

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。昨年度に魚中のダイオキシン類分析の選択性について検討した結果、GC-MS/MSではCo-PCBsである#123に妨害ピークの影響が認められた。本年度は妨害ピークの影響を回避するため、GC-MS/MSのCo-PCBs測定におけるGCカラムを変更した。昨年度に#123の実測濃度が高分解能GC/MSよりも高くなった魚2試料について、新しいCo-PCBs測定条件で測定した。GC-MS/MS分析で得られた#123を含む全てのCo-PCBsの実測濃度は、高分解能GC/MS分析の実測濃度の±20%以内に収まり、両者で良く一致していた。また、認証標準試料(キングサーモン切り身の凍結乾燥物)を分析した結果、Co-PCBsは全て認証値又は参考値の平均値±2SDの範囲内であった。

次に、ダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料(7種、14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実測濃度を比較した。GC-MS/MS分析で定量下限値以上となった殆どのダイオキシン類異性体の実測濃度は、高分解能GC/MS分析の実測濃度の±20%以内に収まり、両者の濃度は良く一致していた。また、PCDD/PCDFs及びCo-PCBsの毒性等量(TEQ)濃度についても比較した結果、GC-MS/MSで得られた各試料のTEQ濃度は高分解能GC/MSと比べ、PCDD/PCDFsで平均100%(範囲:88~108%)、Co-PCBsで平均103%(範囲:88~111%)であった。TEQ濃度についても両者で良く一致していた。

GC-MS/MSによるダイオキシン類の分析は高分解能GC/MSと比較すると装置の感度は劣るものの、ダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料については高分解能GC/MSと良く一致した分析値が得られた。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所
足立利華、高附 巧

であることから二重収束型の高分解能 GC/MS (以下、HRGC/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暫定ガイドライン¹⁾にもその使用が記載されている。しかし、HRGC/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

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

HRGC/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 HRGC/MS と共に、GC-MS/MS の使用が認められている²⁾。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。

そこで昨年度は GC-MS/MS を用いたダイオキシン類分析の予備検討として、GC-MS/MS 分析の検出下限値(LOD)及び定量下限値(LOQ)の推定、及び選択性について検討した。その結果、GC-MS/MS によるダイオキシン類分析は HRGC/MS と比較すると LOD 及び LOQ は劣るものの、殆ど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。本年度は全ての Co-PCBs が良好に分析できる Co-PCBs 測定条件を検討した。さらに、多数の魚試料を GC-MS/MS と HRGC/MS により分析し、分析結果を比較することで、GC-MS/MS 分析の性能を評価した。

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-PCB 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 (Agilent Technologies) 社製 7890A/7000B

HRGC/MS: 7890B (Agilent Technologies) /MStation JMS-800D UltraFOCUS 日本電子(株)社製

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

試験溶液の調製方法は昨年度の報告書³⁾に従った。均一化した試料 50 g(認証標準試料は 2~9 g)をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク(¹³C 標識した PCDD/PCDFs 各 100 pg (OCDD/OCDF 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 μ L (¹³C 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 μ L (¹³C 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

① 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 μ m)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:250°C

注入量:3.0 μ L

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

キャリアーガス:ヘリウム(流速:1.2 mL/分)

② 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 μ m)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:250°C

注入量:3.0 μ L

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

キャリアーガス:ヘリウム(流速:1.5 mL/分)

③ Co-PCBs

カラム:HT8-PCB(内径 0.25 mm×60 m)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:260°C

注入量:3.0 μ L

昇温条件:130°C(1分保持)-20°C/分-200°C-1.5°C/分-230°C-5°C/分-240°C/分-8°C/分-300°C(10分保持)

キャリアーガス:ヘリウム (流速: 1.6 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°C; イオン源温度: 280°C; 四重極温度: 150°C; 測定モード: MRM

PCDD/PCDFs 及び Co-PCBs 測定の MRM 条件は昨年度の報告書³⁾に従った。

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は昨年度の報告書³⁾に従った。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ンジスパイクの相対感度係数(RRF_{ss})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、RRF_{ss} 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(σ)を求め、 3σ を LOD、 10σ を LOQ とした。また、操作ブランク試験を6回を行い、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。本分析法の試料測定時(50g 使用時)の LOD 及び LOQ を表1に示した。今年度は Co-PCBs 測定の GC カラムを変更したため Co-PCBs の LOD 及び LOQ が昨年度より変更になっている。

