

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

カラムオープン：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

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以下で留去し、残留物に D<sub>12</sub>-PYL (0.5 µg/mL トルエン溶液) 200 µL を添加し試験溶液とした。

かつお削り節及び個体調味料などの乾燥食品については PSA ミニカラム後にシリカゲルミニカラムによる追加精製を行った。PSA ミニカラムからの溶出液の溶媒を留去後、アセトン-ヘキサン (1 : 99) 3 mL に溶解した。この溶液を、予めアセトン-ヘキサン (1 : 99) 15 mL で洗浄したシリカゲルミニカラムに負荷し、さらにアセトン-ヘキサン (1:99) 9 mL を注入した。負荷液を含む全溶出液の溶媒を 40°C以下で留去し、残留物に D<sub>12</sub>-PYL (0.5 µg/mL トルエン溶液) 200 µL を添加し試験溶液とした。

## 5. GC/MS/MS による定量

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：2.5 µL (スプリットレス注入、PEG300 共注入 (500 ng/injection))

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°C；  
測定モード：MRM

内部標準法により PAHs16 種を定量した。サロゲートには D 標識した PAHs を使用した。PAHs16 種全ての D 標識体入手することは不可能であったため、測定対象物の化学構造が直接対応する D 標識体が無い場合は、リテンションタイムが近い D 標識体をサロゲートとして使用した。シリンジスパイクには D 標識したペリレンを使用した。測定対象物質と内標準物質の組み合わせを、表 2 に示した。また、測定対象物質と内標準物質の MRM 測定条件を表 3 に示した。測定対象物質である PAHs16 種については 2 つのプロダクトイオンを設定し、内標準物質 (サロゲート及びシリンジスパイク) については 1 つのプロダクトイオンを設定した。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 試験溶液調製方法の検討

燻製食品の中には脂肪含量が高いものがあり、供試料量を 20g とした場合、粗脂肪重量が GPC カラムの負荷量 (約 0.5 g) を超える可能性があった。そこで、GPC 精製前の脱脂方法として、アセトニトリル-ヘキサン分配を検討した。脂肪含量が高かった燻製ソーセージ (20 g) の抽出液を使用して、アセトニトリル-ヘキサン分配の脱脂効果を検討した。抽出液に含まれる粗脂肪重量は 6.9g であったが、アセトニトリル-ヘキサン分配後は 0.13 g となった。アセトニトリル-ヘキサン分配を行うことにより、抽出した粗脂肪の約 98% が除去でき、GPC カラムへの負荷が可能となった。

次に、GPC 精製後の精製操作として、PSA ミニカラムとシリカゲルミニカラムを検討した。

燻製魚試料、燻製畜肉試料、及び燻製卵試料については、PSA ミニカラム精製により、無色の試験溶液が得られた。しかし、かつお削り節では、PSA ミニカラム精製からの溶出液に着色が認められた。そこで、シリカゲルミニカラムによる精製を追加したところ、無色の試験溶液が得られた。試験溶液調製方法の概略を図1に示した。また、各精製工程における PAHs16 種の回収率を表4に示した。アセトニトリル-ヘキサン分配、PSA ミニカラム及びシリカゲルミニカラムにおける PAHs16 種の回収率は、80~107%、80~108%及び 91~117%と良好であった。DHPの回収率が他の PAHs と比較するとやや低い傾向が認められた。

## 2. 試料マトリックスが GC/MS/MS 測定に与える影響

本分析法を適用する食品の試料マトリックスが GC/MS/MS 測定に与える影響を検討した。燻製サケ、燻製ソーセージ、燻製卵、及びかつお削り節の各ブランク試料より調製した試験溶液に検量線用標準溶液を添加して、マトリックス標準溶液とした。これを GC/MS/MS 測定し、得られた定量値の添加濃度に対する割合を算出した(表5)。各ブランク試料の調製に使用した試料量は、かつお削り節以外は20gとした。かつお削り節については、試料の水分含量が低い(一般的に15%程度)、水分含量を勘案して試料量を10g以下とした。

燻製サケ、燻製ソーセージ及び燻製卵については、測定対象物の定量値は添加濃度に対し90~109%の範囲に収まった。化学構造が直接対応するサロゲートのない測定対象物質(BCL、CPP、5MC、BJF、DLP、DEP、DHP)も含めた PAHs16 種は試料マトリックスの大きな影響を受けることなく定量が可能であった。また、サロゲートについても添加量92~110%の範囲に収まり、試料マトリックスの定量値への大きな影響は認められなかった。

かつお削り節については、2g、5g 及び10g

の供試料量について検討した結果、全て測定対象物質の定量値は86~109%に範囲に収まった。他の食品試料と同様に、化学構造が直接対応するサロゲートのない測定対象物も含めた PAHs16 種は試料マトリックスの大きな影響を受けることなく定量可能であった。しかし、サロゲートの定量値は添加濃度に対して、試料量10gの場合は113~131%、試料量5gの場合は95~121%、試料量2gの場合は89~104%となり、試料量が5g以上であると120%を超える場合があった。各サロゲートの定量値は、シリンジスパイク(D<sub>12</sub>-PYL)に対する相対強度比に基づいて算出される。各サロゲートとシリンジスパイクの化学構造が大きく異なるため、供試料量が多くなると、試料マトリックスの影響を補正することが困難になると考えられる。サロゲートの定量値については、分析結果を評価する際に回収率として示される。試験溶液の調製が正しく行われたか判断する重要な目安とされるため、サロゲートについても試料マトリックスの影響を大きく受けない分析条件とすることが望ましい。そこで、かつお削り節については、測定対象物及びサロゲートの定量に、試料マトリックスが大きく影響しない試料量として2gを設定した。

## 3. ポリトロン抽出の PAHs 抽出効率の検討

食品試料からの PAHs の抽出法としては、アルカリ分解抽出やソックスレー抽出が汎用されている。しかし、アルカリ分解・溶媒抽出については、高濃度のアルカリ溶液を使用するため危険性が高いことや、アルカリ分解に長時間(長い場合で一晩)要する等の問題点がある。また、ソックスレー抽出についても抽出前に試料を脱水させる操作が必要であり、さらに抽出時間も長時間(一般に6時間以上)である。本研究では、抽出操作の迅速化を目的として、ポリトロン抽出の利用を検討するため、その PAHs 抽出効率について評価した。

ポリトロン抽出の PAHs 抽出効率を評価する

試料としては、PAHs を含有する燻製サバ及びかつお削り節を使用した。燻製サバをポリトロン抽出とソックスレー抽出により分析した PAHs の測定結果を表 6 に示した。両抽出法で 2 試行の分析を行い、得られた PAHs 測定値の平均値を比較した。ポリトロン抽出により得られた PAHs 濃度は、ソックスレー抽出の濃度を 100% とすると 94~108%であり、両抽出法の PAHs 抽出効率には大差が無かった。

水分含量の低い乾燥試料を分析する際は、抽出効率を上げるために、水で試料を膨潤した後抽出操作を行うことが農薬分析では一般とされている。そこで、PAHs が含有されるかつお削り節 (2 種) を使用して、膨潤時間が PAHs 抽出効率に与える影響を調べた。試料重量の 4 倍量の水を使用して膨潤し、膨潤時間を 0~120min まで変化させた時の PAHs 濃度を図 2 に示した。検出された PAHs について膨潤時間が 0min の時の濃度を 100%とすると、膨潤時間が 120min までの濃度は 90~107%であり、PAHs 抽出効率について大差が無かった。しかし、農薬などでは乾燥試料における膨潤操作は抽出効率を高めることが一般に知られており、良好な抽出効率を確保するためには予防的な観点から膨潤操作を加えた方が望ましいと考えられた。そこで、試験操作に大きな支障の無い膨潤時間として 1 時間を選択した。

