の分解に効果のある、ピロガロール添加高アルカリ分解・溶媒抽出法^{2),3)}を用いた。油脂類については抽出時に安定なエマルジョンを生成することで溶媒層と分離不能となるので、水・メタノール(1:1) 80m lを添加して、エマルジョンの分離操作を行った⁴⁾。また、ダイオキシン濃度が高いと思われる10群・11群については、他の試料へのコンタミネーションを避けるために、日を改めて抽出操作を行った。

各食品群に用いた抽出法及び分析試料量を図1に示す。

2-4 精製

抽出液を濃縮後、多層シリカゲルカラムを用いて夾雑物を取り除いた。5群・10群・13群については44%硫酸含浸シリカゲル全体が褐色になったため、再度多層シリカゲル処理を行った。

表2 各抽出法の特徴

抽出法	有効な試料	適さない試料
ソックスレー抽出	試料の主成分が溶媒に不溶。 乾燥試料	試料が溶媒に易溶。 水分が多い。液体
アルカリ分解・溶媒抽出	油脂試料。 高たんぱく試料。液体	アルカリで分解困難な試料
フィルター捕集・ソックスレー抽出	水試料、大気試料	固体試料

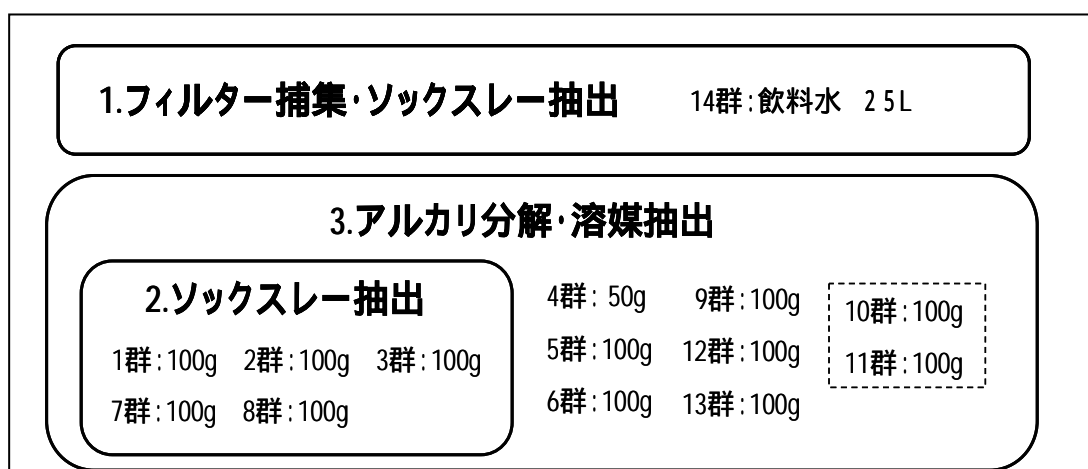


図1 抽出法及び分析試料量

流出液を濃縮後、活性炭分散シリカゲルによる画分精製を行った。試料を負荷した後、30分ほど放置してからヘキサン20mlでコプラナー以外のPCB及びその他の夾雑物を洗浄、そのあとヘキサン・ジクロロメタン(3:1)40mlでmono-ortho PCBs画分を流出、最後にカラムを加熱しながらトルエン200mlでnon-ortho PCBs及びPCDDs/DFs画分を流出した。それぞれの画分を濃縮し、シリンジスパイクを5μl添加したあと、ノナンを加えさらに20μlまで窒素吹きつけて濃縮し、GC/MS用試料液とした。

2-5 GC/MS分析条件

分析機器及び条件を表3に示す。GCはAgilent社製 6890 Plusを用いた。注入量は2μlとした。シリンジの洗浄にはアセトン及びヘキサンの2段階洗浄を行った。

使用カラムについて、4,5,6Cl-PCDDs/DFsの分析にはSpelco社製 SP2331、7,8Cl-PCDDs/DFs及びCo-PCBsの分析には関東化学のHT8-PCBを用いた。

MSは日本電子社製 JMS700Dを用い分解能10000以上で分析した

2-6 同定及び定量

PCDDs/FDsの各2378コンジェナー及びCo-PCBsについては、対応するクリーンアップスパイクのピークとのマッチングにより同定を行った。

PCDDs/DFsの2378体以外のコンジェナーについては、Ryanらの文献⁵⁾を元にして同定を行った。

定量は各2378体及びCo-PCBsに関しては対応するクリーンアップスパイクを内部標準として、相対感度係数法により行った。実測値から毒性等量への換算には、WHOの1997年のTEF(毒性等価係数)を用いた。