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 RRF_{ss}を求

めた。これらの値が、検量線作成時の RRF 及び RRF_{ss} と比較し、RRF については±10%以内、RRF_{ss} については±20%以内であることを確認した。検量線作成時の RRF 及び RRF_{ss}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. HRGC/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¹⁾に従った。ガイドラインに示されている目標検出下限値を LOD とした。GC-MS/MS 分析と同じ前処理を行い HRGC/MS 測定に供した。GC 条件については昨年度の報告書³⁾に従った。

C. 研究結果及び考察

1. GC-MS/MS の Co-PCBs 測定条件の検討

昨年度に魚中のダイオキシン類分析の選択性について HRGC/MS と比較検討した結果、GC-MS/MS では Co-PCBs である #123 が妨害ピークの影響により 1.7 倍ほど高い濃度となった。妨害ピークについて検討した結果、リテンションタイムが #123 とほぼ同じである #184 (7 塩素化 PCBs) の脱塩素化物の影響が示唆された。図1には #184 を含むが #123 は含まない標準溶液を測定した際のクロマトグラムを示した。HRGC/MS では #123 の溶出位置にピークは認められなかったが、GC-MS/MS では #123 の溶出位置に #184 の脱塩素化物と考えられるピークが出現した。そこで Co-PCBs 測定に使用する GC カラムをより分離能の優れた HT8-PCBs に変更した。#123 に対する妨害ピークの影響を回避できるか確認するため、昨年度に #123 の実測濃度が HRGC/MS よりも高くなった魚2試料(カンパチ及びブリ)を新しい Co-PCBs 測定条件により測定した(表2)。#123 を含む全ての Co-PCBs が HRGC/MS 分析の実測

濃度の±20%以内に収まり、良く一致した分析値が得られた。さらに、認証標準試料(キングサーモン切り身の凍結乾燥物)を分析した結果、Co-PCBsは全て認証値又は参考値の平均値±2SDの範囲内であった(表3)。以上の結果から、HT8-PCBsを用いたCo-PCBs測定により、全てのCo-PCBsを良好に分析することが可能であると考えられた。

2. 種々の魚試料における GC-MS/MS と HRGC/MS のダイオキシン類濃度の比較

ダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料(7種計14試料)をGC-MS/MS並びにHRGC/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実測濃度を比較した(表4)。GC-MS/MSはHRGC/MSと比較してLODが高いため、汚染濃度が低いPCDD/PCDFsでLOD未満(表中ではNDと表示)となった異性体が多くなった。LOQ以上となった殆どの異性体について、GC-MS/MSで得られた実測濃度はHRGC/MSの実測濃度の±20%以内に収まり、両者の濃度は良く一致していた。

また、各試料のPCDD/PCDFs、Co-PCBs、及びそれらの合計の毒性等量(TEQ)濃度について比較した結果を表5に示した。LOD未満となった異性体の実測濃度はゼロとしてTEQ濃度を算出した。GC-MS/MSで得られた各試料のTEQ濃度は、HRGC/MSと比べ、PCDD/PCDFsで平均100%(範囲:88~108%)、Co-PCBsで平均103%(範囲:88~111%)であった。また、PCDD/PCDFsとCo-PCBsの合計値で平均103%(範囲:90~110%)であった。TEQ濃度についても両者で良く一致していた。

今回はダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料を用いてGC-MS/MS分析の性能を評価した。GC-MS/MSはHRGC/MSと比べると装置の感度は劣るものの、ダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料に限れば、ダイオキシン類分析の測定法として有効であると考えられた。

D. 結論

GC-MS/MSによるダイオキシン類の分析はHRGC/MSと比較すると装置の感度の面では劣るものの、ダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料についてはHRGC/MSと良く一致した分析値が得られた。近年、より高感度なGC-MS/MSが各メーカーから発売されている。これらのGC-MS/MSを用いれば、HRGC/MSに近い感度が得られることから、ダイオキシン類分析における有力な選択肢の一つになり得ると考えられる。

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
- 3) 平成29年度厚生労働行政推進調査事業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」分担研究報告書(GC-MS/MSを用いた魚中のダイオキシン類分析の基礎検討)

