

表 8-3. 外部精度管理試験結果

機関：G

化合物名	測定値 (ng/g)					平均値	標準偏差	変動係数	最大値	最小値
	1	2	3	4	5					
試料：スモークサーモン（非照射）										
2-DCB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-TCB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
試料：チーズ（1.6 kGy 照射）										
2-DCB	203	221	249	195	254	224	27	12	254	195
2-TCB	126	124	142	121	125	128	8	6	142	121
試料：ピーナッツバター（1.2 kGy 照射）										
2-DCB	84.2	92.9	52.5	72.6	111	82.7	22	27	111	52.5
2-TCB	48.7	48.9	28.9	36.0	54.1	43.3	10	24	54.1	28.9

機関：H

化合物名	測定値 (ng/g)					平均値	標準偏差	変動係数	最大値	最小値
	1	2	3	4	5					
試料：スモークサーモン（非照射）										
2-DCB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-TCB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
試料：チーズ（1.6 kGy 照射）										
2-DCB	94.4	110	123	113	115	111	10	9	123	94.4
2-TCB	61.0	63.6	68.8	65.3	66.5	65.0	3	5	68.8	61.0
試料：ピーナッツバター（1.2 kGy 照射）										
2-DCB	70.0	65.5	61.9	45.7	70.7	62.8	10	16	70.7	45.7
2-TCB	45.7	43.0	40.1	39.6	43.5	42.4	3	6	45.7	39.6

表 9-1. 外部精度管理試験まとめ

チーズ (1.6 kGy 照射)

2-DCB	平均値 (ng/g)	標準偏差	変動係数	最大値	最小値	範囲	判定	
							X	R
A	211	14	6	231	198	33.0	×	
B	141	1	1	142	140	2.0		
C	152	16	11	172	129	42.7		
D	145	12	8	157	127	30.0		
E	192	7	4	203	187	16.3		
F	271	18	7	298	248	50.0	×	
G	224	27	12	254	195	59.0	×	
H	111	10	9	123	94.4	28.6	×	
総合	181	53	29	298	94.4	32.7		

中央値	172	X 上限	207	X 下限	120	R 上限	69.1
-----	-----	------	-----	------	-----	------	------

2-TCB	平均値 (ng/g)	標準偏差	変動係数	最大値	最小値	範囲	判定	
							X	R
A	88.9	7	7	96.5	81.1	15.4	×	
B	64.4	1	2	65.3	61.8	3.5		
C	63.4	3	4	66.3	60.1	6.2		
D	74.0	6	8	82.3	65.8	16.5		
E	73.2	7	9	78.6	61.3	17.3		
F	122	6	5	131	114	17.0	×	
G	128	8	6	142	121	21.0	×	
H	65.0	3	5	68.8	61.0	7.8		
総合	84.8	26	31	142	60.1	13.1		

中央値	73.6	X 上限	88.3	X 下限	51.5	R 上限	27.6
-----	------	------	------	------	------	------	------

表 9-2. 外部精度管理試験まとめ

ピーナッツバター (1.2 kGy 照射)

2-DCB	平均値 (ng/g)	標準偏差	変動係数	最大値	最小値	範囲	判定	
							X	R
A	95.3	3	3	98.3	90.2	8.1		
B	97.5	1	1	98.9	96.2	2.7		
C	64.9	9	13	73.1	53.6	19.5		
D	99.5	4	4	103	94.0	9.1		
E	58.0	4	6	62.6	54.0	8.6	×	
F	130	3	2	134	127	7.0	×	
G	82.7	22	27	111	52.5	58.8		×
H	62.8	10	16	70.7	45.7	25.0		
総合	86.3	24	28	134	45.7	17.4		

中央値	89.0	X 上限	107	X 下限	62.3	R 上限	36.7
-----	------	------	-----	------	------	------	------

2-TCB	平均値 (ng/g)	標準偏差	変動係数	最大値	最小値	範囲	判定	
							X	R
A	41.9	1	3	43.6	40.3	3.3		
B	42.5	1	2	43.2	41.7	1.5		
C	31.8	5	15	37.7	26.0	11.7		
D	49.9	1	2	51.2	48.6	2.7		
E	23.7	2	9	26.4	21.2	5.2	×	
F	67.5	1	2	68.8	66.6	2.2	×	
G	43.3	10	24	54.1	28.9	25.2		×
H	42.4	3	6	45.7	39.6	6.1		
総合	42.9	13	30	68.8	21.2	7.2		

中央値	42.4	X 上限	50.9	X 下限	29.7	R 上限	15.3
-----	------	------	------	------	------	------	------

表 10. 参加機関の GC-MS 測定条件及び精製条件

研究機関名		A	B	C	D	E	F	G	H
使用機器 (GC)	メーカー	Shimadzu	Shimadzu	Agilent	Agilent	Agilent	Shimadzu	Agilent	Shimadzu
	機種名	GCMS- QP2010 Ultra	GCMS- QP2010	7890A	6890N	6890N	GCMS- QP2010 Ultra	7890A	GCMS- QP2010 Ultra
使用機器 (MS)	メーカー	同上	同上	Agilent	Agilent	Agilent	同上	日本電子 (株)	同上
	機種名			7000B	5973	5975		JMS- Q1000GC MK II	
使用カラム		DB-5MS	Rxi-5Sil MS	DB-5MS	SLB-5MS	HP-1701 (2m)+ Rtx-5MS (30m)	DB-5MS	ENV-5MS	VF-5MS
温度条件	カラム	60°C (1)→ 20°C/分→ 160°C→ 8°C/分→ 250°C → 25°C/分→ 300°C (5)	60°C (1)→ 20°C/分→ 160°C→ 8°C/分→ 240°C → 20°C/分→ 300°C (8)	60°C (1)→ 20°C/分→ 160°C→ 8°C/分→ 250°C → 25°C/分→ 300°C (5)	60°C (1)→ 20°C/分→ 160°C→ 8°C/分→ 250°C → 25°C/分→ 300°C (5)	60°C (1)→ 20°C/分→ 160°C→ 8°C/分→ 240°C → 25°C/分→ 300°C (5)	60°C (1)→ 20°C/分→ 160°C→ 8°C/分→ 250°C → 25°C/分→ 300°C (5)	60°C (1)→ 20°C/分→ 160°C→ 8°C/分→ 250°C → 25°C/分→ 300°C (5)	60°C (1)→ 20°C/分→ 160°C→ 8°C/分→ 250°C → 25°C/分→ 300°C (5)
	注入口	250°C	250°C	250°C	250°C	250°C	250°C	250°C	150°C (0) →120°C/ 分→240°C (0)→50°C /分→ 290°C (19)
注入量		1 µL	1 µL	1 µL	1 µL	2 µL	2 µL	1 µL	1 µL
注入方式		スプリッ トレス	スプリッ トレス 高圧注入	パルスド スプリッ トレス	パルスド スプリッ トレス	パルスド スプリッ トレス	スプリッ トレス	スプリッ トレス	スプリッ トレス 高圧注入
シリカゲル会社名		MERCK	関東化学	MERCK	MERCK	MERCK	和光純薬 工業	MERCK	MERCK
回収画分		5-15 mL	6-15 mL	5-15 mL	5-15 mL	5-15 mL	6-15 mL	5-15 mL	6-15 mL

表 11. 照射履歴の判定結果

チーズ (1.6 kGy 照射)

研究機関		A	B	C	D	E	F	G	H
2-DCB	S/N 比 98	18	419	148	134	93	37	1220	1630
	S/N 比 112	72	147	51	131	28	26	252	512
	ピーク面積比	0.99	1.01	0.92	0.96	1.08	1.03	1.03	0.92
	主要イオン%	65	79	89	62	>50	84	39	90
	判定	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性
2-TCB	S/N 比 98	50	97	56	30	48	16	451	288
	S/N 比 112	14	80	22	31	34	11	89	333
	ピーク面積比	1.01	1.04	1.06	1.00	1.17	1.03	1.03	1.01
	主要イオン%	55	72	59	51	>50	76	71	72
	判定	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性

ピーナッツバター (1.2 kGy 照射)

研究機関		A	B	C	D	E	F	G	H
2-DCB	S/N 比 98	44	231	27	301	90	100	399	836
	S/N 比 112	28	100	14	75	60	40	222	163
	ピーク面積比	0.94	0.98	0.75	1.00	1.32	0.91	1.02	0.93
	主要イオン%	60	77	76	67	>50	77	36	80
	判定	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性
2-TCB	S/N 比 98	35	64	11	51	34	50	163	663
	S/N 比 112	11	45	7	69	12	20	87	127
	ピーク面積比	0.97	0.99	1.17	1.16	1.06	0.89	1.03	1.07
	主要イオン%	43	59	55	67	>50	69	70	70
	判定	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性

