

厚生労働科学研究補助金(食品の安心・安全確保推進研究事業)

分担研究報告書

ダイオキシン類による食品汚染実態の把握に関する研究

(3) 食品中ダイオキシン類分析の迅速化・信頼性向上に関する研究

(3-2) 食品中ダイオキシン類分析における高速溶媒抽出法の応用に関する研究 - トータルダイエツト試料の迅速抽出への応用並びに個別食品分析における運用試験 -

分担研究者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

食品中のダイオキシン類分析の迅速化を主たる目的として、高速溶媒抽出法(ASE)について検討を行った。本年度はトータルダイエツト(TDS)試料に含まれるダイオキシン類の迅速かつ高感度な検出・定量を検討した。平成 16~17 年度の本分担研究結果より個別食品試料において高い抽出効率の得られた ASE 使用条件を TDS 試料(1~13 群)の抽出に適用した。PCDD/Fs 及びノンオルト PCBs(21 異性体)の測定には、溶媒除去大容量注入装置(SCLV injection system、以下 SCLV)を装着した高分解能ガスクロマトグラフ - 質量分析計(HRGC/HRMS)による高感度分析を実施した。TDS 試料の抽出時間は従来法に比べて迅速化(2 時間以上 約 30 分)され、抽出に用いる溶媒量を少量化(400 ml 以上 約 120 ml)することができた。また、SCLV を使用した結果、TDS 試料中のダイオキシン類の検出感度を 5 倍以上向上できた。高感度化の結果、検出下限値未満の異性体について濃度をゼロとした場合と、検出下限値の 2 分の 1 とした場合の総ダイオキシン類濃度の変動が小さくなり、特に検出下限未満の異性体を多く含む TDS 試料からのダイオキシン類摂取量推定の信頼性向上に寄与することが期待できた。しかし、一部の異性体(特に 2,3,7,8-TeCDF 及び 1,2,3,7,8-PeCDF)ではマトリックスの影響を受けやすく、定量値の取り扱いには注意が必要であった。

さらに、植物性食品(10 試料)を分析対象とし、ASE 及び SCLV を装着した HRGC/HRMS を組み合わせた迅速分析法の運用試験を行った。1~2 名の人員によって分析試料の前処理から測定結果の算出までの全工程を、約 7 日間で完了することが可能と考えられた。

研究協力者

福岡県保健環境研究所

堀 就英、安武大輔、中川礼子

A. 研究目的

我が国における食品中ダイオキシン類分析方法の標準は「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」

¹⁾(以下ガイドライン)である。ガイドラインによれば、食品中のダイオキシン類測定で要求される検出下限濃度は、食品試料 1g あたり 0.01 ~ 1 pg(ピコグラム、一兆分の一グラム)であり、分析調査においては「超微量」のダイオキシン類を高い精度で計測する技術が求められる。

現在の食品中ダイオキシン類分析における最大の課題は、分析結果を得るまでに長期間

を要することである。20 試料程度の食品を分析する場合、数週間から数ヶ月の分析期間を要するのが実情である。分析操作とりわけ抽出操作が煩雑なため、一度に処理できる試料の数は極めて限られたものとなっている。分析方法を改善して迅速に結果が得られるようになれば、人体曝露に関する研究の進展に大きく寄与するほか、近年重要性を増している「健康危機管理」における行政対応の観点からも有益である。

食品のダイオキシン類分析では試料の種類によって適用される抽出法が異なる。ガイドラインでは野菜や果実などの植物性食品に「アセトン・ヘキサン溶媒抽出」(以下溶媒振とう抽出)、魚介類などの動物性食品に対しては「アルカリ分解・溶媒抽出」や「脂肪抽出・アルカリ分解」(以下アルカリ分解)の適用が例示されている。一方、ダイオキシン類の摂取量調査に用いられるトータルダイエット(TDS)試料の抽出方法は具体的に示されていない。TDS 試料は全 14 群から成り、第 14 群の飲料水を除き各食品群は複数の食品の混合物である。従って当該試料に含まれている食品の性質を考慮し、ガイドライン記載の抽出方法から適切な方法を選ぶ必要がある。過去のマーケットバスケット方式による摂取量調査では、油脂成分を含む第 1~4 及び 9~13 群にはアルカリ分解法を、それら以外の食品群には溶媒振とう抽出を適用している²⁾³⁾。

従来アルカリ分解及び溶媒振とう抽出の難点として、分解操作や振とう操作に長時間を要する(1 検体あたり 2~12 時間)、分析一回あたりの試料採取量が多く、抽出に多量の溶媒を必要とする(概ね試料 100 g に対し 400 ml)、使用するガラス器具のサイズが大きく取り扱いが不便である、等が挙げられる。またアルカリ分解では強アルカリ性溶液を取り扱うため操作に危険を伴うほか、アルカリ分解中にダイオキシン類の一部が分解することも指摘されている⁴⁾。

本分担研究では、食品中ダイオキシン類の分析操作、特に抽出操作に着目し、ASE によるダイオキシン類の分析方法の効率化・迅速化について検討した。ASE は従来法と比較して抽出時間が短く、少ない溶媒量で多検体を自動的に抽出できる。平成 16、17 年度に実施した本研究において ASE を使用すると植物性及び動物性食品試料に含まれるダイオキシン類を迅速かつ高効率に抽出できることが示されている⁵⁾⁶⁾。

