

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

分担研究報告書

食品の塩素化ダイオキシン類、PCB 等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究  
3. GC-MS/MS を用いた魚中のダイオキシン類分析の基礎検討

研究代表者 穂山 浩 国立医薬品食品衛生研究所食品部  
研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

**研究要旨**

GC-MS/MSを用いた魚中のダイオキシン類分析の基礎検討を行った。検量線作成用標準液の繰り返し測定及び操作ブランク試験より検出及び定量下限値を推定した結果、試料中(50 g使用時)の検出下限値(定量下限値)はPCDD/PCDFsで0.010 ~ 0.069 pg/g(0.035 ~ 0.23 pg/g)、Co-PCBsで0.0053 ~ 0.34 pg/g(0.018 ~ 1.1 pg/g)であった。

GC-MS/MSのダイオキシン類分析の選択性について検討するため、認証標準試料(キングサーモン切り身の凍結乾燥物)を分析した。定量下限値以上となったダイオキシン類異性体は全て認証値又は参考値の平均値 $\pm 2SD$ の範囲内であった。さらに、魚試料(スズキ、カンパチ、及びブリの3試料)をGC-MS/MSと高分解能GC/MSによるダイオキシン類分析を行い、ダイオキシン類異性体の濃度を比較した。スズキではGC-MS/MS分析で定量下限値以上であった各異性体の濃度は、高分解能GC/MS分析の異性体濃度の $\pm 20\%$ 以内に収まり、両者の濃度は良く一致していた。カンパチ及びブリについても殆どの異性体濃度は良く一致していたが、Co-PCBsである#123については、GC-MS/MS分析の方が高分解能GC/MS分析よりも約1.7倍高い濃度となった。#123の定量イオンと定性イオンのピーク面積比が検量線作成用標準液の比と大きく異なったことから、何らかの妨害成分の影響が考えられた。

今後は、モニターイオンの変更などを検討し、GC-MS/MSを用いた魚中のダイオキシン類分析の適用性に関する基礎データを蓄積する。

**研究協力者**

国立医薬品食品衛生研究所  
足立利華、高附 巧

暫定ガイドライン<sup>1)</sup>にもその使用が記載されている。しかし、高分解能GC/MSは大型で高価な装置であることから、汎用性が高いとは言い難い。GC-MS/MSは高分解能GC/MSと比較すると一般的に検出感度は劣るものの、小型で廉価であるため食品中の有害化学物質の分析に汎用されている。ヨーロッパでは食品にダイオキシン類の規制値が設けられており、最近では規制値への適合判定のための分析に高分解能GCMSと

**A. 研究目的**

食品に含まれるダイオキシン類は極めて微量であることから二重収束型の高分解能GCMS(以下、高分解能GC/MS)を用いた高感度分析が一般であり、食品中のダイオキシン類分析の

共に、GC-MS/MS の使用が認められている<sup>2)</sup>。しかし、GC-MS/MS を用いた食品中のダイオキシン類分析に関する知見は極めて乏しい。特に魚はダイオキシン類濃度が他の食品と比べて比較的高いため、GC-MS/MS によるダイオキシン類分析が行えれば食品衛生上、有意義である。そこで本研究では、GC-MS/MS を用いた魚を対象としたダイオキシン類分析の基礎検討として、GC-MS/MS 分析の検出及び定量下限値の推定、及び選択性について検討した。

## B. 研究方法

### 1. 試料

魚試料は関東地方の小売店で購入した。筋肉部をホモジナイザーで均一化し分析に供した。認証標準試料として、WMF-01 (キングサーモン切り身の凍結乾燥物) を(株)ウェリントンラボラトリージャパンより購入した。

### 2. 試薬

クリーンアップスパイク標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより NK-LCS-AD、MBP-MXF、及び MBP-MXK を購入した。シリンジスパイク標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより NK-SS-F 及び MBP-79-500 を購入した。PCDD/PCDFs 混合溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより NK-ST-B4 を購入した。検量線用 PCDD/PCDFs 標準溶液は NK-ST-B4、NK-LCS-AD 及び NK-SS-F を混合して調製した。検量線用 Co-PCBs 標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより FAT-CS1 ~ CS5 を購入した。

アセトン(ダイオキシン類分析用)、メタノール(ダイオキシン類分析用)、ジクロロメタン(ダイオキシン類分析用)、水酸化カリウム(特級)、ヘキサン(ダイオキシン類分析用)、ヘキサン洗浄水(残留農薬試験用)、無水硫酸ナトリウム(PCB 分析用)、アルミナは関東化学(株)より購入した。ノナン(ダイオキシン類分析用)、塩化ナトリウム(特級)は和光純薬(株)より購入した。

多層シリカゲルカラム(内径 15 mm、長さ 30

cm のカラムにシリカゲル 0.9 g、2%KOH シリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g、44%硫酸シリカゲル 4.5 g、22%硫酸シリカゲル 6 g、シリカゲル 0.9 g、10%硝酸銀シリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g 及び無水硫酸ナトリウム 6 g 順次充填)は、ジーエルサイエンス(株)より購入した。アルミナカラムは、内径 15 mm、長さ 30 cm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、アルミナ 15 g、無水硫酸ナトリウム 2 g を順次充填し作製した。活性炭分散シリカゲルリバーカラムは関東化学(株)より購入した。

GC キャピラリーカラムは、DB-5ms UI、DB-17 をアジレント・テクノロジー株式会社より、HT8 を関東化学(株)より購入した。

### 3. 機器

ホモジナイザー: レッチェ社製 GM200

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

## 4. GC-MS/MS によるダイオキシン類分析

### 4-1. 試験溶液の調製

試験溶液調製のフローチャートを図 1 に示した。均一化した試料 50 g (認証標準試料は 2 ~ 9 g) をピーカーに量りとり、クリーンアップスパイク (<sup>13</sup>C 標識した PCDD/Fs 各 100 pg (OCDD/F は 200 pg)、ノンオルト PCBs 各 100 pg、モノオルト PCBs 各 2.5 ng) を加えた後、2 mol/L 水酸化カリウム水溶液を 200 mL 加え室温で約 16 時間放置した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、メタノール 150 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 150 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液漏斗に濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層をヘキサン洗浄水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。多層シリカゲルをヘキサン 200 mL で洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサン 200 mL で溶出した。溶出液は溶媒を留去し、約

2 mL のヘキサンに溶解した。ヘキサンで湿式充填したアルミナカラムに試験溶液を注入し、ヘキサン 150 mL で洗浄後、2%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL でモノオルト PCBs 分画を溶出した。次いで、60%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。モノオルト PCBs 分画は溶媒を留去し、シリジンスパイク 500  $\mu\text{L}$  ( $^{13}\text{C}$  標識体 2.5 ng)を添加し GC-MS/MS に供した。PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画は溶媒を留去した後、活性炭分散シリカゲルリバーサカラムに注入し、10 分程度放置した。25%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 80 mL でカラムを洗浄後、カラムを反転させ、トルエン 80 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。溶媒を留去後、シリジンスパイク 20  $\mu\text{L}$  ( $^{13}\text{C}$  標識体各 100 pg)を添加し GC-MS/MS に供した。

