

## QuEChERS法キットを用いた食品中の合成香料の分析について

仲谷 正、宮本伊織、清水 充

## A analysis of synthetic musk compounds in food using QuEChERS method kit

Tadashi NAKATANI, Iori Miyamoto and Mitsuru SHIMIZU

## Abstract

Four synthetic musk compounds such as musk ketone (MK), musk xylene (MX), 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8-hexamethylcyclopenta- $\gamma$ -2-benzopyran(HHCB), 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetrahydronaphthalene (AHTN), widely used as fragrances in consumer products, were analyzed for 13 market basket sample (MKS) used by total diet study and some fish samples, along with organochlorine pesticides. Sample preparation was based on the modified QuEChERS method combined with hexane-acetonitrile partitioning.

Recovery test using group 8 (other vegetables, mushrooms, and seaweeds) and 11 (meat and egg) of MKS spiked with 4 synthetic musk compounds at 0.004 $\mu$ g/g and 18 organochlorine compounds at 0.01  $\mu$ g/g were recoveries in the range of 70–120% for HHCB, AHTN, and the organochlorine compounds except for aldrin in group 11, HCB and heptachlor-endo-epoxide. The recoveries of MX and MK in group 11 were somewhat high (120–140%). The recoveries of AHTN- $d_3$  and MX- $d_{15}$  as surrogate substances were in the range of 70–120% for almost food samples, except a part of results.

HHCB near limit of quantitation (LOQ) was detected from one fish sample in this study. On the other hand, DDTs, chlordane, and HCB were detected from group 10 (fish and shellfish) of MKS and fish samples. Among  $p,p'$ -DDE, HCB, and HHCB concentrations in marine foods on mixed results in this study and in our another method study,  $p,p'$ -DDE was correlated with HCB, whereas HHCB was not correlated with  $p,p'$ -DDE and HCB.

**Key words:** HHCB, AHTN, MX, MK, organochlorine pesticide, QuEChERS,

## I 緒言

合成香料は、香水、シャンプー、化粧品、洗剤、繊維柔軟剤、トイレタリー製品、エアフレッシュナー等幅広い用途で使用されているフレグランス（化粧品香料）を構成する化学物質である。これらの物質は、ヒトによる使用や廃棄を通じ下水中に放出され、下水処理場等の処理施設で処理不十分な場合、環境中に放出されるものと考えられており、河川水[1,2]、底質[3]での検出が世界的に確認されている。

合成香料の中でも、ムスクキシレン (MX)、ムスクケトン (MK)、1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,

-hexamethylcyclopenta- $\gamma$ -2-benzopyran (HHCB)、および7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetrahydronaphthalene (AHTN) の研究事例は多い。これらの物質は難分解性の物性を有し、環境試料以外にも、水生生物[4]やヒトの脂肪組織[5]や母乳[6]中から検出されていることから、生物蓄積性が高いことが考えられる。また、HHCBやAHTNに抗エストロゲン作用[7,8]が確認されていることから、ヒトや生態系への影響の可能性も懸念され始めている。

これら物質のヒト試料での検出事例は報告されているが、食品に関する詳細な調査は極めて少ない。そのため今回、MX、MK、HHCB、およびAHTNの4種の合

成香料について、食品中濃度の調査を、前処理法の検討と共にを行った。

今回検討を行った前処理法は、加工食品中の有機リン系農薬簡易一斉分析法として試験された方法[9]に、抽出溶媒、および精製カラム等の変更を加えたものであり、抽出には、QuEChERS (Quick, Easy, Cheap Effective, Rugged, Safe) 法キット、脱脂にはヘキサシアセトニトリル分配法を用いたものである。

本検討法における抽出法の基となったQuEChERS法は、2003年に青果物中の残留農薬の迅速前処理法として、Anastassiadesら[10]が発表したものであり、以後、多環芳香族炭化水素 (PHAs) [11]、動物用医薬品[12,13]、およびヒト血中薬物等[13]の分析における試料調製法としても応用例が示されている。今回測定対象とした合成香料は、疎水性の物性を有し、疎水性化学物質を対象としたQuEChERS法による分析例も報告されていることから、抽出時にQuEChERS法キットの使用が、有効であると考え検討に用いた。

今回の研究では、比較のため有機塩素系農薬の分析も同時に行った。また、別途、一部の魚介類について、「GC/MSによる農薬等の一斉試験法 (畜水産物)」(平成17年1月24日付け食安発第0124001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知、以下通知法と略す)を改変した方法で、分析を行った結果もあわせて報告する。