今年度は TDS 試料を対象としてダイオキシン類分析の迅速化・高感度化を検討した。ASE を使用して TDS 試料の抽出液を迅速に調製する手法を検討した。さらに溶媒除去大容量注入装置(SCLV injection system、以下 SCLV)を装着した高分解能ガスクロマトグラフ-質量分析計(HRGC/HRMS)を用いて当該試料中ダイオキシン類の高感度分析を実施し、TDS 試料測定の信頼性向上について検討した。また福岡県内で購入した個別食品 10 試料(果実・野菜類)に対し、ASE による迅速抽出法を適用し、試料調製から測定結果算出までの運用試験を行い、全分析工程の期間短縮効果や操作性について考察した。

B. 研究方法

1. 試料

平成 15 年度に福岡県保健環境研究所において調製され、密閉容器に凍結保存されていた TDS 試料(第 1~13 群、計 13 試料)を分析試料とした。内訳は以下の通りである。

- 第 1 群: 米、米加工品
- 第 2 群: 米以外の穀類、種実類、芋類
- 第 3 群: 砂糖類、菓子類
- 第 4 群: 油脂類
- 第 5 群: 豆類、豆加工品
- 第 6 群: 果実類
- 第 7 群: 緑黄色野菜
- 第 8 群: 他の野菜類、キノコ類、海草類

第9群:調味・嗜好飲料

第10群:魚介類

第11群:肉類、卵類

第12群:乳、乳製品

第13群:その他の食品(カレールーなど)

個別食品試料は平成19年1月に福岡県内の小売店で購入した。内訳はいちご、にんじん、トマト、キャベツ、レタス、白菜、春菊、ほうれん草、ちんげんさい、茶葉の計10品目の植物性食品であった。各食品の可食部を採取し、フードプロセッサで均一化して分析試料とした。

2. 試薬

平成16年度の本分担研究報告書⁵⁾と同様の試薬を使用した。

3. 測定試料の調製

TDS試料の分析は図1に、個別食品試料の分析は図2にフローチャートにより示した。

4. 装置

ASEには日本ダイオネクス社製の大容量高速溶媒抽出装置「ASE-300」を用いた。凍結乾燥にはパーチス社製の凍結真空乾燥機「アドバンテージ」型を用いた。測定装置は平成16及び17年度の本分担研究報告書⁵⁾⁶⁾と同様のものを使用した。SCLV(SGE社製)を含めたGC部の使用条件を、表1に示した。検出下限の算出方法はガイドラインの手法に従い、標準品のHRGC/HRMSクロマトグラム上でのS/N=3に相当するピーク強度及びブランク試験の結果を勘案して算出した。ダイオキシン類の毒性当量(TEQ)はWHOが定める毒性等価係数(WHO-TEF(1998年))を用いて算出した。

C. 研究結果及び考察

1. ASEとSCLVによるTDS試料中ダイオキシ

ン類分析の迅速化・高感度化

個別食品試料を対象とするダイオキシン類分析で達成されるべき検出下限は、ガイドラインで同族体ごとに定められ、その範囲は0.01~1pg/gである(標準的検出下限値)。一般的にマーケットバスケット方式調査におけるTDS試料の分析においてもこの検出下限値が達成の目途とされ、HRGC/HRMSの検出感度に照らすと分析一回あたりの試料採取量は100gである^{2,3)}。本研究で使用する抽出装置「ASE-300」に装着できる抽出セル容量(一本あたり)は最大で約100mlであり、一本の抽出セルに充填可能なTDS試料は分散剤(珪藻土粉末)の使用を考慮すると約50gである。従って100gの試料を抽出するためには複数のセルに試料を分けて充填し、後に抽出液を合わせる手法が考えられる。しかし今回の検討では操作の効率性を考慮し、出発重量を50gに設定して一試料に一本の抽出セルを使用することとした。

HRGC/HRMSにSCLVを装着すると、通常では1~2µlの試料注入量を25µl程度にまで増量できる。注入後に溶媒成分のみが系外へ排出される仕組みとなっているため、従来よりも内径の細いカラムを使用しても過負荷とならない。また溶媒の除去によりMS部イオン源の真空度が保持され、イオン化効率の増大に寄与する。これらの諸要因が奏効して検出感度(S/N比)の向上に繋がる⁷⁾。SCLVを装着したHRGC/HRMSにダイオキシン類標準品(各異性体濃度:0.4pg/ml、5µl)を繰り返し注入して得られた測定結果とTDS試料分析における操作ブランク値を考慮し、検出下限値を算出した(表2)。結果として従来の検出下限値よりも約5倍以上の低濃度領域を検出することが可能となり、試料採取量の不足により生じる検出感度の低下はHRGC/HRMSの高感度化で十分に補うことが可能と考えられた。

2. ASE による TDS 試料中ダイオキシン類の抽出

ASE による TDS 試料の抽出は、個別食品試料における検討結果⁵⁾⁶⁾より「抽出温度：150、抽出溶媒：アセトン - *n*-ヘキサン(1:1)」の条件を適用して行った。TDS 試料 1~13 群の各試料約 50 g(第 4 群は 7.5 g)を正確に量り取り、珪藻土粉末とよく混合して抽出セルに充填し、抽出液を調製した。その結果、一部の試料で抽出条件に見合った液量が得られず(抽出液量の減少)、抽出率の低下が懸念された。これは抽出セルへの試料の充填度が過密であったため、抽出溶媒がセル内に正しく送液できなかったためと考えられた。珪藻土粉末は試料の水分を吸収して分散性を高め抽出溶媒との親和性を高める(抽出効率を増大させる)。TDS 試料には水分が比較的多く含まれており、その多くは TDS 試料を調製する際に均一性を高めるために添加した蒸留水に由来する。TDS 試料の水分を十分に吸収しうる量の珪藻土粉末を使用すると、一本の抽出セルに収まりにくくなり、自ずと充填度が過密となってしまう。