レトルト牛丼 (青) (2.7 kGy 照射)

研究機関		A	B	C	D	E	F	G	H
2-DCB	S/N 比 98	12	996	120	180	138	517	1280	492
	S/N 比 112	6	362	168	141	48	159	473	340
	ピーク面積比	0.99	1.04	0.93	1.02	1.52	0.92	1.09	1.00
	主要イオン%	68	75	86	70	>50	81	61	78
	判定	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性
2-TCB	S/N 比 98	6	350	62	23	67	325	624	66
	S/N 比 112	3	188	102	21	23	102	243	62
	ピーク面積比	0.97	0.98	1.13	1.17	1.06	0.93	1.06	0.93
	主要イオン%	50	75	43	52	>50	86	70	62
	判定	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性

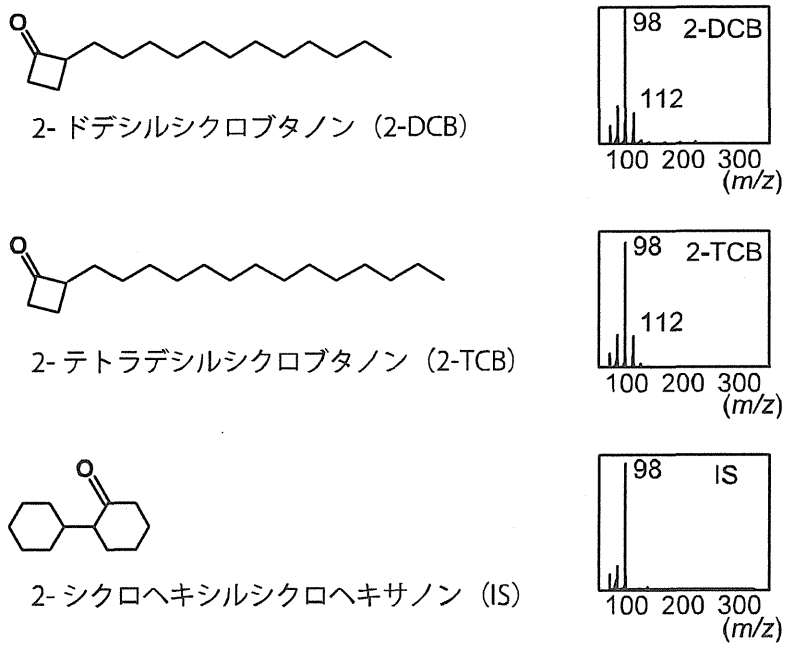


図1 測定対象物質の構造と GC-MS スペクトル

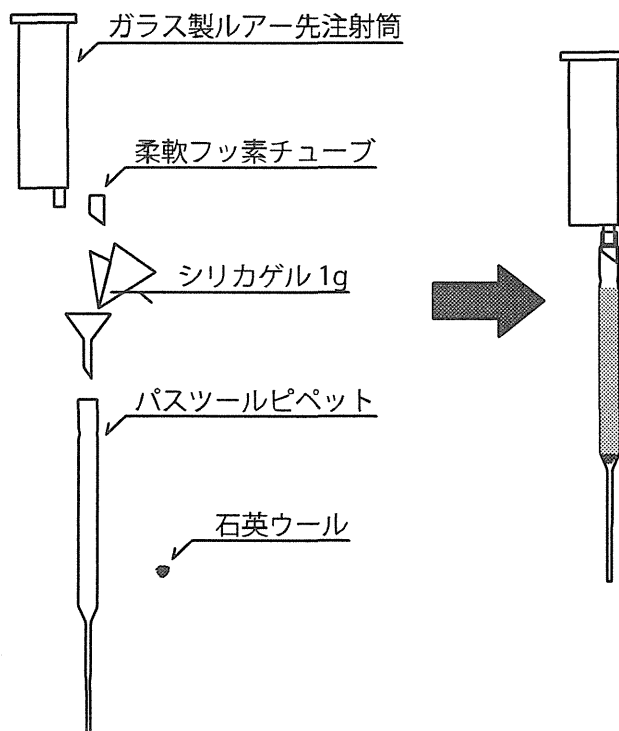


図2 シリカゲルカラムの作成

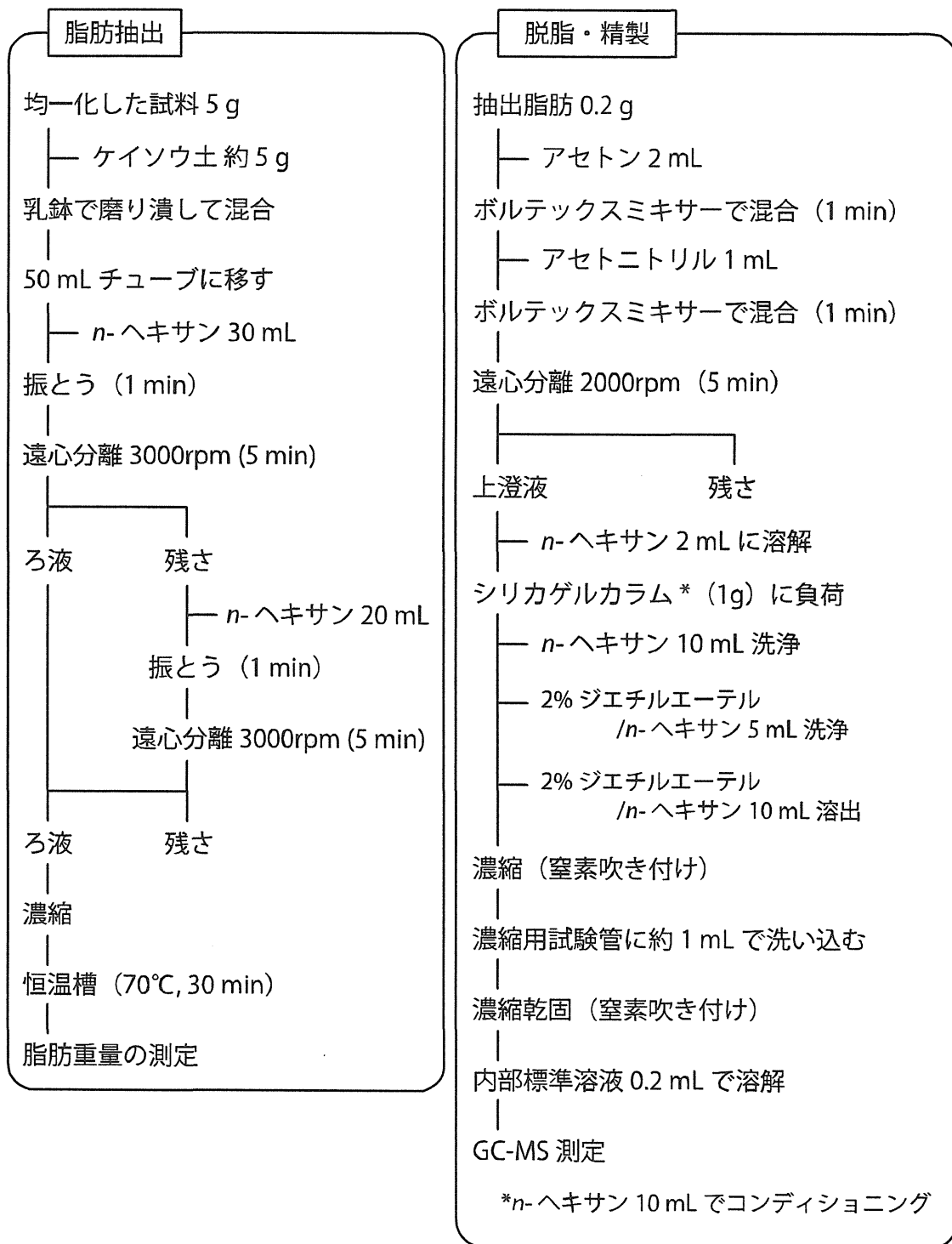


図3 2-アルキルシクロブタノン分析法

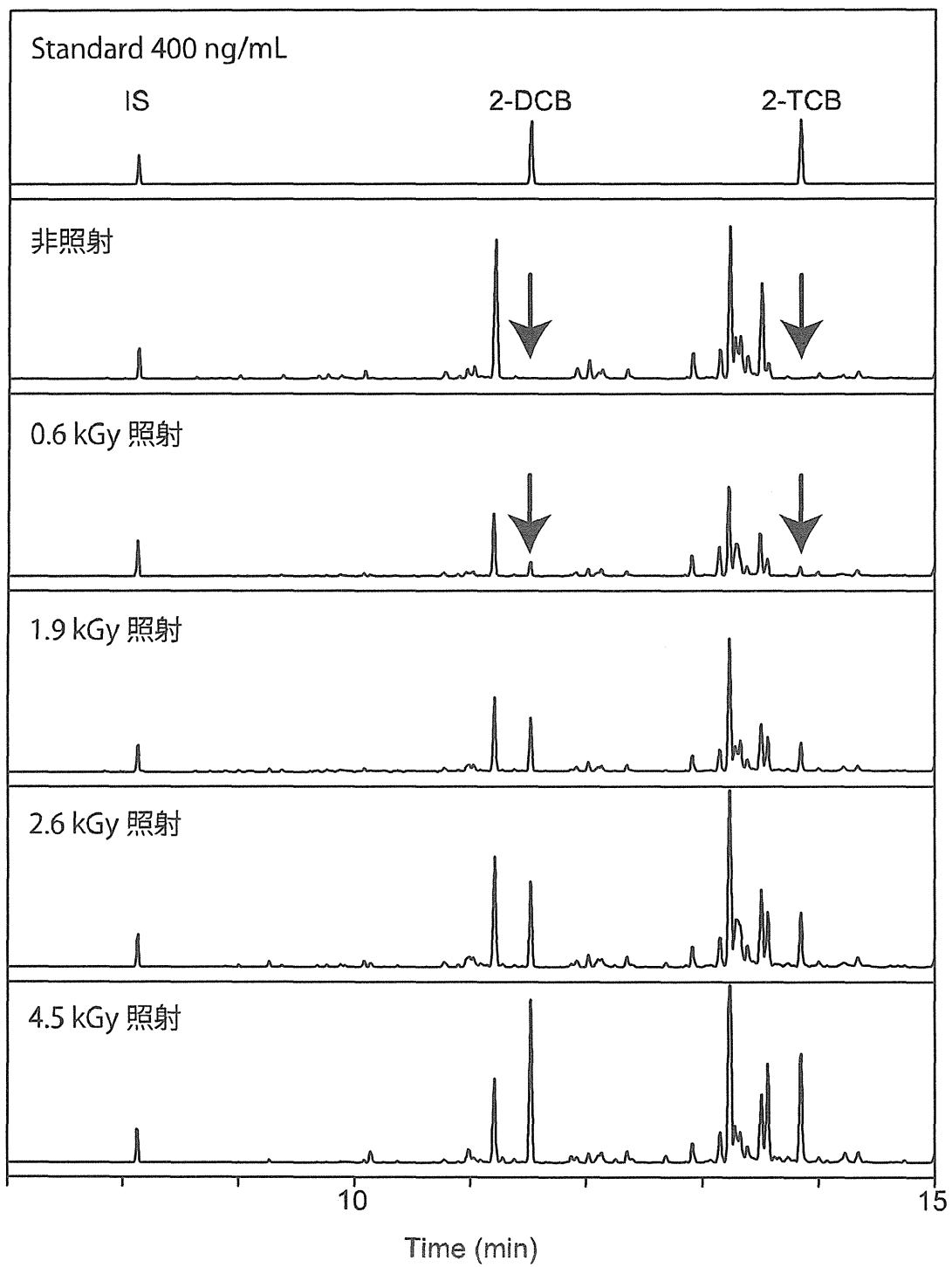


図4 照射および非照射牛丼のマスクロマトグラム ($m/z98$)