次にかつお削り節などの乾燥試料について、ポリトロン抽出と他の抽出法により得られる PAHs 測定値の比較を行った。ポリトロン抽出とアルカリ分解抽出及びソックスレー抽出により、PAHs が含有されるかつお削り節と貝凍結乾燥品を分析した。かつお削り節の結果を表 7 に、貝凍結乾燥品の結果を表 8 に示す。各抽出について 2 試行の分析を実施し、その平均値を用いて PAHs 抽出効率を評価した。ポリトロン抽出により得られた PAHs 濃度は、アルカリ分解抽出の PAHs 濃度を 100%とすると、かつお削り節では 100~104%、貝凍結乾燥品では 96~104%であった。また、ソックスレー抽出の PAHs 濃度

を 100%とすると、ポリトロン抽出の PAHs 濃度は、かつお削り節では 104~107%、貝凍結乾燥品では 94~112%であった。汎用されている抽出法と比較し、ポリトロン抽出法で得られた PAHs 濃度は、全ての場合で±10%以内に収まった。ポリトロン抽出の PAHs 抽出効率は、アルカリ分解抽出及びソックスレー抽出とほぼ同等であると考えられる。

#### 4. 分析法の性能評価

##### 4-1. PAHs 含有実態調査を目的とした性能評価

実態調査は比較的短時間に実施することを想定しているため、分析値の室内精度 (日間変動) の評価は必須でないと考え、真度と併行精度について評価した。さらに、低濃度まで含有実態を把握する必要があるため、各試料の PAHs の添加濃度は、ブランク試料に含まれる PAHs に影響されず定量可能と考えられる最も低い濃度を選択した。PAHs 16 種について、燻製サケおよび燻製ソーセージでは 0.5 µg/kg、燻製卵では 1.0 µg/kg、かつお削り節では 10 µg/kg を添加濃度として、5 併行分析を 1 日間実施した (表 9)。燻製サケ及び燻製ソーセージでは、PAHs 16 種について真度は 104~117%及び 102~119%、併行精度は 0.5~3.8%及び 0.3~2.8%の良好な結果が得られた。燻製卵では、DHP の真度が 80%を僅かに下回ったが、それ以外の PAHs については真度が 90~104%、併行精度は 0.5~4.1%と良好であった。また、かつお削り節については、DLP、DEP 及び DHP の真度が 100%より 20%以上乖離したが、それらを除いた PAHs の真度は 103~116%、併行精度は 0.2%~3.1%と良好であった。

性能評価時のサロゲートの回収率を図 3 に示した。DLP、DEP 及び DHP の真度が 100%より大きく乖離したかつお削り節では、D-DIP の回収率が他のサロゲートよりも顕著に低かった。DLP、DEP 及び DHP については、直接対応する D 標識体がないため、D-DIP をサロゲートに代用

している。前処理におけるこれら 3 種の PAHs の挙動が D-DIP と類似していないため、真度が顕著に悪くなった可能性が考えられた。さらに、先に示した各精製工程における回収試験の結果 (表 4) では、アセトニトリル-ヘキサン分配及び PSA ミニカラムにおける DHP の回収率は他の PAHs より若干低く、これらの精製工程における DHP の挙動は D-DIP と類似しているとは言えない。以上より、現時点では、DLP、DEP 及び DHP の分析値については、十分な信頼性を確保できていると評価できなかつた。そのため、DLP、DEP 及び DHP の分析値については、参考値とすることとした。

#### 4-2. BAP 等の基準値への適合判定を目的とした性能評価

EU およびアジア諸国等では、食品中の BAP について基準値が定められている。そこで、本分析法の、BAP の基準値への適合判定を目的とした性能評価についても一部の食品について実施した。また、BAP 以外の PAHs についても BAP の評価濃度をあてはめて性能評価を実施することとした。EU の燻製魚および燻製畜肉における BAP の基準値を参考に、PAHs16 種について 2.0 及び 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  を添加濃度として設定し、繰り返し分析 (2 併行 5 日間) を実施した (表 10)。適合判定に係わる試験は、比較的長期にわたって実施することを想定しているため、室内精度についても推定した。

燻製サケでは、添加した 2 濃度において、PAHs16 種の真度は 86~105%、併行精度は 0.6~7.1%、及び室内精度は 0.8~7.1%であった。サロゲートの回収率は 87~109%であった。また、燻製ソーセージでは、添加した 2 濃度において、PAHs16 種の真度は 77~116%、併行精度は 0.4~5.9%、及び室内精度は 1.0~12.7%であった。DHP において、真度がやや低く、室内精度がやや大きい傾向が認められた。サロゲートの回収率は 78~111%であり、D-DIP の回収率が他の PAHs よりも低い傾向があった。直接対

応する D 標識体が無い DHP 等の測定対象物では、真度が 100%から乖離し精度が悪くなる傾向が認められた。多くの国で基準値が定められている BAP については、良好な真度及び精度が得られており、評価濃度における適合判定が可能であると考えられた。また、EU では PAHs4 種 (BAA、CHR、BBF 及び BAP) の合計値についても、別途、基準値が定められている。今回は PAHs4 種の合計値についての評価は実施していないが、BAP 以外の BAA、CHR 及び BBF についても評価した添加濃度について比較的良好な真度と精度が得られた。

### 5. 本分析法の実試料への適用性の検証

#### 5-1. 認証標準試料の分析

燻製した食品には、対象とする PAHs16 種の他にも種々の PAHs が含まれる。これらの PAHs の中には物理化学的な性質が測定対象物と類似しているものがあり、測定の妨害となる可能性が考えられる。そこで、種々の PAHs の共存下でも、本分析法が測定対象物質を選択的に測定できるか、認証標準試料である貝凍結乾燥試料 (SRM2974a) を分析し確認した。本試料は今回対象となる PAHs16 種の内、8 種に対して認証値及び参照値が付与されており、さらに、PAHs16 種以外にも多数の PAHs を含んでいる。認証標準試料を 2 回分析し、得られた PAHs 濃度を認証値及び参照値と比較した結果を表 11 に示した。また、MRM クロマトグラムを図 4 に示した。PAHs 濃度が 2 回とも認証値あるいは参考値の 95%信頼限界を外れた PAHs は、CHR、BBF、BKF、及び BJF であったが、対象ピークの近傍に明らかな妨害ピークは確認できなかった。BBF、BKF、及び BJF については、認証値の平均との差は 20%以内であったが、CHR については参考値と比較して 2 倍以上高い値が得られ、CHR の MRM クロマトグラムには共存する PAHs 等の類似化合物由来のピークが重なっていることが疑われた。認証標準試料には測定対象物質以外の PAHs の一つとして、Triphenylene が含ま

れていることが明示されている。今回使用した GC キャピラリーカラム (VF-17ms) では、CHR と Triphenylene の分離は困難である 3)。さらに、両化合物の構造が類似していることから、MS/MS による両化合物の選択分離も難しい。PAHs が高濃度に検出される試料については、CHR の分析値には Triphenylene が含まれている可能性が高いことに留意する必要がある。また、EU で設定されている CHR を含む PAHs4 種の基準値濃度への適合判定の目的には、本分析法の性能は適当ではなく、別途、CHR と Triphenylene が分離できるような GC キャピラリーカラムを使用した分析が望まれる。