そこで TDS 試料(50 g)を凍結乾燥処理して水分を除去し、得られた固形物を粉末状に粉碎後、珪藻土と混合してセルに充填した。その結果、適切な抽出液量が得られるようになった。得られた抽出液量を見る限り、凍結乾燥を行うことで 50g 相当の TDS 試料が単独の抽出セルに余裕をもって収まり、抽出が円滑になされたものと推察された。

3. SCLV 装着 HRGC/HRMS による TDS 試料中ダイオキシン類の分析

表 3 に TDS 試料分析時のクリーンアップスパイク(CS)の回収率を示した。概ね回収率は良好でガイドラインに規定された 40~120%の数値であったが、一部の化合物についてはこれに適合しないものも散見された。特に 2,3,7,8-TeCDF と 1,2,3,7,8-PeCDF の回収率は

120%を超過する傾向が強く、回収率の適正な評価が困難であった。HRGC/HRMS 測定時のロックマスキンググラムをみると、これらの化合物の保持時間付近で大きく変動しており、クリーンアップスパイクに相当するピークが著しく増強され面積が増大していた。これは精製過程で十分に除去されなかった食品由来成分の残留による影響と考えられる。SCLV を介して通常よりも大量の試料を内径の細かいカラムに負荷することから、クロマトグラムはマトリクス成分の影響を受けやすいものと推察された。結論として、TDS 試料を ASE 抽出し、SCLV を使用して分析する場合は、一部の異性体定量値の取り扱いに注意が必要であり、抽出物の精製度の向上を図ることが必要と考えられた。

表 4 は TDS 試料に含まれるダイオキシン類の分析結果を示した。動物性食品を構成食品とする第 10~12 群ではいずれもダイオキシン類が広範に検出された。我が国でダイオキシン類の主要な曝露源とされる魚介類(第 10 群)では 2,3,4,6,7,8-HxCDF と OCDF 以外の 27 異性体を同定できた。一方、摂取量(g)が最も多い米、米加工品(第 1 群)をみると、同定できた異性体は 29 種類中 4 種類にすぎなかった。

一般的に TDS 試料によるダイオキシン類摂取量の算出では、検出下限値未満の化合物についてそれらの濃度をゼロとする場合(ND=0)と、これらの化合物の摂取リスクを見込んで検出下限値の 2 分の 1 を適用する場合(ND=LOD/2)がある。これら 2 つの算出方法を今回の分析結果に適用して総ダイオキシン類濃度(Total DXN, pg TEQ/g)を算出した。ダイオキシン類濃度が最も高かった第 10 群はほとんどの異性体が検出されたため、「ND=0」と「ND=LOD/2」間にほとんど差は生じなかった。同様の傾向は、異性体の検出率が高かった第 3 群、11 群、12 群及び 13 群についても認められた。一方、異性体の検出率が低かった第 1 群では「ND=0」のとき 0.00029 pg

TEQ/g、「ND=LOD/2」では0.0031 pg TEQ/gとなり、両者の Total DXN 濃度の変動は先の食品群に比べて大きかった。しかし仮に今回の分析結果に従来の標準的検出下限値を適用すると、「ND=0」のとき0 pg TEQ/gであったものが「ND=LOD/2」では0.027 pg TEQ/gとなり、高感度分析の場合と比べて両手法間の Total DXN 濃度の変動はさらに拡大した。

以上の結果から、測定感度を向上させると高い検出率が得られるのみならず、不検出の場合に適用される「ND=LOD/2」値が低くなることで、算出方法の違いによって生じる変動が小さくなる。特に検出下限値以下の異性体を多く含む食品群では、ダイオキシン類摂取量推定の信頼性向上に繋がることが期待できる。

4. 個別食品中ダイオキシン類の迅速分析法の運用

昨年度までの本分担研究において、個別食品試料の抽出に ASE を使用すると試料中のダイオキシン類が適切に抽出され、従来法に比べて抽出に要する時間を著しく短縮することができた。例えば、植物性食品の抽出に ASE を使用した場合、従来法では分液ロートを使用して約 2 時間を要していた抽出時間が約 30 分に短縮された。

今回、福岡県内で採取した食品 10 試料について ASE を使用してダイオキシン類分析を行い、分析操作全体の迅速化について考察した。分析操作は図 2 の方法に従い、各工程に要する時間を記録しながら行った。試料の均一化及びカラムクロマトグラフィーは 2 名の人員で行い、それ以外の工程は 1 名で操作を行った。

図 3 に運用試験の結果概要を示した。結果として運用期間中に計 2 回の中断を挟むこととなったが、仮に全工程を連続して行えたものとするれば作業開始から数えて 7 日目までに 10 試料の定量結果を得ることが可能と考えられ

た。

個別食品試料の分析結果を表 5 に示した。各試料の Total DXN 濃度を近年の全国汚染実態調査結果と比較すると、全般的にダイオキシン類濃度はこれと同等または下回るもので、特段に汚染度の高い試料は認められなかった。

従来の抽出法による個別食品 10 試料の分析を想定すると、抽出操作のみで 2~3 日間を要していた。このように抽出操作が長期間を要する原因は、一試料あたりの抽出時間が 2 時間以上必要であり、操作の多くを手作業で行わざるを得ないこと、1 リットル容の分液ロートや吸引濾過に使用する桐山ロートなど大型のガラス器具を多数取り扱う煩雑さ、またこれらの器具の準備や洗浄等に多くの時間を割かなければならないこと、振とう抽出後に有機層と水層とが十分に分離しない、吸引濾過時に濾紙が目詰まりを起こすなどのトラブルが発生しやすいこと、等が挙げられる。ASE によってこれらの問題は解決され、抽出工程の迅速化に寄与するところが大きかった。

