

的とする。特に EU で基準値の設定が予定されている PAHs4 種については精度良く分析できる方法の開発を目指した。分析法の開発にあたっては昨年度に実施した厚生労働科学研究³⁾により検討した分析条件を参考にして、安定同位体を内標準物質に使用した GC/MS/MS による分析を検討した。また、検討した方法により、ウイスキー及び魚燻製食品を用いて添加回収試験を実施し、本法の適用性を検討した。

B. 研究方法

1. 試薬

PAHs として、Benzo[c]fluorine (BCL)、BAA、Cyclopenta[c, d]pyrene (CPP)、CHR、5-methylchrysene (5MC)、BBF、Benzo[k]fluorathene (BKF)、Benzo[j]fluoranthene (BJF)、BAP、Indeno[1, 2, 3-c, d]pyrene (ICP)、Dibenzo[a, h]anthracene (DHA)、Benzo[g, h, i]perylene (BGP)、Dibenzo[a, l]pyrene (DLP)、Dibenzo[a, e]pyrene (DEP)、Dibenzo[a, i]pyrene (DIP)、Dibenzo[a, h]pyrene (DHP) を、PAHs の安定同位体として $^{13}\text{C}_6$ -BAA、 $^{13}\text{C}_6$ -CHR、 $^{13}\text{C}_6$ -BBF、 $^{13}\text{C}_4$ -BAP、 D_{12} -BAA、 D_{12} -CHR、 D_{12} -BBF、 D_{12} -BKF、 D_{12} -BAP、 D_{12} -ICP、 D_{12} -DHA、 D_{12} -BGP、 D_{12} -DIP、 D_{12} -Perylene (PYL) を AccuStandard 社及び Cambridge Isotope Laboratories 社より購入した。

シリカゲルミニカラムは、GL Sciences 社製の InertSep SI (担体量 1 g) を使用した。PSA ミニカラムは、GL Sciences 社製の InertSep PSA (担体量 1 g) を使用した。

ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) カラムは、昭和電工社製の Shodex CLNpak EV-2000 AC (300×20 mm i. d.)、またプレ

カラムとして Shodex CLNpak EV-G AC (100×20 mm i. d.) を使用した。

GC キャピラリーカラムは、Varian 社製の VF-17ms を使用した。

2. 試料

ウイスキー及び魚燻製食品は、東京都内の小売店で購入した。魚燻製食品は、ホモジナイザーで均一化し使用した。

3. 装置

ホモジナイザー: レッチェ社製 GM200

ポリトロン: Kinematica 社製 Polytron PT 10-35 GT

GPC: GL Sciences 社製 G-Prep GPC8100 plus

GC/MS/MS: Agilent (Hewlett-Packard) 社製 7890A/7000A

4. 固相ミニカラムにおける分画試験

4-1. シリカゲルミニカラム

カラムにアセトン-ヘキサン (1:99) 20 mL を注入し、流出液を捨てた。このカラムに 0.1 $\mu\text{g/mL}$ の PAHs16 種を含む溶液を添加後、アセトン-ヘキサン (1:99) 9 mL を注入し PAHs を溶出させた。溶出液に内標準物質を添加し、減圧濃縮後、GC/MS/MS 分析に供した。

4-2. PSA ミニカラム

カラムにアセトン-ヘキサン (1:1) 15 mL を注入し、流出液を捨てた。このカラムに 0.1 $\mu\text{g/mL}$ の PAHs16 種を含む溶液を添加後、アセトン-ヘキサン (1:1) 7 mL を注入し PAHs を溶出させた。溶出液に内標準物質を添加し、減圧濃縮後、GC/MS/MS 分析に供した。

5. 前処理

5-1. ウイスキー

試料 20 g を分液ロートに分取し、内標準

物質混合溶液 (0.2 µg/mL (DIP は 0.4 µg/mL)) 100 µL を添加した。これに水 70 mL 及び飽和食塩水 10 mL 加え、ヘキサン 100 mL で 2 回振とう抽出を行った。ヘキサン層を合わせ、適量の無水硫酸ナトリウムを加えて 15 分間放置後、無水硫酸ナトリウムをろ別した。40°C 以下で約 5 mL 位まで減圧濃縮し、これを少量のヘキサンで 10 mL 容スピッツ管に移し、窒素気流により溶媒を留去した。残留物をアセトン-ヘキサン (1:1) 3 mL に溶解し、この溶液を、予めアセトン-ヘキサン (1:1) 15 mL で洗浄した PSA ミニカラムに負荷し、さらにアセトン-ヘキサン (1:1) 7 mL を注入した。負荷液を含む全溶出液の溶媒を 40°C 以下で除去し、残留物に Perylene-d12 (0.05 µg/mL トルエン溶液) 200 µL を添加し試験溶液とした。

5-2. 魚燻製食品

均一化した試料 20 g を採取し、内標準物質混合溶液 (0.2 µg/mL (DIP は 0.4 µg/mL)) 100 µL を添加した。これにアセトン-ヘキサン (1:2) 100 mL を加えてポリトロンによりホモジナイズした後、1,000 rpm で 2 分間遠心分離し、上澄み液を分取した。残渣にアセトン-ヘキサン (1:2) 50 mL を加えて同様にホモジナイズした後、遠心分離し、上澄み液を合わせた。適量の無水硫酸ナトリウムを加えて 15 分放置後、無水硫酸ナトリウムをろ別した。予め重量を測定しておいたナスフラスコにろ液を受け、40°C 以下で溶媒を除去した後、残留物の重量を測定し、これを脂肪重量とした。この残留物をアセトン-シクロヘキサン (4:6) で抽出脂肪 0.5 g/5 mL になるように溶解したものを抽出溶液とした。抽出溶液は 2,500 rpm で 5 分間遠心分離し、上澄み液 5 mL を GPC に導入した。脂肪含量が高い試料の場合は、複数回に分けて GPC に導入した。GPC 条件は下記に示した。

GPC測定条件

GPC精製装置: G-Prep GPC8100 plus

カラム: CLNpak EV-2000 AC (300 × 20 mm I.D.)

ガードカラム: CLNpak EV-G AC (100 × 20 mm I.D.)

カラム温度: 40°C

溶離液: アセトン-シクロヘキサン (4:6)

流速: 5 mL/min

検出器: UV 254 nm

注入量: 5 mL

アセトン-シクロヘキサン (4:6) を移動相として用い、トリシクラゾールの溶出終了から 25 分間の画分を分取し、40°C 以下で約 2 mL 位まで減圧濃縮した。濃縮した溶出液を 10 mL 容スピッツ管に移し、窒素気流により溶媒を留去した。残留物をアセトン-ヘキサン (1:1) 3 mL に溶解し、この溶液を、予めアセトン-ヘキサン (1:1) 15 mL で洗浄した PSA ミニカラムに負荷し、さらにアセトン-ヘキサン (1:1) 7 mL を注入した。負荷液を含む全溶出液の溶媒を 40°C 以下で除去し、残留物に Perylene-d12 (0.05 µg/mL トルエン溶液) 200 µL を添加し試験溶液とした。

6. GC/MS/MS 分析

下記に最終的に選択した GC/MS/MS 条件を示す。

【GC 条件】

カラム: VF-17ms (長さ 30 m × 内径 0.25 µm、膜厚 0.15 µm)

昇温条件: 140°C (1 min) → 30°C/min → 210°C → 2.5°C/min → 245°C → 2°C/min → 260°C (3 min) → 8°C/min → 350°C (1.5 min), total=40.5 min

流速: 1.1 mL/min (ヘリウム)

インサート: シングルテーパライナー

注入量: 2 µL (スプリットレス注入)

注入口温度: 350°C

【MS/MS 条件】

イオン化法: EI; イオン化電圧: 70 eV; トランスファーライン温度: 350°C; イオン源温度: 320°C; 四重

極温度： 150℃； 測定モード： MRM

MRM の設定は、イオン強度を指標にして行い、測定対象化合物については 2 つのプロダクトイオンを設定し、内部標準物質については 1 つのプロダクトイオンを設定した。測定対象物質と内標準物質の最終的な MRM 測定条件を表 2 に示した。