#### 4-2. GC-MS/MS 測定条件

##### 1)GC 条件

2,3,7,8 - TCDD、1,2,3,7,8 - PeCDD、  
1,2,3,7,8 - PeCDF、1,2,3,4,7,8 - HxCDF、  
1,2,3,6,7,8 - HxCDF

カラム:DB-5ms UI(内径 0.25 mm×60 m、膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ )

注入方式:スプリットレス

注入口温度:250

注入量:3.0  $\mu\text{L}$

昇温条件:120 (2分保持)-25 /分-250 (5分保持)-3 /分-300 (12分保持)

キャリアーガス:ヘリウム (流速:1.2 mL/分)

1,2,3,4,7,8 - HxCDD、1,2,3,6,7,8 - HxCDD、  
1,2,3,7,8,9 - HxCDD、1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD、  
OCDD、2,3,7,8 - TCDF、2,3,4,7,8 - PeCDF、  
1,2,3,7,8,9 - HxCDF、2,3,4,6,7,8 - HxCDF、  
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF、1,2,3,4,7,8,9 -  
HpCDF、OCDF

カラム:DB-17(内径 0.25 mm×60 m、膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ )

注入方式:スプリットレス

注入口温度:250

注入量:3.0  $\mu\text{L}$

昇温条件:130 (2分保持)-30 /分-200 -3 /分-280 (30分保持)

キャリアーガス:ヘリウム (流速:1.5 mL/分)

Co-PCBs

カラム:HT8(内径 0.22 mm×50 m、膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ )

注入方式:スプリットレス

注入口温度:260

注入量:3.0  $\mu\text{L}$

昇温条件:130 (1分保持)-15 /分-220 (5分保持)-2 /分-300 (1分保持)

キャリアーガス:ヘリウム (流速:1.0 mL/分)

##### 2)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:280 ; イオン源温度:280 ; 四重極温度:150 ; 測定モード:MRM

PCDD/PCDFs 及び Co-PCBs 測定の MRM 条件を表1に示した。

#### 4-3. 検量線の作成

相対感度係数法により検量線を作成した。検量線作成用標準液(5点)に対して3回測定を実施し、計15点の測定データを得た。検量線作成用標準液の組成と濃度を表2に示した。各測定データについて、各分析対象物質とそれに対応するクリーンアップスパイクとの相対感度係数(RRF)、及びクリーンアップスパイクとそれに対応するシリジンスパイクの相対感度係数(RRFss)を算出した。検量線作成時の測定データにおける RRF の変動係数は10%以内、RRFss の変動係数は20%以内を目標とした。

#### 4-4. 検出下限値及び定量下限値

最低濃度の検量線作成用標準液を GC-MS/MS により繰り返し測定(10回)し、測定値の標準偏差( )を求め、3 を検出下限値(LOD)、10 を定量下限値(LOQ)とした。また、操作ブランク試験を6回行い、操作ブランクが認められる分析対象物については、操作ブランク値の標準偏差の3倍を LOD、10倍を LOQ

として求めた。検量線作成用標準液の繰り返し測定から算出した値と比較し、大きい方を本分析法の LOD 及び LOQ とした。

#### 4-5. 試験溶液の測定

試験溶液の測定開始時には 3 濃度の検量線作成用標準液を測定して、RRF 及び RRFss を求めた。これらの値が、検量線作成時の RRF 及び RRFss と比較し、RRF については  $\pm 10\%$  以内、RRFss については  $\pm 20\%$  以内であることを確認した。検量線作成時の RRF 及び RRFss を用いて、試験溶液に含まれる各 PCBs を定量した。試験溶液より得られた分析対象物質と内標準物質の面積比が検量線作成用標準液の面積比の範囲外となった場合は、外挿により定量値を算出した。操作ブランク値が認められた異性体は、操作ブランク値を差し引いた。

### 5. 高分解能 GC/MS によるダイオキシン類分析

食品中のダイオキシン類分析の暫定ガイドライン<sup>1)</sup>に従った。前処理と GC 条件は GC-MS/MS 分析とほぼ同様の条件とした。

## C. 研究結果及び考察

### 1. ダイオキシン類の試料測定時の LODs 及び LOQs

検量線作成用標準液の繰り返し測定、及び操作ブランク試験より求めた本分析法の試料測定時(50 g 使用時)の LODs 及び LOQs を表 3 に示した。PCDD/PCDFs の LODs は 0.010 ~ 0.069 pg/g、LOQs は 0.035 ~ 0.23 pg/g であった。Co-PCBs の LODs は 0.0053 ~ 0.34 pg/g、LOQs は 0.018 ~ 1.1 pg/g であった。操作ブランクが認められた異性体は、PCB 77 及び PCB 81 であった。PCB 77 の LOD 及び LOQ については、操作ブランク値の標準偏差より推定した値であった。それ以外の異性体の LODs 及び LOQs については、いずれの値も最低濃度の検量線作成用標準液の繰り返し測定の標準偏差から推定した値であった。

食品中のダイオキシン類分析の暫定ガイドラインでは、LODs や操作ブランク値などの許容性を判断する基準として、目標検出下限値が示さ

れている。本分析法の試料測定時の LODs を目標検出下限値と比較すると、PCDD/PCDFs については、2,3,7,8 - TCDF を除き目標検出下限値を達成することができなかった。但し、PCDD/PCDFs の LODs は、最大でも目標検出下限値の 2 倍程度であり、目標検出下限値と比較し著しく高いことはなかった。一方、Co-PCBs については、全ての異性体について目標検出下限値を達成できた。

### 2. ダイオキシン類分析の選択性の検討

GC-MS/MS のダイオキシン類分析の選択性を検討するため、認証標準試料を分析した。分析結果を表 4 に示した。認証値が付与されている異性体については、全ての異性体で LOQs 以上の値が得られ、認証値の平均値  $\pm 2SD$  の範囲内であった。また、LOQs 以上となったその他の異性体についても、参考値の平均値  $\pm 2SD$  の範囲内であった。ダイオキシン類分析の MRM クロマトグラムを図 2 に示した。ダイオキシン類異性体のピーク近傍に夾雑物に由来するピークは認められず、LOQs 以上となった各異性体の定量イオンと定性イオンのピーク面積比は検量線作成用標準液のピーク面積比の  $\pm 20\%$  以内であった。