本分析では TDS 試料の分析と同様に HRGC/HRMS に SCLV を装着して高感度化を図り、出発重量 100 g を 20 g にスケールダウンして実施した。小スケール化によって試料を ASE の抽出セル一本に収めることが可能となった。ASE で得られる抽出液の量は従来法の約 1/4 であり、このことは抽出液の濃縮操作の効率化や硫酸処理に必要な硫酸量の少量化に寄与した。

実際のダイオキシン類調査ではデータ解析作業において、ブランクレベルのチェックや CS 回収率の妥当性の評価、定量結果に異常な値が含まれていないか等の精査を行う。異常の原因究明や再分析の実施によって定量値の確定までにさらに日数を必要とする場合がある。今回の運用試験の結果は ASE の使用が分析期間の短縮や実験室の作業効率の著しい向上に役立つことを示している。ダイオ

キシソ類分析における ASE の適用は農作物の汚染が疑われた場合等の対応において、食品の安全性を速やかに確認する手段として有効と考えられる。

D.結論

(1)ASE を用いて TDS 試料中のダイオキシソ類を迅速に抽出した。抽出前に凍結乾燥処理を行うことで TDS 試料 50 g を一本の抽出セルに充填することが可能であった。水分を多く含む TDS 試料の抽出において安定した抽出効率を得るために効果的な手法と考えられる。

(2)SCLV を装着した HRGC/HRMS を使用して TDS 試料中のダイオキシソ類を測定した。検出感度は従来法に比べて約 5 倍以上の高感度が得られた。しかし、一部の異性体ではマトリックスの影響を受けやすく、精製方法の検討が必要であると考えられる。

(3)HRGC/HRMS における検出感度の向上は、検出下限未満の化合物に「ND=0」又は「ND=LOD/2」を適用する際に生じる Total DXN 濃度の変動を小さくし、摂取量推定の際の信頼性向上に寄与すると考えられる。

(4)福岡県内で採取した食品 10 試料について、ASE と SCLV を装着した HRGC/HRMS を組み合わせた迅速試験法を適用したところ、全工程を 1~2 名の人員により 7 日間で終えることが可能であった。本方法は食品中ダイオキシソ類濃度を迅速に測定する手法として有効と考えられる。

E.参考文献

- 1) 厚生省生活衛生局”食品中のダイオキシソ類及びコプラナー PCB の測定方法暫定ガイドライン”平成 11 年 10 月.
- 2) Tsutsumi, T., Yanagi, T., Nakamura, M., Kono, Y., Uchibe, H., Iida, T., Hori, T., Nakagawa, R., Tobiishi, K., Matsuda, R.,

Sasaki, K., Toyoda, M.: Update of daily intake of PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs from food in Japan. *Chemosphere*, **45**, (2001) 1129-1137.

3) 豊田正武、内部博泰、柳俊彦、河野洋一、堀就英、飯田隆雄:日本における食事経路の PCDDs、PCDFs 及び Coplanar PCBs の摂取量、*食衛誌*、**40**、(1999)98-110.

4) 高菅卓三、青野さや香、秋月哲也、中川貴之、渡邊清彦、井上毅:アルカリ分解法を用いた PCB、ダイオキシソ分析の課題、第 10 回環境化学討論会講演要旨集(2003)28-29.

5) 平成 16 年度厚生労働科学研究補助金研究報告書:「ダイオキシソ類による食品汚染実態の把握に関する研究(3)食品中ダイオキシソ類分析の迅速化・信頼性向上に関する研究(3-2)食品中ダイオキシソ類分析における高速溶媒抽出法の応用に関する研究」

6) 平成 17 年度厚生労働科学研究補助金研究報告書:「ダイオキシソ類による食品汚染実態の把握に関する研究(3)食品中ダイオキシソ類分析の迅速化・信頼性向上に関する研究(3-2)食品中ダイオキシソ類分析における高速溶媒抽出法の応用に関する研究」

7) Tobiishi, K., Hori, T., Kurokawa, Y., Ishiguro, Y., Iida, T.: Comparison of solvent cut large volume (SCLV) injection system with conventional technique in dioxins analysis by HRGC/HRMS. *Organohalogen Compounds*, **55**, (2002)179-182.