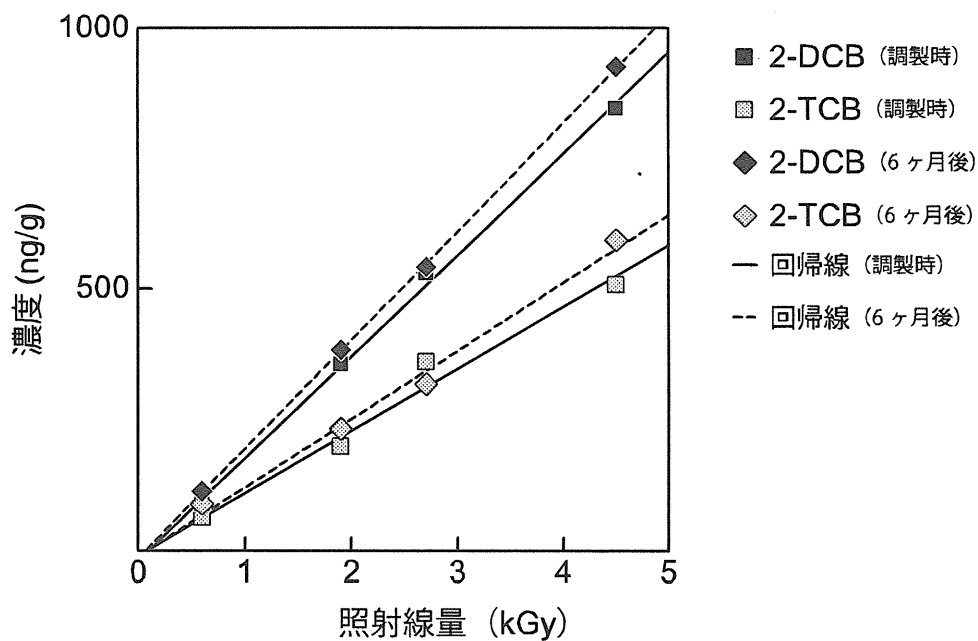


図5 照射線量と牛井中 2-アルキルシクロブタノン濃度の相関図

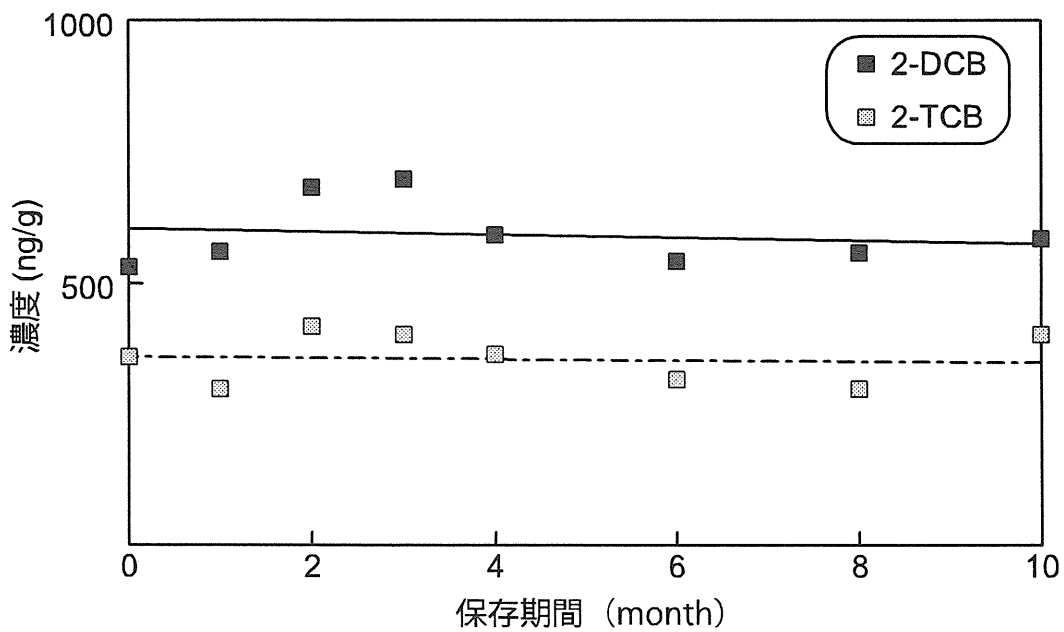


図6 2.7kGy 照射牛井中 2-アルキルシクロブタノン濃度の経時変化

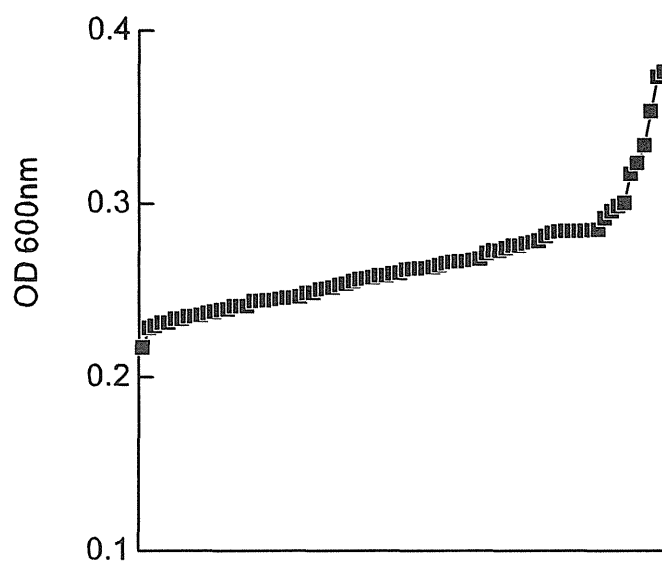


図7 牛丼照射時のラジオクロミックフィルムの吸光度

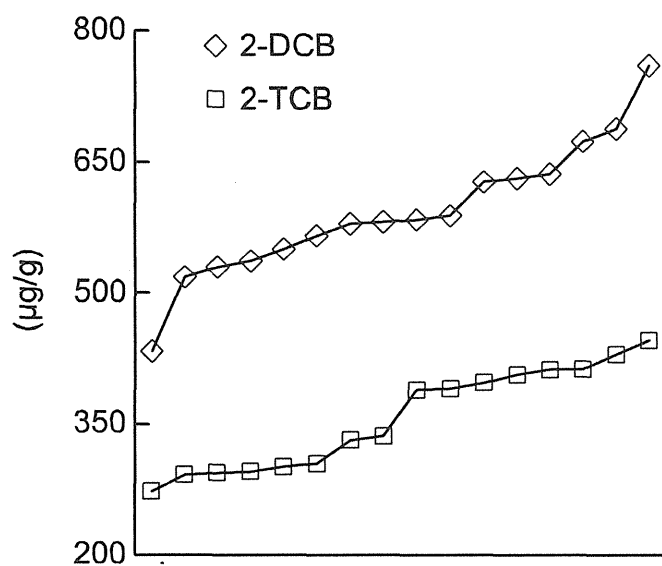


図8 2.7kGy 照射牛丼の2-アルキルシクロブタノン濃度

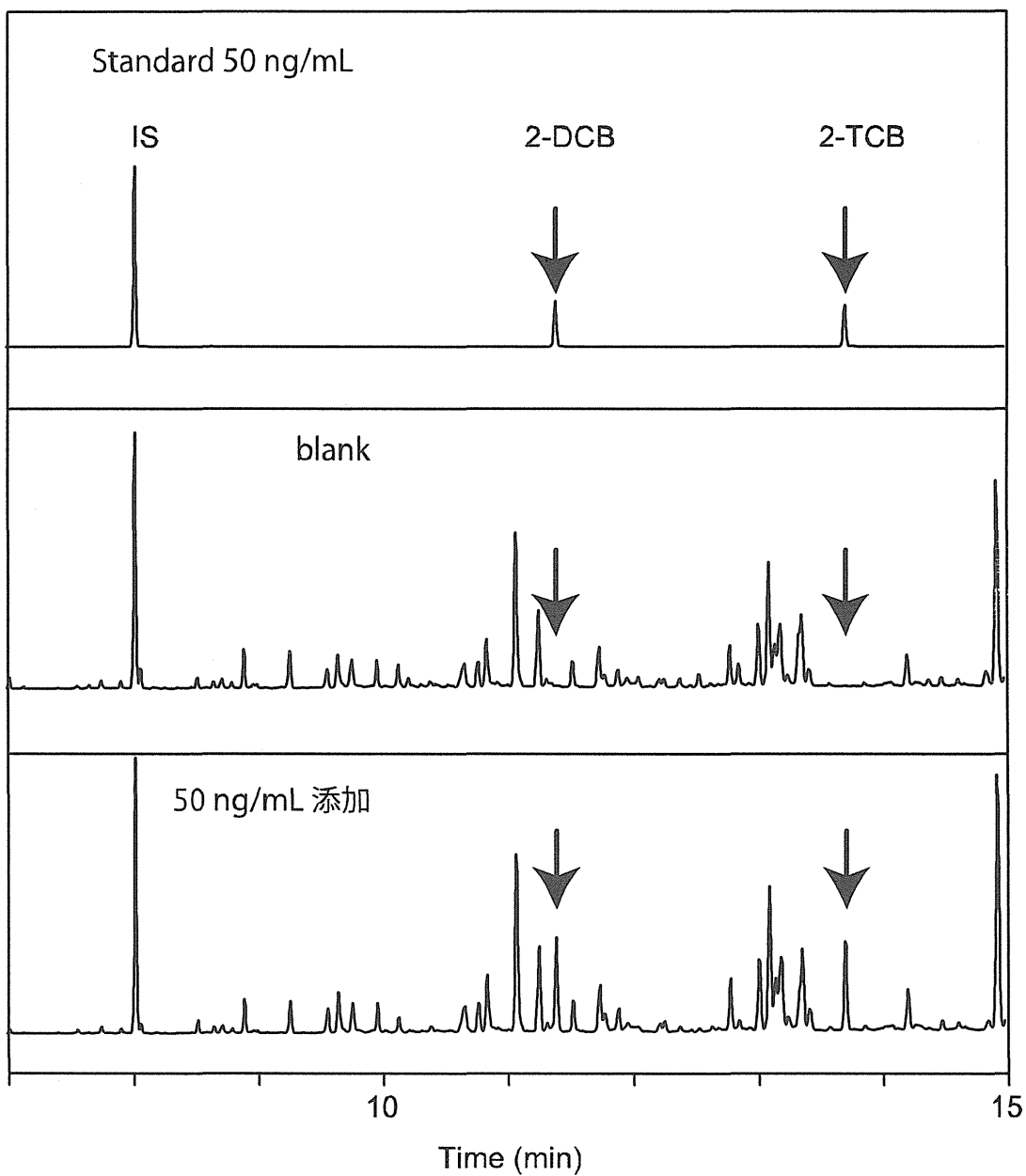


図 9-1 パルメザンチーズのマスクロマトグラム ($m/z98$)