## II 実験方法

### 1) 試料

マーケットバスケット試料は、2008年度に大阪市の世帯を対象に実施された国民健康・栄養調査の結果をもとに、2011年2月に調製された保存試料(飲料水の群を除く13群)を用いた。各試料の内訳は、1群(米、米加工品)、2群(米以外の穀類、種実類、いも類)、3群(砂糖類、菓子類)、4群(油脂類)、5群(豆類、豆加工品)、6群(果実類)、7群(緑黄色野菜)、8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)、9群(調味料、嗜好飲料)、10群(魚介類)、11群(肉類、卵類)、12群(乳、乳製品)、13群(カレールー等その他の食品)であった。

魚介類試料は、市内スーパーマーケットで購入した。イワシ加工品 4 試料 (原材料国産品:2、ノルウェー:1、およびポーランド:1)、サバ (国産)、およびタイ (国産) 各 1 試料は QuEChERS 法キットを用いて分析した。

養殖ハマチ (国産)、養殖ウナギ (輸入)、銀サケ (輸入)、アサリ (国産) は、通知法を改変した方法を用いて分析した。

### 2) 試薬

合成香料標準物質 (HHCB、AHTN、MK、MX)、合成香料サロゲート物質 (AHTN- $d_3$ 、MX- $d_{15}$ )、有機塩素系農薬混合標準液 (Pesticide-Mix 1037)、および内部

標準物質 (フェナンスレン- $d_{10}$ 、フルオランテン- $d_{10}$ 、クリゼン- $d_{12}$ ) は、Dr. Ehrenstorfer GmbH 社製標準溶液を用いた。QuEChERS 抽出キットは、アジレント・テクノロジー株式会社製の Agilent サンプリーク QuEChERS EN キットを用いた。多機能カラムは Romer Labs 社製の MultiSep<sup>TM</sup>PR を用いた。その他の試薬は残留農薬試験用を使用した。

### 3) 標準溶液

HHCB、AHTN、MK、および MX 各標準溶液を混合し、2、20、80、および 200 ng/mL に希釈した混液に、各 80 ng/mL の合成香料サロゲート物質混液 (AHTN- $d_3$ 、および MX- $d_{15}$ ) を等量加え、1、10、40、および 100 ng/mL に調製したものを、合成香料の検量線用標準溶液とした。

AHTN- $d_3$ 、および MX- $d_{15}$  の回収率計算には、8、40、および 80 ng/mL に調製された AHTN- $d_3$  および MX- $d_{15}$  各混合溶液 1 mL に、10000 ng/mL の内部標準物質混合溶液 0.01 mL 添加したものを、回収率計算用の検量線用標準溶液として用いた。

有機塩素系農薬測定用の検量線には、2.5、5、10、25、50、100、および 200 ng/mL に調製された有機塩素系農薬各混合溶液 1 mL に、上記内部標準物質混合溶液 0.01 mL 添加したものをを用いた。

### 4) 試料溶液の調製

試料溶液の調製は、京都市衛生公害研究所年報掲載「加工食品中の有機リン系農薬簡易一斉分析法の検討」[9]を改変して行った。主な変更点は、高油脂含有試料の抽出溶媒を酢酸エチル:シクロヘキサン (1:1) 混液にした点、および精製カラムを多機能カラムにした点である (Fig.1、および Fig.2)。

4群を除くマーケットバスケット各群試料、および魚介類試料は 10 g を、4群は、3 g を試験に供した。マーケットバスケット各群試料 10 g は、1、および 5群で 7 g、2、3、10、11、および 13群で 5 g の調理前重量に相当量し、その他の群 (4、6、7、8、9、および 12群) は採取量と調理前重量が同量であった。各群試料をキャップ付き 50 mL 容遠心管に採取し、低油脂含有試料 (1、5、6、7、8、9、および 12群) には、合成香料サロゲート物質混液 (200 ng/mL) を 0.2 mL 添加し、高油脂含有試料 (2、3、4、10、11、および 13群)、および魚介類試料には、同液 0.1 mL 添加した後、30 分間静置した。

低油脂含有試料の場合、アセトニトリル 10 mL を加え、バイオミキサーで 1 分間攪拌抽出し、アセトニトリル 5 mL でバイオミキサーの刃を 2 回洗浄し、各洗液を抽出液中に加え、抽出キットの塩類パケット (無水硫酸マグネシウム 4g、塩化ナトリウム 1g、クエン酸三ナトリウム 1g、クエン酸水素二ナトリウム) を添加後、1 分間激しく振とうした。その後、7000 rpm で 10 分間遠心分離した。