3. 結果及び考察

3-1 操作ブランク

試料を用いずに抽出・精製・分析を行った操作ブランクについて、操作ブランク値と、厚生省の暫定ガイドライン⁶⁾で示されている標準的検出下限値との比較を表4に示す。OCDD及びCo-PCBの#77、#118、#105でピークが認識されたが、いずれも標準的検出下限値以下であった。

表3 GC/MS分析条件

GC: Agilent 6890 Plus (Agilent Technologies)

	Injection mode	: splitless
	Injection volume	: 2 μl
	Flow mode	: Constant Flow mode
456Cl PCDDs/DFs	Column	: SP2331 60m-0.32mm-0.2 μm (speluco)
	Oven temp.	: 100 (1min)-20 /min-200 -2 /min-260 (24min)
	Injection temp.	: 260
	Pressuer	: 108.3kPa
78Cl PCDDs/DFs	Column	: HT8-PCB 60m-0.25mm (Kanto Kagaku)
	Oven temp.	: 130 (1min)-20 /min-320 (10min)
	Injection temp.	: 280
	Pressuer	: 230.5kPa
Co-PCBs	Column	: HT8-PCB 60m-0.25mm (Kanto Kagaku)
	Oven temp.	: 130 (1min)-20 /min-200 -2 /min-240 -8 /min-320(10min)
	Injection temp.	: 280
	Pressuer	: 230.5kPa

MS: JMS700D(JEOL)

	Ionized energy	: 38eV
	Current	: 600 μA
	Resolution	: >10000
	Accel. volt	: 10kV
	Ion source temp.	: 260 (456Cl PCDDs/DFs)
		: 280 (78Cl PCDDs/DFs, Co-PCBs)

3-2 回収率

クリーンアップ回収率を図2に示す。ガイドラインではクリーンアップ回収率の許容範囲を40~120%としているが、いずれも許容範囲内であった。食品群別に回収率を見ると、4群の油脂類が他の食品群と比べて低くなっている。これは抽出時に生成するエマルジョンによって、ダイオキシン類の溶媒層への移行が一部妨げられることが原因と考えられる。コンジェナー別に回収率を見ると、PCDDs/DFsの8塩素体が他のコンジェナーと比べて低くなっている。この傾向は食品群によらず共通している。主な原因としては、活性炭カラム精製時における、ダイオキシン類の活性炭分散シリカゲルへの吸着が考えられる。

3-3 結果

食品群毎の濃度 (pg-TEQ/g) 及び体重あたりのダイオキシン類一日摂取量 (pg-TEQ/kgbw/day) を表5に示す。総摂取量は0.69pg-TEQ/kgbw/dayで耐用一日摂取量 (TDI) の4pg-TEQ/kgbw/dayより低い値であった。全摂取量に対する各食品群の寄与については、10群(魚介類)の寄与が最も大きく全摂取量の91%ほどを占めていた。次に摂取量の多い食品群は11群(肉・肉加工品・卵類)であるが、寄与率としては全摂取量の7%ほどに過ぎない。その他の食品群はほとんど寄与していない。4群は比較的ダイオキシン類濃度が高いものの喫食量が少ないので総摂取量に寄与する割合が少ない。また1群・9群など喫食量の多い食品群に関しては、ダイオキシン類濃度が極めて低いため寄与が少なくなっている。

図3に10群の実測濃度(pg/g)と毒性等量換算濃度(pg-TEQ/g)に関するコンジェナーのパターンを示す。実測濃度、毒性等量どちらもPCDDs/DFsよりCo-PCBsが主な成分である。

実測濃度について、PCDDs/DFsの濃度はCo-PCBsと比べてグラフ上では認識できない程度に低濃度であるが、毒性等量で比較するとTEF値の高い4塩素体・5塩素体のPCDDs/DFsの寄与が認められる。

Co-PCBs同士を比較すると、実測濃度では*mono-ortho*体のPeCB(#118)の含有量が最も高い。しかし、毒性等量での比較では、TEFの値が0.0001と小さいPeCB(#118)に対して、TEFの値が0.1と大きい*non-ortho*体のPeCB(#126)が大部分を占めていた。

