

1%含水 Al_2O_3 Column chromatographyにおける Polycyclic Aromatic HydrocarbonsのTailingの検討

館野 つや子

(平成4年10月1日受理)

The Tailing of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Al_2O_3 Containing 1% H_2O Column Chromatography

Tsuyako TATENO

(Received October 1, 1992)

1. 緒 言

日常食品から検出される20種類前後のPolycyclic Aromatic Hydrocarbons (以下PAHと略す)はそれぞれ特徴ある蛍光を持ち、さらに同一条件における、1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーにおけるカラム移動率もそれぞれ異なっている。

我々の従来からの食品中のPAHの定量方法^{1)~7)}は、ソックスレー抽出→液々分配抽出→カラムクロマトグラフィー→蛍光測定であるが、標準のPAHのカラム移動状況と、今まで分析を行ってきた食品の一部78検体^{8)~10)}から検出されたPAHの1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーの移動状況とでは、その移動時間にずれがあることがわかった。

特にFluoranthene, Coronene及びBenzo(k)fluorantheneは1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーでの溶出が標準のPAHより、試料中から検出されるものが遅く、しかもテイリングする傾向があり、今まで分析を行なった78試料のデータ^{8)~10)}をもとに、さらに、1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーの溶出溶媒の検討、標準PAHの濃度の違いによる移動状況をも加えて検討を行なった。その結果を報告する。

2. 分析方法

装置、器具、試料及び実験操作は、従来¹⁾に準じて行なった。試料には従来¹⁾の分析結果からテイリングの傾向の強いFluoranthene, Coronene及びBenzo(k)fluoranthene等を共に検出した、ピーマン(200°C30分加熱)、サツマイモ(生)及びナス(300°C10分加熱)

栄養学科, 食品衛生学第1研究室

を用いた。

1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーで溶出溶媒n-ヘキサン:エーテル(2:1)50mlずつ8フラクションに分け測定を行なった各溶出溶液を集め濃縮し、1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーの溶出溶媒を(1:1)に変えて実験した。

別に、Fluoranthene, Coronene及びBenzo(k)fluorantheneの3者の標準物質を用いその濃度の違いによる溶出及び3者混合によるテイリング状況を1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーによって同様に行なった。

3. 結果及び考察

1) 図1に示す通り、1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーにおける移動状況は、標準及び試料中のPAHはほぼ同じであった。

しかし、特にテイリングが大きいものは、Fluoranthene, Coronene及びBenzo(k)fluorantheneであった。

Fluorantheneは78試料中77試料から検出され、その17試料(22%)が、また、Coroneneは78試料中72試料から検出され、その21試料(29%)が、また、Benzo(k)fluorantheneは78試料中39試料から検出され、その3試料(8%)が500ml前後までテイリングして溶出した。