高油脂含有試料、および魚介類試料の場合、酢酸

エチル:シクロヘキサン (1:1) 混液 15 mL を加え、バイオミキサーで1分間攪拌抽出し、同混液 5 mL でバイオミキサーの刃を2回洗浄し、各洗液を抽出液に加え、抽出キットの塩類パケットを添加後、1分間激しく振とうした。その後、7000 rpm で10分間遠心分離し、上清をろ過分取した。2回目の抽出は、残渣に同混液 15 mL を加え、バイオミキサーで1分間攪拌抽出した後、さらに同液 10 mL を抽出液に加え、再度激しく振とうした後、7000 rpm で10分間遠心分離した。得られた上清は、1回目の抽出で得られた上清と合わせた。

得られた上清は9群で半量、その他の群で全量を、エバポレーターで減圧留去し、ヘキサン 20 mL で再溶解させた後、100 mL 容分液ロートに移し、ヘキサン飽和アセトニトリル 20 mL で、3回ヘキサン-アセトニトリル分配を行った。分取したアセトニトリル層をエバポレーターで約 1 mL 容量まで減圧留去後、試験管に移し、5 mL に定容後、多機能カラムに負荷した。アセトニトリル 5 mL で溶出し、溶出液をエバポレーターで減圧留去した後、アセトン:ヘキサン (1:1) 混液で 2、3、4、9、10、11、および 13 群は、0.5 mL に、その他の群は 1 mL に定容し、これらを試料溶液とした。0.5 mL の試料溶液には内部標準混合液 (10000 ng/mL) を 0.005 mL、1 mL の試料溶液には、同液を 0.01 mL 添加した。

### 5) 添加回収試験

添加回収試験は8群および11群を用いて各3回行った。各群試料と同量のサロゲート物質添加後、8群には合成香料標準混液 200 ng/mL を 0.2 mL、有機塩素系農薬混合標準液 1000 ng/mL を 0.1 mL 添加した。11群には各標準混液をそれぞれ 0.1 mL、および 0.05 mL 添加した。

### 6) 測定装置

GC/MS: Agilent Technologies 7890A GC System/Agilent Technologies 5975C inert XL MSD with Triple Axis Detector

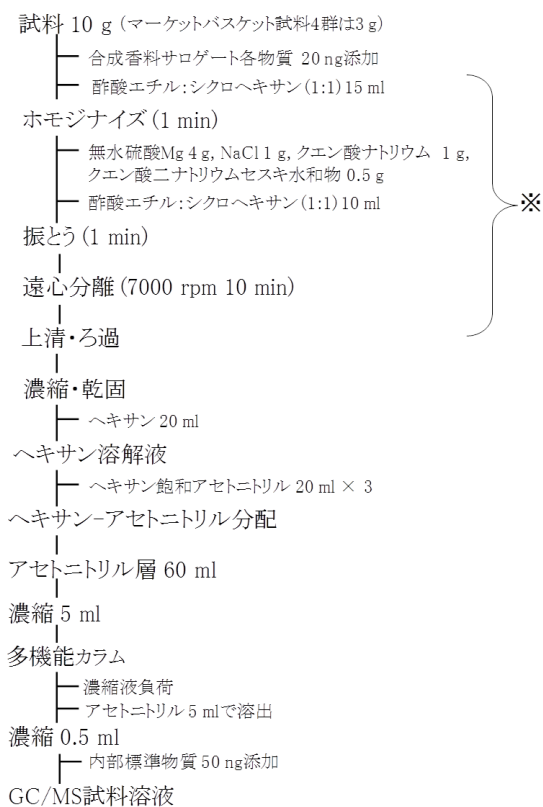
### 7) 測定条件

GC 条件

カラム: アジレント・テクノロジー株式会社製 HP-5MS (0.25mm i.d. × 30 m, 膜厚 0.25 μm); カラム温度: [合成香料測定条件] 80°C (2min)→10°C/min→180°C→2°C/min→225°C→30°C/min→290°C (10min)、[有機塩素系農薬測定条件] 60°C (2min)→30°C/min→150°C→3°C/min→200°C→5°C/min→300°C (7.7min); 注入口温度: 280°C; 注入モード: スプリットレス; 注入量: 1μL