## 5-2. 市販食品の分析

本分析法により市販食品を分析し、その適用性を検証した。燻製魚 19 試料、燻製畜肉類 10 試料、燻製卵 5 試料、かつお削り節 8 試料を本法により分析した結果を表 12 に示す。各食品のサロゲートの回収率は、燻製魚で 61~119%、燻製畜肉類で 63~120%、燻製卵で 72~116%、かつお削り節で 61~120%であった。D-DIP の回収率が他のサロゲートよりも低い傾向があり、燻製サバ 3 試料、燻製畜肉 1 試料、及びかつお削り節 3 試料で 70%を下回った。各食品区分で BAP 濃度が最も高かった試料の MRM クロマトグラムを図 4~7 に例示した。各試料の MRM クロマトグラムの対象ピーク近傍に明らかな妨害ピークは観察されなかった。しかし、BCL については定量下限以上のピークが認められた場合でも、イオン強度比 (定性イオン/定量イオン) が検量線溶液のイオン強度比と比較し著しく高くなった (20%以上)。ブランク試料に PAHs16 種を添加した試料の分析では、このような現象は認められなかったことから、他の PAHs 等の類似化合物のフラグメントが主として定性イオンに影響していることが考えられる。そのため、実態調査の際には、BCL については、CHR、DLP、DEP、DHP と共に参考値とすることが現段階では適当と考えられた。

食品種毎に各 PAHs について定量下限以上となった割合とそれらの含有濃度について表 13 に示した。PAHs 濃度は食品種により大きく異なった。燻製卵では、全ての PAHs が定量下限未満であった。燻製魚と燻製畜肉類では、BCL、BAA、CPP、及び CHR 等が定量下限値以上となる頻度が高かった。かつお削り節では、他の試料よりも定量下限値が高いにもかかわらず、多くの PAHs が定量下限値以上となった。諸外国で基準値が設けられていることの多い BAP は、8 試料中 7 試料で定量下限以上となり、その濃度は 10 ~32 µg/kg であった。

## D. 結論

燻製食品中に含まれる PAHs16 種の分析を対象とした GC/MS/MS 法の開発を検討した。PAHs 含有実態調査への使用を目的に性能評価を実施した結果、DLP、DEP、及び DHP については真度が大きく外れる傾向があり、分析値の信頼性は乏しかった。また、実試料を用いた適用性の検証より、CHR については Triphenylene との分離が悪く、BCL については試料に含まれる測定対象物質以外の PAHs 等の類似化合物の影響が否めないため、含有実態調査の際には分析結果に留意が必要と考えられた。

さらに、本分析法の BAP 等の基準値への適合判定を目的として性能評価を実施した結果、燻製魚と燻製畜肉において、BAP は評価した濃度における適合判定が可能であると考えられた。しかし、PAHs4 種の基準値への適合判定の際には、CHR と Triphenylene の分離が不十分であるため、本分析法の使用は適当でないと考えられる。

## E. 参考文献

1) 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

2) 農林水産省、有害化学物質含有実態調査結果データ集 (平成 15～22 年度)

3) Jira W, Ziegenhals K, Speer K. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method for the determination of 16 European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and edible oils. Food Additives Contaminants, 25 (2008) 704-713.

## F. 研究業績

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

1) 堤 智昭, 足立 利華, 松田 りえ子: 食品中の多環芳香族炭化水素の分析法の検討, 第 49 回全国衛生化学技術協議会年会 (2012. 11).

表1 測定対象となる PAHs16 種

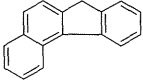
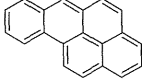
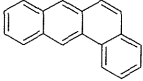
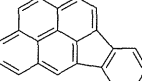

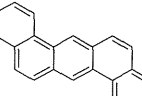
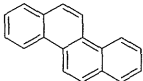
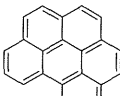
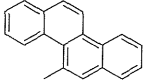
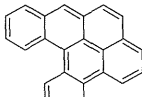
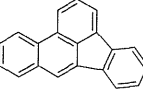
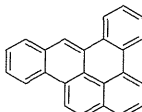
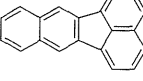
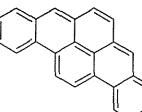
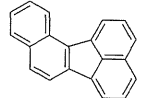
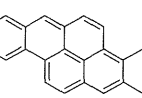
化合物名	略称	分子式	HRGC/MS	Structural Formulae	IARC Classification	化合物名	略称	分子式	HRGC/MS	Structural Formulae	IARC Classification
Benzo[c]fluorene	BCL	C17H12	216.0939		Group 3	Benzo[a]pyrene	BAP	C20H12	252.0939		Group 1
Benzo[a]anthracene	BAA	C18H12	228.0939		Group 2B	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	ICP	C22H12	276.0939		Group 2B
Cyclopenta[c,d]pyrene	CPP	C18H10	226.07825		Group 2A	Dibenzo[a,h]anthracene	DHA	C22H14	278.10955		Group 2A
Chrysene	CHR	C18H12	228.0939		Group 2B	Benzo[g,h,i]perylene	BGP	C22H12	276.0939		Group 3
5-methylchrysene	5MC	C19H14	242.10955		Group 3	Dibenzo[a,i]pyrene	DLP	C24H14	302.10955		Group 2A
Benzo[b]fluoranthene	BBF	C20H12	252.0939		Group 2B	Dibenzo[a,e]pyrene	DEP	C24H14	302.10955		Group 3
Benzo[k]fluoranthene	BKF	C20H12	252.0939		Group 2B	Dibenzo[a,i]pyrene	DIP	C24H14	302.10955		Group 2B
Benzo[j]fluoranthene	BJF	C20H12	252.0939		Group 2B	Dibenzo[a,h]pyrene	DHP	C24H14	302.10955		Group 2B

表2 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	内標準物質	
	サロゲート	シリンジスパイク
BCL	D <sub>12</sub> -BAA	D <sub>12</sub> -PYL
BAA		
CPP		
CHR	D <sub>12</sub> -CHR	
5MC		
BBF	D <sub>12</sub> -BBF	
BKF	D <sub>12</sub> -BKF	
BJF		
BAP	D <sub>12</sub> -BAP	
ICP	D <sub>12</sub> -ICP	
DHA	D <sub>14</sub> -DHA	
BGP	D <sub>12</sub> -BGP	
DLP	D <sub>14</sub> -DIP	
DEP		
DIP		
DHP		

表3 測定対象物質と内標準物質のMRM測定条件

	化合物名	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	BCL	10.61	216.1	215.1	17	189.1	38
	BAA	15.28	228.1	226.1	23	202.1	23
	CPP	15.44	226.1	224.1	32	200.1	29
	CHR	15.57	228.1	226.1	26	202.1	23
	5MC	18.42	242.1	239.1	32	215.1	17
	BBF	22.78	252.1	250.1	26	226.1	23
	BKF	22.97	252.1	250.1	26	226.1	26
	BJF	23.40	252.1	250.1	26	226.1	23
	BAP	25.89	252.1	250.1	26	226.1	23
	ICP	32.96	276.1	274.1	29	250.1	26
	DHA	33.09	278.1	276.1	26	252.1	23
	BGP	34.40	276.1	274.1	32	275.1	29
	DLP	37.73	302.1	300.1	26	298.1	59
	DEP	38.48	302.1	300.1	26	276.1	26
DIP	38.71	302.1	300.1	26	276.1	26	
DHP	38.92	302.1	300.1	26	276.1	26	
内標準物質 (サロゲート)	D <sub>12</sub> -BAA	14.95	240.2	236.2	25	—	—
	D <sub>12</sub> -CHR	15.57	240.2	236.2	25	—	—
	D <sub>12</sub> -BBF	22.58	264.2	260.2	25	—	—
	D <sub>12</sub> -BKF	23.01	264.2	260.2	28	—	—
	D <sub>12</sub> -BAP	25.67	264.2	260.2	28	—	—
	D <sub>12</sub> -ICP	32.86	288.2	284.2	32	—	—
	D <sub>14</sub> -DHA	32.94	292.2	288.2	29	—	—
	D <sub>12</sub> -BGP	34.12	288.2	284.2	29	—	—
D <sub>14</sub> -DIP	38.61	316.2	312.2	29	—	—	
内標準物質 (シリンジスパイク)	D <sub>12</sub> -PYL	26.81	264.3	260.1	29	—	—