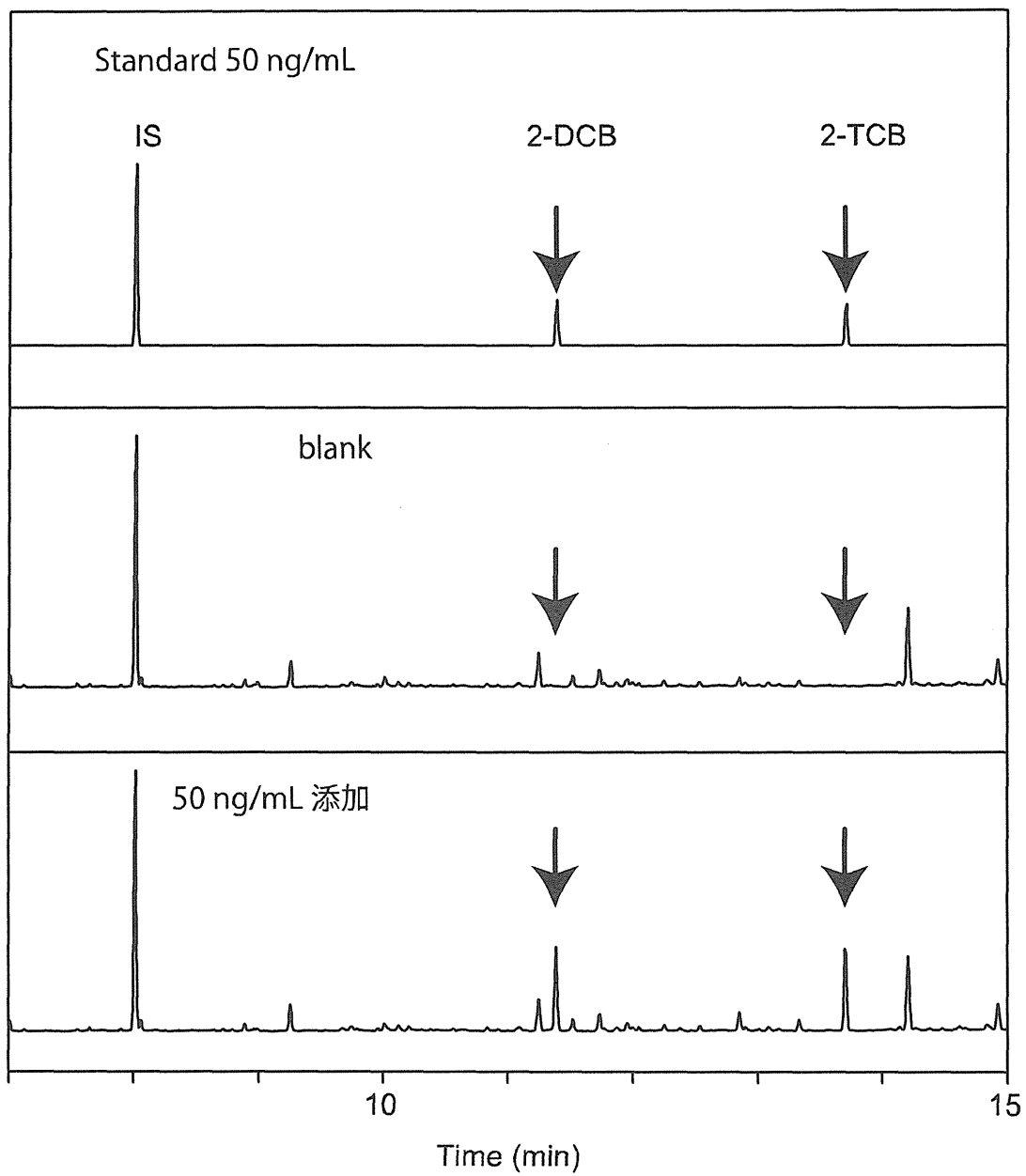


図 9-2 ピーナッツバターのマスクロマトグラム ($m/z98$)

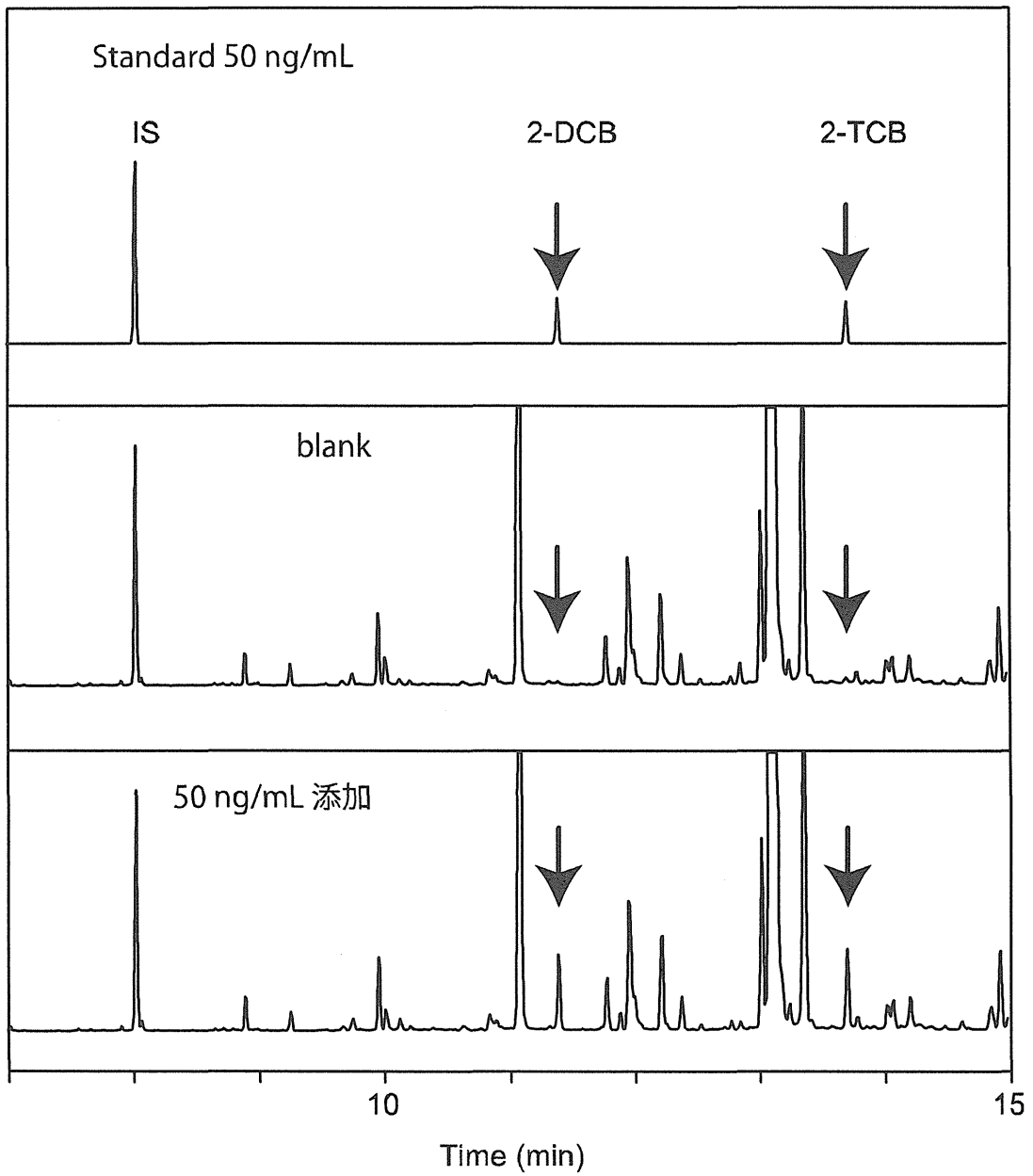


図 9-3 生ハムのマスクロマトグラム ($m/z98$)

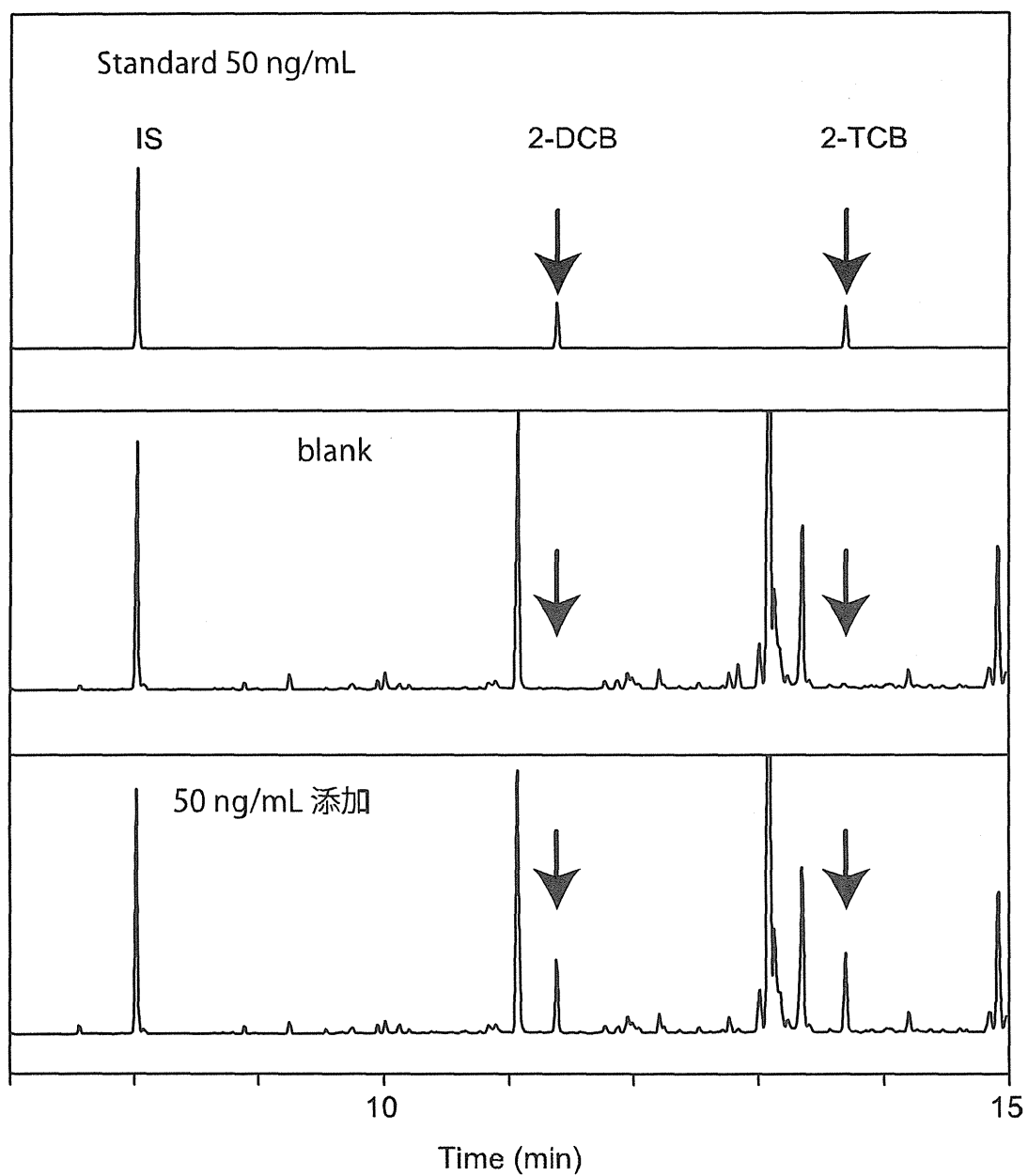


図9-4 サラミのマスクロマトグラム ($m/z98$)