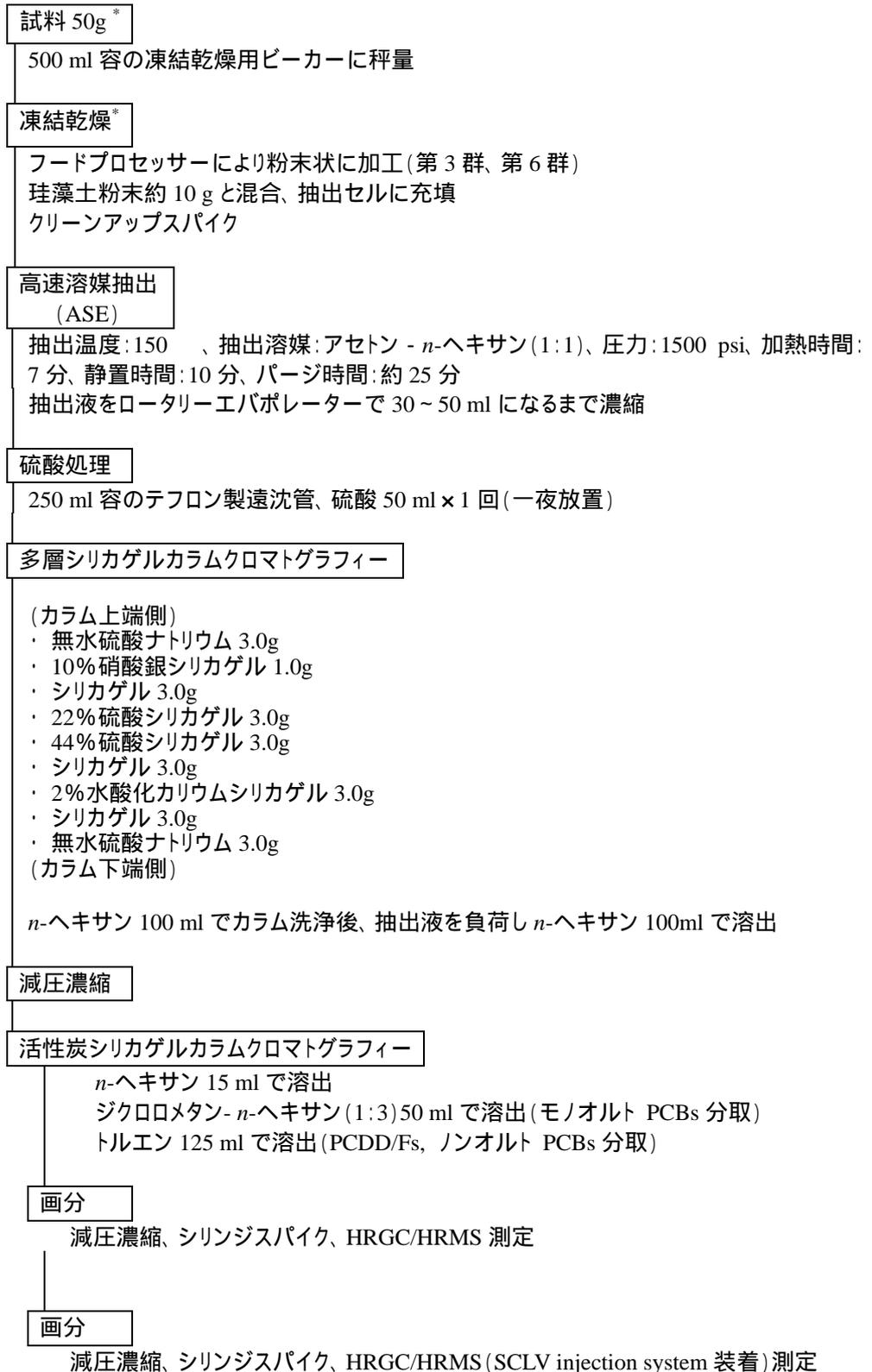
F.研究業績

1.論文発表

なし

2.学会発表

なし



*第4群(油脂類)においては約 7.5 g を正確に量り取り、凍結乾燥処理を省略して抽出セルに充填した。

図1 TDS 試料中ダイオキシン類の分析フロー

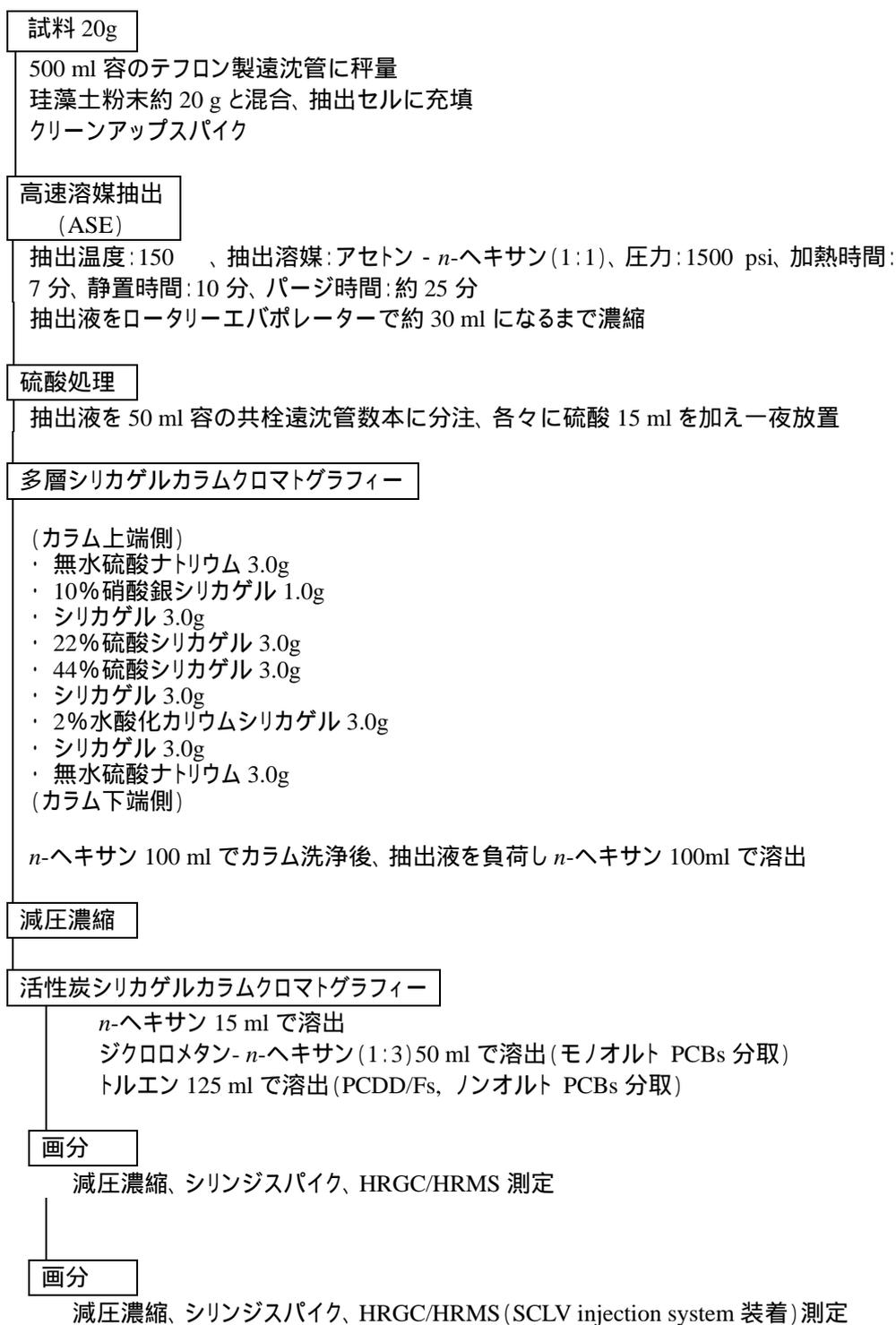


図 2 個別食品試料中ダイオキシン類の分析フロー

日数	工程	人員	作業内容	備考	作業時間
1日目	試料調製	2	試料搬入 可食部の採取 均一化	野菜、果実計10食品	4hr
		抽出	1	秤量(20g)	
	ASE抽出セルへの充填 クリーンアップスパイク ASEによる抽出の実施 抽出液濃縮用器材の準備			夜間運転による自動抽出	2hr 6.5hr 0.5hr
	2日目	抽出	1	抽出液の濃縮	
クリーンアップ		1	硫酸処理操作 カラムクロマトグラフィーの準備	一夜放置	1hr 1hr
3日目	クリーンアップ	2	多層シリカゲルカラムクロマト 減圧濃縮 活性炭シリカゲルカラムクロマト 減圧濃縮 窒素ガスによる濃縮		7hr
4日目	クリーンアップ	1	引き続き窒素ガスによる濃縮 サンプルバイアルへ移す シリンジススパイク 最終試験液の調製		6hr
4~5日目	同定及び定量	1)PCDD/Fs、ノンオルトPCBs分析 使用機器: Micromass Autospec Premier 注入法: SCLV injection system カラム: BPX-Dioxin I	65min x 12試料(標準品測定を含む) 夜間運転	13hr
)モノオルトPCBs分析 使用機器: Micromass Autospec Ultima 注入法: Splitless injection カラム: HT8-PCB	35min x 12試料(標準品測定を含む)	7hr
6~7日目	同定及び定量	1	結果解析 定量値の確定		14hr

図3 食品中ダイオキシン類の迅速分析方法の運用試験結果

表1 TDS 試料中ダイオキシン類の測定条件

分析対象物質	PCDDs、PCDFs及び ノンオルトPCBs	モノオルトPCBs
注入方法	溶媒除去大容量注入 (SCLV injection system)	通常注入 (Splitless injection)
プレカラム	BPX-5(6m x 0.25mm、0.25 μm)	-
分析カラム	BPX-Dioxin I (SGE製、40m x 0.15mm)	HT8-PCB (SGE製、60m x 0.25mm)
注入量 / 最終試験液量	5 μl / 25 μl	1 μl / 20 μl
カラムオープン昇温条件(注 入口圧力)	160 , 2.75分間保持(469kPa)- 20 /min-300 , 15分間保持 (678kPa)-70 /min-195 , 4.5分 保持(323kPa)-3 /min-300 , 3 分間保持(442kPa)	130 , 1分間保持-20 /min- 220 , 0分間保持-3 /min- 280 , 0分間保持-20 /min 300 , 3.5分間保持

表2 TDS 試料中ダイオキシン類分析における検出下限

化合物	検出下限 (pg/g, 湿重量あたり)	
	第1-3, 5-13群	第4群
2,3,7,8-TeCDD	0.0011	0.0064
1,2,3,7,8-PeCDD	0.0020	0.012
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.0020	0.012
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.0020	0.012
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0020	0.012
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.0022	0.013
OCDD	0.0056	0.033
2,3,7,8-TeCDF	0.0022	0.013
1,2,3,7,8-PeCDF	0.0012	0.0074
2,3,4,7,8-PeCDF	0.0012	0.0074
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.0025	0.015
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.0025	0.015
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.0025	0.015
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.0025	0.015
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.0030	0.018
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.0030	0.018
OCDF	0.0023	0.014
3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.010	0.060
3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.0011	0.0065
3,3',4,4',5'-PenCB(#126)	0.0010	0.0063
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.0008	0.0047
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.20	1.2
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.020	0.12
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.25	1.5
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.015	0.090
2,3,3',4,4',5'-HexCB(#156)	0.070	0.42
2,3,3',4,4',5'-HexCB(#157)	0.015	0.090
2,3',4,4',5,5'-HexCB(#167)	0.20	1.2
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.010	0.060