F. 研究業績

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

表1 GC-MS/MS分析における試料測定時のLOD及びLOQ(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 ¹⁾ 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)	0.0088	0.029	0.1
3,4,4',5'-TCB(#81)	0.0092	0.031	0.1
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.012	0.038	0.1
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.012	0.040	0.1
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.28	0.92	1
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.26	0.86	1
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.27	0.89	1
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.30	1.0	1
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	0.31	1.0	1
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.33	1.1	1
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.28	0.92	1
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.36	1.2	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2 GC-MS/MSとHRGC/MSのCo-PCBs実測濃度の比較

ダイオキシン類	カンパチ, pg/g		比率% (A/B)	ブリ, pg/g		比率% (A/B)	
	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)		GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)		
Co-PCBs	3,3',4,4'-TCB(#77)	33.9	35.4	96	55.3	53.0	104
	3,4,4',5'-TCB(#81)	2.8	2.7	103	3.5	3.6	98
	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	13.1	12.5	104	25.4	24.8	102
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	2.5	2.3	106	4.7	4.0	117
	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	447	421	106	680	657	103
	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	35	35	102	60	60	99
	2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	1,562	1,383	113	2,593	2,627	99
	2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	28	29	95	46	47	98
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	148	167	89	309	313	99
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	41	43	96	77	80	96
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	86	97	89	204	204	100
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	21	20	104	51	46	111

表3 認証標準試料(WMF-01)のGS-MS/MS分析結果(Co-PCBs)

ダイオキシン類	分析結果	認証値(*参考値) ¹⁾	
	pg/g	pg/g	
Co-PCBs	3,3',4,4'-TCB(#77)	2,354	2,233 ± 720
	3,4,4',5'-TCB(#81)	218	201 ± 58
	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	849	739 ± 260
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	81	76 ± 30
	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	59,490	49,050 ± 14,200
	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	3,784	3,523 ± 1,670
	2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	148,811	130,100 ± 32,500
	2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	4,389	4,233 ± 2,620 *
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	16,580	14,890 ± 5,020
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	4,230	3,488 ± 870
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	10,927	9,750 ± 3,090
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	2,215	2,016 ± 611

1) 認証値(*は参考値)は平均値±2SDとして示した。

表 4 種々の魚試料における GS-MS/MS と HRGC/MS のダイオキシン類実測濃度の比較(つづき)

ダイオキシン類	サンプル #1, pg/g		サンプル #2, pg/g		サンプル #1, pg/g		サンプル #2, pg/g		比率%	(A/B)	比率%	サンプル #1, pg/g		サンプル #2, pg/g		比率%	(A/B)	比率%
	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)				GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)			
2378-TCDD	0.077	0.070	0.077	0.070	0.020	0.020	0.12	0.12	97	102	102	0.15	0.15	0.15	0.15	102	102	102
12378-PeCDD	0.18	0.20	0.18	0.20	0.073	0.073	0.22	0.21	103	101	101	0.41	0.41	0.41	0.41	101	101	101
123478-HxCDD	ND ³⁾	0.032	ND	0.032	ND	ND	(0.048)	ND	-	-	-	(0.039)	0.049	(0.039)	0.049	-	-	-
123678-HxCDD	(0.060) ¹⁾	0.046	ND	0.046	0.029	0.029	0.15	0.13	118	90	90	0.16	0.18	0.16	0.18	90	90	90
123789-HxCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-	-	ND	0.021	ND	0.021	-	-	-
1234678-HpCDD	ND	0.020	ND	0.020	ND	ND	(0.067)	0.050	-	-	-	(0.048)	0.053	(0.048)	0.053	-	-	-
OCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	(0.10)	0.070	-	-	-	(0.093)	0.10	(0.093)	0.10	-	-	-
2378-TCDF	1.5	1.5	1.5	1.5	0.32	0.33	0.62	0.64	98	103	103	1.5	1.4	1.5	1.4	103	103	103
12378-PeCDF	0.16	0.18	0.16	0.18	0.056	0.071	0.12	0.13	79	94	94	0.20	0.22	0.20	0.22	94	94	94
23478-PeCDF	0.73	0.75	0.73	0.75	0.33	0.31	0.56	0.48	117	109	109	0.98	0.89	0.98	0.89	109	109	109
123478-HxCDF	(0.028)	0.029	ND	0.029	ND	ND	(0.039)	0.030	-	-	-	(0.038)	0.048	(0.038)	0.048	-	-	-
123678-HxCDF	(0.042)	0.034	ND	0.034	ND	ND	(0.041)	0.060	-	-	-	(0.036)	0.039	(0.036)	0.039	-	-	-
123789-HxCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-	-	ND	ND	ND	ND	-	-	-
234678-HxCDF	(0.060)	0.046	ND	0.046	ND	ND	(0.049)	0.080	-	-	-	(0.066)	0.063	(0.066)	0.063	-	-	-
1234678-HpCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.13	-	-	-	ND	ND	ND	ND	-	-	-
1234789-HpCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-	-	ND	ND	ND	ND	-	-	-
OCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.060	-	-	-	ND	ND	ND	ND	-	-	-
3,3',4,4'-TCB(#77)	27.3	29.6	27.3	29.6	10.7	10.5	116.6	110.0	106	100	100	106.0	106.2	106.0	106.2	100	100	100
3,4,4',5'-TCB(#81)	4.0	3.9	4.0	3.9	0.9	0.9	5.3	5.2	102	102	102	4.0	3.9	4.0	3.9	102	102	102
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	13.4	13.1	13.4	13.1	6.9	6.5	22.6	20.0	113	100	100	29.7	29.6	29.7	29.6	100	100	100
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	2.1	2.3	2.1	2.3	1.4	1.4	2.2	1.9	115	94	94	5.3	5.6	5.3	5.6	94	94	94
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	360	383	360	383	119	121	2,935	3,109	94	101	101	1,443	1,425	1,443	1,425	101	101	101
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	30	32	30	32	9	9	188	216	87	98	98	72	73	72	73	98	98	98
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	1,135	1,180	1,135	1,180	389	402	10,101	10,672	95	99	99	6,336	6,425	6,336	6,425	99	99	99
2,3,4,4',5'-PeCB(#123)	23	23	23	23	8	8	180	184	98	121	121	111	92	111	92	121	121	121
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	95	99	95	99	48	50	687	804	85	87	87	605	698	605	698	87	87	87
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	29	28	29	28	15	15	174	175	99	93	93	165	178	165	178	93	93	93
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	59	63	59	63	32	33	353	409	86	92	92	416	451	416	451	92	92	92
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	12	12	12	12	9	9	44	43	104	109	109	119	109	119	109	109	109	109

