

食安輸発第1222003号
平成18年12月22日

各検疫所長 殿

医薬食品局食品安全部監視安全課
輸入食品安全対策室長
(公印省略)

モニタリング検査の実施について
(米国産牛肉)

標記については、平成18年3月31日付け食安輸発第0331006号及び平成18年7月27日付け事務連絡により実施しているところですが、今般、韓国において、米国産牛肉から韓国の基準値を超えるダイオキシンが検出されたとの情報を得たことから、下記のとおりモニタリング検査を緊急に実施することとしましたので、御了知の上、実施方よろしく申し上げます。

記

- 1 対象食品
米国産牛肉
- 2 検査項目
ダイオキシン類 (別紙の1. 試験項目による)
- 3 試験方法
別紙のとおり
- 4 検査件数
30件 (各処理場1件以上)

ダイオキシン類分析操作
(食肉, 魚介類)

1. 試験項目

	塩素数	分析対象項目	略号
ダイ	4	2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	2, 3, 7, 8-TeCDD
		1, 3, 6, 8-tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin*	1, 3, 6, 8-TeCDD
		1, 3, 7, 9-tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin*	1, 3, 7, 9-TeCDD
		tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxins総和	TeCDDs総和
オ	5	1, 2, 3, 7, 8-pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD
		pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxins総和	PeCDDs総和
キシ	6	1, 2, 3, 4, 7, 8-hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD
		1, 2, 3, 6, 7, 8-hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD
		1, 2, 3, 7, 8, 9-hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD
		hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxins総和	HxCDDs総和
ン	7	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD
		heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxins総和	HpCDDs総和
	8	Octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	OCDD
ジ	4	2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzofuran	2, 3, 7, 8-TeCDF
		1, 3, 6, 8-tetrachlorodibenzofuran*	1, 3, 6, 8-TeCDF
		1, 2, 7, 8-tetrachlorodibenzofuran*	1, 2, 7, 8-TeCDF
		tetrachlorodibenzofurans総和	TeCDFs総和
ベ	5	1, 2, 3, 7, 8-pentachlorodibenzofuran	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF
		2, 3, 4, 7, 8-pentachlorodibenzofuran	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF
		pentachlorodibenzofurans総和	PeCDFs総和
ン	6	1, 2, 3, 4, 7, 8-hexachlorodibenzofuran	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF
		1, 2, 3, 6, 7, 8-hexachlorodibenzofuran	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF
		1, 2, 3, 7, 8, 9-hexachlorodibenzofuran	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF
		2, 3, 4, 6, 7, 8-hexachlorodibenzofuran	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF
		hexachlorodibenzofurans総和	HxCDFs総和
ラ	7	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-heptachlorodibenzofuran	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF
		1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-heptachlorodibenzofuran	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF
		heptachlorodibenzofurans総和	HpCDFs総和
	8	Octachlorodibenzofuran	OCDF

*必要に応じて測定する。

	塩素数	分析対象項目	略号
ノン オル ト	4	3, 4, 4', 5-tetrachlorobiphenyl	3, 4, 4', 5-TeCB(#81)
		3, 3', 4, 4'-tetrachlorobiphenyl	3, 3', 4, 4'-TeCB(#77)
	5	3, 3', 4, 4', 5-pentachlorobiphenyl	3, 3', 4, 4', 5-PeCB(#126)
	6	3, 3', 4, 4', 5, 5'-hexachlorobiphenyl	3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB(#169)
モノ オル ト	5	2', 3, 4, 4', 5-pentachlorobiphenyl	2', 3, 4, 4', 5-PeCB(#123)
		2, 3', 4, 4', 5-pentachlorobiphenyl	2, 3', 4, 4', 5-PeCB(#118)
		2, 3, 3', 4, 4'-pentachlorobiphenyl	2, 3, 3', 4, 4'-PeCB(#105)
		2, 3, 4, 4', 5-pentachlorobiphenyl	2, 3, 4, 4', 5-PeCB(#114)
	6	2, 3', 4, 4', 5, 5'-hexachlorobiphenyl	2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB(#167)
		2, 3, 3', 4, 4', 5-hexachlorobiphenyl	2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB(#156)
		2, 3, 3', 4, 4', 5'-hexachlorobiphenyl	2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB(#157)
	7	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-heptachlorobiphenyl	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB(#189)