なお本研究は「平成17年度食品からのダイオキシン類摂取量調査」の一環として行ったものであり、札幌市保健福祉局健康衛生部及び保健所の本調査に携わった皆様に謝意を表します。

4. 文 献

- (1) 平成16年度食品からのダイオキシン類一日摂取量調査等の調査結果について
(厚生労働省食品安全部、平成18年2月)
- (2) 大高広明, 牧野和夫: 生物試料のダイオキシン類分析における加熱アルカリ分解法の可否について, 第10回環境化学討論会講演要旨集, 128-129, 2001
- (3) 松田壮一, 濱田典明, 本田克久他: 生体試料中ダイオキシン類の抽出法に関する検討, 環境化学, 13, 133-142, 2003
- (4) 木原敏博, 小田達也, 五十嵐正次他: 油脂中のダイオキシン類分析の検討, 札幌市衛生研究所年報, 31, 54-62, 2004
- (5) Ryan. J. J., CONACHER. H. B. S., PANOPLO. L. G. *et al.*: Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octa-polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases, Journal of Chromatography, 541, 131-183, 1991
- (6) 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, 平成10年11月

表4 操作ブランク値

congener	Blank1 (pg/g)	Blank2 (pg/g)	Blank3 (pg/g)	標準的検出 下限値	検出下限値
OCDD	0	0	0.01	0.05	0.009
TeCB(#77)	0.023	0.03	0.019	0.1	0.006
PeCB(#118)	0.11	0.078	0.051	1	0.009
PeCB(#105)	0.058	0.045	0.025	1	0.009

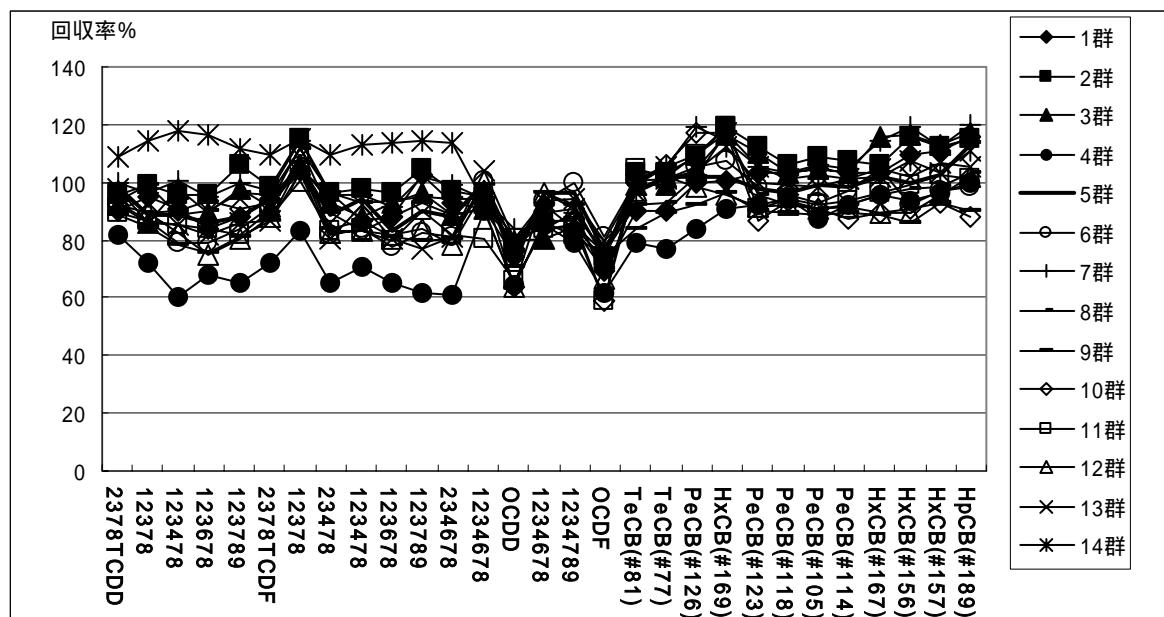


図2 各食品群、コンジェナー毎のクリーンアップ回収率 (%)