1) GC-MS/MSのLODs及びLOQsは表1に示した。()はLODs以上LOQs未満の値を示した。

2) 両方でLOQs以上の分析値が得られなかったため未算出

3) LOD未満

表 4 種々の魚試料における GS-MS/MS と HRGC/MS のダイオキシン類実測濃度の比較(つづき)

ダイオキシン類	タイ #1, pg/g		タイ #2, pg/g		比率%		比率%		比率%		比率%	
	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	(A/B)	(A/B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	(A/B)	(A/B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)
2378-TCDD	(0.027) ¹⁾	0.027	(0.050)	0.035	-	103	0.091	0.088	103	0.071	0.076	94
12378-PeCDD	(0.052)	0.055	(0.092)	0.088	-	99	0.23	0.24	99	0.21	0.21	104
123478-HxCDD	ND ³⁾	ND	ND	ND	-	-	ND	0.036	-	ND	0.031	-
123678-HxCDD	ND	ND	ND	0.032	-	-	(0.11)	0.086	-	(0.082)	0.055	-
123789-HxCDD	ND	ND	ND	ND	-	-	ND	0.027	-	ND	ND	-
1234678-HpCDD	ND	0.023	(0.088)	0.035	-	-	(0.11)	0.10	-	(0.052)	0.048	-
OCDD	(0.059)	0.067	(0.072)	0.082	-	101	0.22	0.22	101	(0.093)	0.12	-
2378-TCDF	0.27	0.27	0.44	0.43	100	103	1.5	1.4	106	1.6	1.5	108
12378-PeCDF	0.044	0.057	0.089	0.086	76	104	0.26	0.29	90	0.24	0.25	98
23478-PeCDF	0.14	0.14	0.25	0.24	100	101	0.78	0.80	98	0.79	0.78	102
123478-HxCDF	ND	ND	ND	ND	-	-	(0.077)	0.076	-	(0.041)	0.047	-
123678-HxCDF	ND	ND	ND	ND	-	-	(0.041)	0.048	-	(0.064)	0.046	-
123789-HxCDF	ND	ND	ND	ND	-	-	ND	ND	-	ND	ND	-
234678-HxCDF	ND	ND	ND	ND	-	-	(0.045)	0.047	-	(0.055)	0.044	-
1234678-HpCDF	ND	ND	ND	ND	-	-	ND	0.021	-	ND	ND	-
1234789-HpCDF	ND	ND	ND	ND	-	-	ND	ND	-	ND	ND	-
OCDF	ND	ND	ND	ND	-	-	ND	ND	-	ND	ND	-
3,3',4,4'-TCB(#77)	12.6	12.3	17.7	18.5	96	104	55.3	53.0	104	106.0	106.2	100
3,4,4',5'-TCB(#81)	1.0	1.1	1.7	1.6	107	98	3.5	3.6	98	4.0	3.9	102
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	5.8	5.8	7.8	7.5	105	102	25.4	24.8	102	29.7	29.6	100
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	1.0	1.0	1.5	1.4	106	117	4.7	4.0	117	5.3	5.6	94
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	163	160	193	201	96	103	680	657	103	1,443	1,425	101
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	13	14	19	18	103	99	60	60	99	72	73	98
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	550	558	713	671	106	99	2,593	2,627	99	6,336	6,425	99
2,3,4,4',5'-PeCB(#123)	10	12	14	15	92	98	46	47	98	111	92	121
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	60	65	70	74	94	99	309	313	99	605	698	87
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	17	18	22	22	100	96	77	80	96	165	178	93
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	39	45	44	48	91	100	204	204	100	416	451	92
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	9	9	13	12	102	111	51	46	111	119	109	109