表 4 各精製工程における PAHs16 種の回収率<sup>1)</sup>

測定対象物質	PAHs回収率(%)		
	アセトニトリル-ヘキサン分配	PSAミニカラム	シリカゲルミニカラム
BCL	87	97	91
BAA	103	94	99
CPP	93	103	103
CHR	90	95	97
5MC	98	106	95
BBF	99	94	100
BKF	102	96	101
BJF	107	93	102
BAP	95	96	100
ICP	93	93	100
DHA	106	92	102
BGP	90	100	101
DLP	107	108	117
DEP	103	96	112
DIP	100	93	99
DHP	80	80	93

1) アセトニトリル-ヘキサン分配については、燻製魚試料の抽出液にPAHs16種を添加した試料を使用して回収率を算出した(添加濃度は0.1 g/mL)。PSA及びシリカゲルミニカラムについては、燻製魚試料のGPC精製後及びPSAミニカラム精製後の溶液にPAHs16種を添加した試料を使用して回収率を算出した(添加濃度は0.1 g/mL)。

表 5 各燻製食品の試料マトリックスの GC/MS/MS 測定への影響

測定対象物質	測定対象物の回収率, %(サロゲートの回収率, %)					
	燻製サケ	燻製ソーセージ	燻製卵	かつお削り節		
	20g	20g	20g	10 g	5 g	2 g
BCL	96 -	102 -	93	91 -	99 -	99 -
BAA	99 (108)	100 (103)	90 (101)	100 (131)	102 (117)	102 (100)
CPP	96 -	104 -	106	105 -	107 -	109 -
CHR	99 (110)	98 (107)	91 (105)	102 (121)	103 (118)	104 (104)
5MC	98 -	99 -	98	105 -	106 -	106 -
BBF	99 (105)	98 (103)	99 (102)	101 (121)	102 (116)	101 (100)
BKF	99 (103)	101 (100)	101 (102)	97 (125)	102 (113)	102 (95)
BJF	99 -	109 -	101	101 -	104 -	103 -
BAP	100 (105)	99 (106)	101 (101)	98 (136)	100 (121)	101 (101)
ICP	100 (99)	99 (99)	105 (98)	97 (118)	101 (98)	102 (95)
DHA	99 (100)	100 (98)	100 (101)	98 (114)	99 (97)	100 (96)
BGP	101 (100)	98 (102)	91 (100)	100 (119)	101 (98)	102 (97)
DLP	105 -	102 -	98	110 -	106 -	106 -
DEP	103 -	103 -	102	106 -	106 -	105 -
DIP	100 (92)	100 (96)	101 (99)	95 (113)	102 (95)	102 (89)
DHP	93 -	97 -	97	86 -	101 -	97 -

1)各試料のブランク試験溶液に検量液を添加した溶液を測定し、測定対象物質及びサロゲートの定量値の添加量に対する割合を回収率として示した。測定対象物質の溶液濃度は0.1 µg/mL、サロゲートの溶液濃度は0.2 µg/mLあるいは0.4 µg/mLとした。

表6 ポリトロン抽出とソックスレー抽出のPAHs抽出効率の比較（サバ燻製試料）

測定対象物質	PAHs濃度, $\mu\text{g}/\text{kg}^{1)}$						PAHs濃度の割合 P/S(%)
	ポリトロン(P)			ソックスレー(S)			
	1st	2nd	Ave.	1st	2nd	Ave.	
BCL	(14.8)	(14.8)	(14.8)	(15.3)	(15.8)	(15.5)	95
BAA	(12.9)	(12.9)	(12.9)	(13.3)	(13.7)	(13.5)	96
CPP	(10.6)	(10.7)	(10.7)	(10.2)	(10.7)	(10.4)	102
CHR	(15.5)	(15.7)	(15.6)	(17.0)	(16.4)	(16.7)	94
5MC	- <sup>2)</sup>	-	-	-	-	-	-
BBF	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	99
BKF	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	99
BJF	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	99
BAP	3.6	3.6	3.6	3.5	3.6	3.6	100
ICP	1.9	1.8	1.8	1.8	1.9	1.9	98
DHA	-	-	-	-	-	-	-
BGP	1.9	1.9	1.9	1.9	2.0	1.9	98
DLP	-	-	-	-	-	-	-
DEP	-	-	-	-	-	-	-
DIP	-	-	-	-	-	-	-
DHP	-	-	-	-	-	-	-

1) 0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以上のピークについて数値化した。

表7 ポリトロン抽出法と他の抽出法におけるPAHs抽出効率の比較（かつお削り節）

測定対象物質 <sup>1)</sup>	PAHs濃度, $\mu\text{g}/\text{kg}^{1)}$									PAHs濃度の比較 <sup>2)</sup>	
	ポリトロン抽出(P)			アルカリ分解抽出(A)			ソックスレー抽出(S)			P/A(%)	P/S(%)
	1st	2nd	Ave.	1st	2nd	Ave.	1st	2nd	Ave.		
BCL	78.0	74.5	76.2	72.7	75.9	74.3	72.1	72.8	72.4	103	105
BAA	106.4	101.8	104.1	101.2	106.9	104.0	98.5	100.3	99.4	100	105
CPP	71.2	67.1	69.1	64.3	68.5	66.4	63.9	64.8	64.4	104	107
CHR	161.5	154.5	158.0	155.2	159.7	157.4	150.2	152.1	151.2	100	105
5MC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BBF	33.4	31.4	32.4	32.3	32.8	32.6	30.8	30.8	30.8	100	105
BKF	14.6	14.1	14.3	14.3	14.3	14.3	13.9	13.7	13.8	100	104
BJF	25.1	24.1	24.6	24.3	24.3	24.3	23.6	23.5	23.6	101	104
BAP	24.4	22.9	23.7	23.3	23.6	23.4	21.9	21.9	21.9	101	108
ICP	11.3	11.1	11.2	11.0	11.2	11.1	10.8	10.7	10.8	101	104
DHA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BGP	9.5	9.1	9.3	9.2	9.3	9.2	8.9	8.8	8.9	101	105
DLP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DEP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DIP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DHP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1) 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以上のピークについて数値化した。

2) 各抽出法で得られたPAHs濃度の平均値を使用

表8 ポリトロン抽出法と他の抽出法におけるPAHs抽出効率の比較（貝凍結乾燥試料）

測定対象物質 <sup>1)</sup>	PAHs濃度, $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>1)</sup>									PAHs濃度の比較 <sup>2)</sup>	
	ポリトロン抽出(P)			アルカリ分解抽出(A)			ソックスレー抽出(S)			P/A(%)	P/S(%)
	1st	2nd	Ave.	1st	2nd	Ave.	1st	2nd	Ave.		
BCL	15.7	18.0	16.9	16.0	16.6	16.3	17.2	18.7	18.0	(103)	(94)
BAA	34.9	36.2	35.6	37.2	37.0	37.1	34.1	35.5	34.8	(96)	(102)
CPP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CHR	198.9	206.5	202.7	195.0	195.1	195.0	194.7	196.7	195.7	(104)	(104)
5MC	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BBF	47.4	49.4	48.4	47.1	46.8	46.9	46.4	48.7	47.6	(103)	(102)
BKF	21.1	21.6	21.4	20.9	20.6	20.8	17.5	21.3	19.4	(103)	(110)
BJF	24.9	25.3	25.1	25.0	24.8	24.9	20.0	24.6	22.3	(101)	(112)
BAP	9.8	9.6	9.7	9.7	9.7	9.7	9.6	10.3	10.0	(100)	(97)
ICP	16.1	16.8	16.4	16.2	16.4	16.3	15.9	17.1	16.5	(101)	(100)
DHA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BGP	24.5	25.4	24.9	24.6	24.4	24.5	25.2	25.5	25.4	(102)	(98)
DLP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DEP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DIP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DHP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1) 5 g/kg以上のピークについて数値化した。

