

飼料（稲わら）中のダイオキシン類分析法について

半野勝正, 宇野健一, 吉澤正, 清水明, 仁平雅子, 依田彦太郎, 原雄

1. はじめに

高速溶媒抽出装置（以下 ASE とする。）を用いて飼料（稲わら）中のダイオキシン類を迅速に抽出し、分析する方法について検討した。なお、本試験は、(独)肥飼料検査所をはじめとする 17 試験室による共同試験の一環として実施したものである。

2. 試料及び分析方法

2・1 試験に使用した試料

分析試料は、市販の稲わら（3種類）をそれぞれ 1mm の網ふるいを通過するまで粉碎し、ポリエチレン袋に 50g ずつ小分けした。小分けした 3 種類の試料 2 袋ずつ合計 6 袋に無作為に A～F の記号を付されたものを使用した。（(独)肥飼料検査所が調製を行う。）

2・2 分析方法

試料 50g を正確に計り ASE 用抽出セル 99ml 2 本に入れ、次の条件で抽出及び分析を行った。

[ASE 抽出条件]：装置：ASE300 (DIONEX)

抽出溶媒：ヘキサン／アセトン（1 + 1）

圧力(Pressure)：1500psi

温度(Temperature)：100℃

静置時間(Statistic time)：5 分間

静置回数(Statistic cycle)：3 回

溶媒置換割合(Flush Volume(%))：60%

パージ時間(Purge time)：120 秒

[GC・MS 分析条件]

GC 部条件：装置：HP-5890 II (HP)

使用カラム：4-6PCDD/Fs：SP-2331 (SUPELCO, 60m x 0.25mm x 0.20um), 7-8PCDD/Fs：DB-17 (J&W, 30m x 0.25mm x 0.25um), Co-PCBs：HT-8 (SGE, 50m x 0.22mm x 0.25um)

MS 部条件：装置：JEOL700 (JEOL)

分解能：10,000 以上, 測定モード：EI, イオン化電流：500uA, イオン化電圧：40eV, 加速電圧：10kV,

イオン化電圧：1.2kV, GC インターフェース・インレット温度：260-280℃, PFK インレット温度：80℃

試料溶液の調製方法を図 1 に示す。

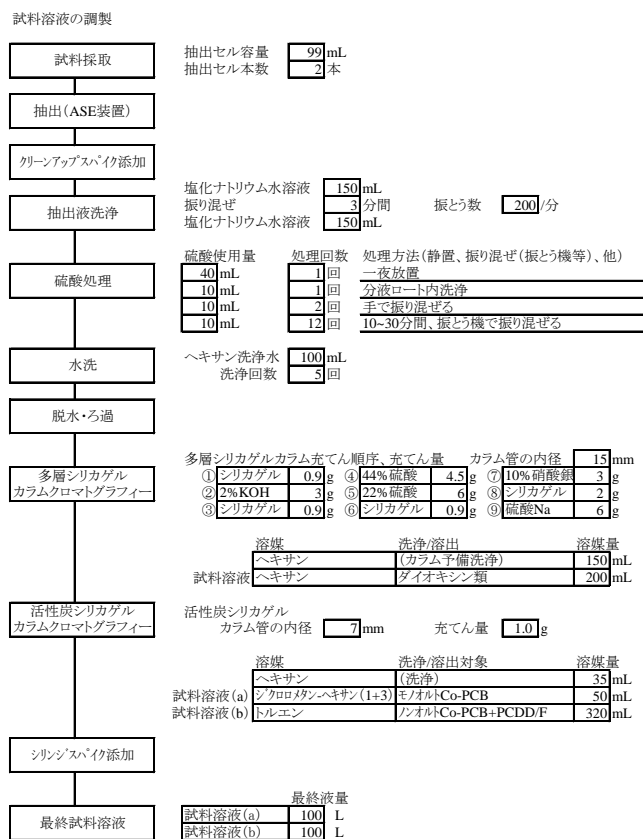


図 1 試料溶液調製フローシート

3 結果と考察

表 1 に各試料の分析結果を示す。試料 A と D, 試料 B と E, 試料 C と F は同一試料である。分析値に所々ばらつきが見られるが、全て一回きりの全量使用の分析であったため、追確認試験はできなかった。考えられる原因としては、ASE 内での液漏れ、塩化ナトリウムでの洗浄工程で発生したエマルジョンによるロス等が挙げられる。