さらに、魚試料(スズキ、カンパチ、及びマグロの 3 試料)を GC-MS/MS 並びに高分解能 GC/MS によるダイオキシン類分析を行い、ダイオキシン類異性体の濃度を比較した(表 5)。スズキでは GC-MS/MS 分析で LOQs 以上であった各異性体の濃度は、高分解能 GC/MS 分析の異性体濃度の  $\pm 20\%$  以内に収まり、両者の濃度は良く一致していた。カンパチ及びブリについても殆どの異性体濃度は両者で良く一致していたが、Co-PCBs である #123 については、GC-MS/MS 分析の方が高分解能 GC/MS 分析よりも約 1.7 倍高い濃度となった。#123 では定量イオンと定性イオンのピーク面積比が検量線作成用標準液のピーク面積比と大きく乖離しており、定量イオンに何かしらの妨害成分が影響していると考えられた。今後は妨害成分の影響を受けにくい定量イオンや、GC カラムの種類などを検討し、分析値の比較を試みる予定である。

## D. 結論

GC-MS/MS によるダイオキシン類の分析は高分解能 GC/MS と比較すると LODs 及び LOQs は劣るものの、殆ど全てのダイオキシン類異性体を選択的に分析することが可能であった。ただし、魚の種類によっては、Co-PCBs である #123 が妨害成分の影響により濃度が高くなることが示唆された。今後は、モニターイオンや GC カラムの種類などを検討し GC-MS/MS による魚中のダイオキシン類分析の基礎データを蓄積していくことが望ましい。

## E. 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課長通知“食品中のダイオキシン類測定方法暫定ガイドライン”平成 20 年 2 月 28 日, 食安監発第 0228003 号
- 2) COMMISSION REGULATION (EU) No 589/2014 of 2 June 2014, laying down methods of sampling and analysis for the control of levels of dioxins, dioxin-like PCBs and non-dioxin-like PCBs in certain foodstuffs and repealing Regulation (EU) No 252/2012

## F. 研究業績

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

なし

表1 ダイオキシン類分析のMRM測定条件

1) PCDD/PCDFs

化合物		定量イオン			定性イオン			
		Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (eV)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (eV)	
分析対象物質	PCDDs	2,3,7,8-TCDD	319.9	194.0	45	321.9	258.9	25
		1,2,3,7,8-PeCDD	355.9	292.9	25	353.9	290.9	25
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	389.8	326.9	25	391.8	328.8	25
		1,2,3,6,7,8-HxCDD						
		1,2,3,7,8,9-HxCDD						
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	423.8	360.8	25	425.8	362.8	25
	OCDD	457.7	394.8	25	459.7	396.8	25	
	PCDFs	2,3,7,8-TCDF	303.9	240.9	35	305.9	243.0	35
		1,2,3,7,8-PeCDF	339.9	276.9	35	337.9	274.9	35
		2,3,4,7,8-PeCDF						
		1,2,3,4,7,8-HxCDF						
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	373.8	310.9	35	375.8	312.9	35
		1,2,3,7,8,9-HxCDF						
		2,3,4,6,7,8-HxCDF						
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		407.8	344.8	35	409.8	346.8	35	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	441.7	378.8	35	443.7	380.8	35		
OCDF								
内標準物質 (クリーンアップ)	PCDDs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD	331.9	204.0	50	333.9	270.0	25
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	365.9	237.8	50	367.9	303.9	25
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	401.8	337.9	25	403.8	339.8	25
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	437.8	373.7	25	435.8	371.6	25
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	469.7	405.8	25	471.7	407.7	25	
	PCDFs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDF	315.9	252.0	35	317.9	254.0	35
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF	351.9	288.0	35	349.9	285.8	35
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF	385.8	322.0	35	387.8	324.0	35
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF						
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		419.8	355.8	35	421.8	357.8	35	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	453.7	389.7	35	455.7	391.7	35		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDF								
内標準物質 (シリジンスバイク)		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	315.9	252.0	35	317.9	254.0	35

2) Co-PCBs

化合物		定量イオン			定性イオン			
		Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (eV)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (eV)	
分析対象物質	ノンオルト PCBs	3,3',4,4'-TCB (#77)	289.9	220.0	35	291.9	222.0	35
		3,4,4',5'-TCB (#81)						
		3,3',4,4',5'-PeCB (#126)						
		3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)						
	モノオルト PCBs	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	323.9	253.9	35	325.9	256.0	35
		2,3,4,4',5'-PeCB (#114)						
		2,3',4,4',5'-PeCB (#118)						
		2',3,4,4',5'-PeCB (#123)						
		2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)						
		2,3,3',4,4',5',5'-HxCB (#157)						
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)								
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	393.8	323.9	35	395.8	325.9	35		
内標準物質 (クリーンアップ)	ノンオルト PCBs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4'-TCB (#77)	302.0	232.0	30	304.0	234.0	30
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,4,4',5'-TCB (#81)						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5'-PeCB (#126)						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)						
	モノオルト PCBs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	335.9	265.9	35	338.0	268.0	35
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,4',5'-PeCB (#114)						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5'-PeCB (#118)						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2',3,4,4',5'-PeCB (#123)						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5',5'-HxCB (#157)						
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	405.9	335.8	35	407.8	337.9	35		
内標準物質 (シリジンスバイク)		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,5'-TCB (#79)	302.0	232.0	30	304.0	234.0	30

表 2 検量線作成用標準液の組成と濃度

PCDD/PCDFs

化合物		標準液濃度 (ng/ml)						
		Conc. 1	Conc. 2	Conc. 3	Conc. 4	Conc. 5		
分析対象物質	PCDDs	2,3,7,8-TCDD	0.2	0.5	1	5	25	
		1,2,3,7,8-PeCDD	0.2	0.5	1	5	25	
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.4	1	2	10	50	
		1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.4	1	2	10	50	
		1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.4	1	2	10	50	
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.4	1	2	10	50	
	OCDD	1	2.5	5	25	125		
	PCDFs	2,3,7,8-TCDF	0.2	0.5	1	5	25	
		1,2,3,7,8-PeCDF	0.2	0.5	1	5	25	
		2,3,4,7,8-PeCDF	0.2	0.5	1	5	25	
		1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.4	1	2	10	50	
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.4	1	2	10	50	
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.4	1	2	10	50	
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.4	1	2	10	50	
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.4	1	2	10	50	
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.4	1	2	10	50	
		OCDF	1	2.5	5	25	125	
		内標準物質 (クリーンアップ)	PCDDs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,3,6,8-TCDD	5	5	5	5
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD				5	5	5	5	5
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	5			5	5	5	5	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	5			5	5	5	5	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD	5			5	5	5	5	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	5			5	5	5	5	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	5			5	5	5	5	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5			5	5	5	5	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	10			10	10	10	10	
PCDFs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDF		5	5	5	5	5	
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF		5	5	5	5	5	
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF		5	5	5	5	5	
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF		5	5	5	5	5	
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF		5	5	5	5	5	
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF		5	5	5	5	5	
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF		5	5	5	5	5	
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		5	5	5	5	5	
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		5	5	5	5	5	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDF	10	10	10	10	10			
内標準物質 (シリジンスバイク)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	5	5	5	5	5		