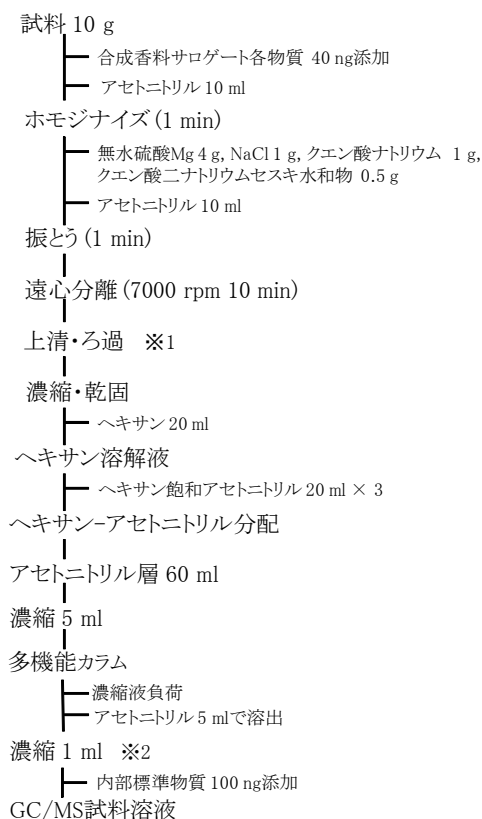
MS 条件

イオン源温度: 280°C; 四重極温度: 150°C; イオン化モード: EI; SIM 測定イオン: Table 1 参照



※ 抽出操作は2回繰り返し、上清を合わせてろ過した。ホモジナイズ後の塩類の添加は、1回目の抽出のみ行った。

Fig. 1 高脂質含有試料の試料溶液調整法



※1 マーケットバスケット試料9群は、上清の半量を使用。 ※2 マーケットバスケット試料9群の濃縮量は0.5mL、内部標準物質添加量は50ng。

Fig. 2 低脂質含有試料の試料溶液調整法

## 8) 定量下限

ブランク (n=3) の標準偏差 ( $\sigma$ ) の 10 倍に相当する量を求めるか、クロマトグラム上のノイズと標準物質のピーク高さから S/N=10 に相当する量を求めた。この 2 つの値の大きい方を定量下限とした。

Table 1 GC/MS (SIM) 測定モニターイオン

化合物	モニターイオン (m/z)	
	定量イオン	定性イオン
HHCB	243	213
AHTN	258	201
MX	282	297
MK	279	294
AHTN- <i>d</i> <sub>3</sub>	261	246
MX- <i>d</i> <sub>15</sub>	294	312
$\alpha$ -BHC	219	181
$\beta$ -BHC	219	181
$\gamma$ -BHC	219	181
$\delta$ -BHC	219	181
<i>p,p'</i> -DDE	318	316
<i>p,p'</i> -DDD	235	165
<i>o,p'</i> -DDT	235	165
<i>p,p'</i> -DDT	235	237
<i>trans</i> -Chlordane	373	272
<i>cis</i> -Chlordane	373	272
<i>oxy</i> -Chlordane	387	149
HCB	284	249
Heptachlor	272	337
Heptachlor- <i>exo</i> -epoxide	353	388
Heptachlor- <i>endo</i> -epoxide	353	289
Aldrin	263	293
Dieldrin	263	277
Endrin	263	317
Phenanthrene- <i>d</i> <sub>10</sub>	188	-
Fluoranthene- <i>d</i> <sub>10</sub>	212	-
Chrysene- <i>d</i> <sub>12</sub>	240	-

## III 結果及び考察

## 1) ブランクと定量下限

マーケットバスケット試料分析時における操作ブランク試験は、シクロヘキサン:酢酸エチル (1:1) 抽出法 (n=3) とアセトニトリル抽出法 (n=3) で各 1 セット、魚介類試料分析時には、1 セット (n=3) 行った。その結果、すべての操作ブランク試験溶液中で HHCB および AHTN のブランクピークが認められた。

試料あたりに換算した各ブランク濃度は、マーケットバスケット試料分析時のシクロヘキサン:酢酸エチル

(1:1) 抽出法で HHCB: 2.6±0.46 ng/g、AHTN: 1.6±0.11 ng/g であり、アセトニトリル抽出法で HHCB: 1.3±0.29 ng/g、AHTN: 0.66±0.13 ng/g であった。また、魚介類試料分析時には、HHCB: 1.1±0.14 ng/g、AHTN: 0.56±0.09 ng/g であった。魚介類試料分析時には、シクロヘキサン:酢酸エチル (1:1) 抽出法を用いたが、試料量をマーケットバスケット試料分析時の 2 倍量用いたため、ブランク濃度は低い濃度となった。