以上の他に本分析法で注意する所は、硫酸処理を十分に行うことである。全部で 10 回以上行った後でも多層シリカゲルカラム処理 1 回では不十分であり、試薬を通常充填量より多くしたカラム

(硝酸銀シリカゲル 3g+44%硫酸シリカゲル 3g)

(参考文献)

で再クリーンアップする必要があった。回収率は、
食品ガイドラインに指定されている 40%~120%の
範囲に収まっていた。

1) (独) 飼肥料検査所：飼料研究報告，Vol. 29，
April 2004

表 1 分析対象試料の分析結果

ダイオキシン類 異性体名	試料A		試料D		試料B		試料E		試料C		試料F	
	QV (pg/g)	Rec. (%)	QV (pg/g)	Rec. (%)	QV (pg/g)	Rec. (%)	QV (pg/g)	Rec. (%)	QV (pg/g)	Rec. (%)	QV (pg/g)	Rec. (%)
2, 3, 7, 8-TeCDD	N. D.	56. 8	N. D.	51. 8	N. D.	60. 7	N. D.	59. 8	r. (0.029)	71. 5	r. (0.014)	63. 7
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	0. 524	56. 8	N. D.	52. 0	0. 137	58. 1	0. 101	60. 0	0. 067	68. 7	0. 073	69. 1
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0. 541	56. 8	0. 596	51. 8	N. D.	60. 7	0. 083	59. 8	0. 088	71. 5	0. 082	63. 7
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	0. 973	61. 4	0. 960	53. 6	N. D.	65. 8	0. 183	61. 2	0. 082	80. 9	0. 090	67. 7
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0. 914	62. 5	0. 846	55. 4	N. D.	65. 6	0. 098	62. 9	0. 042	84. 4	0. 028	66. 9
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	15. 0	58. 3	14. 2	58. 8	2. 01	65. 2	1. 78	64. 1	0. 40	75. 4	0. 40	67. 6
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-OCDD	267	57. 5	242	52. 9	30. 9	55. 4	25. 0	56. 5	2. 40	63. 7	2. 40	57. 7
2, 3, 7, 8-TeCDF	0. 723	54. 1	0. 476	51. 9	0. 611	42. 8	0. 216	55. 2	0. 480	67. 3	0. 399	60. 3
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0. 440	51. 9	0. 440	49. 2	0. 340	56. 1	0. 220	60. 8	0. 350	70. 0	0. 390	65. 3
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0. 273	54. 5	0. 244	49. 2	0. 342	56. 1	0. 178	60. 8	0. 258	70. 0	0. 274	65. 3
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	0. 650	54. 5	0. 760	59. 1	0. 260	70. 1	0. 210	56. 1	0. 280	76. 4	0. 290	70. 3
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	0. 450	54. 5	0. 500	59. 1	0. 250	70. 1	0. 220	56. 1	0. 210	76. 4	0. 360	70. 3
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0. 348	59. 3	0. 233	53. 4	0. 096	63. 4	0. 208	56. 7	0. 101	69. 4	0. 109	65. 1
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	0. 490	59. 3	0. 510	53. 4	0. 410	63. 4	0. 220	56. 7	0. 250	70. 0	0. 210	65. 1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	3. 45	61. 8	4. 12	56. 8	0. 950	63. 8	0. 980	62. 4	0. 610	71. 4	0. 850	66. 5
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	0. 570	53. 9	0. 531	47. 8	0. 146	58. 2	0. 155	51. 0	0. 153	62. 3	0. 124	58. 8
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-OCDF	10. 1	53. 9	10. 5	47. 8	1. 16	58. 2	1. 37	51. 0	0. 450	62. 3	0. 710	58. 8
3, 3', 4, 4'-TeCB (#77)	34. 9	58. 1	36. 5	49. 8	6. 41	60. 1	5. 48	55. 7	6. 20	67. 2	8. 84	57. 1
3, 4, 4', 5'-TeCB (#81)	1. 26	57. 7	1. 45	48. 3	0. 553	59. 4	0. 332	55. 9	0. 322	62. 5	0. 647	52. 2
3, 3', 4, 4', 5'-PeCB (#126)	3. 17	66. 1	3. 60	70. 6	0. 834	66. 1	0. 687	64. 7	0. 804	67. 7	0. 817	61. 4
3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)	0. 253	73. 6	0. 288	66. 2	0. 134	70. 1	0. 115	74. 7	0. 087	69. 4	0. 139	70. 3
2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	103	84. 8	111	68. 7	15. 4	72. 6	13. 8	70. 7	10. 4	77. 5	14. 0	96. 8
2, 3, 4, 4', 5'-PeCB (#114)	7. 30	80. 1	7. 68	70. 8	1. 50	67. 2	1. 19	66. 9	1. 14	78. 8	1. 04	96. 9
2, 3', 4, 4', 5'-PeCB (#118)	240	84. 6	257	66. 7	36. 1	62. 7	28. 4	63. 7	28. 7	73. 8	35. 2	85. 2
2', 3, 4, 4', 5'-PeCB (#123)	5. 03	82. 5	3. 47	78. 9	0. 815	68. 9	0. 851	68. 0	0. 452	74. 1	0. 661	101. 5
2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB (#156)	21. 5	67. 5	23. 2	76. 4	2. 46	73. 4	1. 70	60. 5	2. 21	84. 6	1. 87	61. 0
2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB (#157)	6. 72	67. 6	7. 15	82. 2	0. 890	74. 0	1. 03	57. 3	0. 930	73. 3	0. 78	61. 6
2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#167)	12. 3	66. 9	10. 9	93. 7	1. 37	70. 0	1. 01	61. 1	1. 37	86. 0	1. 01	67. 2
3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB (#189)	ND	62. 0	1. 02	114	1. 12	70. 7	1. 12	75. 8	0. 625	102	0. 422	80. 3