C. 研究結果及び考察

1. PAHs 測定に使用する内標準物質の選択

本研究では安定同位体を使用した内標準分析法の開発を目的とする。一般に安定同位体としては ^{13}C や重水素(D) 標識した化合物が使用される。PAHs の安定同位体としては、 ^{13}C および D 標識体の両者が市販されている。 ^{13}C 標識体は D 標識体よりも化学的に安定であり、GC における溶出位置が対応する測定対象物質とほぼ一致することから物性も測定対象物質に近いと考えられる。そこで、 ^{13}C 標識体の使用を最初に検討したが、 ^{13}C 標識数が 4~6 個と少ない化合物が殆どであり、測定対象物質のモニターイオンに ^{13}C 標識体由来のフラグメントピークが出現する現象が認められた。PAHs4 種の ^{13}C 標識体 (各 0.2 ppm) を分析した際の測定対象物質及び内標準物質のモニターイオンのクロマトグラムを図 1 に示した。本来、ピークが認められるべきでない測定対象物質の溶出位置にピークが確認できる。最も重要な測定対象である BAP ではピークの強度が特に大きかった。このように ^{13}C 標識体を内標準物質として使用した場合、ブランク値として測定対象物質濃度に加算されるため、真度および精度への影響が懸念された。

一方、同様に PAHs4 種の D 標識化合物 (各 0.2 ppm) を分析した際は、測定対象物質の溶出位置にピークは確認できなかった (図 2)。D 標識化合物は測定対象物質と比べ若干、溶出時間が早くなる。また、溶出時間

が近い場合でも標識数が 12 個と多いため、フラグメントピークの測定対象物質のモニターイオンへの影響は小さくなると考えられる。以上の結果から、本研究で使用する内標準物質として D 標識体が適していると考えられた。

2. 検量線の作製

EU 等で設定されている BAP の基準値は、本研究で主な対象となる燻製食品では 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ である。なお、EU では 2014 年 9 月より BAP の基準値が 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ に引き下げられる予定である。そのため、これらの基準値が定量可能となるように検量線濃度の設定を行った。試験方法を、「20 g 試料 → 前処理 → 200 μL 試験液 → GC/MS/MS 分析」と仮定した場合、燻製食品の基準値は、試験液濃度として 0.2 ~0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に相当する。そこで測定対象物質の検量線溶液の濃度を、0.025、0.050、0.10、0.20、0.40、0.70 及び 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に設定した。また、内標準分析法により定量を試みることから、測定対象物質と内標準物質の組み合わせを表 3 に示した。測定対象物質に対応する内標準物質が入手できなかった場合は、GC の溶出位置に近い内標準物質を使用した。内標準物質の濃度は、0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (DIP は 0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$) とした。

検量線の定量範囲は各検量点の検量線への適合性により判断した。検量線にその作製に使用した各検量点より得られた面積値を代入して算出される濃度の理論濃度に対する比率を指標とし、この比率の 100%からの乖離の程度により判断した。乖離の程度が 10%以下である範囲を検量線の定量範囲とした。測定対象物質の各検量における乖離の程度を、典型的な検量線のデータを用いて表 4 に示した。7 濃度の検量液を使用して直線回帰した結果、0.10 から 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の範囲では乖離の程度が $\pm 10\%$ に収ま

っており、この範囲を定量範囲とした。定量下限は試料中濃度に換算すると 1.0 μ g/kg であった。

3. 固相ミニカラムの分画試験

PAHs 分析のための前処理として、ウイスキーなどの嗜好飲料では固相ミニカラムによる精製、燻製食品では脱脂操作後に固相ミニカラムの精製が行われることが多い。そこで、前処理に使用する固相ミニカラムとして、シリカゲルミニカラムと PSA ミニカラムを比較検討した。両カラムにおいて、PAHs16 種を展開溶媒に溶解させた溶媒標準液及び PAHs16 種を燻製魚試料の GPC 精製液に添加したマトリックス標準液の 2 種の添加試料を用いて分画試験を実施した。シリカゲルミニカラムと PSA ミニカラムからの PAHs 回収率を表 5 に示した。シリカゲルミニカラムでは、DIP 及び DHP の回収率が 53~61% と低かった。それ以外の PAHs の回収率は 72~122% であった。溶出液量を増やしても、DIP 及び DHP の回収率は上昇しなかった（データ未掲載）。一方、PSA ミニカラムでは PAHs16 種の回収率は 80~122% であった。DIP 及び DHP についてもシリカゲルミニカラムより良好な回収率が得られた。

また、両カラムの精製効果を比較するため、図 3 にマトリックス標準液を添加した際の PAHs 溶出分画をスキャン測定したクロマトグラムを示した。両者のクロマトグラムはほぼ同等であり、GPC 精製後の精製効果に大きな違いはないと考えられた。以上の結果より、前処理に使用する固相ミニカラムとしては、PAHs16 種の回収率が全般的に良好であった、PSA ミニカラムを選択した。

4. 添加回収試験

PAHs による食品の汚染は、燻製、乾燥または加熱調理の工程で発生する。そこで、

貯蔵する樽の内面を加熱処理（チャーリング）しているウイスキーや魚燻製食品等を測定対象として考えた。これら食品への適用を検討するため、添加回収試験を実施した。

市販のウイスキー 3 種を用いて 3 及び 5 併行の添加回収試験を行った。嗜好飲料における PAHs の基準値は無いため、最も厳しい EU の乳幼児食品の基準値である 1.0 μ g/kg をウイスキーの添加濃度に設定した。PAHs16 種の真度及び併行精度は、ウイスキー#1 が 96.7~118.8% 及び 0.4~2.2%、ウイスキー#2 が 95.3~114.5% 及び 0.1~2.4%、ウイスキー#3 が 81.4~118.0% 及び 0.1~1.8% であった（表 6）。いずれの試料についても真度及び併行精度は良好であった。図 4 には、添加回収試験で得られたウイスキー#1 の典型的な MRM クロマトグラムを示した。未添加試料に PAHs の定量を妨害するピークは認められなかった。なお、ウイスキー#3 の未添加試料には、ブランク値として BCL、BAA、CHR が添加濃度の 1/5 程度認められた。これらの PAHs の真度はブランク値を差し引いて算出した。また、内標準物質の回収率を表 7 に示した。殆どの試料では 80~120% の範囲に収まっているが、数試料において D₁₂-BAP の回収率が 120% を超過するケースが認められた。

魚燻製食品に対する適用を検討するため、市販の魚燻製食品 2 種を用いて 3 及び 5 併行の添加回収試験を行った。EU における魚燻製食品の BAP の基準値は 5.0 μ g/kg であるが、2014 年 9 月より 2.0 μ g/kg に引き下げられる予定である。そこで、PAHs16 種の添加濃度を 2.0 μ g/kg に設定した。PAHs16 種の真度及び併行精度は、魚燻製品#1 が 98.7~147.6% 及び 0.6~3.3%、魚燻製品#2 が 96.0~149.2% 及び 0.3~2.2% であった（表 8）。5MC、DHA、DLP、DEP については、真度が 120% を超える結果が得られた。また、

その他の PAHs についても真度が 100%をこえる場合が多かった。最も重要な対象物である PAHs4 種については、真度が 96.0 ~ 113.5%、併行精度が 0.3~1.7%であり、比較的良好な結果であった。図 5 には、添加回収試験で得られた魚燻製食品#1 の典型的な MRM クロマトグラムを示した。未添加試料に PAHs の定量を妨害するピークは認められなかった。なお、魚燻製食品の未添加試料には、ブランク値として BCL、BAA、CHR、及び BAP が添加濃度の 1/10 程度認められた。これらの PAHs の真度はブランク値を差し引いて算出した。また、内標準物質の回収率を表 9 に示した。殆どの試料では 80~120%の範囲に収まっているが、D₁₂-BAP の回収率が 120%を超過するケースが僅かに認められた。今後は魚燻製品で真度が高くなった PAHs の原因を探り、良好な真度が確保できるよう検討する必要があると考えられる。

D. 結論

- 1) 内標準物質を検討した結果、測定対象物質のモニターイオンへの影響が小さい D 標識体の使用が適当であると考えられた。
- 2) PSA ミニカラムは PAHs16 種の回収が良好であり、前処理に使用するカラムとして適していた。
- 3) ウィスキー及び魚燻製食品を用いて添加回収試験を実施した結果、ウィスキーについては PAHs16 種で良好な真度と併行精度が得られた。魚燻製食品については一部の PAHs で真度が高くなる現象が認められたが、PAHs4 種については比較的良好な真度と併行精度が得られた。

E. 参考文献

- 3) 農林水産省、食品安全に関するリスクプロファイルシート(検討会用) 平成 24

年 1 月 31 日、http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/priority/pdf/chem_pah.pdf

4) COMMISSION REGULATION (EU) No 835/2011 of 19 August 2011, amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs

5) 平成 22 年度厚生労働科学研究費補助金研究報告書「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究」(分担報告書 食品中の多環芳香族炭化水素分析法の開発)