Co-PCBs

化合物		標準液濃度 (ng/ml)							
		Conc. 1	Conc. 2	Conc. 3	Conc. 4	Conc. 5			
分析対象物質	ノンオルト PCBs	3,3',4,4'-TCB (#77)	0.2	1.0	10	50	200		
		3,4,4',5-TCB (#81)	0.2	1.0	10	50	200		
		3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.2	1.0	10	50	200		
		3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.2	1.0	10	50	200		
	モノオルト PCBs	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.2	1.0	10	50	200		
		2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.2	1.0	10	50	200		
		2,3',4,4',5-PeCB (#118)	0.2	1.0	10	50	200		
		2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.2	1.0	10	50	200		
		2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.2	1.0	10	50	200		
		2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.2	1.0	10	50	200		
		2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.2	1.0	10	50	200		
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.2	1.0	10	50	200		
		内標準物質 (クリーンアップ)	ノンオルト PCBs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4'-TCB (#77)	5	5	5	5	5
				<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,4,4',5-TCB (#81)	5	5	5	5	5
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5-PeCB (#126)	5			5	5	5	5		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	5			5	5	5	5		
モノオルト PCBs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4'-PeCB (#105)		5	5	5	5	5		
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,4',5-PeCB (#114)		5	5	5	5	5		
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5-PeCB (#118)		5	5	5	5	5		
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2',3,4,4',5-PeCB (#123)		5	5	5	5	5		
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)		5	5	5	5	5		
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)		5	5	5	5	5		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	5	5	5	5	5				
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	5	5	5	5	5				
内標準物質 (シリジンスバイク)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,5'-TCB (#79)	5	5	5	5	5			

表3 GC-MS/MS分析におけるLODs及びLOQs(試料50g使用時)

ダイオキシン類	LOD pg/g	LOQ pg/g	参考 目標検出下限値 <sup>1)</sup> pg/g
2378-TCDD	0.014	0.046	0.01
12378-PeCDD	0.022	0.074	0.01
123478-HxCDD	0.026	0.086	0.02
123678-HxCDD	0.038	0.13	0.02
123789-HxCDD	0.039	0.13	0.02
1234678-HpCDD	0.038	0.13	0.02
OCDD	0.052	0.17	0.05
PCDD/PCDFs			
2378-TCDF	0.010	0.035	0.01
12378-PeCDF	0.012	0.038	0.01
23478-PeCDF	0.018	0.061	0.01
123478-HxCDF	0.024	0.080	0.02
123678-HxCDF	0.022	0.072	0.02
123789-HxCDF	0.030	0.099	0.02
234678-HxCDF	0.037	0.12	0.02
1234678-HpCDF	0.033	0.11	0.02
1234789-HpCDF	0.028	0.093	0.02
OCDF	0.069	0.23	0.05
Co-PCBs			
3,3',4,4' - TCB(#77)	0.0083	0.028	0.1
3,4,4',5 - TCB(#81)	0.0053	0.018	0.1
3,3',4,4',5 - PeCB(#126)	0.011	0.035	0.1
3,3',4,4',5,5' - HxCB(#169)	0.0096	0.032	0.1
2,3,3',4,4' - PeCB(#105)	0.21	0.71	1
2,3,4,4',5 - PeCB(#114)	0.25	0.82	1
2,3',4,4',5 - PeCB(#118)	0.17	0.57	1
2',3,4,4',5 - PeCB(#123)	0.21	0.71	1
2,3,3',4,4',5 - HxCB(#156)	0.34	1.1	1
2,3,3',4,4',5' - HxCB(#157)	0.34	1.1	1
2,3',4,4',5,5' - HxCB(#167)	0.25	0.85	1
2,3,3',4,4',5,5' - HpCB(#189)	0.31	1.0	1

1) 食品中のダイオキシン類分析の暫定ガイドラインより



表 4 認証標準試料(WMF-01)のGS-MS/MS分析結果

ダイオキシン類	分析結果	認証値(*参考値) <sup>1)</sup>		
	pg/g	pg/g		
2378-TCDD	13.1	13.1 ± 4.4		
12378-PeCDD	2.47	2.72 ± 1.3		
123478-HxCDD	(0.24) <sup>2)</sup>	0.22 ± 0.3 *		
123678-HxCDD	0.92	0.88 ± 0.4		
123789-HxCDD	ND[<0.22] <sup>3)</sup>	0.27 ± 0.4 *		
1234678-HpCDD	(0.23)	0.59 ± 0.7 *		
PCDD/PCDFs	OCDD	(0.63)	3.91 ± 6.2 *	
	2378-TCDF	13.1	13.1 ± 4.9	
	12378-PeCDF	1.07	1.53 ± 1.4 *	
	23478-PeCDF	7.03	7.15 ± 2.2	
	123478-HxCDF	0.48	0.86 ± 1.0 *	
	123678-HxCDF	(0.31)	0.51 ± 0.7 *	
	123789-HxCDF	ND[<0.16]	0.25 ± 0.4 *	
	234678-HxCDF	(0.41)	0.68 ± 1.2 *	
	1234678-HpCDF	ND[<0.18]	1.01 ± 1.9 *	
	1234789-HpCDF	ND[<0.16]	0.30 ± 0.5 *	
	OCDF	ND[<0.38]	1.38 ± 2.1 *	
	Co-PCBs	3,3',4,4' - TCB(#77)	2,259	2,233 ± 720
		3,4,4',5 - TCB(#81)	221	201 ± 58
		3,3',4,4',5 - PeCB(#126)	765	739 ± 260
		3,3',4,4',5,5' - HxCB(#169)	76	76 ± 30
		2,3,3',4,4' - PeCB(#105)	56,989	49,050 ± 14,200
2,3,4,4',5 - PeCB(#114)		3,516	3,523 ± 1,670	
2,3',4,4',5 - PeCB(#118)		140,035	130,100 ± 32,500	
2',3,4,4',5 - PeCB(#123)		4,303	4,233 ± 2,620 *	
2,3,3',4,4',5 - HxCB(#156)		15,541	14,890 ± 5,020	
2,3,3',4,4',5' - HxCB(#157)		4,031	3,488 ± 870	
2,3',4,4',5,5' - HxCB(#167)		10,741	9,750 ± 3,090	
2,3,3',4,4',5,5' - HpCB(#189)		2,289	2,016 ± 611	