1) GC-MS/MSのLODs及びLOQsは表1に示した。()はLODs以上LOQs未満の値を示した。

2) 両方でLOQs以上の分析値が得られなかったため未算出

3) LOD未満

表 4 種々の魚試料における GS-MS/MS と HRGC/MS のダイオキシン類実測濃度の比較(つづき)

ダイオキシン類	マグロ #1, pg/g		比率		マグロ #2, pg/g		比率	
	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	(A/B)	(A/B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	(A/B)	(A/B)
2378-TCDD	0.12	0.11	109		0.095	0.092	103	
12378-PeCDD	0.20	0.26	78		0.27	0.30	90	
123478-HxCDD	ND ³⁾	0.024	- ²⁾		ND	0.036	-	
123678-HxCDD	(0.065) ¹⁾	0.089	-		0.13	0.12	104	
123789-HxCDD	ND	0.021	-		ND	0.034	-	
1234678-HpCDD	ND	ND	-		ND	0.030	-	
OCDD	ND	ND	-		ND	ND	-	
2378-TCDF	1.6	2.0	84		2.2	2.3	97	
12378-PeCDF	0.18	0.21	88		0.22	0.24	91	
23478-PeCDF	0.53	0.55	96		0.73	0.72	101	
123478-HxCDF	(0.024)	0.032	-		(0.063)	0.064	-	
123678-HxCDF	(0.031)	0.036	-		(0.062)	0.070	-	
123789-HxCDF	ND	ND	-		ND	ND	-	
234678-HxCDF	(0.042)	0.040	-		(0.085)	0.077	-	
1234678-HpCDF	ND	ND	-		ND	ND	-	
1234789-HpCDF	ND	ND	-		ND	ND	-	
OCDF	ND	ND	-		ND	ND	-	
3,3',4,4'-TCB(#77)	68.5	71.2	96		73.6	82.0	90	
3,4,4',5'-TCB(#81)	3.9	3.5	111		3.8	4.4	86	
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	32.7	32.2	102		33.0	37.4	88	
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	7.2	6.7	107		6.2	7.7	80	
2,3,3',4,4',-PeCB(#105)	1,930	2,064	94		1,747	1,776	98	
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	119	125	95		79	98	81	
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	6,428	7,183	89		6,149	6,634	93	
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	101	93	109		78	65	120	
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	666	748	89		841	901	93	
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	189	197	96		229	237	96	
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	450	469	96		619	644	96	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	63	61	104		119	127	94	