2. 適用する検体

食肉, 魚介類, 乳及び乳製品等

3. 試験法の参考資料

食品中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法暫定ガイドライン(平成11年9月厚生省食品保健課)

4. 器具及び装置

包丁

まな板

フードカッター

スパーテル

分液漏斗(2 L, 300 ml)

ナス形フラスコ(300 ml, 500 ml)

パスツールピペット

マイクロシリンジ

メスシリンダー

クロマト管($\phi 10$ mm \times 200 mm, $\phi 15$ mm \times 250 mm)

漏斗

天秤

振とう機

吸引ろ過器(桐山漏斗, 吸引鐘)

ソックスレー抽出装置(ソックスレー抽出管, マントルヒーター)

減圧濃縮機(ロータリーエボレーター)

スピッツ管

ガスクロマトグラフ-高分解能質量分析装置

5. 試薬及び試液

ジクロロメタン, ヘキサン, トルエン(ダイオキシン類分析用)

アセトン(電子工業用)

デカン(試薬特級)

硫酸(試薬特級)

水酸化カリウム(試薬特級)

無水硫酸ナトリウム(PCB分析用)

塩化ナトリウム(試薬特級)

炭酸水素ナトリウム(試薬特級)

ジメチルスルホキシド(DMSO)(試薬特級)

ヘキサン洗浄水

シリカゲル(ワコーゲルDX)(ダイオキシン類分析用)

10%硝酸銀シリカゲル(ダイオキシン類分析用)

アルミナ(ICN Alumina B-SuperI für die Dioxin-Analyse, ICN Biomedicals GmbH)

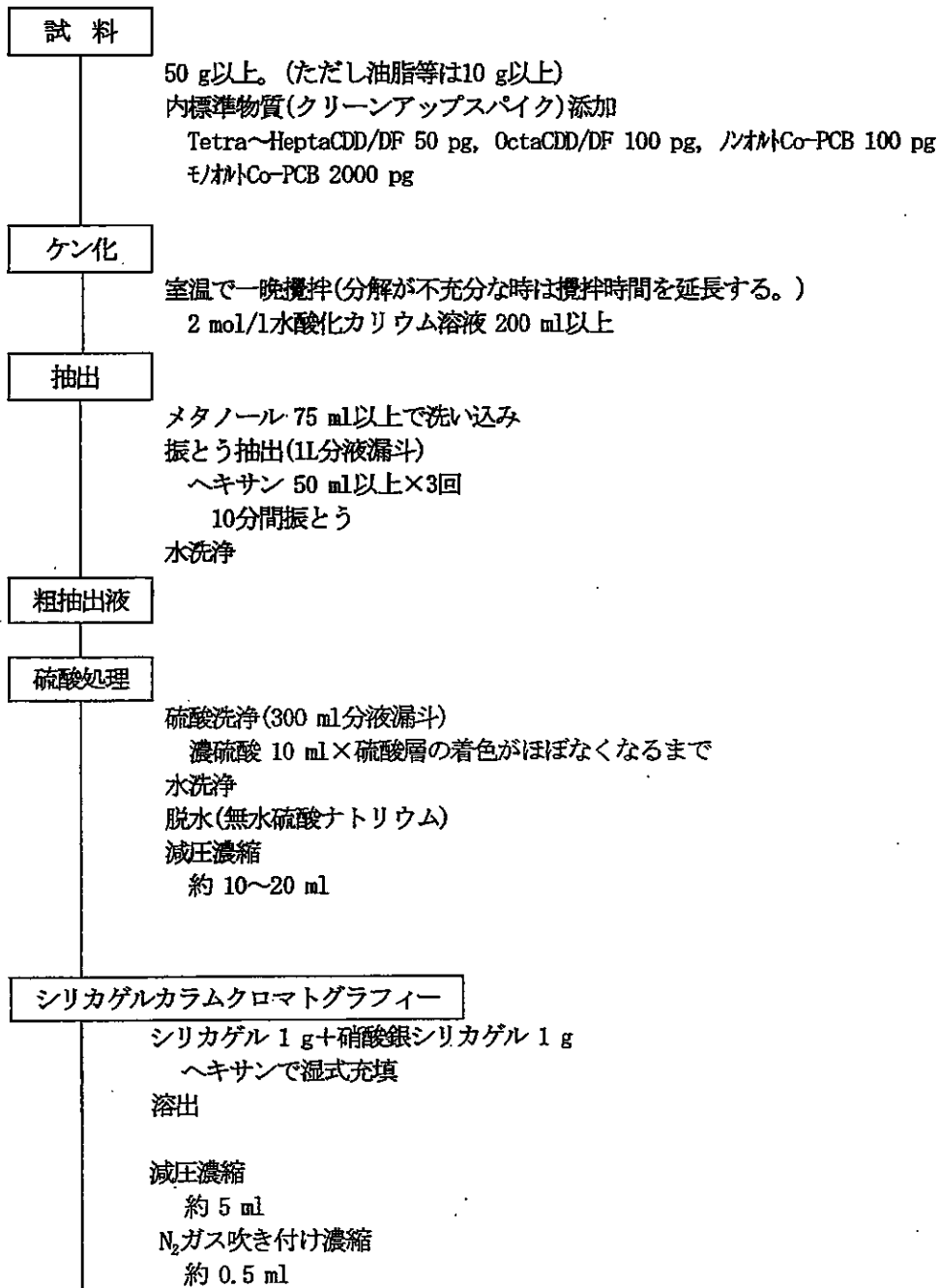
活性炭分散シリカゲルリバースカラム(ダイオキシン類分析用)