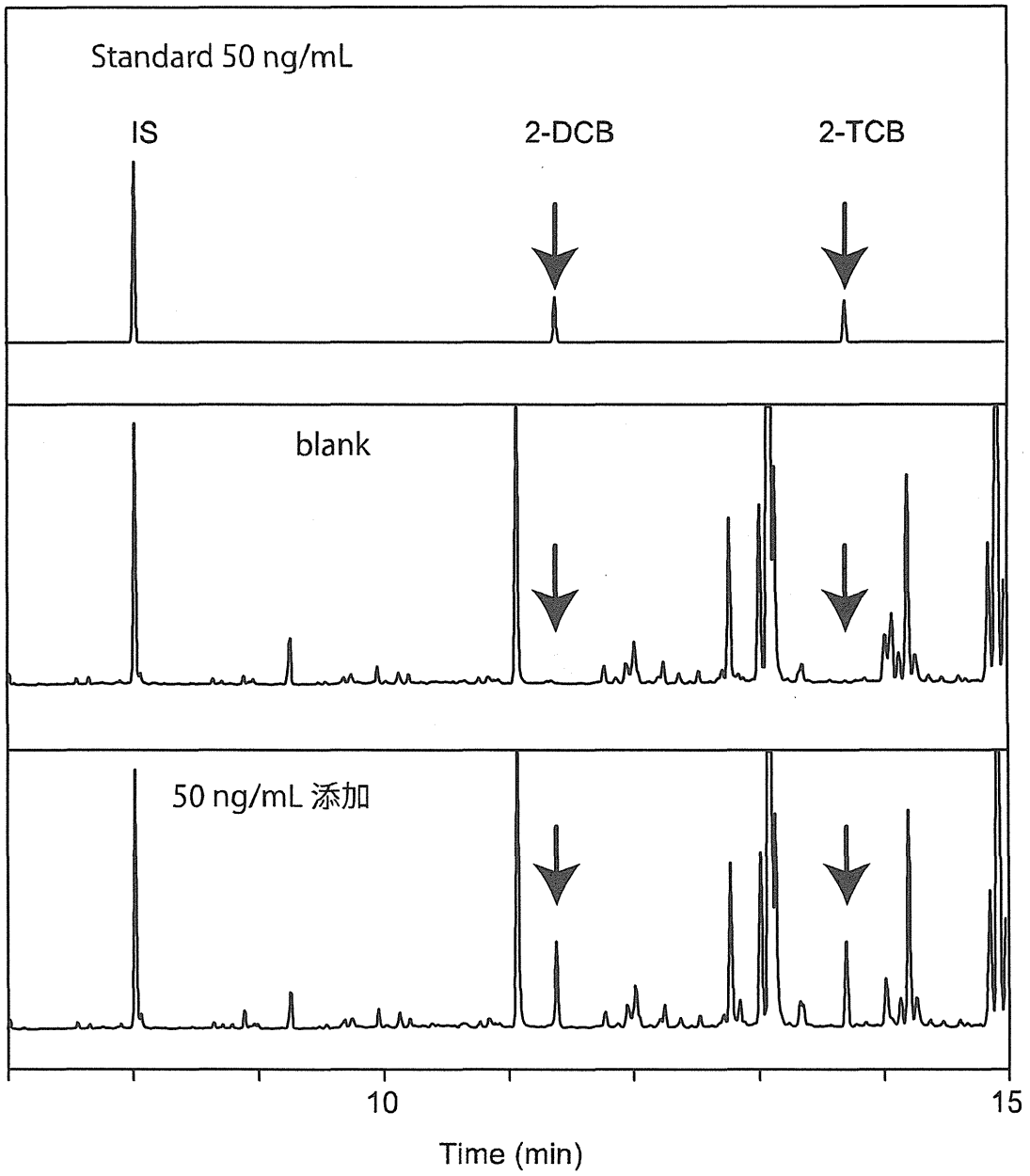
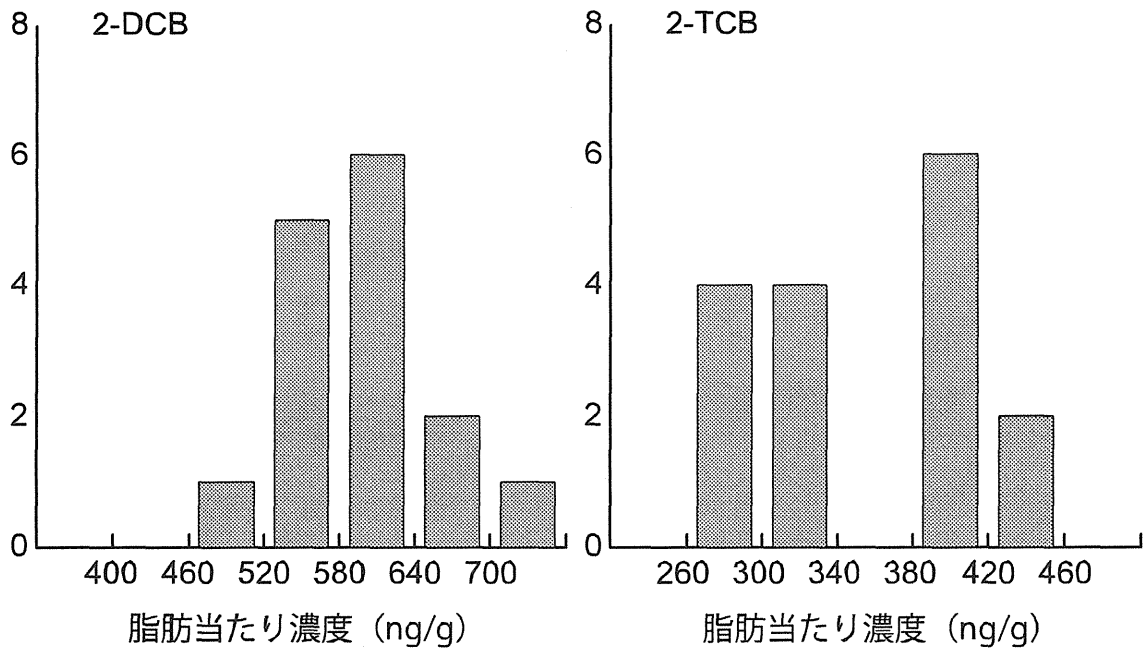


図 9-5 スモークサーモンのマスクロマトグラム ($m/z98$)