2) 表1に示す通り、テイリングの原因が測定時に混合しているPAHの量、PAHの混合数、PAHの組合せ及び食品の種類等によるものかどうか検討を行なった。

a) PAH検出量によるテイリングの比較

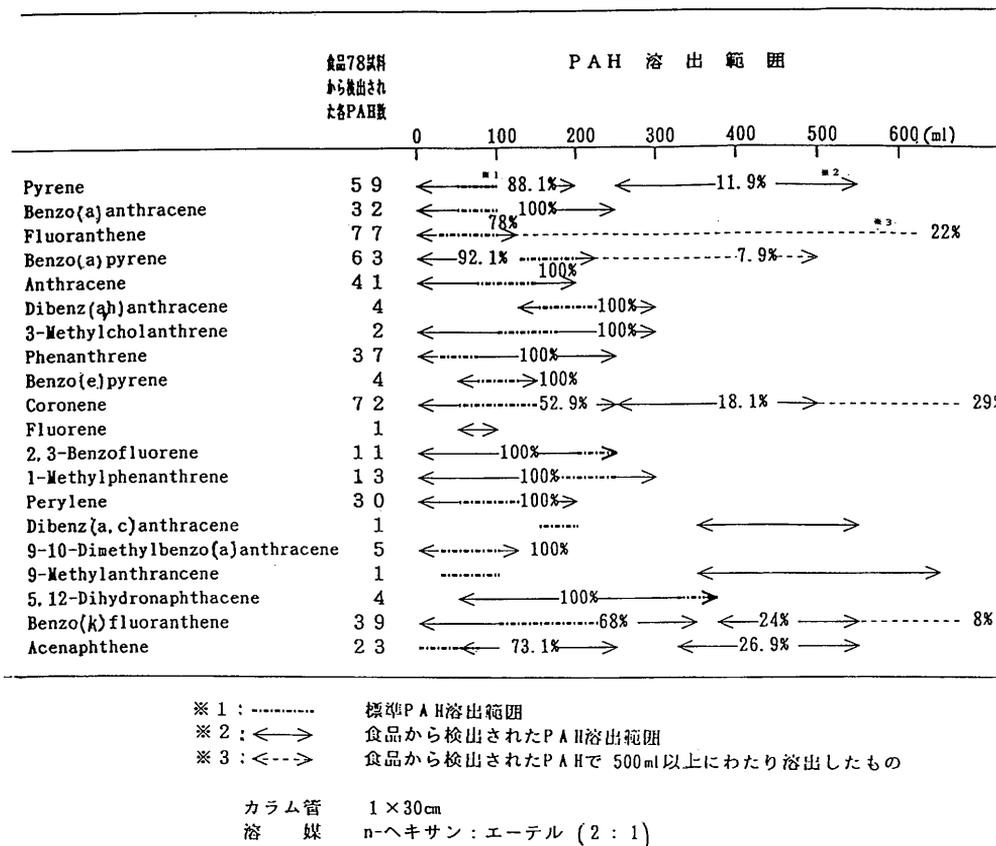


図1 1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーにおける標準及び食品から検出された Polycyclic Aromatic Hydrocarbons の溶出

表1に示す通り、PAH検出総量の最も高いサツマイモ(たき火の皮、470.79ppb)、比較的高いサツマイモ(焼きイモの皮、36.42ppb)、シシトーガラシ(鉄板焼、35.71ppb)及びピーマン(鉄板焼、23.68ppb)には全くテイリングが見られなかった。

しかし、検出総量の比較的高いタマネギ(オープン、64.65ppb)及びナス(生の皮、44.96ppb)はCoroneneがテイリングしている。

また、検出総量の最も低いナガネギ(300℃5分加熱、0.11ppb)タマネギ(300℃10分加熱、0.17ppb)及びサツマイモ(網焼-1、0.18ppb)にはテイリングが全く見られなかった。

しかし、検出総量の低いサツマイモ(生-果肉-2、0.16ppb)及びナス(300℃10分加熱、0.18ppb)のFluorantheneにテイリングが見られた。

b) Fluoranthene, Coronene及びBenzo(k)fluorantheneの標準物質の濃度の違いによる溶出状況を図2に示した。

Fluorantheneの測定に用いている標準濃度の68.5ppbとその10倍の685ppbについて、従来の方法で1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーを行なった結果、両者共150mlまでに83%溶出し、濃度による溶出速度の違いは全く見られなかった。

しかし、Coroneneについては、測定に用いている標準濃度51ppbとその約10倍の550ppbで同様に1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーを行なった結果、51ppbは200ml前後までにほとんど溶出するが、550ppbでは400mlと溶出速度が遅く、濃度による溶出の違いが認められた。

次に、Benzo(k)fluorantheneについては、測定に用

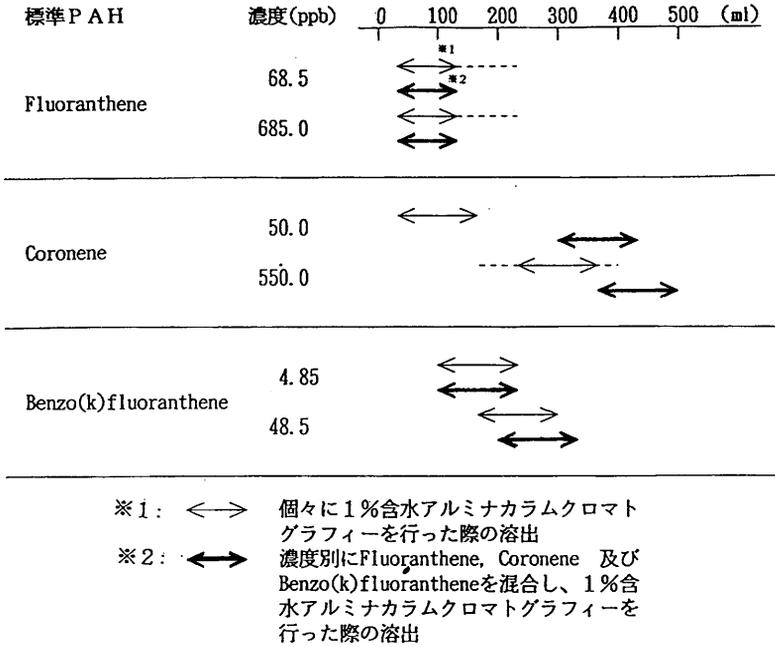


図2. Fluoranthene, Coronene 及び Benzo (k) fluoranthene の濃度の違いによる1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーの溶出