6. 試験方法

6.1 試料の調製

検体の試験部位を採取し、フードカッターで均質化する。

6.2 試験溶液の調製



アルミナカラムクロマトグラフィー

*試料により省略可

塩基性アルミナ 15 g

ヘキサンで湿式充填

モノオトCo-PCB溶出区

減圧濃縮

約 5 ml

N₂ガス吹き付け濃縮

約 0.5 ml

濃縮後試験溶液とする。必要に応じてDMSO処理又は活性炭分散シリカゲルリバースカラム
PCDDs, PCDFs, ノオトCo-PCB溶出区

減圧濃縮

約 5 ml

N₂ガス吹き付け濃縮

約 0.5 ml

活性炭分散シリカゲルリバースカラムクロマトグラフィー

活性炭分散シリカゲルリバースカラム

溶出

PCDDs, PCDFs, ノオトCo-PCB溶出区

減圧濃縮

約 5 ml

N₂ガス吹き付け濃縮

約 0.5 ml

試験溶液

PCDDs/DFs, ノオトCo-PCB試験溶液: 50 μ l

モノオトCo-PCB試験溶液: 1000 μ l

内標準物質(シリンジスパイク)添加

PCDDs/DFs 50 pg, ノオトCo-PCB 100 pg

モノオトCo-PCB 1000 pg

5 μ l 注入

6.3 測定

6.3.1 ガスクロマトグラフ-高分解能質量分析装置操作条件の一例

表-1 GC-MS測定条件-1

ガ ス ク ロ マ ト グ ラ フ	測定対象物質	TeCDD, PeCDD, HxCDD TeCDF, PeCDF, HxCDF	HpCDD, OCDD HxCDF, HpCDF, OCDF ノノカトCo-PCB	モノカトCo-PCB	
	使用機器	HP6890 SERIES [HEWLETT PACKARD]			
	プレカラム	BPX5 φ 0.25 mm×6 m(膜厚 0.25 μm) [SGE]			
	分析カラム	SP-2331 φ 0.25 mm×60 m (膜厚 0.2 μm) [SIGMA-ALDRICH]	DB-17 ²⁰ φ 0.25 mm×30 m (膜厚 0.25 μm) [Agilent Technologies]	HT8-PCB φ 0.25 mm×60 m (膜厚 0.25 μm) [関東化学株式会社]	
	エンドカラム	BPX-Dioxin-I φ 0.25 mm×3 m(膜厚 0.15 μm) [SGE]			
	キャリアーガス	ヘリウム 1.8 ml/min (Method-1参照)	ヘリウム 1.8 ml/min (Method-2参照)	ヘリウム 1.0 ml/min (Method-3参照)	
	オープン温度	160 °C (2.0 min保持) ↓ (20 °C/min昇温) 265 °C (10.25 min保持) ↓ (55 °C/min降温) 210 °C (2.50 min保持) ↓ (2 °C/min昇温) 265 °C (16.50 min保持)	160 °C (2.0 min保持) ↓ (25 °C/min昇温) 300 °C (5.40 min保持) ↓ (70 °C/min降温) 230 °C (2.50 min保持) ↓ (3 °C/min昇温) 300 °C (10.00 min保持)	160 °C (2.5 min保持) ↓ (20 °C/min昇温) 300 °C (5.0 min保持) ↓ (70 °C/min降温) 160 °C (1.00 min保持) ↓ (2 min昇温) 280 °C (5.0 min保持)	
	注入口温度	280 °C	280 °C	280 °C	
	質 量 分 析 装 置	使用機器	Autospec ULTIMA [Micromass Ltd.]		
		イオン化法	EI		
質量分解能		10,000			
イオン源温度		280 °C	280 °C	280 °C	
イオン化エネルギー		30~40 eV			
イオン化電流		500 μA			
加速電圧		~8 kV			