経時変化測定値



参加機関測定値

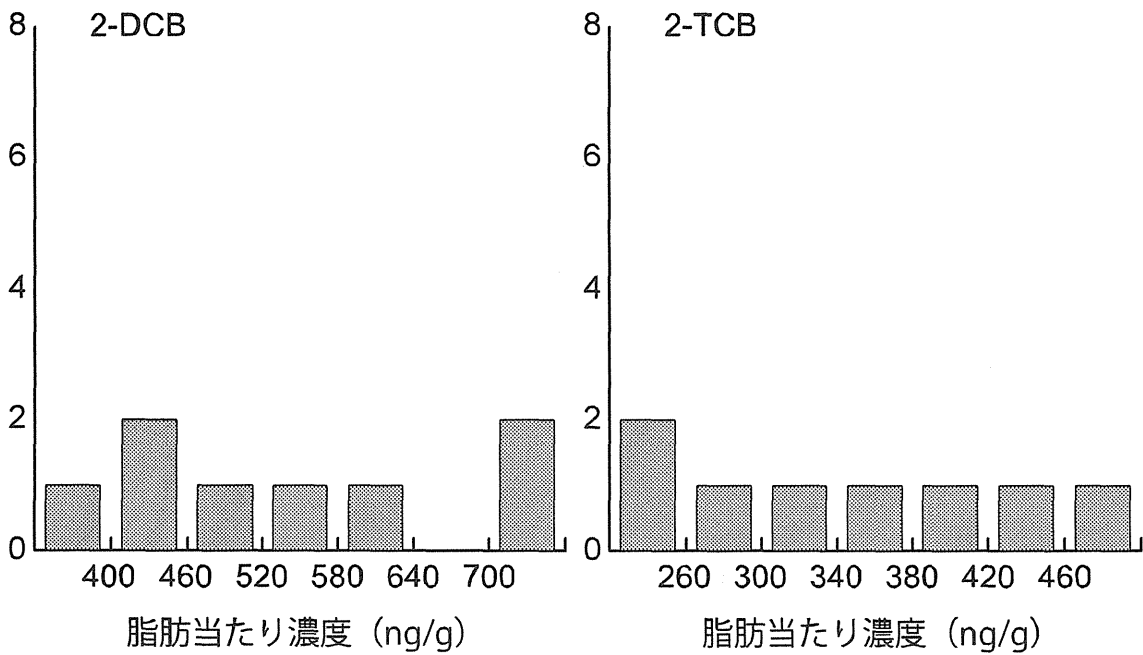
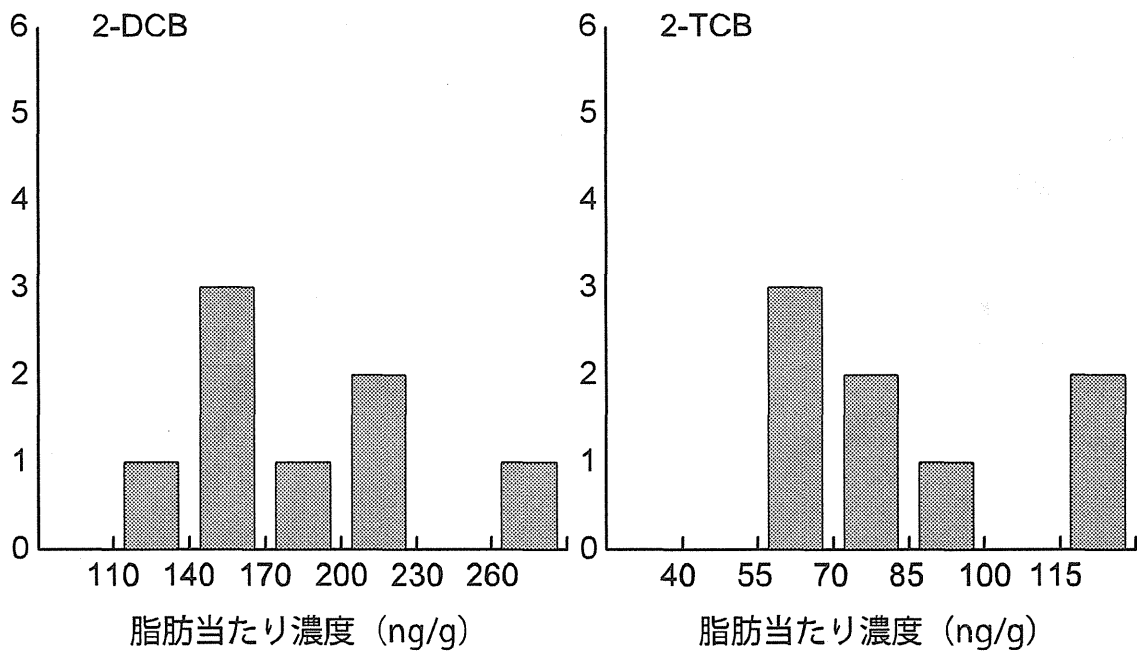


図 10 照射牛并分析値 度数分布表

チーズ (1.6 kGy 照射)



ピーナッツバター (1.2 kGy 照射)