2) 各抽出法で得られたPAHs濃度の平均値を使用

表9 燻製食品に含まれるPAHsの実態調査を目的とした性能評価試験

測定対象物質	燻製サーモン			燻製ソーセージ			燻製卵			かつお削り節		
	添加濃度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	真度 (%)	併行精度 (RSD,%)	添加濃度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	真度 (%)	併行精度 (RSD,%)	添加濃度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	真度 (%)	併行精度 (RSD,%)	添加濃度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	真度 (%)	併行精度 (RSD,%)
BCL	0.5	105	1.6	0.5	108	1.0	1.0	90	0.5	10	114	3.1
BAA	0.5	108	0.8	0.5	114	0.3	1.0	99	0.8	10	113	1.3
CPP	0.5	107	3.8	0.5	110	1.5	1.0	95	4.1	10	111	0.4
CHR	0.5	111	0.6	0.5	110	1.4	1.0	98	1.2	10	116	1.1
5MC	0.5	106	0.5	0.5	102	1.6	1.0	98	2.6	10	103	1.2
BBF	0.5	108	0.9	0.5	107	0.8	1.0	98	0.6	10	106	1.0
BKF	0.5	105	0.5	0.5	108	0.9	1.0	104	0.9	10	110	0.2
BJF	0.5	109	1.1	0.5	119	1.8	1.0	104	1.4	10	110	0.6
BAP	0.5	108	1.4	0.5	107	0.4	1.0	96	1.0	10	108	0.3
ICP	0.5	110	0.6	0.5	108	2.8	1.0	98	1.4	10	106	1.2
DHA	0.5	106	1.0	0.5	104	1.2	1.0	99	1.6	10	104	0.4
BGP	0.5	110	1.6	0.5	109	0.8	1.0	96	2.0	10	106	0.7
DLP	0.5	109	1.9	0.5	107	2.1	1.0	98	1.4	10	142	1.1
DEP	0.5	117	0.9	0.5	118	0.9	1.0	104	2.1	10	125	1.8
DIP	0.5	116	1.1	0.5	105	2.4	1.0	98	1.2	10	103	1.5
DHP	0.5	104	1.3	0.5	108	1.8	1.0	79	3.2	10	77	3.1

各食品について0.5~10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ のPAHsを添加した試料を繰り返し分析した(5併行1日間)。

表 10 燻製食品に含まれる PAHs の基準値への適合判定を目的とした性能評価試験

測定対象物質	添加濃度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	燻製サーモン			燻製ソーセージ		
		真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	室内精度 (RSD, %)	真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	室内精度 (RSD, %)
BCL	2	93	2.5	5.4	101	2.9	3.2
	5	90	1.4	5.8	99	1.5	4.1
BAA	2	100	1.3	3.0	116	1.2	2.7
	5	100	1.1	1.7	111	0.4	3.5
CPP	2	90	7.1	7.1	96	3.9	3.9
	5	92	3.0	3.6	94	3.4	5.0
CHR	2	98	0.7	1.1	105	0.9	2.4
	5	99	1.1	1.2	105	1.6	2.2
5MC	2	99	0.7	2.5	105	4.0	5.8
	5	99	1.2	2.6	104	1.4	4.7
BBF	2	97	0.8	1.2	103	1.1	2.0
	5	98	1.0	1.1	104	1.0	2.4
BKF	2	99	0.6	0.8	106	0.6	1.3
	5	100	1.3	1.4	107	1.0	1.6
BJF	2	100	0.7	1.6	115	1.3	1.7
	5	101	1.0	2.0	115	1.1	1.1
BAP	2	95	0.7	1.5	99	0.9	1.0
	5	96	0.8	1.6	99	2.0	2.1
ICP	2	98	1.2	1.8	104	2.4	2.5
	5	99	2.6	2.6	105	1.2	1.2
DHA	2	105	1.8	2.2	104	1.1	1.2
	5	105	1.1	1.4	106	0.7	1.0
BGP	2	98	1.3	1.4	102	1.6	1.7
	5	99	1.3	1.9	103	0.8	1.3
DLP	2	98	2.0	2.5	102	3.2	3.9
	5	100	1.0	2.4	104	1.4	3.5
DEP	2	102	1.4	3.2	111	2.6	2.7
	5	104	1.3	2.4	114	1.0	1.2
DIP	2	97	1.3	1.3	100	1.6	3.4
	5	99	1.2	1.8	101	0.7	3.1
DHP	2	86	4.0	4.0	83	5.9	5.9
	5	90	2.1	4.2	77	4.0	12.7

各食品について2.0及び5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ のPAHsを添加した試料を繰り返し分析した(1日2併行、5日間)。

表 11 本分析法による認証標準試料 (SRM2974a) の PAHs 分析結果

測定対象物質 <sup>1)</sup>	PAHs濃度, $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>1)</sup>		認証値 <sup>2)</sup> (参照値)
	1st	2nd	
BAA	34.9 (112)	36.2 (116)	31.1 $\pm$ 3.9
CHR	198.9 (234)	206.5 (243)	(85.1 $\pm$ 1.1)
BBF	47.4 (114)	49.4 (119)	41.5 $\pm$ 2.6
BKF	21.1 (111)	21.6 (114)	18.95 $\pm$ 0.54
BJF	24.9 (116)	25.3 (118)	21.4 $\pm$ 1.1
BAP	9.8 (100)	9.6 (99)	9.73 $\pm$ 0.43
ICP	16.1 (108)	16.8 (113)	(14.9 $\pm$ 4.5)
BGP	24.5 (103)	25.4 (107)	23.7 $\pm$ 2.2

1) ( ) 内は認証値あるいは参考値の平均値を100とした割合

2) 平均値 $\pm$ 95%信頼限界

表 12 本分析法による市販食品の PAHs 分析結果

食品名	試料 No.	PAHs <sup>1)</sup>																
		BCL	BAA	CPP	CHR	5MC	BBF	BKF	BJF	BAP	ICP	DHA	BGP	DLP	DEP	DIP	DHP	
燻製魚	サケ	#1	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND	
		#2	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND
		#3	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	ND	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND
		#4	(1.0) <sup>2)</sup>	0.55	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND
		#5	Tr	Tr	ND	Tr	ND	Tr	ND	Tr	Tr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		#6	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	ND	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND
	サバ	#1	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	ND	ND	Tr	Tr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
		#2	(49) <sup>3)</sup>	72	27	(117)	ND	19	8.7	14	12	6.0	Tr	5.1	Tr	Tr	Tr	
		#3	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
		#4	(13)	13	11	14	ND	3.3	1.3	2.3	3.6	1.8	Tr	1.7	Tr	Tr	Tr	
		#5	(1.1)	0.55	0.62	0.63	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	ND	ND	ND
		#6	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND
	ニシン、サンマ、ホッケ、シシャモ	#1	(26)	20	19	24	ND	4.4	2.2	3.9	4.1	1.8	Tr	1.8	Tr	Tr	Tr	
		#2	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	
		#3	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	
		#4	(2.1)	1.7	Tr	1.4	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	ND	ND	ND	
		#5	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	ND	ND	ND	
		#6	(0.70)	Tr	Tr	0.54	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	
燻製畜肉類	ウィンナー、ハム等	#7	(1.5)	1.3	1.2	1.4	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	ND	ND	
		#1	Tr	Tr	ND	Tr	ND	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	
		#2	Tr	Tr	ND	Tr	ND	Tr	ND	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	
		#3	(2.5)	2.2	2.3	1.9	ND	0.52	Tr	Tr	0.58	Tr	Tr	Tr	ND	ND	ND	
		#4	(2.0)	1.5	1.8	1.3	ND	Tr	Tr	Tr	0.52	Tr	Tr	Tr	ND	ND	ND	
		#5	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	ND	ND	ND	
		#6	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	
		#7	Tr	Tr	ND	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	ND	ND	ND	
		#8	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	ND	ND	ND	
		#9	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	
燻製卵	#10	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND		
	#1	Tr	Tr	ND	Tr	ND	ND	Tr	ND	Tr	Tr	ND	ND	ND	ND	ND		
	#2	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	ND	ND	ND		
	#3	Tr	Tr	ND	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND		
	#4	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	Tr	Tr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
かつお削り節	#5	Tr	ND	ND	ND	ND	ND	Tr	ND	Tr	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
	#1	(73)	105	76	158	ND	29	14	22	24	10	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr		
	#2	(74)	71	34	98	ND	15	Tr	13	14	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr		
	#3	(82)	129	47	218	ND	45	18	29	32	13	Tr	(11)	Tr	Tr	Tr		
	#4	(86)	125	60	207	ND	37	17	28	26	14	Tr	(12)	Tr	Tr	Tr		
	#5	(64)	108	32	179	ND	32	15	25	25	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	Tr		
	#6	(40)	35	10	58	ND	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	Tr		
	#7	(59)	53	31	71	ND	12	Tr	11	12	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	Tr		
#8	(75)	107	62	173	ND	34	15	25	25	12	Tr	(11)	ND	Tr	Tr			