注) ENV-17MS [φ 0.25 mm×30 m (膜厚 0.25 μm) [関東化学株式会社]] も使用可

表-2 GC-MS測定条件-2

	Method-1	Method-2	Method-3	
インジェクター	264 kPa (2.0 min保持) ↓ (404 kPa /min昇圧) 668 kPa (14.50 min保持) ↓ (340 kPa /min降圧) 328 kPa (2.50 min保持) ↓ (2 kPa /min昇圧) 383 kPa (16.50 min保持)	264 kPa (2.0 min保持) ↓ (380 kPa /min昇圧) 644 kPa (10.00 min保持) ↓ (370 kPa/min降圧) 274 kPa (2.50 min保持) ↓ (3 kPa /min昇圧) 344 kPa (10.00 min保持)	264 kPa (2.0 min保持) ↓ (404 kPa /min昇圧) 668 kPa (11.5 min保持) ↓ (358 kPa /min降圧) 310 kPa (2.0 min保持) ↓ (2 kPa /min昇圧) 430 kPa (5.00 min保持)	
Aux3*	244 kPa (2.0 min保持) ↓ (406 kPa /min昇圧) 650 kPa (14.50 min保持) ↓ (342 kPa /min降圧) 308 kPa (2.50 min保持) ↓ (2 kPa /min昇圧) 363 kPa (16.50 min保持)	244 kPa (2.0 min保持) ↓ (370 kPa /min昇圧) 614 kPa (10.00 min保持) ↓ (360 kPa/min降圧) 254 kPa (2.50 min保持) ↓ (3 kPa /min昇圧) 324 kPa (10.00 min保持)	244 kPa (2.0 min保持) ↓ (406 kPa /min昇圧) 650 kPa (11.5 min保持) ↓ (360 kPa /min降圧) 290 kPa (2.0 min保持) ↓ (2 kPa /min昇圧) 410 kPa (5.00 min保持)	
Aux5**	200 kPa (2.0 min保持) ↓ (50 kPa /min昇圧) 250 kPa (14.50 min保持) ↓ (18 kPa /min昇圧) 268 kPa (2.50 min保持) ↓ (2 kPa /min昇圧) 323 kPa (16.50 min保持)	200 kPa (2.0 min保持) ↓ (20 kPa /min昇圧) 220 kPa (10.00 min保持) ↓ (14 kPa/min昇圧) 234 kPa (2.50 min保持) ↓ (3 kPa /min昇圧) 304 kPa (10.00 min保持)	200 kPa (2.0 min保持) ↓ (50 kPa /min降圧) 150 kPa (11.5 min保持) ↓ (100 kPa /min昇圧) 250 kPa (2.0 min保持) ↓ (2 kPa /min昇圧) 370 kPa (5.00 min保持)	
Run Table	Valve-5 (Solvent-Cut Vulve)	0 min off ↓ 2 min on ↓ 17.50 min off	0 min off ↓ 2 min on ↓ 13.00 min off	0 min off ↓ 2.0 min on ↓ 14.50 min off
	Valve-6 (Cold Trap Volve)	0 min off ↓ 1.5 min on ↓ 21.00 min off	0 min off ↓ 1.5 min on ↓ 15.50 min off	0 min off ↓ 1.5 min on ↓ 17.5 min off