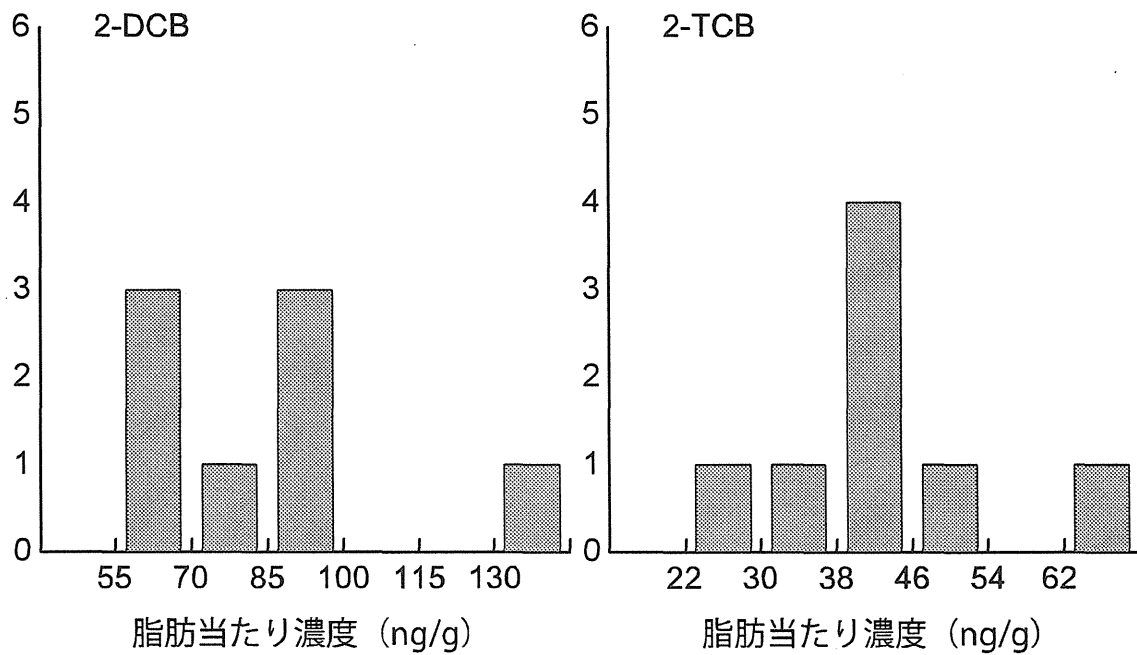


図 11 外部精度管理試験 度数分布表

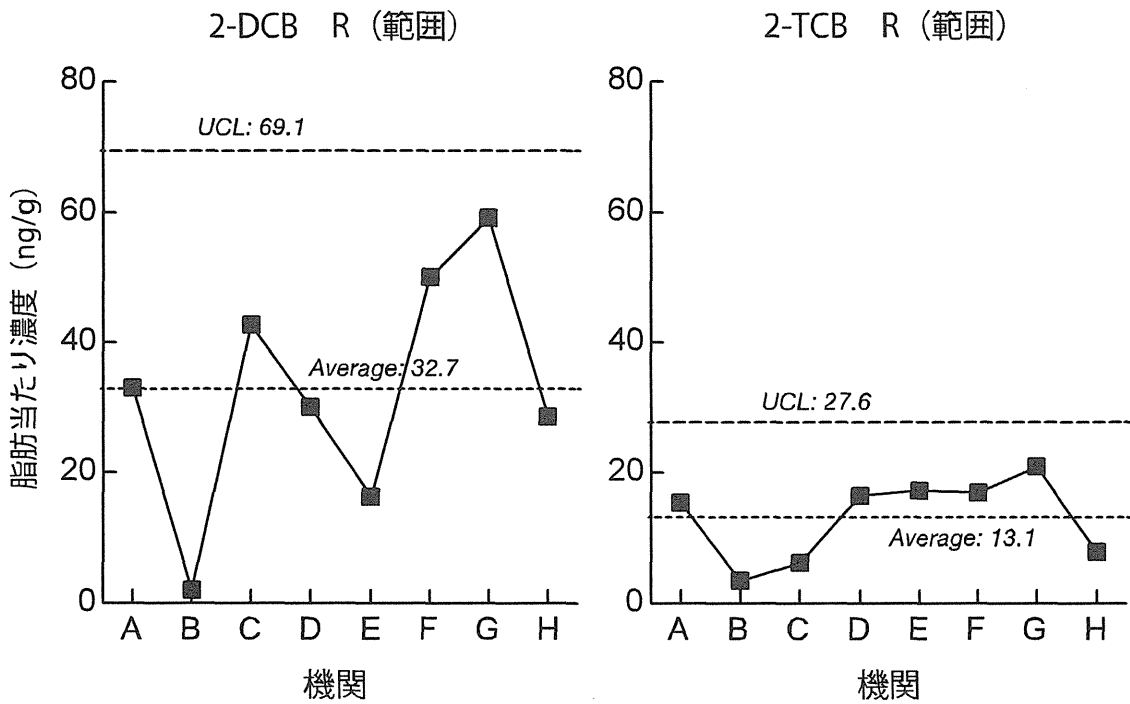
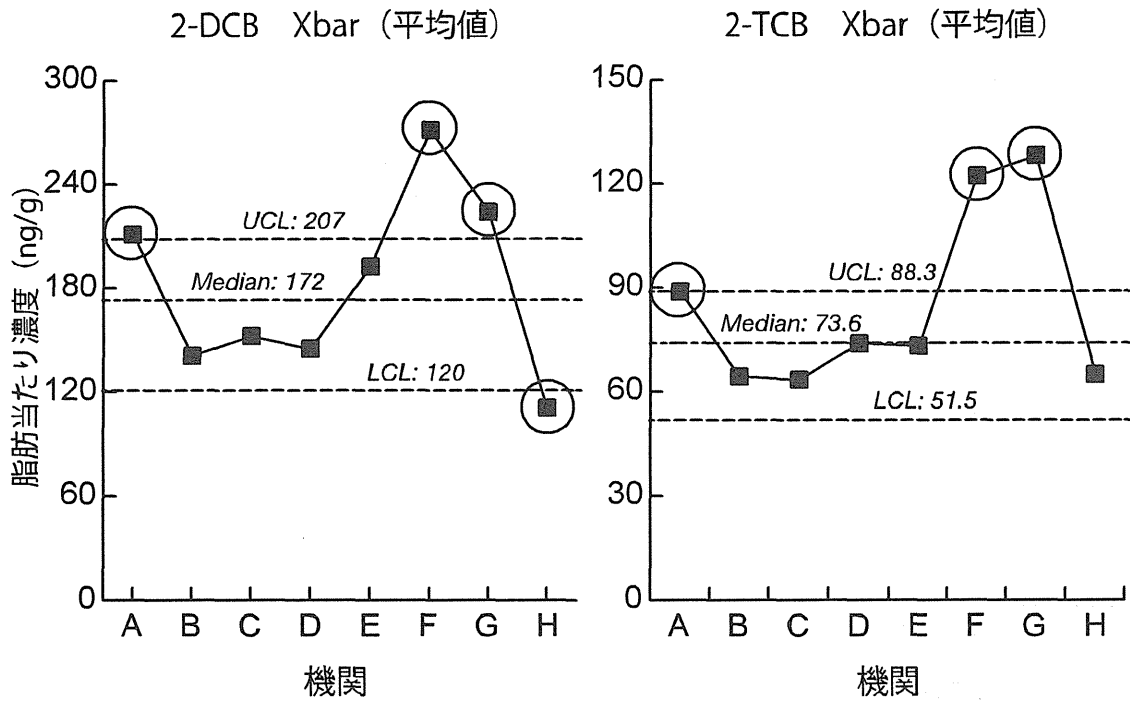


図 12 Xbar-R 管理図 (チーズ: 1.6 kGy 照射)

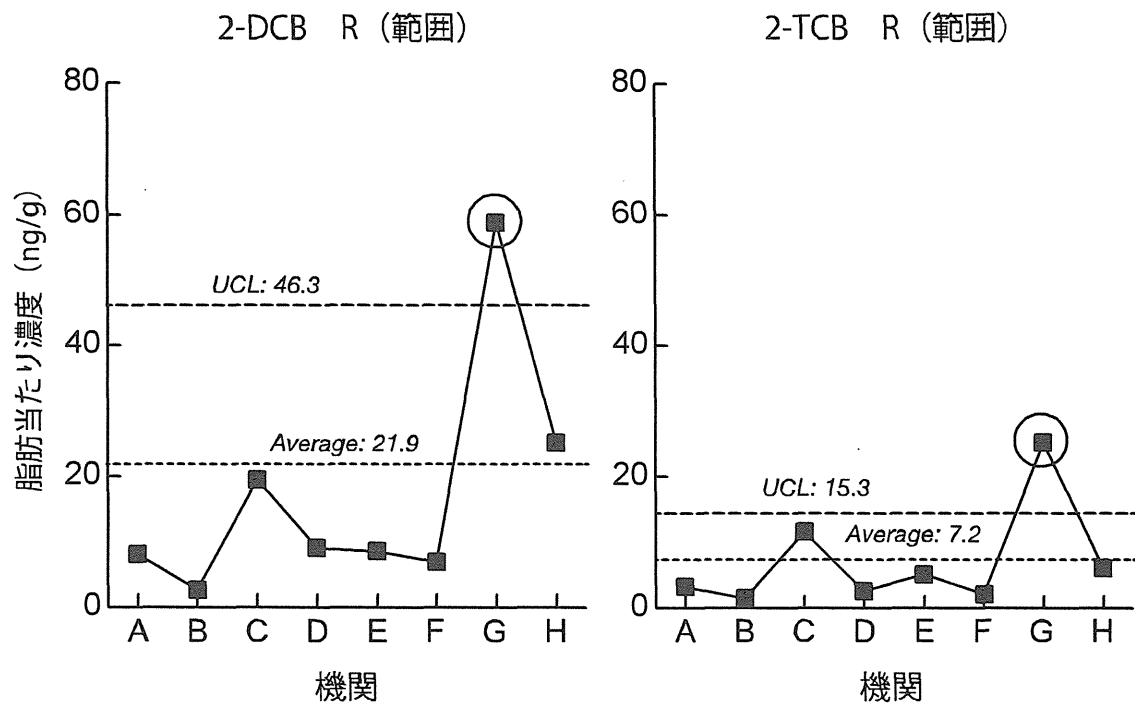