1) BCL、CHR、DLP、DEP、DHPについては参考値とした。また、検出されたが定量下限値以下のものはTrとした。燻製魚及び畜肉の定量下限は0.5 µg/kg、燻製卵は1.0 µg/kg、かつお削り節は10 µg/kgとした。

2) ( )は定量イオンと定性イオンの強度比が標準溶液と比較して±20%を超過

3) 定量上限を超過した場合は下線を付記した。

表 13 本分析法による市販食品の PAHs 分析結果 (概要)

	燻製魚 (サーモン、サバ等) 19試料		燻製畜肉 (ウィンナー、ハム等) 10試料		燻製卵 5試料		かつお削り節 8試料	
	定量下限以上 の割合 (%)	濃度範囲 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量下限以上 の割合 (%)	濃度範囲 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量下限以上 の割合 (%)	濃度範囲 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量下限以上 の割合 (%)	濃度範囲 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
BCL <sup>1)</sup>	42	0.70 ~ 49	20	2.0 ~ 2.5	0	—	100	40 ~ 86
BAA	37	0.55 ~ 72	20	1.5 ~ 2.2	0	—	100	35 ~ 129
CPP	21	0.62 ~ 27	20	1.8 ~ 2.3	0	—	100	10 ~ 76
CHR <sup>1)</sup>	37	0.54 ~ 117	20	1.3 ~ 1.9	0	—	100	58 ~ 218
5MC	0	—	0	—	0	—	0	—
BBF	16	3.3 ~ 19	10	0.52 ~ 0.52	0	—	88	12 ~ 45
BKF	16	1.3 ~ 8.7	0	—	0	—	63	14 ~ 18
BJF	16	2.3 ~ 14	0	—	0	—	88	11 ~ 29
BAP	16	3.6 ~ 12	20	0.52 ~ 0.58	0	—	88	12 ~ 32
ICP	16	1.8 ~ 6.0	0	—	0	—	50	10 ~ 14
DHA	0	—	0	—	0	—	0	—
BGP	16	1.7 ~ 5.1	0	—	0	—	38	11 ~ 12
DLP <sup>1)</sup>	0	—	0	—	0	—	0	—
DEP	0	—	0	—	0	—	0	—
DIP <sup>1)</sup>	0	—	0	—	0	—	0	—
DHP <sup>1)</sup>	0	—	0	—	0	—	0	—

1) 参考値とする。



図1 試験溶液の調製方法

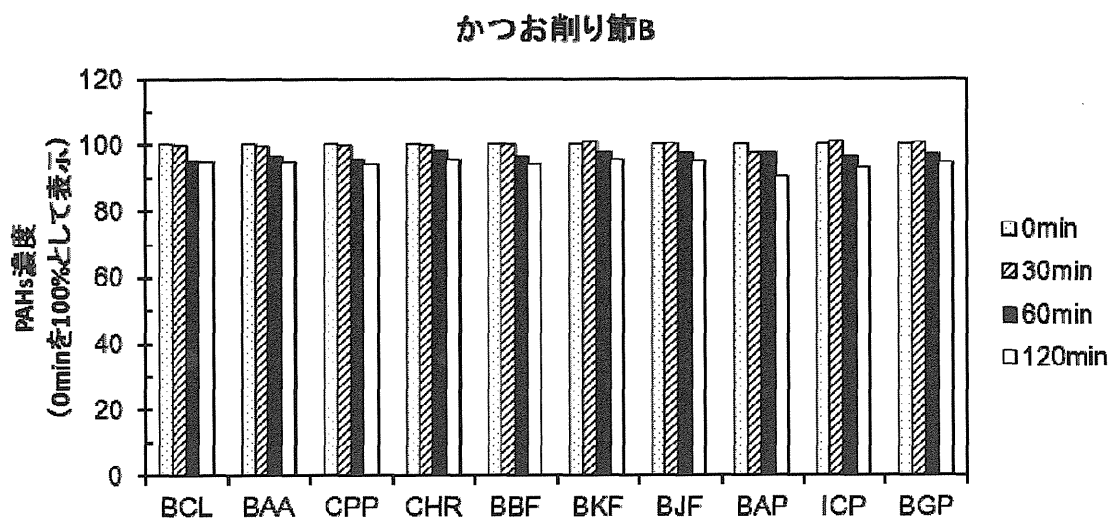
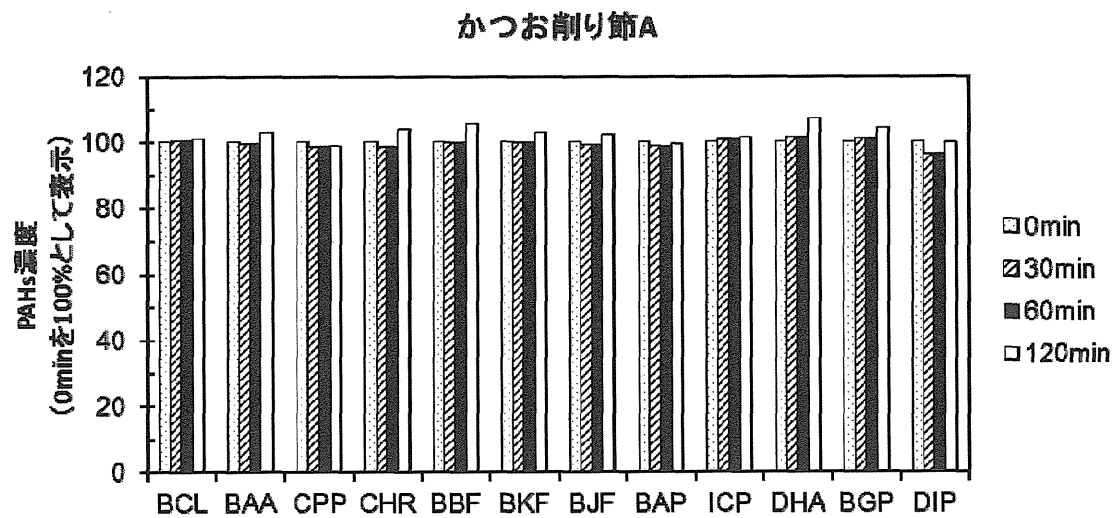