注) N.D.は検出下限未満、Tr.は検出下限以上定量下限未満

ダイオキシン類 同族体名	試料A		試料D		試料B		試料E		試料C		試料F	
	QV (pg/g)	Rec. (%)	QV (pg/g)	Rec. (%)	QV (pg/g)	Rec. (%)	QV (pg/g)	Rec. (%)	QV (pg/g)	Rec. (%)	QV (pg/g)	Rec. (%)
TeCDDs	1150	56. 8	1080	51. 8	166	60. 7	110	59. 8	4. 14	71. 5	4. 58	63. 7
PeCDDs	70. 2	56. 8	61. 8	52. 0	10. 9	58. 1	8. 39	60. 0	2. 37	68. 7	2. 03	69. 1
HxCDDs	13. 9	56. 8	13. 5	51. 8	3. 07	60. 7	3. 04	59. 8	1. 79	71. 5	1. 50	63. 7
HpCDDs	33. 5	61. 4	30. 4	53. 6	5. 20	65. 8	4. 45	61. 2	1. 24	80. 9	1. 21	67. 7
OCDD	267	57. 5	242	52. 9	30. 9	55. 4	25. 0	56. 5	2. 40	63. 7	2. 40	57. 7
TeCDFs	53. 1	54. 1	46. 6	51. 9	17. 5	42. 8	8. 70	55. 2	12. 1	67. 3	11. 9	60. 3
PeCDFs	9. 10	51. 9	8. 90	49. 2	4. 80	56. 1	3. 40	60. 8	4. 60	70. 0	4. 40	65. 3
HxCDFs	8. 50	54. 5	7. 70	59. 1	2. 90	70. 1	2. 70	56. 1	2. 50	76. 4	2. 90	70. 3
HpCDFs	10. 0	59. 3	11. 2	53. 4	2. 09	63. 4	2. 06	56. 7	1. 21	69. 4	1. 51	65. 1
OCDF	10. 1	59. 3	10. 5	53. 4	1. 16	63. 4	1. 37	56. 7	0. 450	69. 4	0. 710	65. 1
TEQ	1. 79	59. 3	1. 28	53. 4	0. 62	63. 4	0. 46	56. 7	0. 50	69. 4	0. 51	65. 1
ダイオキシン類	試料 A, D				試料 B, E				試料 C, F			
	試験室数	Mean (pg-TEQ/g)	RSD _r (%)	RSD _R (%)	試験室数	Mean (pg-TEQ/g)	RSD _r (%)	RSD _R (%)	試験室数	Mean (pg-TEQ/g)	RSD _r (%)	RSD _R (%)
PCDDs+PCDFs	17	1. 46	8. 2	18. 5	17	0. 366	15. 2	21. 2	17	0. 343	9. 0	16. 2
Co-PCBs	17	0. 425	5. 4	9. 5	17	0. 108	13. 0	16. 0	17	0. 090	11. 0	14. 1
Total	17	1. 89	6. 4	15. 2	17	0. 474	13. 8	18. 1	17	0. 433	7. 4	14. 4

注) Mean: 平均値, RSD_r(%): 室内標準偏差, RSD_R(%): 室間標準偏差