1) GC-MS/MSのLODs及びLOQsは表1に示した。()はLODs以上LOQs未満の値を示した。

2) 両方でLOQs以上の分析値が得られなかったため未算出

3) LOD未滿

表5 種々の魚試料におけるGS-MS/MSとHRGC/MSのTEQ濃度の比較

		GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	比率%
		pg TEQ/g	pg TEQ/g	(A/B)
アジ #1	PCDD/PCDFs	0.16	0.16	106
	Co-PCBs	0.87	0.78	111
	Total	1.03	0.94	110
アジ #2	PCDD/PCDFs	0.47	0.47	101
	Co-PCBs	0.63	0.59	105
	Total	1.10	1.06	103
カンパチ #1	PCDD/PCDFs	0.48	0.49	98
	Co-PCBs	1.46	1.39	105
	Total	1.94	1.88	103
カンパチ #2	PCDD/PCDFs	0.48	0.49	98
	Co-PCBs	1.62	1.56	103
	Total	2.10	2.06	102
サバ #1	PCDD/PCDFs	0.65	0.67	96
	Co-PCBs	1.46	1.44	101
	Total	2.11	2.12	100
サバ #2	PCDD/PCDFs	0.23	0.22	101
	Co-PCBs	0.75	0.71	106
	Total	0.98	0.93	105
スズキ #1	PCDD/PCDFs	0.60	0.57	105
	Co-PCBs	2.77	2.54	109
	Total	3.38	3.11	109
スズキ #2	PCDD/PCDFs	1.05	1.02	103
	Co-PCBs	3.42	3.42	100
	Total	4.46	4.44	101
タイ #1	PCDD/PCDFs	0.15	0.15	98
	Co-PCBs	0.63	0.64	100
	Total	0.78	0.79	100
タイ #2	PCDD/PCDFs	0.26	0.24	108
	Co-PCBs	0.86	0.82	105
	Total	1.13	1.07	105
ブリ #1	PCDD/PCDFs	0.75	0.75	100
	Co-PCBs	2.80	2.73	103
	Total	3.55	3.48	102
ブリ #2	PCDD/PCDFs	0.72	0.70	103
	Co-PCBs	2.14	1.95	110
	Total	2.86	2.64	108
マグロ #1	PCDD/PCDFs	0.67	0.76	88
	Co-PCBs	3.79	3.75	101
	Total	4.46	4.52	99
マグロ #2	PCDD/PCDFs	0.84	0.88	96
	Co-PCBs	3.79	4.30	88
	Total	4.64	5.18	90

*LOD未満の濃度はゼロとしてTEQ濃度を算出

(a) GC-MS/MS

(b) HRGC/MS

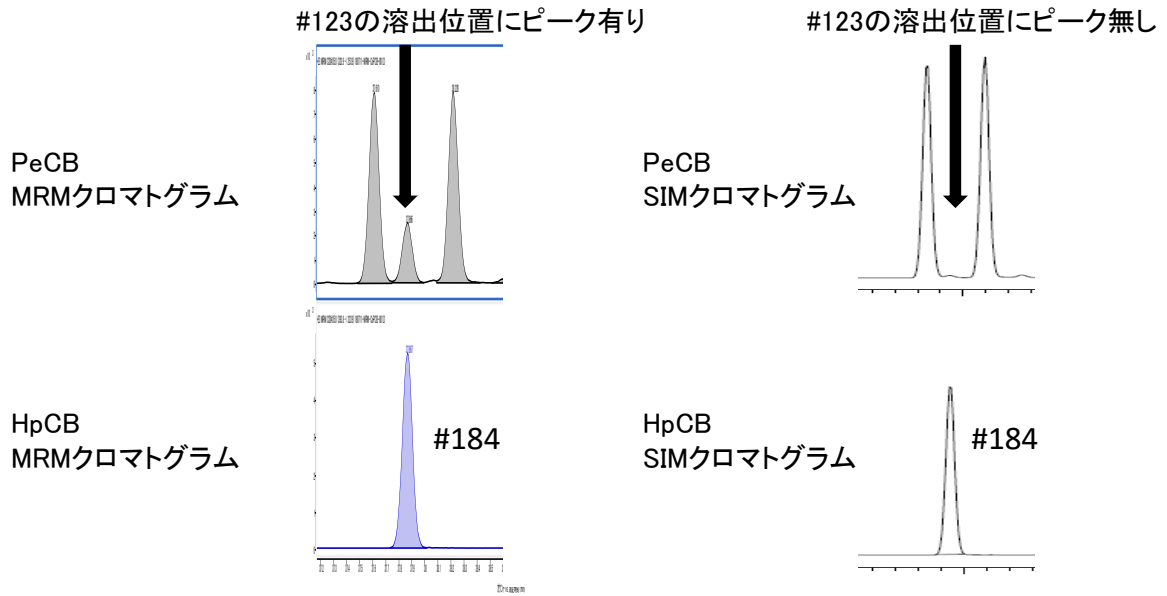


図 1 #184 が#123 のクロマトグラムへ与える影響