いている標準濃度4.85ppbとその10倍の48.5ppbで同様に1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーを行なった結果、48.5ppbでは多少遅く溶出し、濃度によって溶出に違いが認められた。

このようにPAHによっては、濃度の違いによりテイリングする可能性が見られるが、実際の食品分析値から見ると、このような高濃度のものは検出されていないので、大きな影響はないものと思われる。

c) 各試料から検出されたPAHの混合数によるテイリングの比較

表1に示す通り、PAHの検出数の多いもので1試料中から検出されたPAHの検出数が12種類のシットーガラシ(鉄板焼)、11種類検出のシットーガラシ(生及び網焼)には全くテイリングが見られなかった。しかし、タマネギ(オープン)から検出された12種類のPAHの中でCoronene、サツマイモ(生-果肉-1)から検出された11種類のPAHの中でBenzo(k)fluoranthene及びシイタケ(網焼)から検出された11種類のPAHの中でCoroneneにはテイリングが見られた。

また、PAHの検出数の少ないものでは、タマネギ(300°C10分加熱)1種類、タマネギ(300°C5分加熱)

及びタマネギ(200°C30分加熱)の3種類検出にはテイリングは見られなかった。

しかし、ナス(300°C10分加熱)は検出したPAH2種類中Fluorantheneが、ナス(200°C25分加熱)及びサツマイモ(生-果肉-2)で検出したPAH3種類中Fluoranthene、サツマイモ(200°C25分加熱)では検出したPAH3種類中Fluoranthene及びCoroneneにテイリングが見られた。

このように、試料中から検出されたPAHの数とテイリングの関係は全く見られなかった。

d) 表1に示す通り、テイリングしているものを試料別に比較しても、顕著な違いは全く見られなかった。

e) 表1に示す通り、試料中のテイリングは1~2種類検出のPAHの混在しているときに多いが、Fluoranthene、Coronene及びBenzo(k)fluorantheneの3者の混合検出時に特にテイリングが見られた。

そこで、図2に示す通り、標準のFluoranthene、Coronene及びBenzo(k)fluorantheneの3者を高濃度と低濃度の単一ごとのものと組合せにし混合したものについて、1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーを行なった。

表1 野菜類から検出された Polycyclic Aromatic Hydrocarbons の総量及び検出数と溶出状況

試料	PAH総量 (ppb)	検出したPAH数	500ml 以上にわたって溶出したPAH	試料	PAH総量 (ppb)	検出したPAH数	500ml 以上にわたって溶出したPAH	
シトーガラシ	生 11.93	11		鉄板焼	2.60	9	③	
	鉄板焼 35.71	12		鉄板焼(1)	0.18	4		
	網焼 11.76	11		網焼(2)	1.55	7		
	オープン 3.30	7	①*1 ②*2	オープン	2.75	10		
ピーマン	生(1) 0.83	8		焼き(果肉)	3.34	10		
	生(2) 1.96	5	① ②	焼き(皮)	36.42	8		
	鉄板焼 23.68	8		たき火(果肉)	2.63	7		
	網焼 10.18	10		たき火(皮)	470.79	11		
	オープン 0.90	6		電気炉200℃25分	0.82	3	① ②	
電気炉200℃25分	6.88	5	① ②	200℃30分	0.78	4		
200℃30分	11.36	8		200℃35分	0.92	5		
300℃5分	4.46	8		300℃5分	0.99	5	②	
300℃10分	5.26	9	②	300℃10分	0.97	4	②	
タマネギ	生(1) 2.08	9		300℃15分	0.85	5		
	生(2) 0.31	4	①	ジャガイモ	生 2.98	5	①	
	オープン 64.65	12	②	鉄板焼	0.27	4		
電気炉200℃30分	0.71	3		網焼	0.24	4	②	
200℃35分	0.76	6		オープン	0.42	5	① ② ③	
300℃5分	0.26	3		マツタケ	生 8.85	7	①	
300℃15分	0.58	5		鉄板焼	12.98	10		
300℃10分	0.17	1		網焼	16.51	8		
ナス	生(果肉1) 1.56	8		オープン	11.10	10		
	生(果肉2) 10.97	8		シイタケ	生 2.51	6		
	生(果肉3) 2.39	8		鉄板焼	2.78	7		
	生(果肉4) 1.50	7	②	網焼	27.77	11	②	
	生(皮1) 9.64	7		オープン	1.89	7	②	
	生(皮2) 44.96	7	②	シメジ	生 3.35	7		
	鉄板焼(1) 2.31	7		鉄板焼	4.48	6	②	
	鉄板焼(2) 19.37	8		網焼	7.49	7		
	網焼(1) 1.12	7		オープン	0.55	7		
	網焼(2) 9.76	8		ナガネギ	生(1) 4.05	7	②	
	オープン 1.14	5	①	生(2) 6.07	7			
電気炉200℃25分	1.04	3	①	電気炉200℃25分	2.49	4	① ②	
200℃30分	0.20	4	①	200℃30分	3.66	5	① ②	
300℃5分	1.66	5	①	300℃5分	0.11	4		
300℃10分	0.18	2	①	300℃10分	0.54	4	②	
サツマイモ	生(果肉1) 1.05	11	③*3	トウモロコシ	鉄板焼	3.03	8	
	生(果肉2) 0.16	3	①	網焼	2.32	6		
	生(果肉3) 0.94	5	①					
	生(皮) 18.19	7	②					