F. 研究業績

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

表1 測定対象となる PAHs16 種

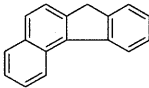
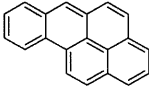
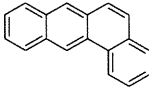
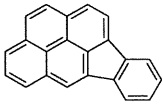
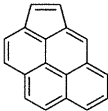
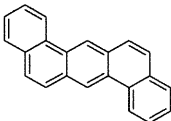
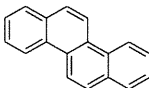
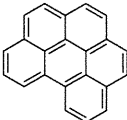
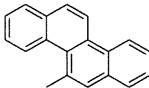
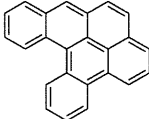
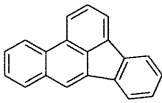
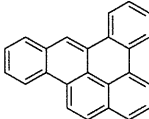
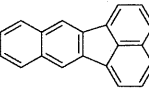
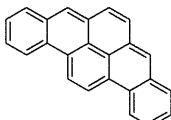
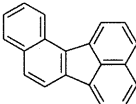
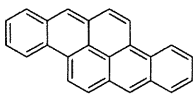
化合物名	略称	分子式	HRGC/MS		化合物名	略称	分子式	HRGC/MS	
Benzo[c]fluorene	BCL	C17H12	216.09		Benzo[a]pyrene	BAP	C20H12	252.09	
Benzo[a]anthracene	BAA	C18H12	228.09		Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	ICP	C22H12	276.09	
Cyclopenta[c,d]pyrene	CPP	C18H10	226.08		Dibenzo[a,h]anthracene	DHA	C22H14	278.11	
Chrysene	CHR	C18H12	228.09		Benzo[g,h,i]perylene	BGP	C22H12	276.09	
5-methylchrysene	5MC	C19H14	242.11		Dibenzo[a,i]pyrene	DLP	C24H14	302.11	
Benzo[b]fluoranthene	BBF	C20H12	252.09		Dibenzo[a,e]pyrene	DEP	C24H14	302.11	
Benzo[k]fluoranthene	BKF	C20H12	252.09		Dibenzo[a,i]pyrene	DIP	C24H14	302.11	
Benzo[j]fluoranthene	BJF	C20H12	252.09		Dibenzo[a,h]pyrene	DHP	C24H14	302.11	

表2 測定対象化合物と内標準物質のMRM測定条件

	化合物名	略称	保持時間 (分)	プリカーサーイオン	プロダクトイオン (定量)	コリジョンエネルギー (定量, eV)	プロダクトイオン (定性)	コリジョンエネルギー (定性, eV)
測定対象物質	Benzo[c]fluorene	BCL	11.10	216.1	215.1	24	189.1	48
	Benzo[a]anthracene	BAA	15.74	228.1	226.1	36	202.1	32
	Cyclopenta[c,d]pyrene	CPP	16.05	226.1	224.1	44	200.1	40
	Chrysene	CHR	16.23	226.1	226.1	36	202.1	32
	5-methylchrysene	5MC	19.17	242.1	239.1	44	226.1	36
	Benzo[b]fluoranthene	BBF	23.63	252.1	250.1	44	224.1	60
	Benzo[k]fluorathene	BKF	23.81	252.1	250.1	44	224.1	60
	Benzo[j]fluoranthene	BJF	24.03	252.1	250.1	44	224.1	60
	Benzo[a]pyrene	BAP	26.87	252.1	250.1	44	226.1	36
	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	ICP	33.50	276.1	274.1	52	272.1	60
	Dibenzo[a,h]anthracene	DHA	33.63	278.1	276.1	44	274.1	57
	Benzo[g,h,i]perylene	BGP	34.71	276.1	274.1	52	272.1	60
	Dibenzo[a,i]pyrene	DLP	38.01	302.1	300.1	44	298.1	60
	Dibenzo[a,e]pyrene	DEP	38.75	302.1	300.1	44	298.1	60
	Dibenzo[a,i]pyrene	DIP	39.11	302.1	300.1	44	298.1	60
Dibenzo[a,h]pyrene	DHP	39.34	302.1	300.1	44	298.1	60	
内標準物質 (クリーンアップスパイク)	Benzo[a]anthracene-d12	D ₁₂ -BAA	15.59	240.2	236.2	40	—	—
	Chrysene-d12	D ₁₂ -CHR	16.04	240.2	236.2	40	—	—
	Benzo[b]fluoranthene-d12	D ₁₂ -BBF	23.41	264.2	260.2	44	—	—
	Benzo[k]fluorathene-d12	D ₁₂ -BKF	23.64	264.2	260.2	44	—	—
	Benzo[a]pyrene-d12	D ₁₂ -BAP	26.64	264.2	260.2	44	—	—
	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene-d12	D ₁₂ -ICP	33.41	288.2	284.2	52	—	—
	Dibenzo[a,h]anthracene-d14	D ₁₄ -DHA	33.48	292.2	288.2	44	—	—
	Benzo[g,h,i]perylene-d12	D ₁₂ -BGP	34.62	288.2	284.2	52	—	—
Dibenzo[a,i]pyrene-d14	D ₁₄ -DIP	39.02	316.2	312.2	44	—	—	
内標準物質 (シリンジスパイク)	Perylene-d12	D ₁₂ -PYL	27.87	264.3	260.1	36	—	—

表3 検量線作製のための測定対象物質と内標準物質の組み合わせ

測定対象物質		内部標準物質			
		クリーンアップスパイク		シリンジスパイク	
名称	略称	名称	略称	名称	略称
Benzo[c]fluorene	BCL	Benzo[a]anthracene-d12	D ₁₂ -BAA	Perylene-d12	D ₁₂ -PYL
Benzo[a]anthracene	BAA				
Cyclopenta[c,d]pyrene	CPP				
Chrysene	CHR	Chrysene-d12	D ₁₂ -CHR		
5-methylchrysene	5MC	Benzo[b]fluoranthene-d12	D ₁₂ -BBF		
Benzo[b]fluoranthene	BBF				
Benzo[k]fluorathene	BKF				
Benzo[j]fluoranthene	BJF	Benzo[k]fluorathene-d12	D ₁₂ -BKF		
Benzo[a]pyrene	BAP	Benzo[a]pyrene-d12	D ₁₂ -BAP		
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	ICP	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene-d12	D ₁₂ -ICP		
Dibenzo[a,h]anthracene	DHA	Dibenzo[a,h]anthracene-d14	D ₁₄ -DHA		
Benzo[g,h,i]perylene	BGP	Benzo[g,h,i]perylene-d12	D ₁₂ -BGP		
Dibenzo[a,i]pyrene	DLP	Dibenzo[a,i]pyrene-d14	D ₁₄ -DIP		
Dibenzo[a,e]pyrene	DEP				
Dibenzo[a,i]pyrene	DIP				
Dibenzo[a,h]pyrene	DHP				

表 4 各検量濃度における理論濃度からの乖離

濃度(μg/mL)	理論濃度からの乖離の程度(%)															
	BCL	BAA	CPP	CHR	5MC	BBF	BKF	BJF	BAP	ICP	DHA	BGP	DLP	DEP	DIP	DHP
0.025	137	149	162	137	142	157	128	132	158	144	137	154	107	125	138	156
0.050	111	115	118	112	115	118	109	112	118	112	113	117	97	102	110	114
0.10	99	100	102	99	99	100	99	102	100	99	99	101	101	101	102	100
0.20	98	96	95	97	97	95	98	98	95	97	99	97	97	96	94	95
0.40	96	96	94	97	96	96	97	96	95	97	96	94	101	99	98	96
0.70	99	99	99	99	99	99	100	99	99	99	99	99	101	100	99	99
1.0	101	101	102	101	101	102	101	101	101	101	101	102	99	100	101	101

表 5 シリカゲルカラム及びPSAカラムからのPAHs回収率

PAHs	シリカゲルカラム		PSAカラム	
	溶媒標準液	マトリックス標準液	溶媒標準液	マトリックス標準液
BCL	99	91	97	101
BAA	100	97	94	95
CPP	108	87	103	85
CHR	101	96	95	96
5MC	113	122	106	122
BBF	97	102	94	102
BKF	99	98	96	98
BJF	96	93	93	94
BAP	99	96	96	95
ICP	93	91	93	97
DHA	90	91	92	95
BGP	101	96	100	100
DLP	72	73	108	108
DEP	82	80	96	97
DIP	61	55	93	96
DHP	59	53	80	81