表3 TDS 試料中ダイオキシン類分析におけるクリーンアップスパイク (CS) 回収率

化合物	CS 回収率 (%)												
	第1群	第2群	第3群	第4群	第5群	第6群	第7群	第8群	第9群	第10群	第11群	第12群	第13群
2,3,7,8-TeCDD	49	72	49	51	52	48	63	66	64	51	49	52	66
1,2,3,7,8-PeCDD	62	79	63	57	57	59	75	70	67	64	66	61	73
1,2,3,4,7,8-HxCDD	57	61	82	65	61	60	76	71	66	73	80	73	70
1,2,3,6,7,8-HxCDD	52	62	83	67	63	57	72	67	62	64	72	63	64
1,2,3,7,8,9-HxCDD	66	70	80	71	63	61	82	76	69	73	98	67	75
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	53	59	63	79	61	58	72	65	58	64	75	70	65
OCDD	45	36	47	72	51	49	60	50	45	53	65	55	46
2,3,7,8-TeCDF	131*	95	95	74	92	99	125*	101	111	104	144*	121*	108
1,2,3,7,8-PeCDF	101	65	108	55	120*	128*	219*	185*	147*	154*	93	148*	215*
2,3,4,7,8-PeCDF	56	67	63	54	53	55	70	67	64	58	72	60	67
1,2,3,4,7,8-HxCDF	54	69	131*	64	58	54	58	71	65	64	73	64	64
1,2,3,6,7,8-HxCDF	50	66	81	59	53	50	54	62	56	58	66	58	61
2,3,4,6,7,8-HxCDF	59	63	70	65	58	59	63	68	63	75	81	81	67
1,2,3,7,8,9-HxCDF	57	60	74	68	60	56	60	68	63	72	98	73	64
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	62	47	67	79	62	59	82	79	63	81	82	80	70
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	47	44	53	104	59	52	63	57	49	57	63	62	55
OCDF	31	52	67	80	43	41	59	64	46	45	42	46	61
3,3',4,4'-TeCB(#77)	42	37	42	81	51	49	59	48	43	47	55	52	44
3,4,4',5'-TeCB(#81)	36	62	73	80	56	62	67	67	48	51	47	53	63
3,3',4,4',5'-PenCB(#126)	52	62	84	96	71	65	85	78	56	70	73	71	76
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	89	53	116	102	68	69	83	84	50	75	123*	78	76
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	68	62	61	72	82	74	91	72	79	71	80	87	76
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	66	60	61	77	67	75	78	72	73	79	70	74	79
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	66	57	60	74	84	73	76	70	65	76	67	64	70
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	68	54	61	76	83	75	79	71	66	76	68	65	70
2,3,3',4,4',5'-HexCB(#156)	81	73	68	96	102	85	86	82	78	94	87	89	102
2,3,3',4,4',5'-HexCB(#157)	81	92	72	93	106	83	83	82	77	90	96	90	95
2,3',4,4',5,5'-HexCB(#167)	78	54	73	95	103	82	85	82	80	88	87	84	101
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	87	73	68	97	107	88	91	86	77	97	120	110	111

*回収率が > 120% となりガイドラインに適合しなかった化合物。マトリックス共存の影響と考えられる。

表4 TDS試料中ダイオキシン類の分析結果

化合物	TEF	濃度 (pg/g, 湿重量あたり)												
		第1群	第2群	第3群	第4群	第5群	第6群	第7群	第8群	第9群	第10群	第11群	第12群	第13群
2,3,7,8-TeCDD	1	ND	ND	0.0020	ND	ND	ND	0.0012	ND	ND	0.013	0.0029	0.0016	ND
1,2,3,7,8-PeCDD	1	ND	ND	0.0067	0.0065	ND	ND	ND	ND	ND	0.030	0.0070	0.0083	0.0028
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	ND	ND	0.0045	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0040	0.0088	0.0028	0.0020
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	ND	ND	0.012	ND	ND	0.0023	ND	ND	ND	0.011	0.018	0.010	0.0039
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	ND	ND	0.0067	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0045	0.0075	0.0052	0.0030
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	ND	0.0077	0.18	0.21	0.038	0.0062	0.014	0.0061	0.0039	0.020	0.13	0.038	0.043
OCDD	0.001	0.015	0.066	2.6	0.25	0.62	0.012	0.043	0.042	0.013	0.11	0.79	0.064	0.15
2,3,7,8-TeCDF	0.1	0.0024	ND	0.0031	ND	0.0038	ND	0.0037	ND	ND	0.097	0.0086	0.0031	0.0022
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	ND	ND	0.0015	ND	ND	ND	0.0021	ND	ND	0.027	0.0034	ND	0.0015
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	ND	ND	0.0076	ND	ND	ND	0.0017	ND	ND	0.084	0.016	0.015	0.0012
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	ND	ND	0.0051	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.004	0.018	0.011	0.0026
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	ND	ND	0.0064	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	0.014	0.010	ND
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	ND	ND	0.0046	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.011	0.013	0.0089	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	ND	ND	0.042	ND	0.0067	ND	0.003	ND	ND	0.011	0.052	0.0078	0.0036
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0057	0.0030	ND
OCDF	0.0001	ND	ND	0.042	0.078	0.022	ND	ND	ND	ND	0.0039	ND	ND	ND
3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.0001	0.014	0.050	0.20	0.15	0.034	0.022	0.13	0.031	0.036	4.2	0.13	0.034	0.053
3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.0001	ND	0.0032	0.011	0.014	0.0034	0.0013	0.010	0.0026	0.0026	0.22	0.016	0.011	0.0027
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.1	ND	0.0057	0.077	0.029	0.0029	0.0021	0.013	0.0021	0.0037	1.5	0.087	0.066	0.011
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.01	ND	ND	0.016	0.0084	ND	ND	ND	ND	ND	0.40	0.029	0.016	0.0041
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.0001	ND	0.41	3.0	1.9	ND	ND	0.41	0.24	ND	70	10	1.5	0.55
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.0005	ND	ND	0.25	0.17	ND	ND	0.032	ND	ND	4.8	0.48	0.16	0.048
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.0001	0.32	1.3	11	5.2	0.42	0.37	0.84	0.55	0.40	210	30	5.8	1.6
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.0001	ND	ND	0.19	0.11	ND	ND	0.023	ND	ND	4.0	0.23	0.12	0.034
2,3,3',4,4',5'-HexCB(#156)	0.0005	ND	0.12	1.9	0.60	ND	ND	ND	ND	ND	27	2.4	0.70	0.25
2,3,3',4,4',5'-HexCB(#157)	0.0005	ND	0.017	0.39	0.13	ND	ND	0.020	ND	ND	7.6	1.6	0.16	0.066
2,3',4,4',5,5'-HexCB(#167)	0.00001	ND	0.45	0.87	0.26	ND	ND	ND	ND	ND	15	1.8	0.32	ND
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.0001	ND	ND	0.30	0.10	ND	ND	0.012	ND	ND	3.6	0.64	0.11	0.047
Total DXN (pgTEQ/g, ND=0)		0.00029	0.0010	0.032	0.0065	0.0018	0.00032	0.0044	0.00039	0.00047	0.31	0.045	0.031	0.0070
Total DXN (pgTEQ/g, ND=L0D/2)		0.0031	0.0038	0.032	0.023	0.0045	0.0032	0.0061	0.0032	0.0033	0.31	0.045	0.031	0.0080
ガイドラインにおける標準的検出下限を適用した場合		0	0.00020	0.0072	0.0031	0.0010	0	0.000013	0	0	0.30	0.0086	0.0012	0.00074
Total DXN (pgTEQ/g, ND=0)		0	0.00020	0.0072	0.0031	0.0010	0	0.000013	0	0	0.30	0.0086	0.0012	0.00074