図2 かつお削り節試料の膨潤時間がPAHs抽出効率に与える影響



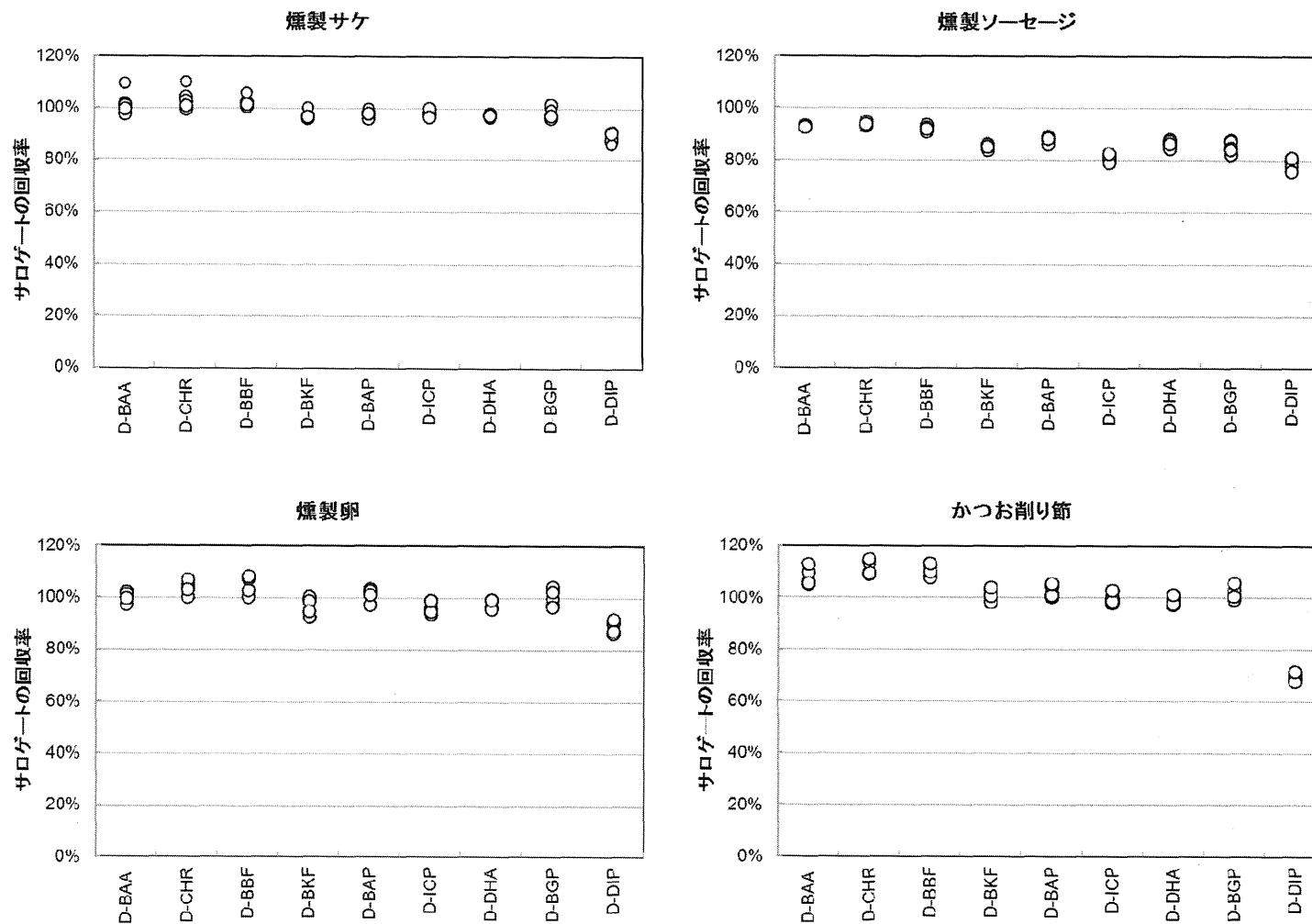


図3 性能評価試験におけるサロゲート回収率

@TD 0.1 ppm

認証標準試料

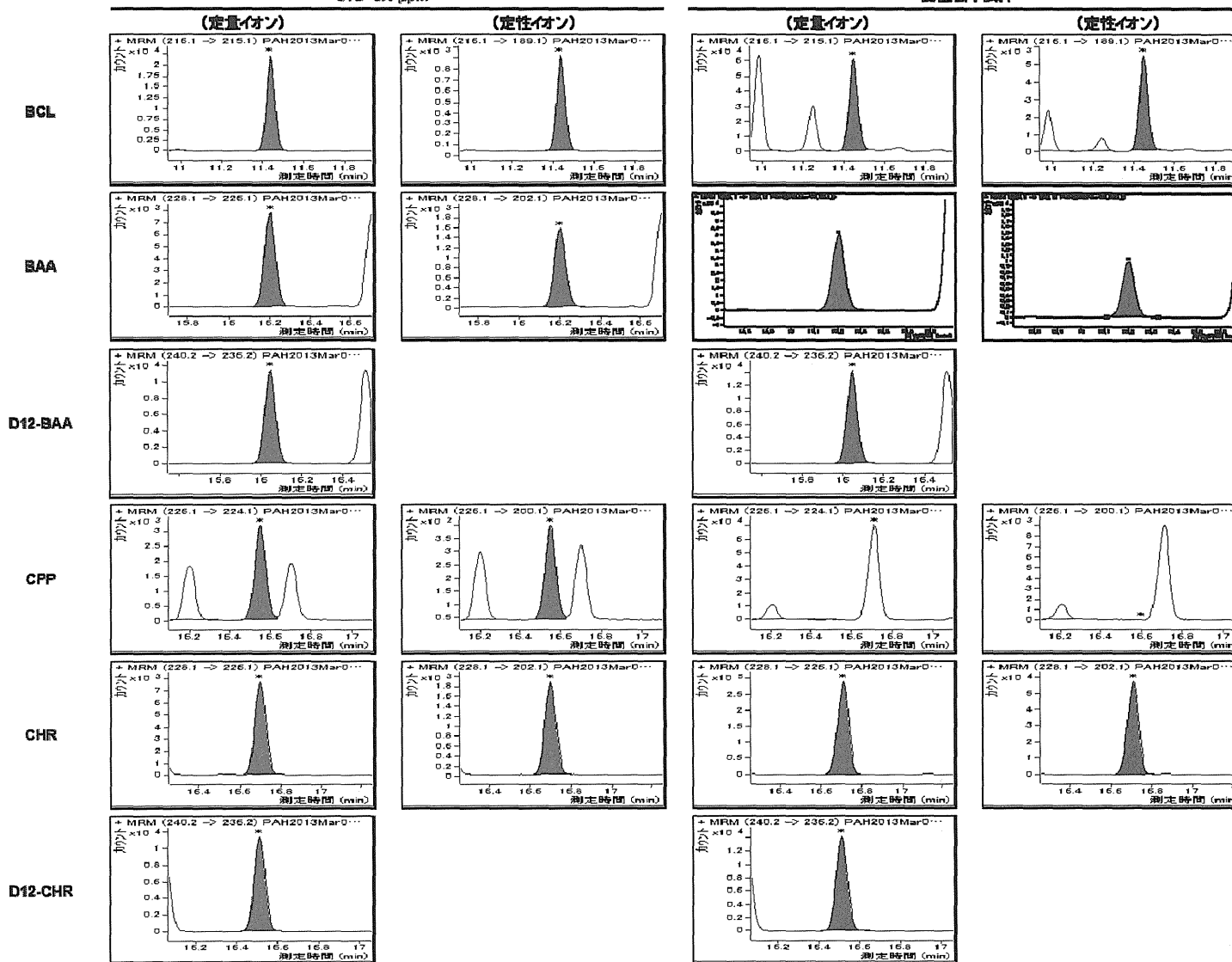


図4 認証標準試料のMRMクロマトグラフ