1) マトリックス標準液には、燻製魚試料のGPC精製後の溶液に、PAHs16種を添加した溶液を使用した（添加濃度は0.1 g/mL）。

表6 ウィスキーの添加回収試験結果

PAHs	Recovery (%)																
	ウィスキー#1							ウィスキー#2					ウィスキー#3				
	1st	2nd	3rd	4th	5th	Mean	SD	1st	2nd	3rd	Mean	SD	1st	2nd	3rd	Mean	SD
BCL	100.4	100.2	100.5	98.0	95.5	98.9	2.2	98.7	98.9	98.2	98.6	0.4	80.8	83.4	81.9	82.0	1.3
BAA	101.0	101.3	99.9	99.8	99.9	100.4	0.7	100.4	101.8	100.2	100.8	0.9	80.3	81.5	82.3	81.4	1.0
CPP	106.9	108.4	107.5	108.0	110.2	108.2	1.3	106.9	107.6	107.1	107.2	0.4	109.3	110.9	109.3	109.8	0.9
CHR	101.3	101.8	100.5	101.5	102.0	101.4	0.6	100.8	101.6	101.7	101.4	0.5	84.7	86.0	86.3	85.7	0.9
5MC	118.4	118.7	117.1	119.0	120.6	118.8	1.3	113.7	114.5	115.3	114.5	0.8	116.3	117.9	119.8	118.0	1.8
BBF	103.0	102.6	102.1	101.9	102.6	102.4	0.4	97.7	98.5	98.3	98.2	0.4	99.8	101.0	100.7	100.5	0.6
BKF	103.4	102.2	102.8	102.1	102.4	102.6	0.5	102.7	102.2	102.3	102.4	0.3	102.5	102.9	102.7	102.7	0.2
BJF	101.5	99.9	100.2	99.7	100.7	100.4	0.7	99.6	100.2	100.1	100.0	0.3	99.4	101.3	101.9	100.9	1.3
BAP	100.0	99.6	99.2	100.3	100.2	99.9	0.5	99.8	99.1	98.3	99.1	0.8	101.5	102.2	101.8	101.8	0.4
ICP	97.8	96.8	97.1	96.7	96.2	96.9	0.6	97.3	95.3	95.7	96.1	1.1	94.3	96.9	96.2	95.8	1.3
DHA	102.1	102.6	100.9	101.6	101.7	101.8	0.6	101.9	102.6	102.2	102.2	0.4	100.1	100.9	102.2	101.1	1.1
BGP	103.6	102.8	102.2	103.0	103.4	103.0	0.5	102.9	102.8	103.0	102.9	0.1	101.8	104.4	103.4	103.2	1.3
DLP	101.9	100.4	100.3	99.1	99.6	100.3	1.1	97.2	97.9	98.4	97.8	0.6	98.6	101.3	99.9	99.9	1.4
DEP	99.3	97.3	97.3	97.3	98.4	97.9	0.9	97.6	97.2	99.5	98.1	1.2	96.1	98.2	97.2	97.2	1.1
DIP	97.9	97.4	97.9	97.7	97.0	97.6	0.4	98.1	98.2	98.3	98.2	0.1	97.5	97.6	97.4	97.5	0.1
DHP	98.7	96.0	96.9	95.8	96.1	96.7	1.2	97.0	96.3	92.6	95.3	2.4	98.3	101.1	97.7	99.0	1.8

表7 ウィスキーの添加回収試験における内標準物質の回収率

PAHs	Recovery (%)										
	ウィスキー#1					ウィスキー#2			ウィスキー#3		
	1st	2nd	3rd	4th	5th	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
D ₁₂ -BAA	115.5	115.3	104.5	115.3	115.0	111.4	103.5	99.7	108.3	109.0	115.3
D ₁₂ -CHR	106.1	105.9	96.2	105.5	104.4	101.9	95.0	91.1	99.6	100.0	105.5
D ₁₂ -BBF	110.4	113.0	100.1	117.3	117.3	117.3	109.3	104.8	112.4	112.2	117.3
D ₁₂ -BKF	102.8	105.5	93.1	108.6	109.4	103.5	96.7	93.3	102.4	101.8	108.6
D ₁₂ -BAP	117.1	118.3	106.3	123.6	125.9	108.7	104.0	104.0	113.6	112.6	123.6
D ₁₂ -ICP	108.6	110.5	98.0	115.2	119.6	104.4	98.8	97.2	113.8	111.7	115.2
D ₁₄ -DHA	101.7	101.7	91.2	106.6	110.3	97.1	91.1	90.4	104.8	106.1	106.6
D ₁₂ -BGP	101.8	102.9	92.0	106.4	108.6	98.7	94.4	92.1	104.8	105.1	106.4
D ₁₄ -DIP	91.5	91.7	81.8	94.2	97.0	94.4	88.5	83.2	94.3	93.5	94.2

表8 魚燻製食品の添加回収試験結果

PAHs	Recovery (%)											
	魚燻製食品#1						魚燻製食品#2					
	1st	2nd	3rd	4th	5th	Mean	SD	1st	2nd	3rd	Mean	SD
BCL	101.8	99.0	98.6	94.0	100.3	98.7	2.9	103.1	104.8	100.8	102.9	2.0
BAA	114.0	114.7	111.3	112.1	115.3	113.5	1.7	104.2	103.1	104.0	103.8	0.6
CPP	102.4	104.8	103.6	108.1	108.7	105.5	2.8	111.5	110.1	107.5	109.7	2.0
CHR	103.4	102.7	101.4	101.5	102.7	102.3	0.9	105.4	105.2	104.8	105.1	0.3
5MC	136.3	135.8	135.8	138.4	132.8	135.8	2.0	128.6	126.0	126.7	127.1	1.3
BBF	109.1	109.5	111.2	111.8	109.8	110.3	1.2	113.6	112.7	113.6	113.3	0.5
BKF	117.0	118.2	116.6	115.6	115.6	116.6	1.1	119.0	117.3	117.3	117.9	1.0
BJF	114.4	114.5	113.5	113.3	113.3	113.8	0.6	119.2	117.2	117.1	117.8	1.2
BAP	110.8	109.0	110.1	110.1	107.4	109.5	1.3	95.5	96.8	95.6	96.0	0.7
ICP	106.1	109.6	106.1	105.0	105.8	106.5	1.8	109.3	108.7	108.3	108.8	0.5
DHA	149.4	147.5	148.1	150.9	142.2	147.6	3.3	151.3	147.8	148.6	149.2	1.8
BGP	113.9	114.7	112.3	112.4	112.2	113.1	1.1	115.3	113.4	113.2	114.0	1.2
DLP	117.2	118.0	121.1	123.2	120.2	119.9	2.4	120.3	120.0	123.5	121.3	1.9
DEP	120.3	118.8	119.0	120.4	119.7	119.6	0.7	120.2	120.0	120.5	120.2	0.3
DIP	113.0	112.6	111.4	115.1	113.2	113.1	1.3	117.2	115.3	112.9	115.1	2.2
DHP	99.4	101.4	97.9	101.0	102.0	100.3	1.7	103.7	102.1	101.7	102.5	1.1

表9 魚燻製食品の添加回収試験における内標準物質の回収率

PAHs	Recovery (%)								
	魚燻製食品#1					魚燻製食品#2			
	1st	2nd	3rd	4th	5th	1st	2nd	3rd	
D ₁₂ -BAA	103.5	105.2	104.8	98.4	98.2	99.4	102.1	99.0	
D ₁₂ -CHR	97.4	99.6	98.6	92.9	94.5	96.0	97.7	95.8	
D ₁₂ -BBF	104.6	106.7	106.7	105.7	99.5	100.5	101.0	100.0	
D ₁₂ -BKF	95.3	96.3	98.7	98.1	91.1	94.0	94.3	93.7	
D ₁₂ -BAP	127.1	94.7	103.0	100.9	126.8	106.1	104.7	105.1	
D ₁₂ -ICP	103.7	102.6	105.5	108.9	100.4	102.2	102.6	103.1	
D ₁₄ -DHA	91.9	95.1	94.0	94.4	91.5	94.2	95.3	94.2	
D ₁₂ -BGP	96.9	98.2	98.1	98.3	95.0	98.2	98.8	98.2	
D ₁₄ -DIP	81.8	83.8	80.2	79.5	81.6	86.3	86.3	83.8	

測定対象物質

^{13}C 標識体 (内標準物質)