表5 個別食品中ダイオキシン類の分析結果

化合物	TEF	濃度 (pg/g, 湿重量あたり)									
		いちご	にんじん	トマト	キャベツ	レタス	白菜	春菊	ほうれん草	ちんげんさい	茶葉
2,3,7,8-TeCDD	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0033	ND	0.0041
1,2,3,7,8-PeCDD	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0093	0.0034	0.013
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0079	ND	0.0061
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	ND	0.0031	ND	ND	ND	ND	ND	0.013	0.0044	0.0089
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.013	0.0043	0.013
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.0056	0.017	0.027	0.0044	0.019	0.0056	0.017	0.24	0.10	0.098
OCDD	0.001	0.023	0.094	0.086	0.015	0.22	0.027	0.20	2.1	1.2	0.51
2,3,7,8-TeCDF	0.1	0.0028	0.0043	0.0093	0.0025	0.0071	ND	0.019	0.023	ND	0.052
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	ND	ND	0.0066	ND	ND	ND	0.010	0.018	0.0046	0.040
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	ND	ND	ND	ND	0.0034	ND	0.014	0.016	ND	0.054
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0076	0.018	0.0048	0.035
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0063	0.019	ND	0.041
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0047	ND	0.0071
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0040	0.018	ND	0.035
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	ND	0.0053	0.0067	ND	0.0076	ND	0.015	0.066	0.015	0.097
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	ND	0.0081
OCDF	0.0001	0.013	0.019	0.030	0.0085	0.013	0.0062	0.011	0.11	0.059	0.056
3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.0001	0.048	0.058	0.19	ND	0.032	0.035	0.10	0.28	0.085	1.6
3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.0001	0.0033	0.0049	ND	ND	0.0047	0.0013	0.018	0.072	0.010	0.15
3,3',4,4',5'-PenCB(#126)	0.1	0.0039	ND	0.0074	0.0016	ND	ND	0.011	0.030	0.0062	0.19
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0075	ND	0.023
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.0001	0.38	0.46	1.5	0.34	0.14	0.32	0.65	1.5	0.41	5.1
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.0005	0.026	0.056	0.11	0.028	0.043	0.036	0.038	0.12	0.047	0.41
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.0001	0.80	1.1	3.1	0.8	ND	0.71	1.4	3.3	0.94	11
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.0001	0.031	ND	0.038	0.023	0.018	0.037	0.038	0.14	0.029	0.40
2,3,3',4,4',5'-HexCB(#156)	0.0005	0.042	0.079	0.23	0.055	0.030	0.063	0.12	0.27	0.096	0.80
2,3,3',4,4',5'-HexCB(#157)	0.0005	0.023	0.026	0.074	ND	ND	0.022	0.054	0.082	0.021	0.24
2,3',4,4',5,5'-HexCB(#167)	0.00001	0.028	0.034	0.044	0.025	ND	0.031	0.067	0.14	0.042	0.43
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.0001	ND	ND	ND	ND	0.016	0.031	ND	0.12	ND	0.16
Total DXN (pgTEQ/g, ND=0)		0.00092	0.0013	0.0031	0.00063	0.0029	0.00026	0.013	0.042	0.0082	0.090
Total DXN (pgTEQ/g, ND=LOD/2)		0.0047	0.0050	0.0068	0.0044	0.0061	0.0042	0.015	0.042	0.010	0.090
厚生労働省の全国汚染実態調査における分析例(平均濃度) [*]											
例数		2	3	3	3	7	3	2	4	3	4
Total DXN (pgTEQ/g, ND=0)		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.0025	<0.001	0.042	0.036	0.004	0.080

^{*} データは平成10～16年度の厚生労働省調査結果報告書より抜粋した。