1) 認証値(\*は参考値)は平均値±2SDとして示した。

2) ( )はLODs以上LOQs未満の値を示した。

3) [ ]はLODsを示した。

表5 GS-MS/MSと高分解能GC/MSのダイオキシン類分析値の比較

Dioxins	スズキ, pg/g			カンパチ, pg/g			ブリ, pg/g		
	GC-MS/MS (A)	HRGC/MS (B)	比率% (A/B)	GC-MS/MS (A)	HRGC/MS (B)	比率% (A/B)	GC-MS/MS (A)	HRGC/MS (B)	比率% (A/B)
2378-TCDD	0.12	0.12	97	0.062	0.072	86	0.091	0.088	103
12378-PeCDD	0.22	0.21	103	0.21	0.20	103	0.23	0.24	99
123478-HxCDD	(0.05) <sup>1)</sup>	ND	- <sup>2)</sup>	ND	0.031	-	ND	0.036	-
123678-HxCDD	0.15	0.13	118	(0.091)	0.098	-	(0.11)	0.086	-
123789-HxCDD	ND	N.D.	-	ND	0.022	-	ND	0.027	-
1234678-HpCDD	(0.07)	0.05	-	ND	0.043	-	(0.11)	0.10	-
OCDD	(0.10)	0.07	-	(0.097)	0.088	-	0.22	0.22	101
PCDD/PCDFs									
2378-TCDF	0.62	0.64	98	0.50	0.49	103	1.5	1.4	106
12378-PeCDF	0.12	0.13	95	0.15	0.14	107	0.26	0.29	90
23478-PeCDF	0.56	0.48	117	0.44	0.46	96	0.78	0.80	98
123478-HxCDF	(0.04)	0.03	-	(0.037)	0.027	-	(0.077)	0.076	-
123678-HxCDF	(0.04)	0.06	-	(0.045)	0.031	-	(0.041)	0.048	-
123789-HxCDF	ND	N.D.	-	ND	N.D.	-	ND	N.D.	-
234678-HxCDF	(0.05)	0.08	-	(0.055)	0.026	-	(0.045)	0.047	-
1234678-HpCDF	ND	0.13	-	ND	N.D.	-	ND	0.021	-
1234789-HpCDF	ND	N.D.	-	ND	N.D.	-	ND	N.D.	-
OCDF	ND	0.06	-	ND	N.D.	-	ND	N.D.	-
Co-PCBs									
3,3',4,4' - TCB(#77)	108	110	98	32.6	35.4	92	49.8	53.0	94
3,4,4',5 - TCB(#81)	4.7	5.2	91	2.6	2.7	96	3.5	3.6	97
3,3',4,4',5 - PeCB(#126)	18	20	91	12.5	12.5	100	23.6	24.8	95
3,3',4,4',5,5' - HxCB(#169)	1.9	1.9	101	2.3	2.3	98	4.5	4.0	111
2,3,3',4,4' - PeCB(#105)	2,906	3,109	93	454	421	108	709	657	108
2,3,4,4',5 - PeCB(#114)	204	216	95	32	35	92	53	60	88
2,3',4,4',5 - PeCB(#118)	10,293	10,672	96	1,470	1,383	106	2,554	2,627	97
2',3,4,4',5 - PeCB(#123)	200	184	108	50	29	170	81	47	171
2,3,3',4,4',5 - HxCB(#156)	767	804	95	146	167	88	295	313	94
2,3,3',4,4',5' - HxCB(#157)	179	175	102	44	43	103	86	80	107
2,3',4,4',5,5' - HxCB(#167)	368	409	90	92	97	95	203	204	99
2,3,3',4,4',5,5' - HpCB(#189)	41	43	97	21	20	105	49	46	106