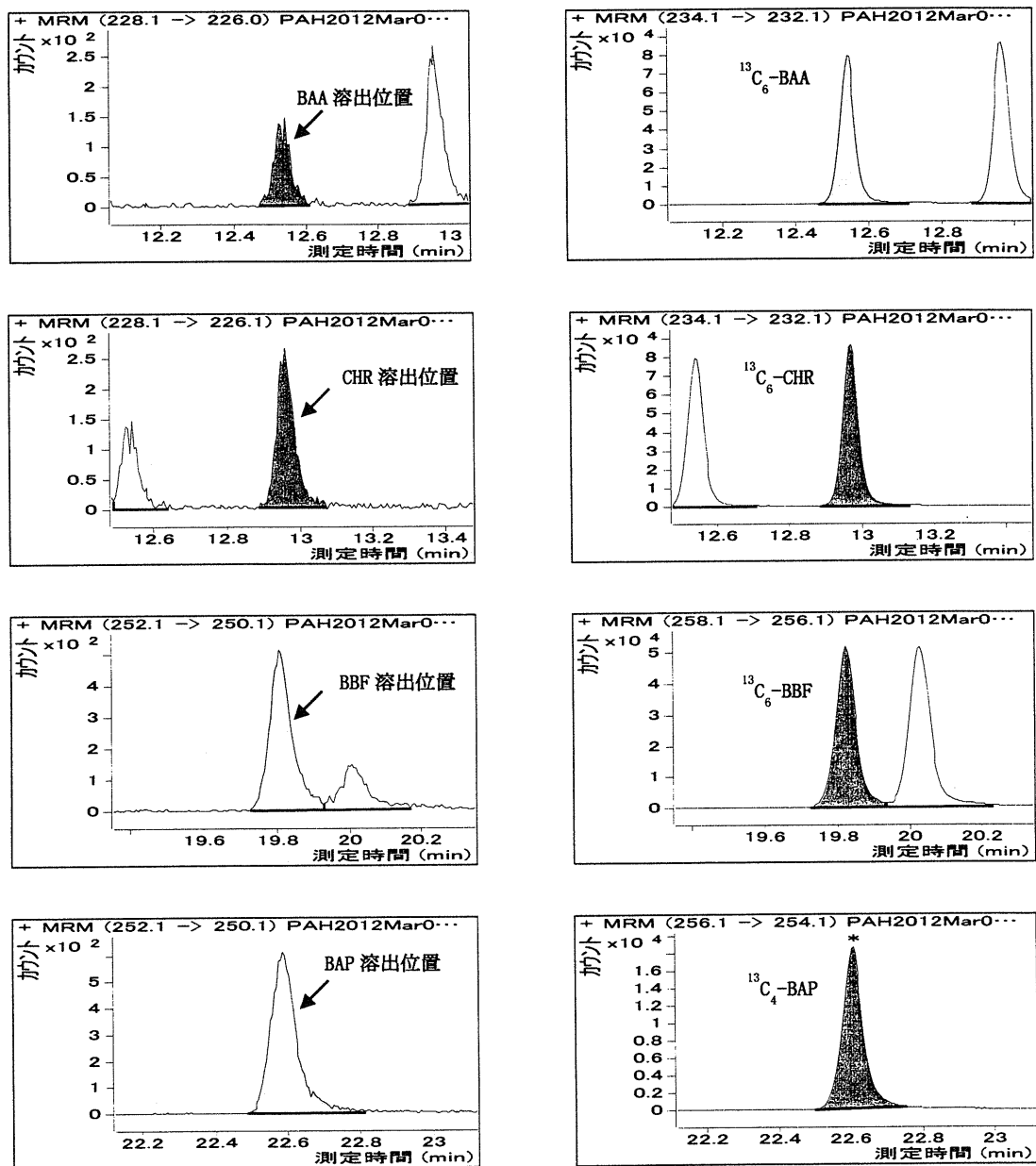


図1 ^{13}C 標識体の測定対象物質のモニターイオンへの影響

測定対象物質

D 標識体 (内標準物質)

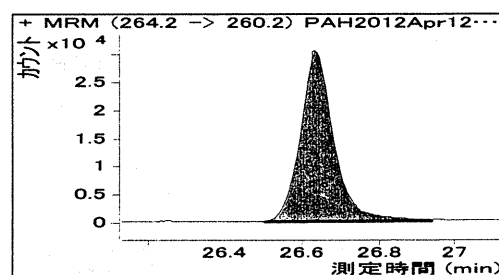
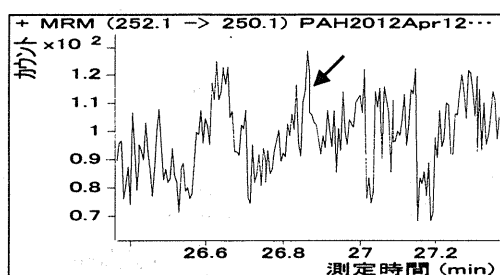
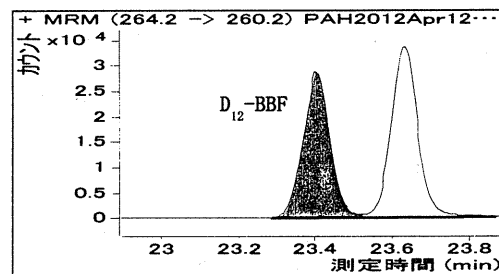
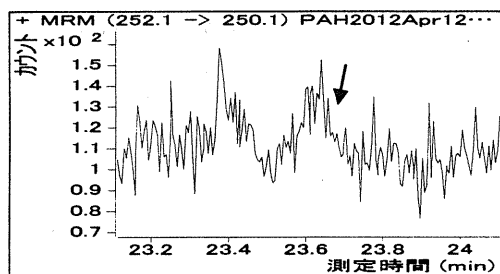
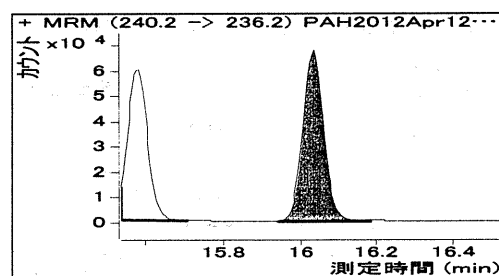
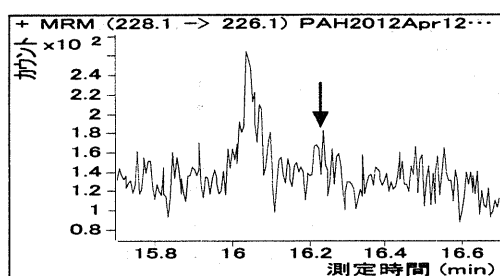
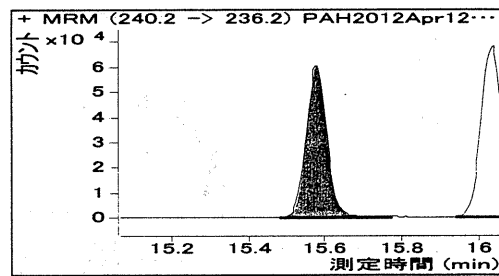
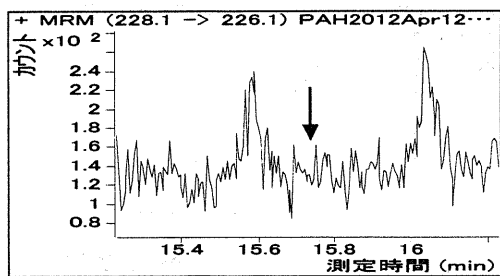