※1: Fluoranthene

※2: Coronene

※3: Benzo(k)fluoranthene

その結果、単一のもの及び混合したものの両者とも、溶出範囲に大きな違いは見られなかった。

f) 表2に示す通り、1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーを行なう際、従来の溶出溶媒n-ヘキサン:エーテルの溶媒混合比(2:1)と(1:1)の両者を用いて比較実験した。

例数が3例で少ないが、n-ヘキサン:エーテル(1:1)の方が各PAHの溶出速度²⁾は当然早くなり両者共テイリング状況にはほとんど違いは見られなかった。

しかし、溶出溶媒のn-ヘキサン:エーテル(2:1)で検出しているPAHが、溶出溶媒n-ヘキサン:エーテル(1:1)では検出していない。このようなことより、溶出溶媒n-ヘキサン:エーテル(1:1)は分離が悪く望ましくないことがわかった。

また、図3に示す通り、テイリングしやすいFluoranthene, Coronene及びBenzo(k)fluorantheneを検出したピーマン(200℃10分加熱)、サツマイモ(生-1)及びナス(300℃10分加熱)を試料とし、1%含水アル

表2 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons の
1%含水アルミナカラムクロマトグラフィー
に於ける溶出溶媒の違いによる検出

	ピーマン(200℃30分)		サツマイモ (生)		ナス (300℃10分)	
	1%含水アルミナカラム クロマトグラフィー-溶出溶媒		1%含水アルミナカラム クロマトグラフィー-溶出溶媒		1%含水アルミナカラム クロマトグラフィー-溶出溶媒	
	2 : 1 ^{※1}	1 : 1 ^{※2}	2 : 1	1 : 1	2 : 1	1 : 1
Pyrene	○ ^{※3}	○	○	×	○	○
Benzo(a)anthracene	○	○	×	×	×	×
Fluoranthene	○	○	○	○	○	○
1,12-Benzoperylene	×	×	×	×	×	×
Benzo(a)pyrene	○	○	○	○	×	×
Anthracene	×	×	×	×	×	×
Dibenz(a,h)anthracene	○	×	×	×	×	×
3-Methylcholanthrene	○	○	×	×	×	×
Phenanthrene	○	×	×	×	×	×
Benzo(e)pyrene	×	×	×	×	×	×
Coronene	○	○	○	○	○	○
Fluorene	○	×	×	×	×	×
2,3-Benzofluorene	×	×	×	×	×	×
1-Methylphenanthrene	×	×	×	×	×	×
Perylene	○	×	×	×	×	×
Dibenz(a,c)anthracene	×	×	×	×	×	×
9,10-Dimethylbenzo(a)anthracene	×	×	×	×	×	×
9-Methylanthracene	×	×	×	×	×	×
5,12-Dihydronaphthacene	×	×	×	×	×	×
Benzo(k)fluoranthene	○	○	×	×	×	×
Acenaphthene	×	×	×	×	×	×

※1 : 溶出溶媒 n-ヘキサン : エーテル (2 : 1)

※2 : 溶出溶媒 n-ヘキサン : エーテル (1 : 1)