1) ( )はLODs以上LOQs未満の値を示した。

2) 両方で定量下限値以上の分析値が得られなかったため未算出

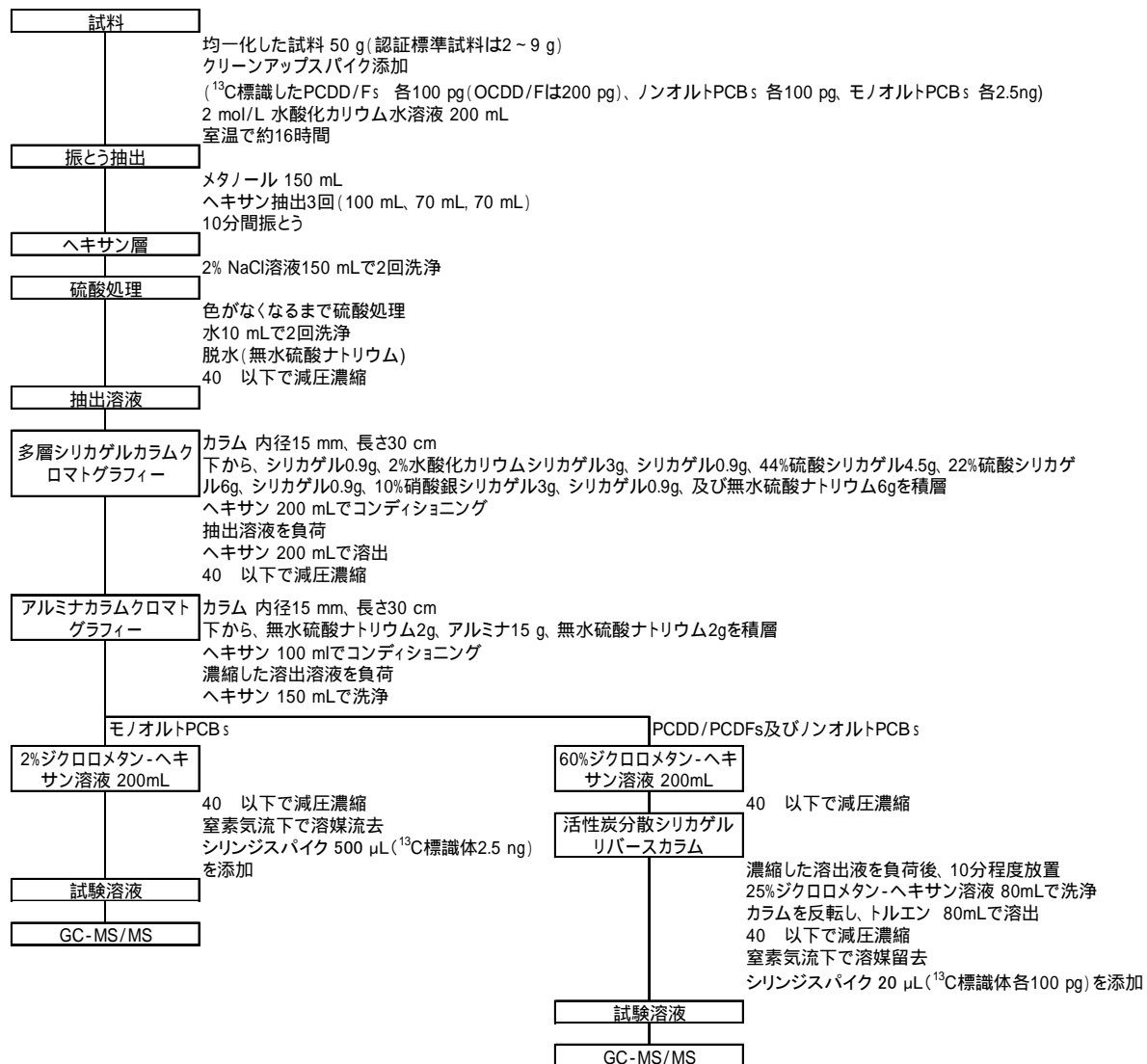


図 1 試験溶液の調製

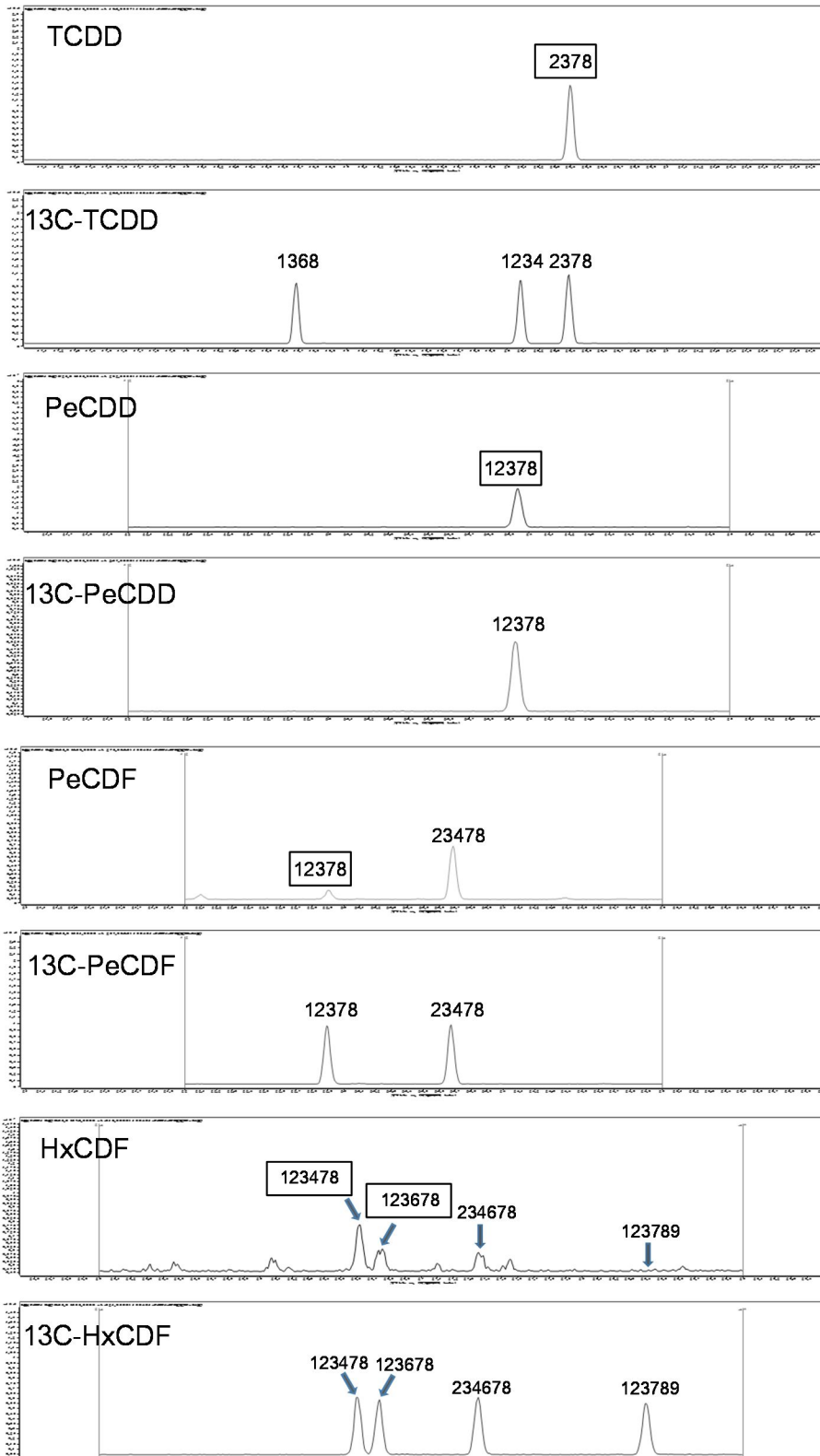


図 2 PCDD/Fs 測定の MRM クロマトグラム (DB-5ms 対象異性体)