表5 各食品群毎のダイオキシン類濃度及び一日摂取量

食品群	品目	濃度 (pg-TEQ/g)	一日摂取量 (pg-TEQ/kgbw/day)
1群	米・米加工品	0	0
2群	穀類・種実類・いも類	0.00037	0.0008
3群	砂糖・菓子類	0.0025	0.0016
4群	油脂類	0.013	0.0038
5群	豆類	0.000014	0
6群	果実類・果汁	0	0
7群	緑黄色野菜	0	0
8群	その他の野菜・きのこ・海草類	0.0002	0.0006
9群	調味料・嗜好飲料類	0	0
10群	魚介類・魚介加工品	0.41	0.63
11群	肉・肉加工品・卵類	0.026	0.05
12群	乳類	0.0003	0.0008
13群	その他の食品	0.0017	0.0002
14群	飲料水	0	0
計			0.69

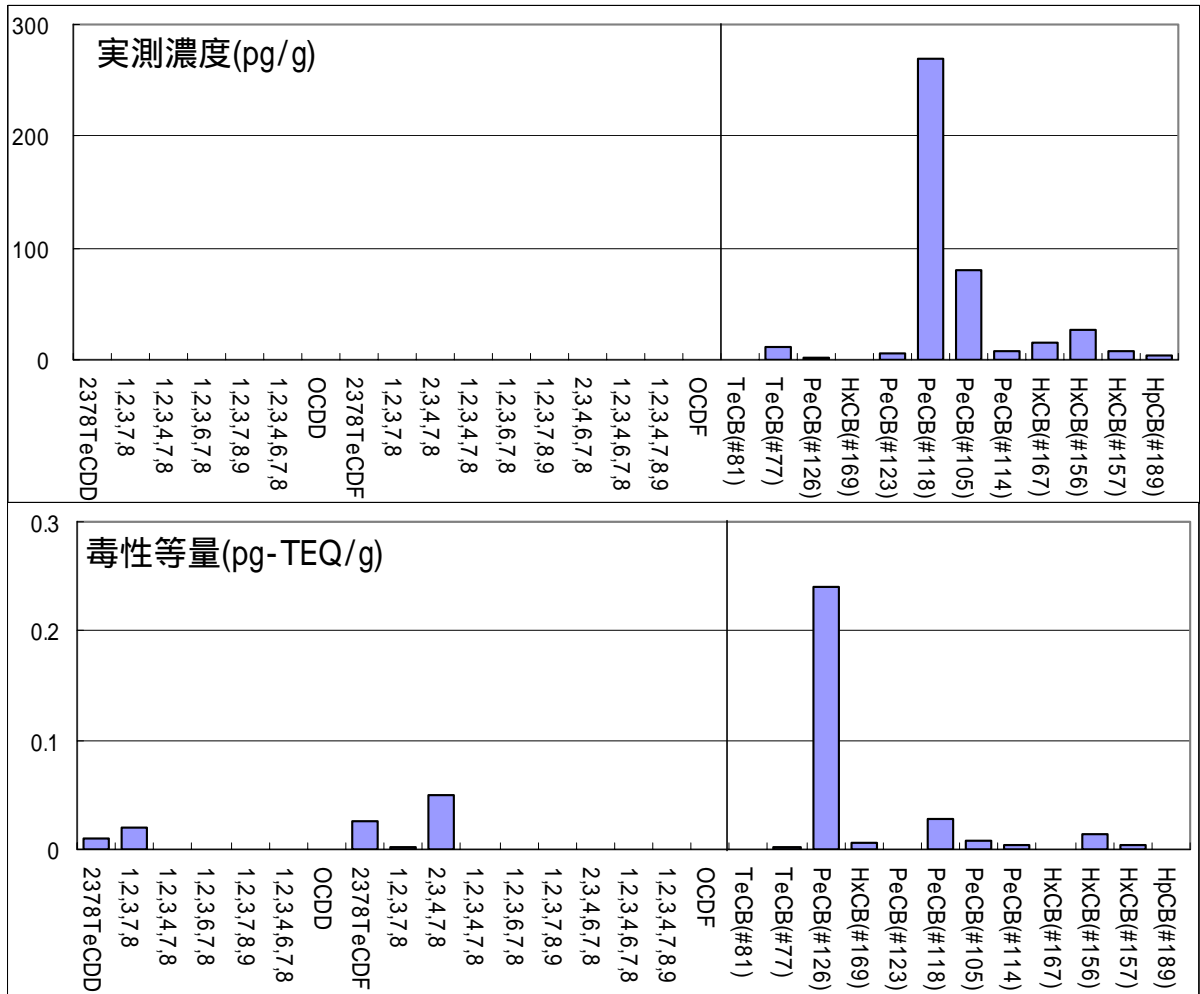


図3 10群におけるCongener Profile