8TD 0.1 ppm

認証標準試料

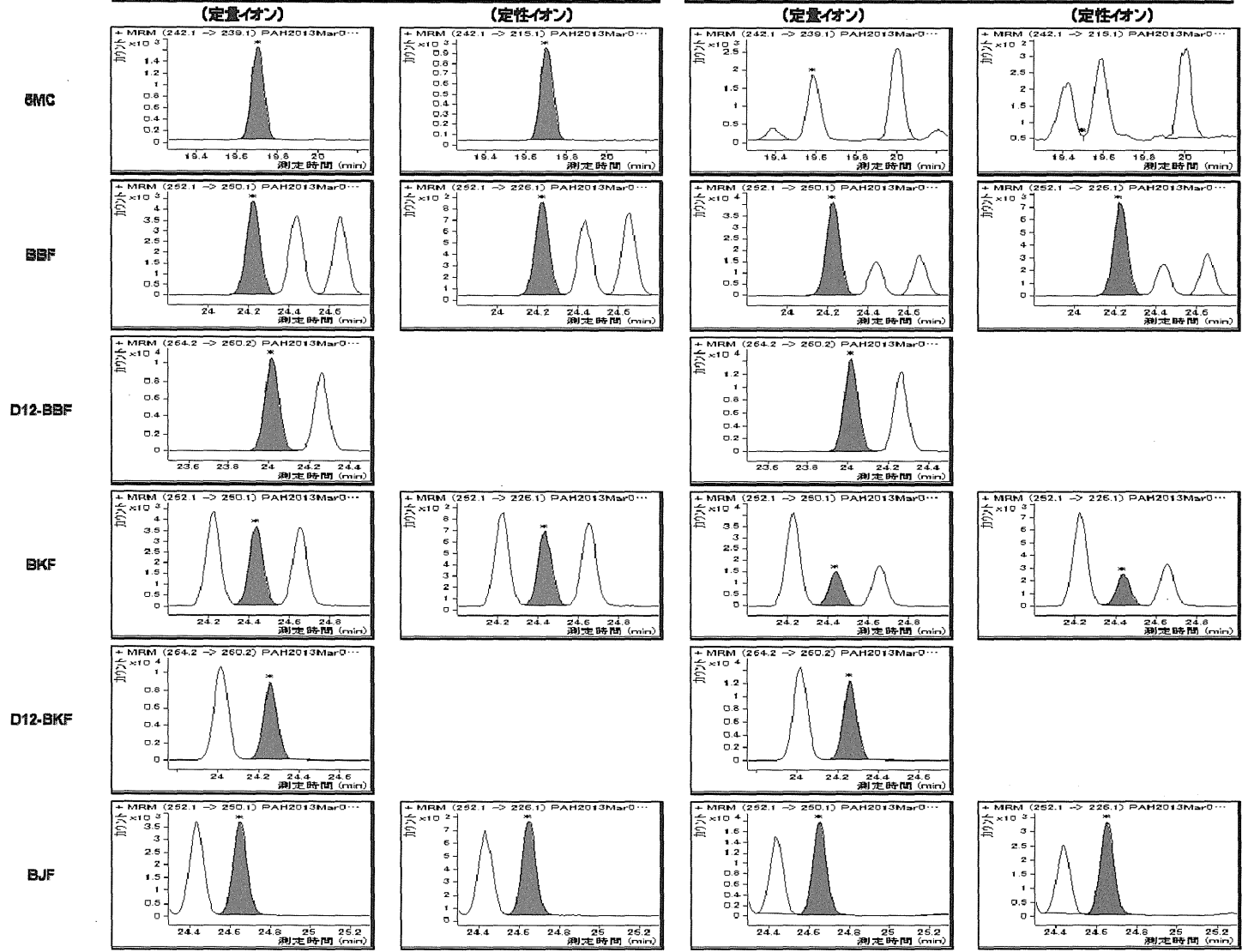


図4 認証標準試料のMRMクロマトグラフ(つづき)

8TD 0.1 ppm

認証標準試料

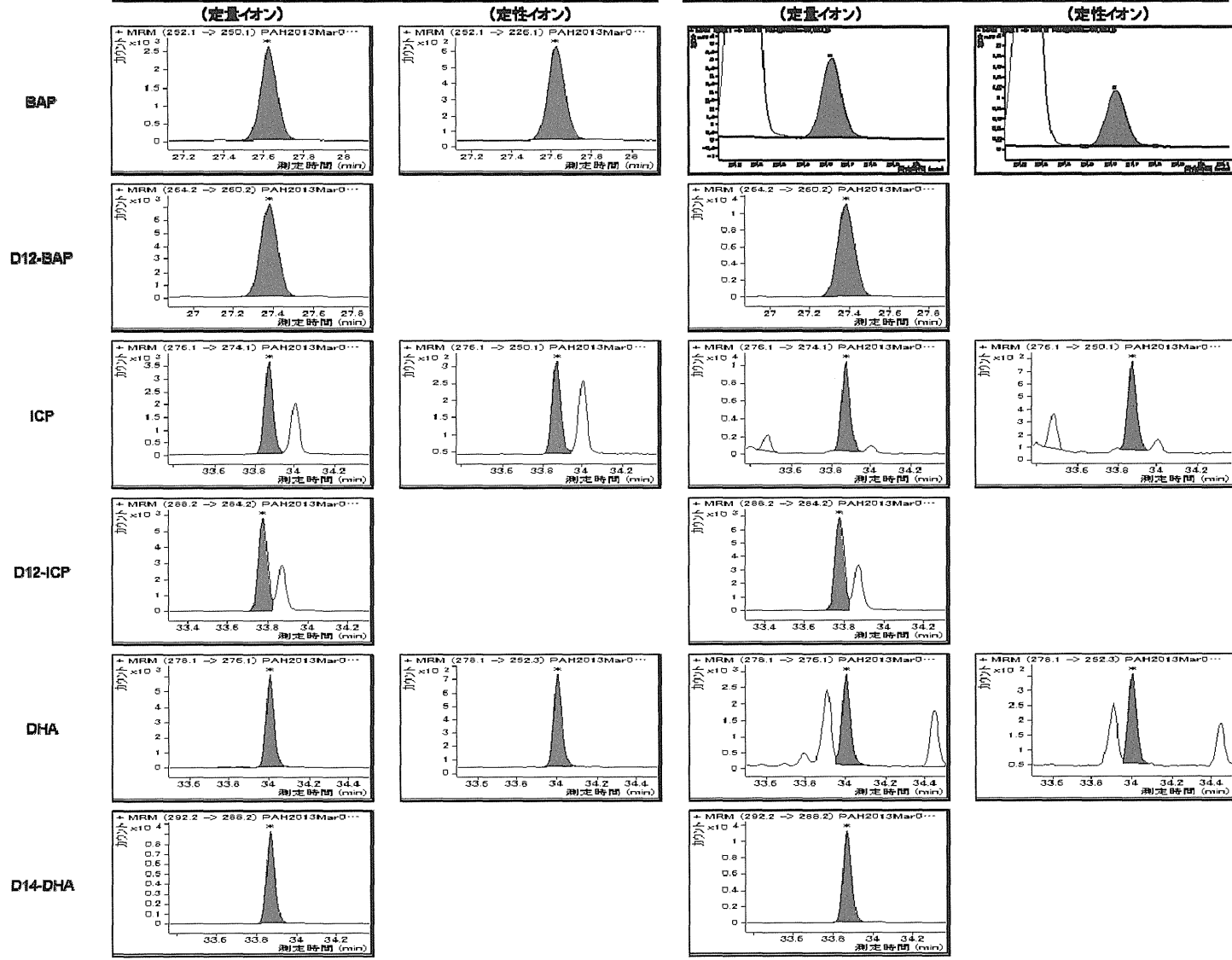


図4 認証標準試料のMRMクロマトグラフ(つづき)