各ブランク濃度の標準偏差の 10 倍に相当する量は、S/N=10 相当量より大きかったため、HHCB および AHTN の定量下限は、ブランク濃度の標準偏差×10 とし、その他の物質については S/N=10 相当量を定量下限とした。

## 2) 添加回収試験

Table 2 は 8 群および 11 群を用いて行った合成香料および有機塩素系農薬標準物質の回収試験結果を示す。「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について」(平成 19 年 11 月 15 日付け食安発 1115001 号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知) を参考に結果を評価した場合、合成香料では、HHCB および AHTN の回収率は、目標値の 70~120% の範囲内であったが、MX (8 群: 131 および 11 群: 140%)、および 11 群の MK (122%) の回収率は、目標値の範囲外であった。これらは、両物質のモニターイオンの感度を促進する試料由来のきょう雑物が影響していることが考えられる。

有機塩素系農薬では、HCB (8 群: 58.5 および 11 群: 38.6%)、ヘプタクロルエポキシド-2 (8 群: 69.5 および 11 群: 68.0%)、および 11 群のアルドリン (53.0%) の回収率が、目標値の範囲外であったが、その他の物質では、回収率および併行精度とも目標値の範囲内であった。氏家らが報告している魚介類の残留農薬一斉分析法 [14] では、本法と同様、脱脂にヘキサン-アセトニトリル分配法を用いており、HCB およびアルドリンの回収率が目標値の範囲外であることが示されている。今後、本法を用いて残留農薬の分析を行う場合、さらに検討を行うことが必要であると考えられる。

## 3) マーケットバスケット試料中における合成香料および有機塩素系農薬の残留濃度

Table 3 はマーケットバスケット試料中における合成香料および有機塩素系農薬の残留濃度の調査結果を示す。各群における合成香料のサロゲート物質の回収率は、1 群および 9 群の MX-*d*<sub>15</sub> を除き、70~120% 以内であり良好であった。

すべての群より、HHCB および AHTN が検出されたが、操作ブランクと同レベルの量であったため各群の抽出法に対応する操作ブランクの量を差し引くと、定量下限未満の濃度 (ND) となった。

Table 2 マーケットバスケット試料8群、および11群の添加回収実験結果<sup>1)</sup>

	8群 (n=3)		11群 (n=3)	
	回収率	RSD	回収率	RSD
HHCB	112	6	105	14
AHTN	105	10	118	6
MX	131	6	140	9
MK	109	2	122	5
AHTN- <i>d</i> <sub>3</sub>	101	6	98	11
MX- <i>d</i> <sub>15</sub>	115	5	99	7
α-BHC	79	3	81	5
β-BHC	95	6	91	7
γ-BHC	70	3	80	4
δ-BHC	91	3	93	5
<i>p,p'</i> -DDE	78	4	70	5
<i>p,p'</i> -DDD	85	7	82	7
<i>o,p'</i> -DDT	81	4	74	7
<i>p,p'</i> -DDT	109	5	105	2
<i>trans</i> -Chlordane	79	3	73	5
<i>cis</i> -Chlordane	77	3	74	5
<i>oxy</i> -Chlordane	74	4	70	6
HCB	58	3	39	3
Heptachlor	92	4	83	6
Heptachlor- <i>exo</i> -epoxide	77	4	76	6
Heptachlor- <i>endo</i> -epoxide	69	5	68	5
Aldrin	71	2	53	5
Dieldrin	79	5	90	2
Endrin	99	5	100	4

1) 単位は%

各群試料中に検出された有機塩素系農薬は、DDT類が4群および10群から、クロルダン類およびHCBが10群から検出された。有機塩素系化合物を調査した他の同様な調査結果[15,16]でも、10群:魚介類試料からの検出率・濃度が他群試料より高いこと報告されており、今回の結果も同様な結果を示した。4群:油脂類試料からも定量下限値以上でDDT類が検出されたのは、試料構成成分に動物性油脂が含まれていたのが原因であると考えられる。