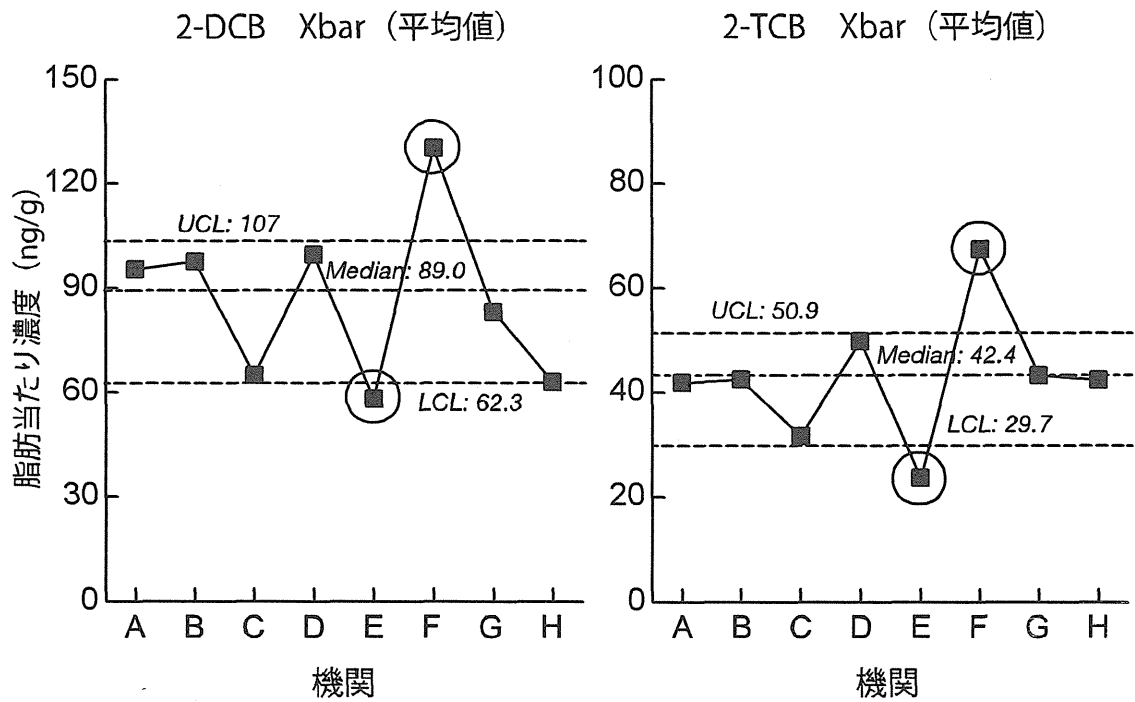


図 13 Xbar-R 管理図 (ピーナッツバター：1.2 kGy 照射)

厚生労働科学研究費補助金(食品の安全確保推進研究事業)

検査機関の信頼性確保に関する研究

平成 25 年度 分担研究報告書

食品中に残留するマイコトキシンの汚染実態と精度管理体制の
構築に関する研究

分担研究者 齊藤 貢一