

ダイオキシン類等の有害化学物質による食品汚染実態の把握に関する研究

(2)食品中ダイオキシン類等の有害化学物質に対する迅速測定法の開発

(2-4)食品中ベンゾトリアゾール類の迅速測定法の開発

分担研究者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

プラスチック用の紫外線吸収剤であるベンゾトリアゾール類は、難分解性、蓄積性を有し毒性が懸念されている。最近、ベンゾトリアゾール類の1種が化審法の第1種指定化学物質に指定され、その類縁化合物も含め食品汚染の把握が急務である。そこで本研究では、食品中のベンゾトリアゾール類の迅速測定法を開発することを目的とし、平成18年度には、測定対象とするベンゾトリアゾール類の測定のための基本物性を明らかにするとともに、HPLC分析とLC/MS/MS分析での当面の条件を決定し、高感度分析の可能性を示した。また、脂肪分の大きく異なる3種類の魚を用いて、5種類の方法で脂肪のアルカリ分解条件を検討し、従来法の問題点を明らかにし、新しい抽出液分解法を提案した。

研究協力者

横浜国立大学環境情報研究院
浦野紘平、清水優子

ゾール類の迅速測定法を開発し、食品汚染の実態調査に役立てることを目的とした。

A.研究目的

プラスチック用の紫外線吸収剤として長年わたって使用されてきたベンゾトリアゾール類の1種である 2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-tert-ブチルフェノール:(DBHP)BT:[CAS 3846-71-7]が、環境中での残留性と生物への濃縮性および毒性があることが判明し、平成19年11月に、化学物質の審査および規制に関する法律(化審法)で第1種指定化学物質に指定され、日本での製造・使用が禁止された^{1),2)}。

しかし、ベンゾトリアゾール類には指定された化合物と類似な物質もあり、また、世界的には使用が続いており、これらによる地球レベルの食品汚染が懸念されている。

そこで、本研究では食品中のベンゾトリア

B.研究方法

1.試料

1.1 測定対象化合物の選定

ベンゾトリアゾール類には、化審法で第1種指定化学物質に指定された(DBHP)BT以外にも、ベンゼン環の置換基の炭素数や側鎖の形が異なるだけの 2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-tert-アミルフェノール:(DAHP)BT:[CAS 25973-55-1]、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-メチルフェノール:(MHP)BT:[CAS 2440-22-4]、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-オクチルフェノール:(OHP)BT:[CAS 3147-75-9]、およびトリアゾール環に塩素が付加した 2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロ2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール:(DBHP)CBT:[CAS 3864-99-1]や 2-tert-

ブチル-4-メチル-6-(5 クロロ 2H-1,2,3 ベンゾ
トリアゾール -2-イル)フェノール：
(BMHP)CBT:[CAS 3896-11-5]など、類似の
化合物が利用されている。これら(DBHP)BT以
外のベンゾトリアゾール類のうち(DAHP)BT、
(DBHP)CBT、(BMHP)CBT は難分解性であり、
とくに(DBHP)CBT は生物濃縮性も高いため、
化審法の第1種監視化学物質に指定されて
いるほか、(DAHP)BTや(BMHP)CBTも濃縮性
がやや高いことが分かっている。また、(MH
P)BT と(OHP)BT は、分解性が比較的高いこ
とが分かっているが、生産量が多いことから、
食品汚染が懸念されている。そこで本研究で
は、これら 6 種類のベンゾトリアゾール類を研
究対象とした。

1.2 試薬

ベンゾトリアゾール類の試薬は、(DBHP)BT、
(DAHP)BT、(OHP)BTは東京化成社製、
(DBHP)CBT、(BMHP)CBT、(MHP)BT は和
光純薬社製を用いた。また、メタノールは
LC/MS 用、アセトン、ヘキサンは残留農薬試
験用、水酸化カリウム(KOH)や食塩(NaCl)など
は特級の和光純薬製試薬を用いた。

1.3 魚試料

魚試料は、神奈川県内で購入した脂肪分
の異なるマサバ 2 種類と脂肪分が非常に多い
クロマグロの大トロ部分 1 種類をフードプロセッ
サで細かく砕いて均一化して使用した。ただし、
食品中ダイオキシン類(DXN)分析法とその改
良法では、KOH エタノール溶液を添加後、ホ
モジナイザーでさらに混合、破碎した。

2.装置と方法

2.1 分析機器と分析条件

各ベンゾトリアゾール類の紫外線吸収スペク
トルの測定には、島津製作所社製の分光光度
計 UV-1200 型を用いた。また、高速液体クロ
マトグラフ(HPLC)は、Waters 2695 Separation

Module の HPLC に、UV 検出器 Waters 2487
Dual λ Absorbance Detector を接続したもの
を用いた。また、LC/MS/MS には、上記の
HPLC と Micromass Quattro Micro を用いた。
これらの分析条件を表1、表2に示す。

表1 HPLCの分析条件

カラム	3.5 μ m の SunFireC18 (2.1 \times 150mm)
温度	40 $^{\circ}$ C
移動相組成	メタノール/水=99/1~97/3
移動相流量	0.3mL/min
試料注入量	5~50 μ L
検出波長	305nmと 340nm

表2 LC/MS/MSの分析条件

カラム	3.5 μ m の SunFireC18 (2.1 \times 150mm)
温度	40 $^{\circ}$ C
移動相組成	メタノール/水=99/1
移動相流量	0.3mL/min
試料注入量	5~50 μ L
ネブライザーガス	N ₂
コリジョンガス	Ar
イオン化法	APCI(+)
モニタリング方法	MRM
イオン源温度	120 $^{\circ}$ C

2.2 アルカリ分解・抽出方法

一般的に魚介類中の有機汚染物質分析で
の脂肪等のアルカリ分解は、KOH エタノ
ール溶液で行われている。これは、KOH が水
やエタノールには溶けるが、ヘキサンやアセ
トンには溶けないため、およびエタノールが
分解生成物も溶かしやすいためと考えられる。
また、NaOH でなく KOH が使用されている
のは、KOH の方がアルカリ強度が大きく、
エタノールにも溶けやすいために反応速度が
速くなり、反応生成物の溶解度も大きくなる
ためと考えられている。このため、本研究で
も KOH エタノール溶液を用いた各種のアル
カリ分解法を検討し、できるだけ容易に、か