その他、6群:果実類試料からクロルピリホスに相当するピークが検出され、別途確認・定量を行った結果、6群試料中濃度は2.2ng/gであった。

各群試料中から検出されたDDT類、クロルダン、およびクロルピリホスの体重1 kgあたりの一日摂取量を、日本人成人体重を50 kgとして算出し、日本における一日許容摂取量(ADI)、またはFAO/WHO合同残留農薬専門委員会(JMPR)による暫定1日受忍摂取量(PTDI)らと比較すると、DDTでADIの約0.3%、クロルダンでPTDIの約0.1%、クロルピリホスでADIの約0.8%と著しく低い値であった。よって日常、食品中から摂取しているこれら農薬のレベルは、ただちに健康影響を及ぼす量ではないことが考えられる。

#### 4) 魚介類中の合成香料、および有機塩素系農薬の残留濃度

Table 4 は、QuEChERSキットを前処理に用いた今回の魚介類分析結果と、通知法を改変した方法で前処理を行い、外部標準法により定量した魚介類中の合成香料、および有機塩素系農薬の濃度を、合わせて示している。通知法による食肉試料を用いた添加回収試験の結果は、HHCB: 87±25%、AHTN: 87±25%、MX: 68±25%、MK: 79±25%であった。

サロゲート標準物質の回収率は、マーケットバスケット試料10群試料では良好であったのに対し、一部の魚介類試料では70~120%の範囲外であった。これは、10群試料の実試料量が5gで、残り5gは試料調製水であったのに対し、魚介類試料では10gそのまま用いたため、試料由来成分の個々の違いが回収率に影響を与えたのではないかと推察している。

今回の測定結果では、イワシ加工品にのみ HHCB が検出されたが、別途、通知法を改変した方法で行った分析結果では、HHCB および AHTN が検出された他、MX も微量であるが養殖ウナギから検出されている。MX は 1983 年以降生産量減少しており、日本では、動物体内に高蓄積するとして使用不可とされている。またヨーロッパにおいても使用自粛または禁止されている合成香料であるため、興味深い結果であった。

日本における市販魚を対象にした同様な調査結果は、極めて少ないが、過去の調査結果によれば、合成香料の残留濃度範囲は、HHCB: 3.2~87 ng/g、AHTN: 0.66~12 ng/g であることが報告されている[17]。今回の調査結果および別途行った分析結果は、これらの濃度範囲にあった。

有機塩素系農薬の検出率は、DDT類が最も高く、次にHCBの検出頻度が高かった。Table 4の全試料中における *p,p'*-DDE と HCB の濃度についてスピアマンの順位相関係数を計算すると、優位な相関 ( $p=0.0001$ ) が認められたが、HHCB と *p,p'*-DDE、または HCB との間には相関が認められなかった。

Nakataら[4]は、食物連鎖上で栄養段階の異なる海洋生物中のHHCB等を分析した結果、ポリ塩化ビフェニール(PCB)濃度は、栄養段階上位の生物程、高い傾向を示すのに対し、HHCB濃度は異なった傾向を示したことを報告し、HHCBの生物内蓄積能がPCBと異なることを示唆している。

HHCBの濃度が *p,p'*-DDE や HCB と相関関係を示さなかった理由として、HHCBの生体内蓄積能が *p,p'*-DDE、および HCB と異なる可能性があることが考えられる。また、DDT および HCB は、現在、日本において製造・使用が禁止されているのに対し、HHCBは現在も使用され、環境中に放出されているため、これら物質の異なる使用状況も本結果の一因を成していることが考えられる。この点についてはさらなる調査が望まれる。

Table 3 マーケットバスケット試料中の合成香料、および残留有機塩素系農薬濃度 (ng/g)<sup>1)</sup>

	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	定量下限値			
														1,5群	2,3,10, 11,13群	6-8, 9,12群	4群
<b>合成香料<sup>2)</sup></b>																	
HHCB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.3	4.7	3.0	7.8
AHTN	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.9	1.2	1.3	2.0
MX	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.4	1.0	1.0	1.7
MK	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.14	0.10	0.10	0.17
AHTN- <i>d</i> <sub>3</sub>	79	89	81	91	91	100	98	114	71	90	92	77	71				
MX- <i>d</i> <sub>15</sub>	60	98	91	109	76	85	81	117	61	112	114	68	84				
<b>有機塩素系農薬</b>																	
<b>BHC</b>																	
α-BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.7	0.5	0.5	0.8
β-BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.7	0.5	0.5	0.8
γ-BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.4	1.0	1.0	1.7
δ-BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.7	0.5	0.5	0.8
<b>DDT</b>																	
<i>p,p'</i> -DDE	ND	ND	ND	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	3.5	ND	ND	ND	0.4	0.3	0.3	0.4
<i>p,p'</i> -DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.5	ND	ND	ND	0.4	0.3	0.3	0.4
<i>o,p'</i> -DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.5	ND	ND	ND	0.4	0.3	0.3	0.4
<i>p,p'</i> -DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.8	ND	ND	ND	0.7	0.5	0.5	0.8
<b>Chlordane</b>																	
<i>trans</i> -Chlordane	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.4	0.3	0.3	0.4
<i>cis</i> -Chlordane	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.5	ND	ND	ND	0.4	0.3	0.3	0.4
<i>oxy</i> -Chlordane	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.4	1.0	1.0	1.7
HCB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.5	ND	ND	ND	0.4	0.3	0.3	0.4
Heptachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.4	0.3	0.3	0.4
Heptachlor - <i>exo</i> -epoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.4	0.3	0.3	0.4
Heptachlor - <i>endo</i> -epoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.7	0.5	0.5	0.8
Aldrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.4	0.3	0.3	0.4
Dieldrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.1	5.0	5.0	8.3
Endrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.4	1.0	1.0	1.7