※3 : 検出

※4 : 検出せず

ミナカラムクロマトグラフィーの溶出溶媒n-ヘキサン : エーテル (2 : 1) 及び (1 : 1) 両者を行なったが, Coroneneについては統一された傾向が見られなかったが, 他のFluoranthene及びBenzo(k)fluorantheneでは両者に共通性が認められた。

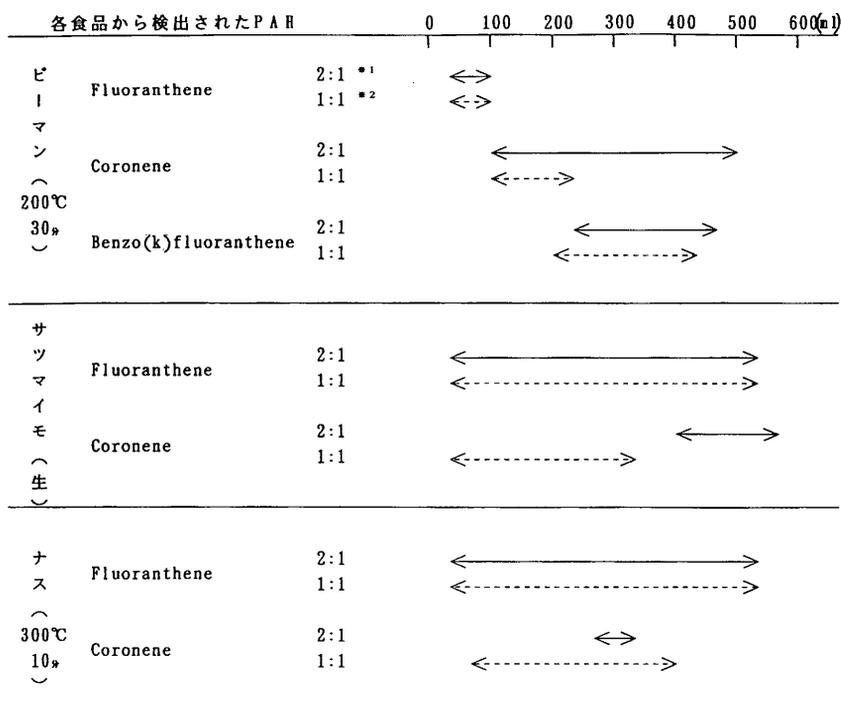
4. まとめ

1) 食品から検出されることのあるPAH21種類中, 比較的テイルングすることのあるPAHは, Fluoranthene, Coronene及びBenzo(k)fluorantheneの3種類であった。

2) Fluoranthene, Coronene及びBenzo(k)fluorantheneのテイルングは, 試料の種類, 一試料中のPAHの検出量及び検出したPAHの混合数には, 全く関係のないことがわかった。

3) 1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーを行なう際, 溶出溶媒n-ヘキサン : エーテル (2 : 1) を (1 : 1) で行なっても, 試料によってはテイルングし,

館野つや子



※ 1: — 溶出溶媒 n-ヘキサン : エーテル (2 : 1)
 ※ 2: - - - 溶出溶媒 n-ヘキサン : エーテル (1 : 1)

図3 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons の
 1%含水アルミナカラムクロマトグラフィー
 に於ける溶出溶媒の違いによる溶出範囲

しかもPAHの分離が良好でないことがわかった。

4) 従来の館野^{1)~3)}らの方法を用いて、食品中のPAHの定量を行なう際には、1%含水アルミナカラムクロマトグラフィーで各フラクションに分ける際、各標準PAH溶出mlを目安にしてもその前後を分取した方がよいことが確認された。

文 献

1. 館野つや子 : 東京家政大研究紀要, 26, 85 (1986).
2. 白石慶子, 白鳥つや子, 高島英伍 : 食衛誌, 14, 173 (1973).
3. 白石慶子, 白鳥つや子, 高島英伍 : 食衛誌, 15, 18 (1974).
4. 白石慶子, 白鳥つや子, 高島英伍 : 食衛誌, 16, 178 (1975).
5. 白石慶子, 白鳥つや子, 高島英伍 : 食衛誌, 16, 187 (1975).
6. 白石慶子, 白鳥つや子 : 食衛誌, 18, 426 (1977).
7. 白鳥つや子 : 昭和医誌, 42, 565 (1982).
8. 館野つや子, 南雲葉子 : 東京家政大研究紀要, 30, 21 (1990).
9. 館野つや子, 南雲葉子, 末永泉二 : 食衛誌, 31, 271 (1990).
10. T.Tateno, Y.Nagumo : Bulletin, Tokyokasei University, 31, 27 (1991).