図 2 D 標識体の測定対象物質のモニターイオンへの影響

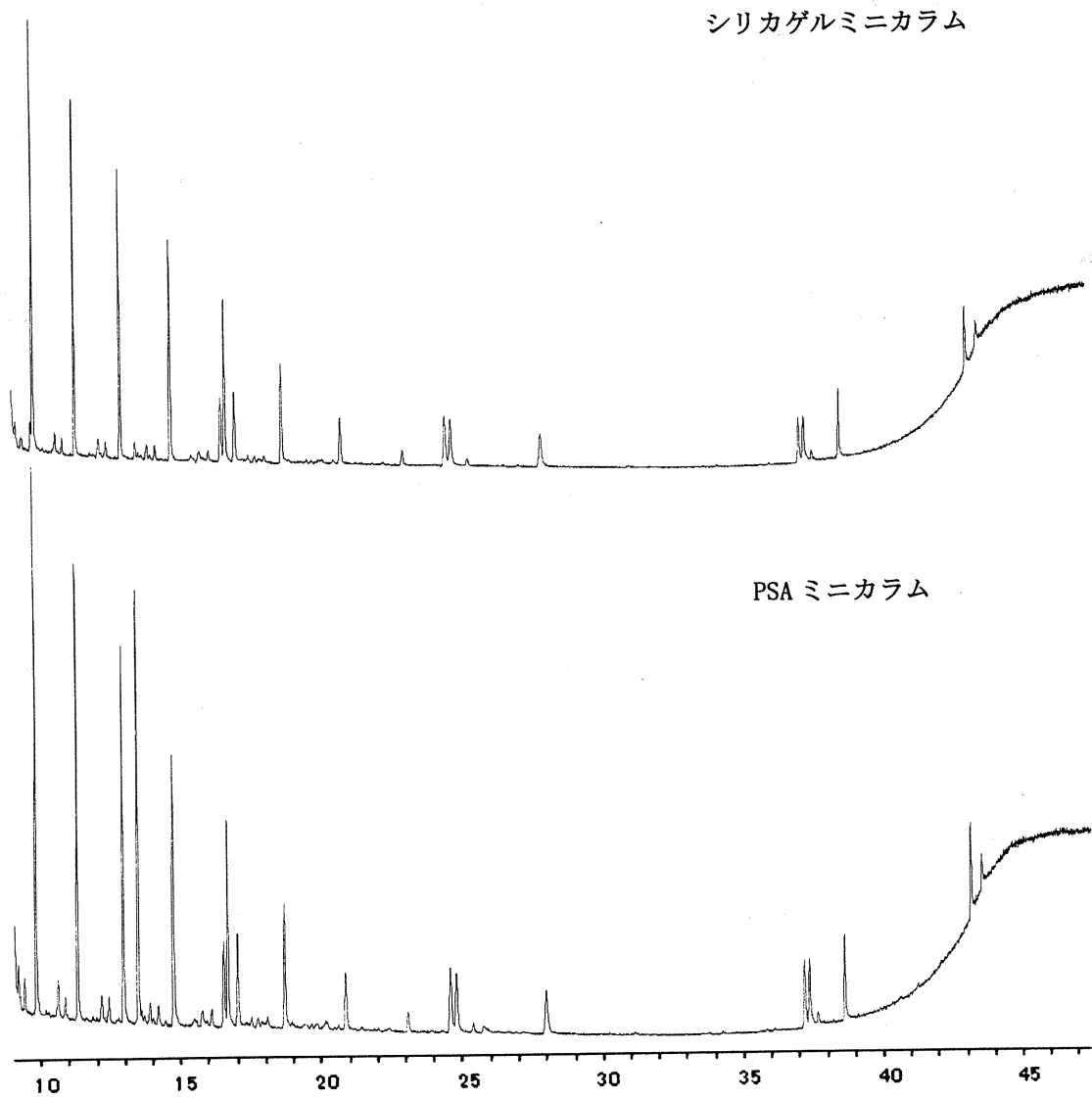


図3 マトリックス標準液を添加したシリカゲルカラムと
PSA カラムの PAHs 溶出分画のスキャン測定 (m/z 50~500)