\* は対象となる異性体

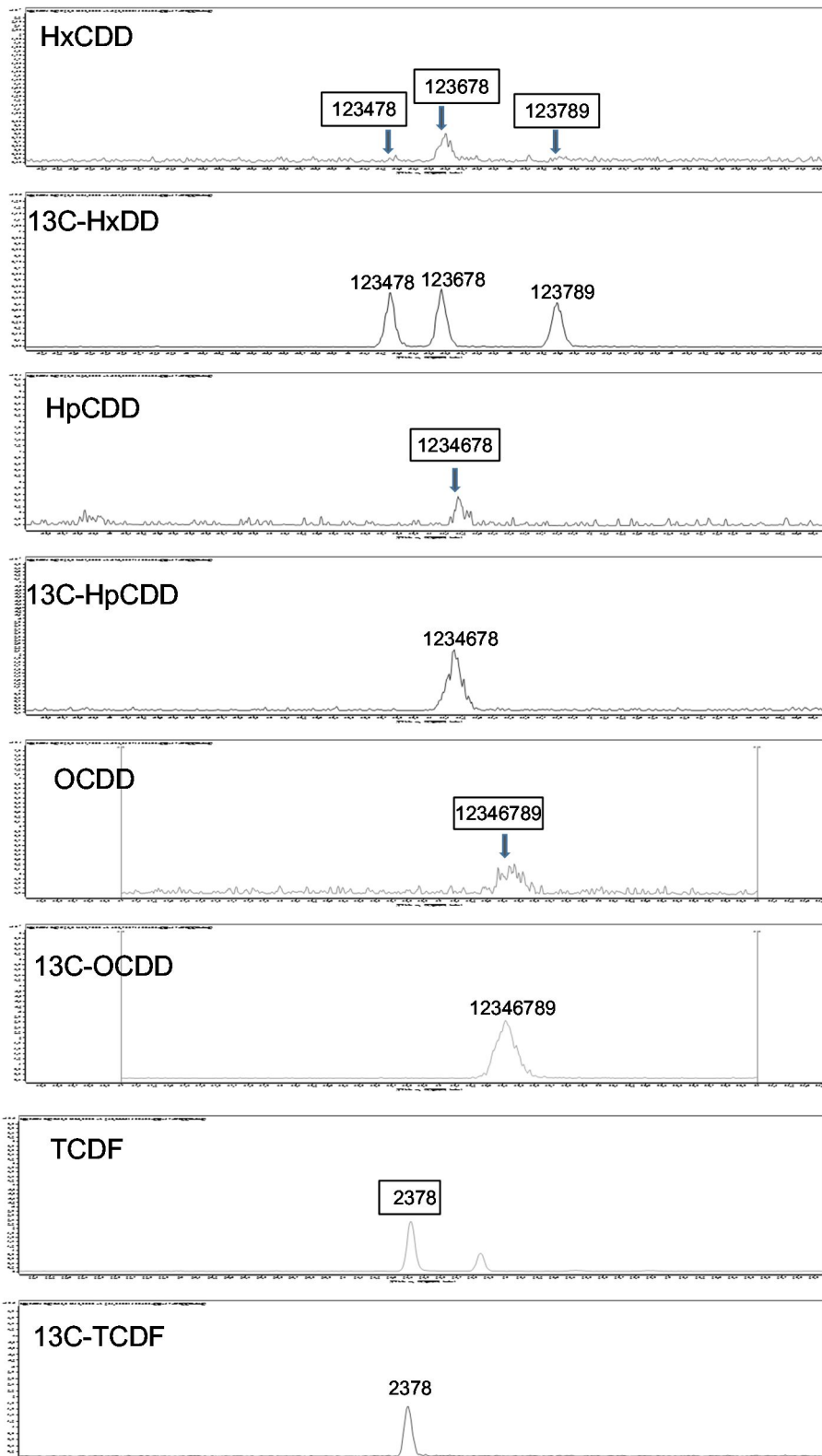


図2 PCDD/Fs 測定のMRMクロマトグラム(DB-17対象異性体)

\* は対象となる異性体

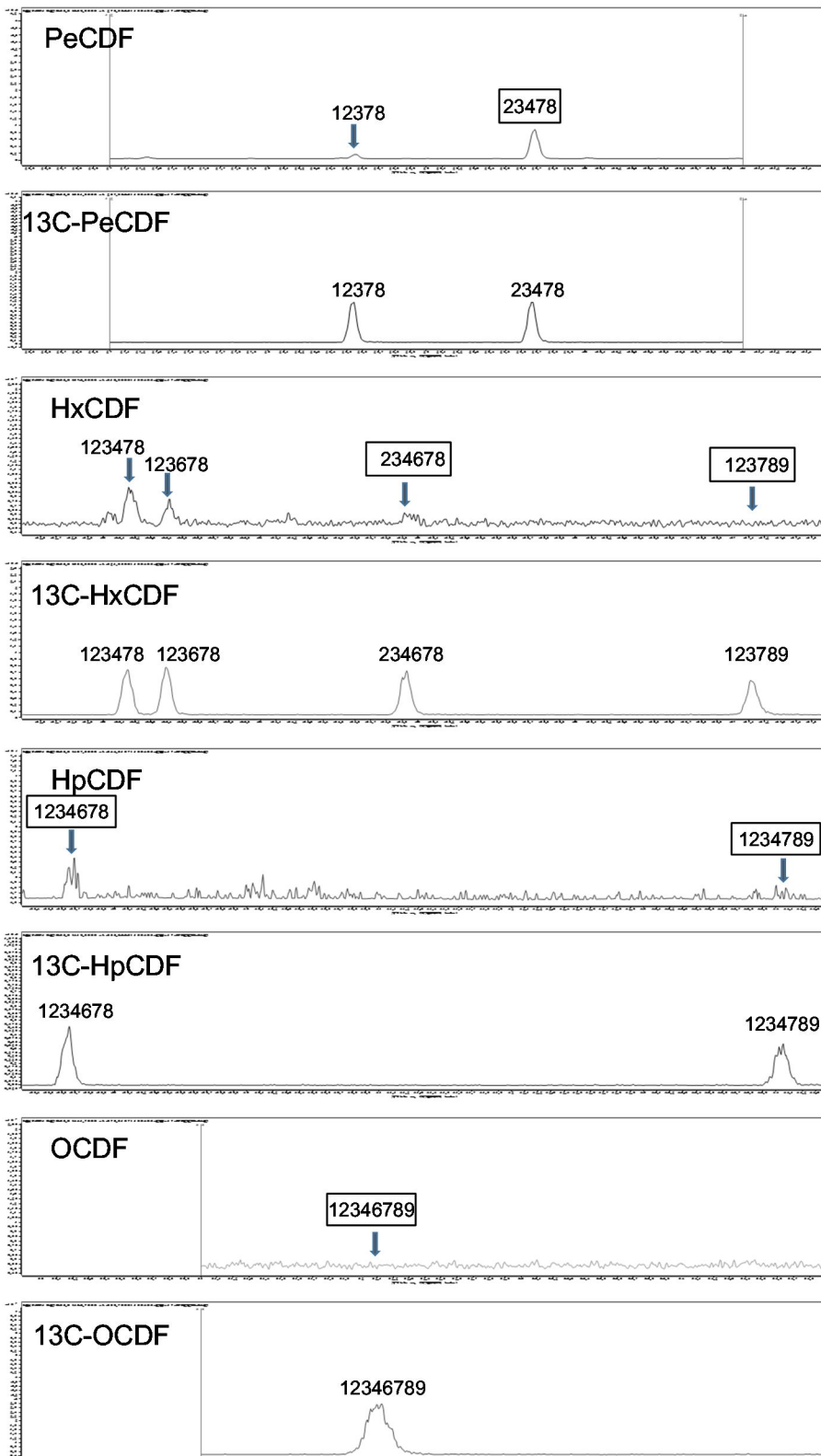


図2 PCDD/Fs 測定の MRM クロマトグラム (DB-17 対象異性体)