1) ND: 定量下限未満 2) 合成香料サロゲート物質の値は回収率 (%)

Table 4 魚介類中の合成香料、および残留有機塩素系農薬濃度 (ng/g)<sup>1)</sup>

	イワシ	イワシ	イワシ	イワシ	サバ	タイ	養殖ハマチ <sup>2)</sup>	養殖ウナギ <sup>2)</sup>	銀サケ <sup>2)</sup>	アサリ <sup>2)</sup>	定量下限値 <sup>3)</sup>
	加工品1	加工品2	加工品3	加工品4							
<b>合成香料<sup>4)</sup></b>											
HHCB	ND	ND	ND	2.0	ND	ND	18.1	4.5	24.2	6.0	1.4 (1.6)
AHTN	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.7	0.5	0.5	ND	0.9 (0.3)
MX	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.2	ND	ND	0.5 (1.1)
MK	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.05 (0.14)
AHTN- <i>d</i> <sub>3</sub>	72	65	55	74	61	83	-	-	-	-	
MX- <i>d</i> <sub>15</sub>	89	92	81	85	88	131	-	-	-	-	
<b>有機塩素系農薬</b>											
<b>BHC</b>											
α-BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.3
β-BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.3
γ-BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.5
δ-BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.3
<b>DDT</b>											
<i>p,p'</i> -DDE	0.8	1.0	0.2	1.0	4.2	2.1	21.9	4.0	0.6	ND	0.2
<i>p,p'</i> -DDD	NA	0.6	ND	0.7	2.4	1.2	11.7	1.4	ND	ND	0.2
<i>o,p'</i> -DDT	ND	ND	ND	ND	0.5	ND	3.3	N.D.	ND	ND	0.2
<i>p,p'</i> -DDT	ND	ND	ND	ND	2.4	ND	20.5	2.1	ND	ND	0.3
<b>Chlordane</b>											
<i>trans</i> -Chlordane	ND	0.2	ND	0.7	ND	ND	NA	NA	NA	NA	0.2
<i>cis</i> -Chlordane	0.2	0.7	ND	1.4	1.2	0.2	NA	NA	NA	NA	0.2
<i>oxy</i> -Chlordane	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NA	NA	NA	NA	0.5
HCB	ND	1.3	ND	0.2	1.4	0.5	1.9	0.9	0.1	ND	0.2
Heptachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2
Heptachlor - <i>exo</i> -epoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.5
Heptachlor - <i>endo</i> -epoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.3
Aldrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2
Dieldrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.5
Endrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.5

1) ND: 定量下限未満, NA: 妨害ピークにより測定不能、または計測対象物質とせず

2) 通知法改変法 3) 括弧内の数値は通知法改変法の定量下限値 4) 合成香料サロゲート物質の値は回収率 (%)

#### IV まとめ

マーケットバスケット試料、および魚介類試料を用い、QuEChERS 法キットとヘキサシアン-アセトニトリル分配法を併用した試料抽出法により、食品中の合成香料の残留量を有機塩素系農薬と共に調査した。合成香料・有機塩素系農薬の添加回収試験、および各食品群試料に添加したサロゲート標準物質の回収率は、一部の結果を除き多くの食品試料で良好であった。

マーケットバスケット試料からは合成香料は検出されなかったが、魚介類1試料からは、微量の合成香料が検出された。有機塩素系農薬は DDT 類がマーケットバスケット試料4群（油脂類）、10 群（魚介類）、およびすべての魚介類試料から検出された。