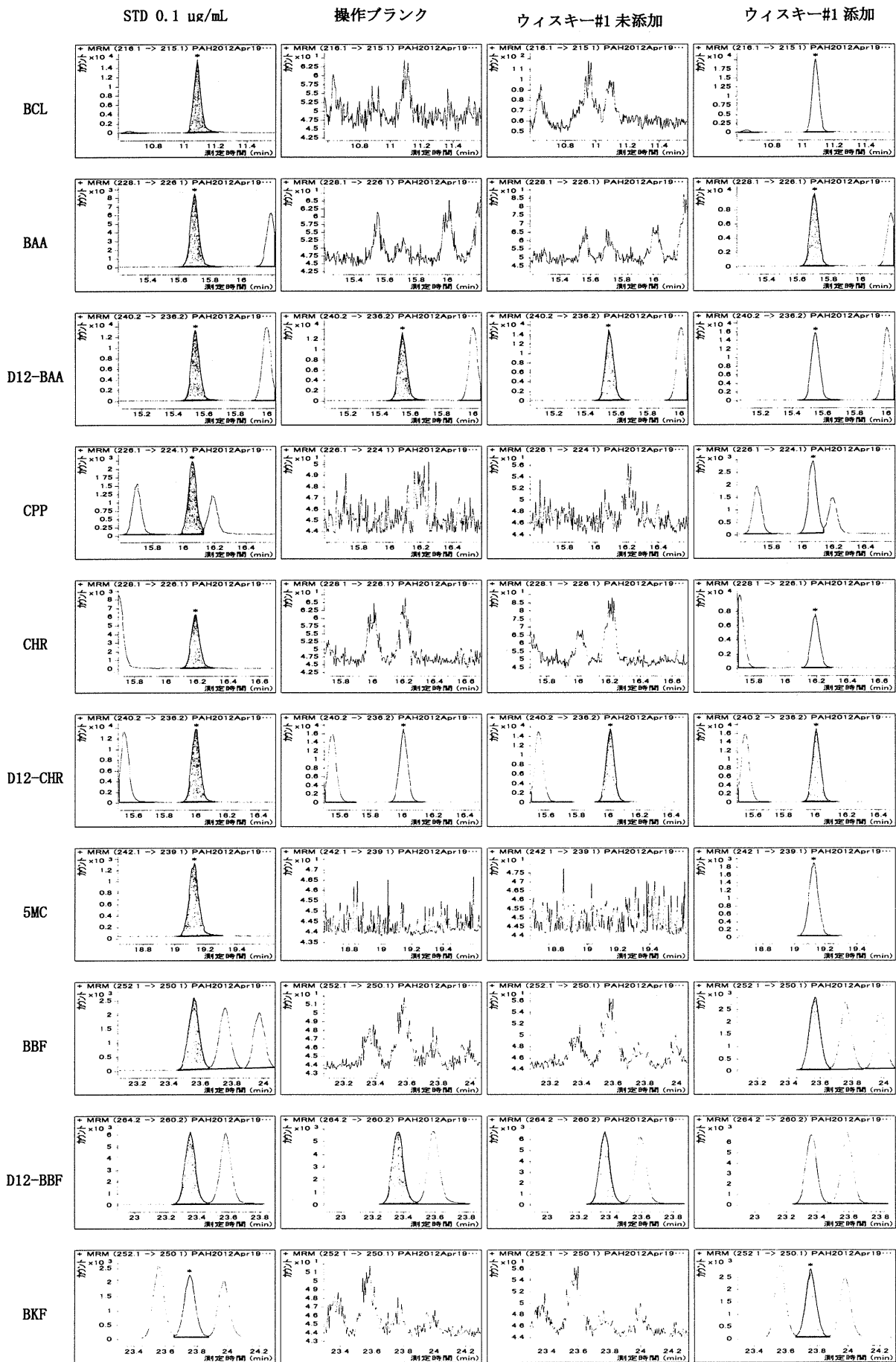


図4 ウイスキーの添加回収試験におけるMRMクロマトグラム

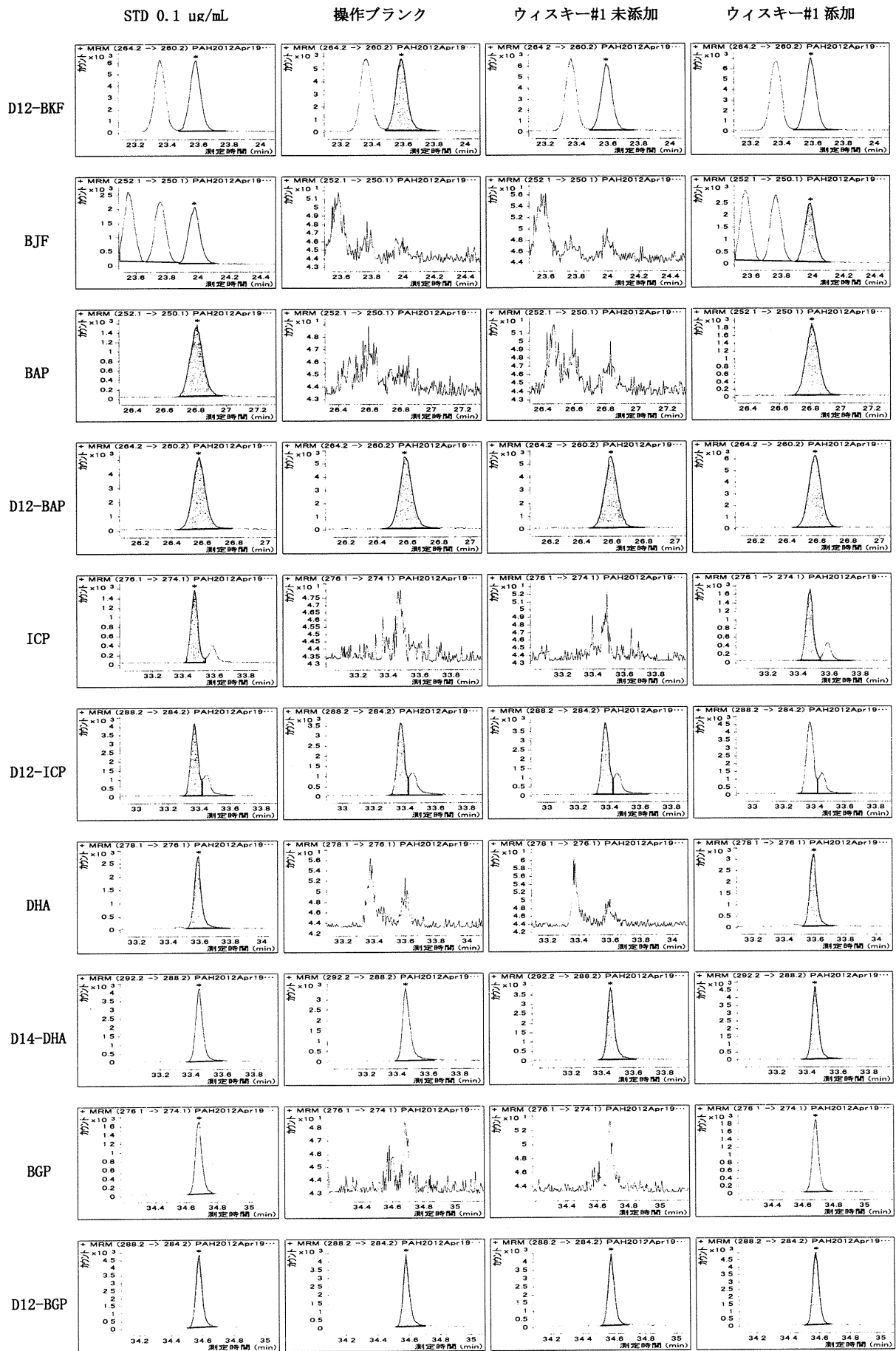


図4 ウイスキーの添加回収試験におけるMRMクロマトグラム(続き)

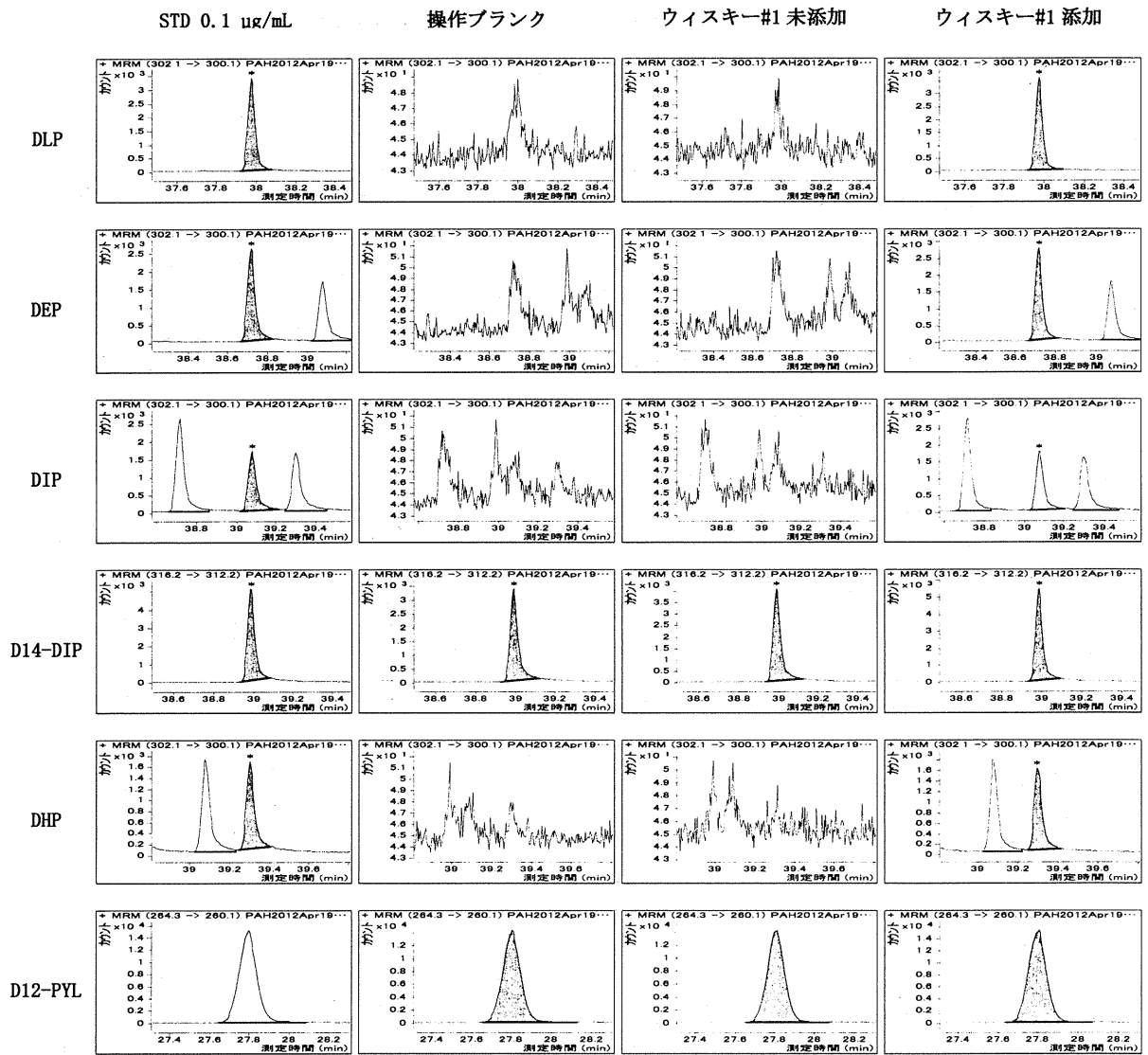


図4 ウイスキーの添加回収試験におけるMRMクロマトグラム(続き)