\* は対象となる異性体

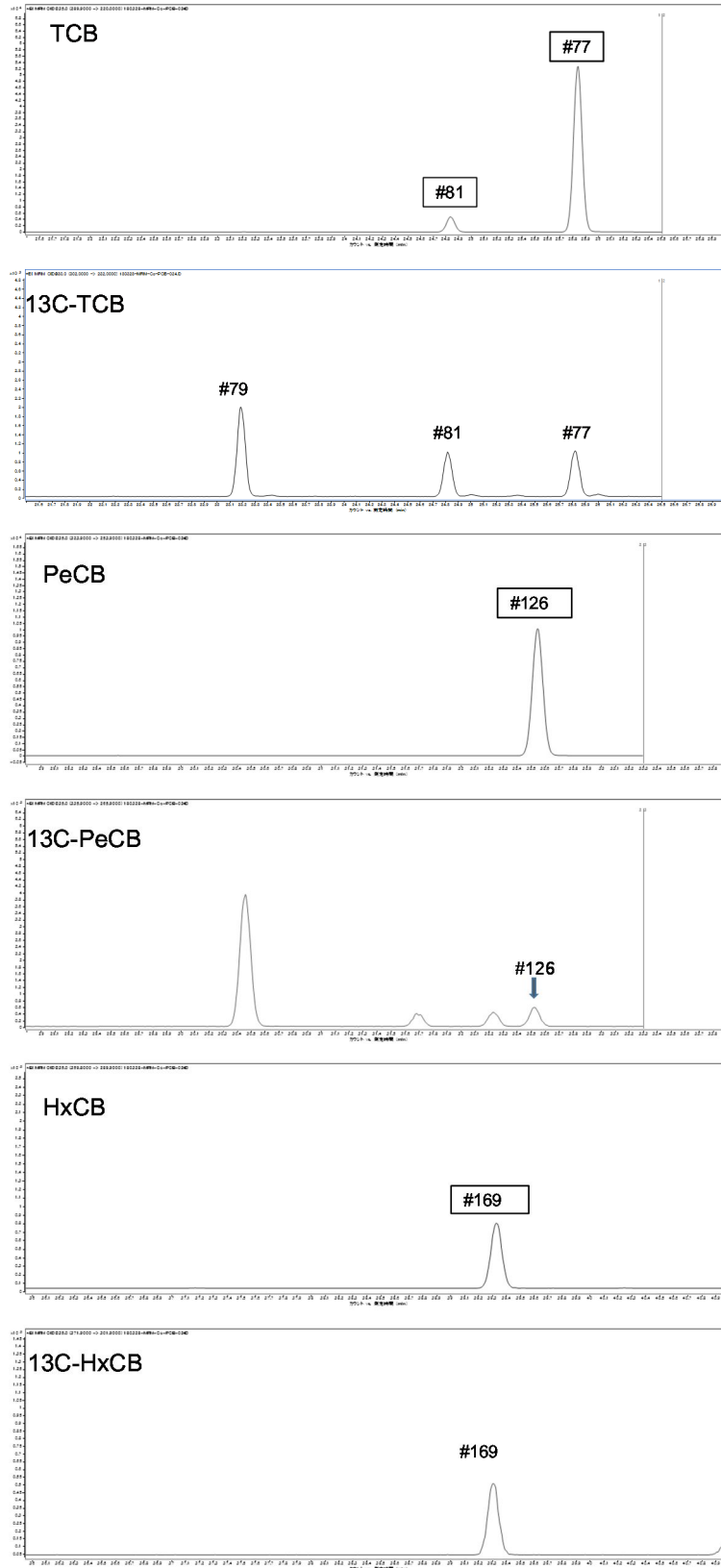


図 2 Co-PCBs 測定のための MRM クロマトグラム (ノンオルト体)  
 \* は対象となる異性体

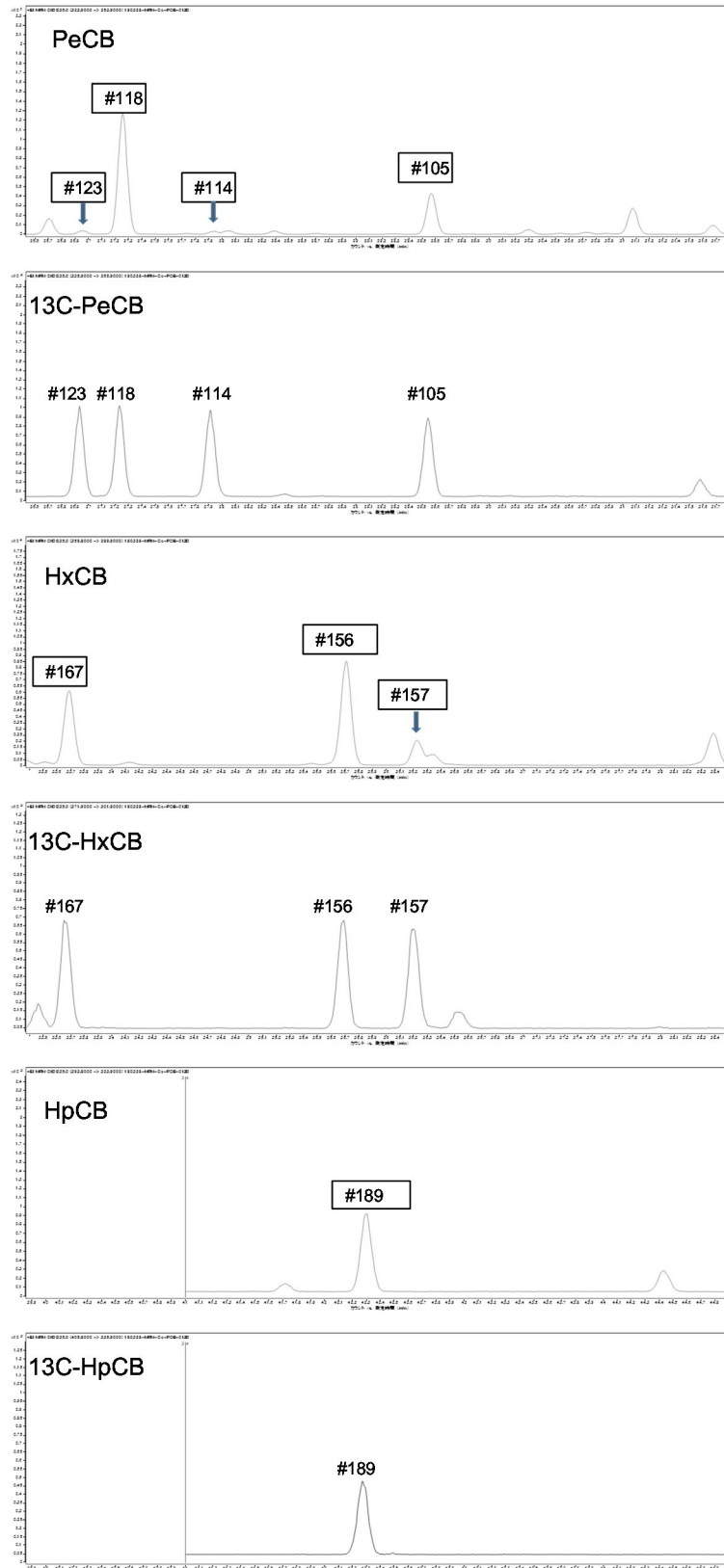


図 2 Co-PCBs 測定の MRM クロマトグラム(モノオルト体)

\* は対象となる異性体