

高分解能質量分析計（GC-HRMS）を用いた 食品中多環芳香族炭化水素（PAH）の迅速分析法開発

○岩田直樹、木邑奈美、林篤宏、井上毅、高菅卓三（株式会社島津テクノロジー）

【目的】 多環芳香族炭化水素（PAH）には、ベンゾ[a]ピレン（BaP）など発ガン性の疑いがある物質が複数存在する。EU諸国、韓国、中国などでは、PAH濃度が高くなる可能性のある食品について基準値が設定され、基準超過を理由として当該食品の流通が規制される事例が発生している。一方、対象となる食品及びPAHは多岐にわたり、迅速な分析法の開発が求められている。

国内ではBaPのみ衛生試験法に分析法の記載があるが、その他成分は機関ごとに独自の手法で測定されている。主としてアルカリ分解抽出を行い、フロリジルカラム、シリカゲルカラム、ゲル浸透クロマト等を組み合わせ実施されることが多い。従来はHPLC-蛍光検出器で測定されていたが、多成分の同時測定ができ、安定同位体標識の内標準物質を用いるGC-MS測定も多く報告されている。

本報告では、GC-MSの中でも選択性及び感度が特に高いGC-HRMSを用いることで、試料負荷量を他の装置に比べ低減し、精製操作の簡略化による迅速分析が可能か検討した。

【方法】 分析試料（粉砕した魚燻製品及びその浸出液等）にサロゲート物質（¹³C標識の対象PAH）を添加した。魚燻製品は水酸化カリウム含有エタノール溶液を加え、15時間室温で攪拌しアルカリ分解を行った。魚燻製品のアルカリ分解液及び浸出液を、ヘキサン抽出した。抽出液を一部分取し、シリカゲルカラム等の精製なしによるGC-HRMS（MS部：Waters製AutoSpec-Ultima、GCカラム：DB-5MS及びDB-17HTの2種類）で測定し、試料量等の条件検討及び、妥当性評価（食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン）を行った。

【結果】 魚燻製品2g（1/10量を分取）、浸出液10gを用いた条件では、良好なピーク形状のクロマトが得られ、妨害成分などは見られなかった。また、定量限界、添加回収率、併行精度、室内精度について、国際ガイドラインが求める性能基準を満たしていた。

表1. 対象成分の妥当性試験結果及び定量限界

| 化合物略号 | 定量限界 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | | 添加回収 試験 平均値 | 併行精度 (RSD%) | 室内精度 (RSD%) |
|-------|-------------------------------------|-------|-------------------|----------------|----------------|
| | 魚燻製 | 浸出液 | | | |
| BaA | 0.3 | 0.012 | 89.7% | 4.9% | 5.2% |
| CHR | 0.24 | 0.017 | 85.4% | 3.1% | 3.7% |
| BbFA | 0.17 | 0.03 | 82.0% | 6.1% | 6.2% |
| BkFA | 0.19 | 0.018 | 92.1% | 8.3% | 8.3% |
| BaP | 0.20 | 0.013 | 85.1% | 5.3% | 6.5% |
| BghiP | 0.23 | 0.021 | 86.1% | 3.5% | 3.9% |
| IP | 0.19 | 0.017 | 86.2% | 5.9% | 5.6% |
| DBahA | 0.22 | 0.018 | 86.7% | 5.6% | 5.5% |
| MCH | 0.18 | 0.013 | 93.8% | 5.3% | 9.8% |
| BjFA | 0.17 | 0.03 | 82.0% | 6.1% | 6.2% |
| DBaeP | 0.24 | 0.017 | 83.8% | 7.6% | 7.1% |
| DBahP | 0.3 | 0.020 | 85.4% | 16.1% | 15.3% |
| DBaiP | 0.3 | 0.014 | 84.3% | 8.9% | 8.4% |
| DBalP | 0.18 | 0.016 | 90.0% | 8.8% | 8.4% |
| BcFL | 0.3 | 0.02 | 105.7% | 4.7% | 5.0% |

農林水産省：有害化学物質含有実態調査の略号に沿って記載
添加回収試験、併行精度、室内精度の添加濃度は、5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
(ただし、BcFLは15 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

【考察】 選択性及び感度が高いGC-HRMSを用いることで、試料負荷量を低減し、精製操作が省略可能となった。このことは作業工程での損失や汚染のリスクを減らすことにも繋がる。ただし、測定精度や装置（特にGC注入口）汚染のない適正な条件設定（適正な試料量、GC部のメンテナンス、化合物分離を把握した上での複数カラムでの測定）が重要である。また、油分等が多い試料（油脂等）は対応できず、追加精製が必要である。

この分析法は、農林水産省平成24年度有害化学物質リスク管理基礎調査事業（魚類燻製品中の多環芳香族炭化水素に係る調査）で使用されたものである。

【参考文献】 有害化学物質含有実態調査結果データ集（平成23~24年度）農林水産省