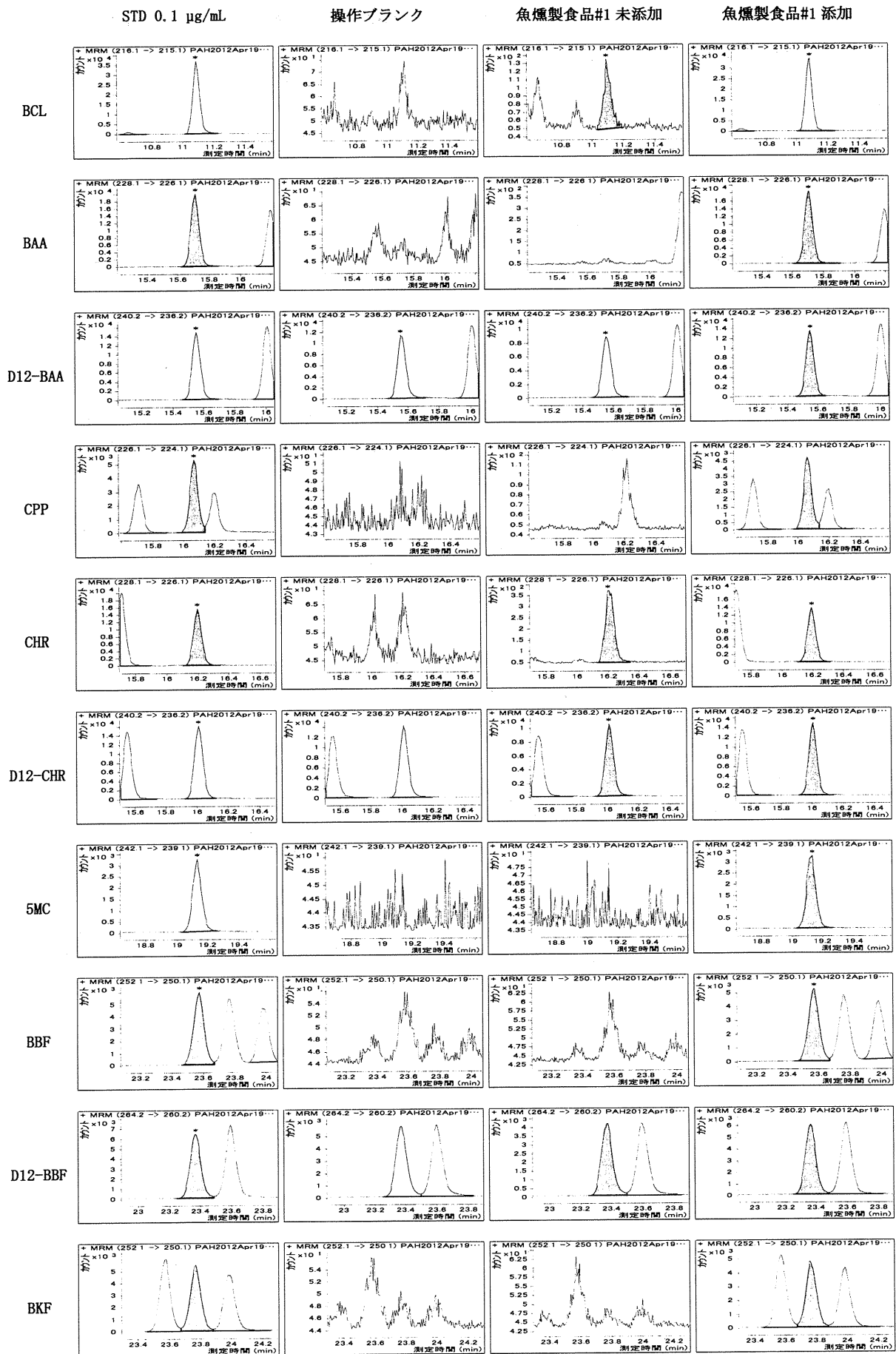


図5 魚燻製食品の添加回収試験におけるMRMクロマトグラム

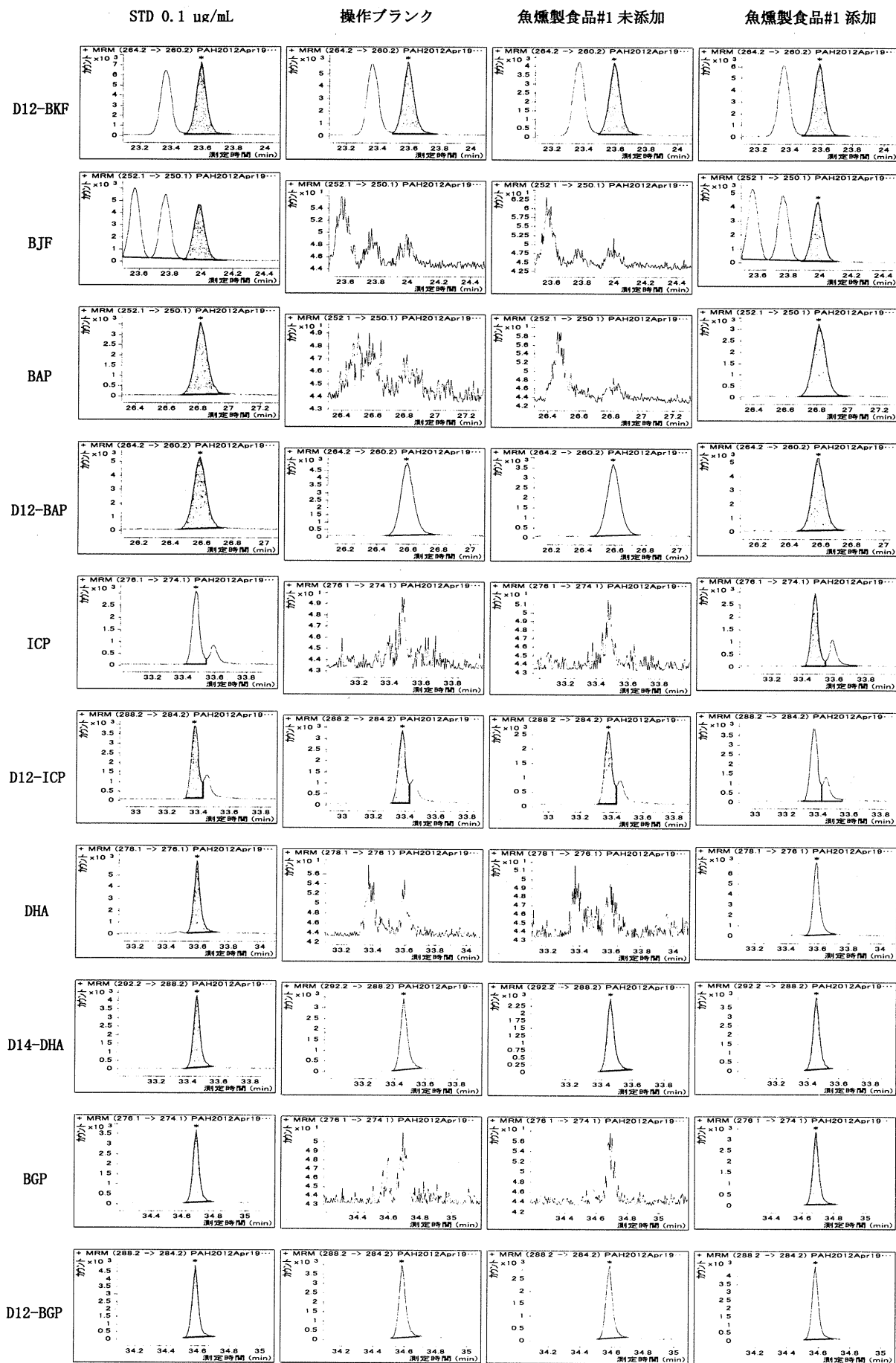


図5 魚燻製食品の添加回収試験におけるMRMクロマトグラム(続き)

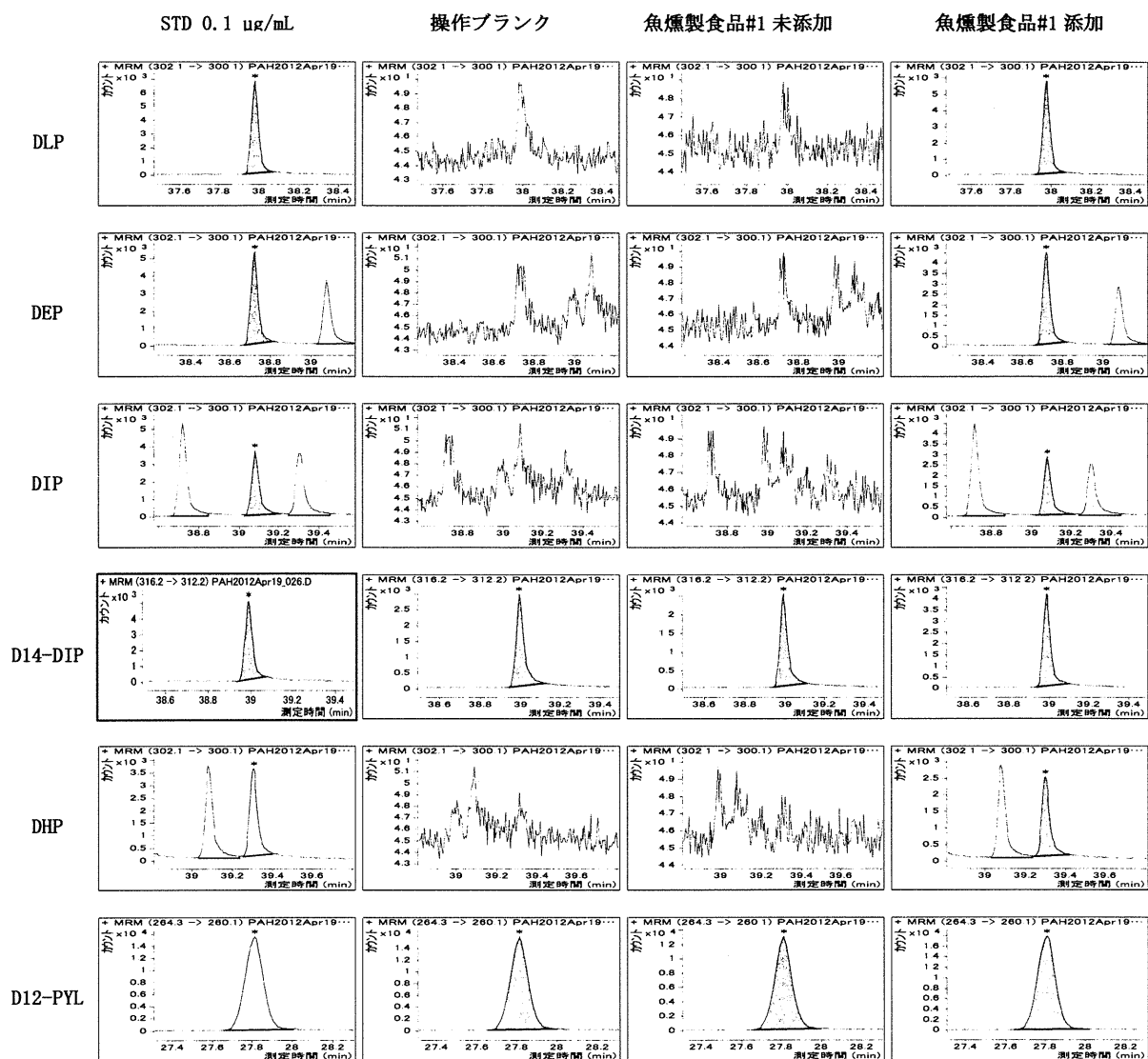


図5 魚燻製食品の添加回収試験におけるMRMクロマトグラム(続き)

分 担 研 究 報 告

食品における有機臭素系化合物の汚染調査

芦塚 由紀