* 溶媒カット時の対抗ガス、分析カラムでの分離時のキャリアガスとしてHeガスの供給を行う

** Solvent Cut Vulveを閉じた後にドレインまでの追い出しを行う追加ガスの供給を行う

表-3 設定質量数

測定対象物質	設定質量数	測定対象物質	設定質量数
TeCDF	303.9016, 305.8987	¹³ C ₁₂ -TeCDF	315.9419, 317.9389
TeCDD	319.8965, 321.8936	¹³ C ₁₂ -TeCDD	331.9368, 333.9338
PeCDF	339.8597, 341.8568	¹³ C ₁₂ -PeCDF	351.9000, 353.8970
PeCDD	355.8546, 357.8517	¹³ C ₁₂ -PeCDD	367.8949, 369.8919
HxCDF	373.8207, 375.8178	¹³ C ₁₂ -HxCDF	385.8610, 387.8580
HxCDD	389.8156, 391.8127	¹³ C ₁₂ -HxCDD	401.8559, 403.8530
HpCDF	407.7818, 409.7788	¹³ C ₁₂ -HpCDF	419.8220, 421.8190
HpCDD	423.7767, 425.7737	¹³ C ₁₂ -HpCDD	435.8169, 437.8140
OCDF	441.7428, 443.7398	¹³ C ₁₂ -OCDF	453.7830, 455.7801
OCDD	457.7377, 459.7348	¹³ C ₁₂ -OCDD	469.7779, 471.7750
TeCB	289.9224, 291.9194	¹³ C ₁₂ -TeCB	301.9626, 303.9597
PeCB	325.8804, 327.8775	¹³ C ₁₂ -PeCB	337.9207, 339.9178
HxCB	359.8415, 361.8385	¹³ C ₁₂ -HxCB	371.8817, 373.8788
HpCB	393.8025, 395.7995	¹³ C ₁₂ -HpCB	405.8428, 407.8398

6.3.2 検量線の作成

- ① 各化合物に対して0.01~100 pg/μl(PCDD/DFs, DF-B1-CS), 0.04~200 pg/μl(Co-PCB, PCB-A2-C S)の濃度範囲で6~7段階の検量線作成用標準溶液を調製する。
- ② ①で調製した標準溶液の5 μlをGC/MSに1濃度につき最低3回15回以上注入する。
- ③ ②で測定したクロマトグラムの各塩素化物毎に定量用質量数と確認用質量数のピーク面積比を算出する。
- ④ ③で求めた各塩素化物のピーク面積比が天然存在比とほぼ一致することを確認する。
- ⑤ 各塩素化物の定量用質量数及び内標準物質のピーク面積を求め、それらのピーク面積比と注入した標準溶液中の各塩素化物の質量から検量線を作成する。
- ⑥ 相対感度係数(RRF)を求める。RRFは次式によって算出する。

$$RRF = (A_s \times C_{is}) / (A_{is} \times C_s)$$

A_s: 標準溶液中の分析対象物質のピーク面積

A_{is}: 標準溶液中の内標準物質(クリーンアップスパイク)のピーク面積

C_s: 標準溶液中の分析対象物質の濃度

C_{is}: 標準溶液中の内標準物質(クリーンアップスパイク)の濃度

- ⑦ 同様に内標準物質(クリーンアップスパイク)とそれに対応する内標準物質(シリンジスパイク)の相対感度係数(RRF_{ss})を求める。RRF_{ss}は次式によって算出する。

$$RRF_{ss} = (A_{ss} \times C_{is}) / (A_{is} \times C_{ss})$$

A_{ss}: 標準溶液中の内標準物質(シリンジスパイク)のピーク面積

A_{is}: 標準溶液中の内標準物質(クリーンアップスパイク)のピーク面積

C_{ss}: 標準溶液中の内標準物質(シリンジスパイク)の濃度

C_{is}: 標準溶液中の内標準物質(クリーンアップスパイク)の濃度

- ⑧ ⑥及び⑦で得られた相対感度係数の平均値を求め、変動係数が5%以内であることを確認する。

6.3.3 濃度の算出

- ① 定量用標準溶液(PCDD/DFs DF-A1-CS4または Co-PCB PCB-A2-CS7)及び調製した試験溶液の5 [1をGC/MSに注入し、クロマトグラムを得る。
- ② 各塩素化物毎に定量用質量数と確認用質量数のピーク面積比を算出する。
- ③ 6.2.2 ⑥及び⑦の式を用いて標準溶液の相対感度係数(RRF及びRRFss)を求める。検量線作成の際に得られた平均RRF及び平均RRFssに対して±20 %以内であることを確認する。範囲を外れた場合は再測定あるいは検量線の再作成を行う。
- ④ ②で求めた各塩素化物のピーク面積比が天然存在比に比べ15 %以内となっているピークについてRRFを用いて定量を行う。ただし、定量下限付近のピークに対しては25 %以内とする。
- ⑤ 次式によって濃度を算出する。

$$C=(Q_s-Q_{BL})/W$$

$$Q_s=(A_s \times Q_i)/(A_i \times RRF)$$

C : 分析対象物質の濃度 (pg/g)