今回の調査においては、合成香料の検出は、魚介類1試料のみであったが、我々が行った別の調査では、他の魚介類からも合成香料が検出されたことや、水生生物への蓄積等が報告されていること、また日本人の魚介類の摂取頻度が高いことから、魚介類を中心としたさらなる調査が望まれる。

今回の検討を行った前処理法は、比較的短時間で、多くの試料を取扱うことができるため、さらに改良を加えることにより、食品中の合成香料等と同様な物性を有する汚染物質の分析にも有効であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) Yamagishi T, Miyazaki T, Horii S, and Kaneko S. Identification of musk xylene and musk ketone in freshwater fish collected from Tama river, Tokyo. *Bull Environ Contam Toxicol* 1981; 26: 656-662.
- 2) Bester K. Polycyclic musks in the Ruhr catchment area-transport, discharges of waste water, and transformations of HHCB, AHTN and HHCB-lactone. *J Environ Monit* 2005; 7: 43-51.
- 3) Fromme H, Otto T, and Pilz K. Polycyclic musk fragrances in different environmental compartments in Berlin (Germany). *Water Res* 2001; 35: 121-128.
- 4) Nakata H, Sasaki H, Takemura A, Yoshioka M, Tanabe S, and Kannan K. Bioaccumulation, temporal trend, and geographical distribution of synthetic musks in the marine environment. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 2216-22.
- 5) Kannan K, Reiner JL, Yun SH, Perrotta EE, Tao L, Johnson-Restrepo B, and Rodan BD. Polycyclic musk compounds in higher trophic level aquatic organisms and humans from the United States. *Chemosphere* 2005; 61:693-700.
- 6) Duedahl-Olesen L, Cederberg T, Pedersen KH, and Højgård A. Synthetic musk fragrances in trout from Danish fish farms and human milk. *Chemosphere* 2005; 61: 422-431.
- 7) Schreurs RH, Legler J, Artola-Garicano E, Sinnige TL, Lanser PH, Seinen W, and Van der Burg B. In vitro and in vivo antiestrogenic effects of polycyclic musks in zebrafish. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 997-1002.
- 8) Schreurs RH, Quaedackers ME, Seinen W, and van der Burg B. Transcriptional activation of estrogen receptor ERalpha and ERbeta by polycyclic musks is cell type dependent. *Toxicol Appl Pharmacol*. 2002; 183: 1-9.
- 9) 京都市衛生公害研究所 生活衛生部門. 加工食品中の有機リン系農薬簡易一斉分析法の検討. 京都市衛生公害研究所 2008; 74: 121-128.
- 10) Anastassiades M, Lehotray SJ, Stajnbaher D, Schenck FJ, Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *AOAC Int* 2003; 86: 412-431.
- 11) Johnson YS. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible seafood by QuEChERS-based extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J Food Sci* 2012; 77: T131-137.
- 12) Pérez-Burgos R, Grzelak EM, Gokce G, Saurina J, Barbosa J, and Barrón D. QuEChERS methodologies as an alternative to solid phase extraction (SPE) for the determination and characterization of residues of cephalosporins in beef muscle using LC-MS/MS. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 2012; 899: 57-65.
- 13) Salvia MV, Vulliet E, Wiest L, Baudot R, and Cren-Olivé C. Development of a multi-residue method using acetonitrile-based extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of steroids and veterinary and human drugs at trace levels in soil. *J Chromatogr A*. 2012; 1245: 122-133.
- 14) 氏家愛子, 千葉美子, 大熊紀子, 吉田直人, 濱名 徹. GC/MS/MS 及び LC/MS/MS による魚介類の残留農薬一斉分析. 宮城県保健環境センター年報 2010; 28: 45-49.
- 15) 桑原克義, 松本比佐志, 村上保行, 堀 伸二郎. 19年間 (1977年~1955年) におけるトータルダイエットスタディー法による大阪在住成人の PCB 及び有機塩素系農薬の1日摂取量の推移. 食品衛生学雑誌 1997; 38: 69-295.
- 16) Nakatani T, Yamamoto A, and Ogaki, S. A survey of dietary intake of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like

coplanar polychlorinated biphenyls from food during 2000–2002 in Osaka City, Japan. Arch Environ Contam Toxicol 2011; 60:543–555.

17) 松本幸一郎, 亀田 洋, 鹿島勇治. 市販魚中の polycyclic musks 濃度. 第16回環境化学討論会講演要旨集 2007: 668–669.