Q_s : 試料溶液中の絶対量 (pg)

Q_{BL} : ブランク試験における検液中絶対量 (pg) [平均値]

W : 試料採取重量 (g)

A_s : 試料溶液中の分析対象物質のピーク面積

A_i : 試料溶液中の内標準物質(クリーンアップスパイク)のピーク面積

Q_i : 内標準物質の添加量 (pg)

RRF : 相対感度係数

6.3.4 回収率の算出

内標準物質(クリーンアップスパイク)のピーク面積と内標準物質(シリンジスパイク)のピーク面積の比及び対応する相対感度係数を用いて次式によって内標準物質(クリーンアップスパイク)の回収率を算出する。

$$R_c=(A_i/A_i(ss)) \times (Q_i(ss)/RRF_{ss}) \times (100/Q_i)$$

R_c : 内標準物質(クリーンアップスパイク)の回収率 (%)

A_i : 試料溶液中の内標準物質(クリーンアップスパイク)のピーク面積

A_{i(ss)} : 試料溶液中の内標準物質(シリンジスパイク)のピーク面積

Q_{i(ss)} : 内標準物質(シリンジスパイク)の添加量 (pg)

Q_i : 内標準物質(クリーンアップスパイク)の添加量 (pg)

6.3.5 検出下限

試料における検出下限が原則として表-1に示す検出限界を超えないこととする。

表-1 ダイオキシン類の検出下限

		検出下限
PCDDs及びPCDFs	4～5塩素化物	0.01 pg/g
	6～7塩素化物	0.02 pg/g
	8塩素化物	0.05 pg/g
コプラナーPCB	ノンオルト	0.1 pg/g
	モノオルト	1 pg/g

7. 測定結果の表記

7.1 実測値の表記方法

- ① PCDDs及びPCDFsについては2, 3, 7, 8-位塩素置換の各異性体及びそれ以外の4塩素化物から8塩素化物の同族体濃度及びそれらの総和を記載する。ただし、必要に応じて1, 3, 6, 8-TeCDD, 1, 3, 7, 9-TeCDD及び1, 3, 6, 8-TeCDFなどの異性体の濃度も記載する。
- ② コプラナーPCBについては各異性体の濃度を記載する。
- ③ 有効数字 2桁とする。ただし、表示桁は検出下限の桁までとする。同族体の総和に関してはPCDDs及びPCDFsの総和は数値を丸めず、PCDDs+PCDFsの総和を四捨五入して有効数字 2桁に丸める。
- ④ 定量下限値未満の場合、「N. D.」と記載する。
- ⑤ 単位は $\mu\text{g/g}$ とする。

7.2 毒性当量への換算

- ① 各異性体濃度に毒性等価係数(2, 3, 7, 8-TeCDD Toxic Equivalency Factor : TEF)を乗じ、その合計を毒性当量(2, 3, 7, 8-TeCDD Toxic Equivalent Quantity : TEQ)とする。
- ② TEFはWHO-TEF(1998)を用いる。
- ③ 定量下限以上はその値を用い、定量下限未満のものは0として各異性体の毒性当量を算出する。
- ④ 各異性体の毒性当量については数値を丸めず、その合計値について四捨五入して有効数字2桁に丸める。
- ⑤ 単位は $\mu\text{g-TEQ/g}$ とする。

8. その他

- 1) カラムクロマトグラフィーは充填剤のLOT. No毎に溶出試験を行った後に実施する。
- 2) ノンオルトCo-PCBとモノオルトCo-PCBの濃度差が大きいため、アルミナカラムクロマトグラフィーで分画し、同一試験溶液ではGC-MS注入しない。
- 3) 操作ブランク試験は同時に抽出する試料群につき1回の頻度(約10 %程度)で実施し、測定値に影響が及ぼさない程度であることを確認する。
- 4) 測定する検体について約 10 %の頻度で二重測定を実施し、個々の異性体の測定値が30%のばらつきの範囲内であることを確認する。
- 5) クリーンアップスパイクの回収率が40~120 %の範囲外の時は原則として再試験を行う。
(「食品中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法暫定ガイドライン」測定データの品質管理参照。)
- 6) 参考値として脂質の濃度も測定する。

以 上