

食品中の揮発性有機化合物の分析技術の確立

岩 佐 美 紀 子・赤 崎 い ず み・富 山 幸 子
山 本 雄 三^{*1}・小 玉 義 和^{*1}

Analysis of Volatile Organic Compounds in Foods

Mikiko IWASA, Izumi AKAZAKI, Sachiko TOMIYAMA,
Yuzo YAMAMOTO, Yoshikazu KODAMA

Abstract

In October and November 2008, complaints of unusual food odor were claimed. Since volatile organic compounds (VOCs) were suspected as a cause of the unusual odor, we analyzed VOCs in foods using the headspace-gaschromatography/mass spectrometry (HS-GC/MS). The recovery rates of the addition-recovery tests using the absolute calibration-curve method and the internal standard method (internal standard: p-bromo fluoro benzene) were low, suggesting that the matrix in foods had influenced the quantitative values. On the other hand, the standard addition method and the matrix matching calibration-curve method had the excellent recovery rates, concluding that the matrix effect problem can be solved by these methods.

Key words : VOC, HS-GC/MS, matrix effect

はじめに

平成 20 年 10 月にインスタントラーメン, 11 月にこし餡の異臭苦情が発生した。苦情品が搬入された時点では異臭は認められなかったが, 苦情品から農薬類は検出されなかったこと及び同時期に全国で発生した同様の苦情事例より^{1) 2)}, 揮発性有機化合物 (VOC) が異臭の原因として疑われた。

当所では, 水に含まれる VOC の分析をヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析計 (HS-GC/MS) を用いて行っており, 食品に含まれる VOC を分析する際にも同方法を用いることとした。しかしながら, 一般的に食品は多成分で複雑なマトリックスを有しており, GC/MS や液体クロマトグラフ質量分析計等を用いた残留農薬の分析においてマトリックス成分の影響を受けやすいことが数多く報告されている^{3) 4) 5)}。従って, HS-GC/MS を用いた VOC の分析においても, 食

品の複雑なマトリックス成分がなんらかの影響を与える可能性があり, 通常用いている測定方法では定量分析が困難であると考えられた。

今回, 食品中の VOC を定量分析するにあたり, マトリックス成分の影響とその補正方法について検討を行い, 今後同様な事例が発生した場合の対応に参考となる知見が得られたので報告する。

調査方法

1 試料

宮崎県内で市販されているインスタントラーメン (乾メン) 及びこし餡 (小豆餡) を用いた。

2 試験用試料の調製

1) インスタントラーメン

インスタントラーメン (乾メン) 1g または 0.1g, 塩化ナトリウム 3g 及び水 9mL (試料量 1g の場合) または 9.9mL (試料量 0.1g の場合) を 20mL

バイアル瓶に入れ、テフロンシート張りブチルゴム栓とアルミキャップで密栓後、塩化ナトリウムを完全溶解させ、試験用試料とした。

2) こし餡

こし餡（小豆餡）2.5g、塩化ナトリウム 3g 及び水 10mL を 20mL バイアル瓶に入れ、以下インスタントラーメンと同様の操作を行い、試験用試料とした。

3 分析方法

HS-GC/MS を用いた SCAN 定性分析により、インスタントラーメンではパラジクロロベンゼン及びナフタレン、こし餡では酢酸エチル及びトルエンが検出されたので、これらを分析対象物質とした。

定量は、HS-GC/MS を用いた SIM 分析により行った。SIM 分析における定量及び確認に用いたモニターイオンの m/z は、標準液を SCAN 分析した結果 (Fig.1) より決定した。分析対象物質及び SIM モニターイオンを Table1 に示す。

4 装置及び測定条件

1) 装置

GC/MS : 島津製作所製 QP-2010Plus

HS オートサンプラー : パーキンエルマー社製 TurboMatrix40

2) 測定条件

a) HS オートサンプラー条件

サンプル加熱温度	60°C
サンプル加熱時間	30min
サンプル加圧時間	1min
ヒートル温度	100°C
トランスファーチューブ温度	150°C
インジェクション時間	0.25min

b) GC 条件

使用カラム DB-624 60m×0.32mmID, 1.8 μm
 カラム温度 40°C(1min)→10°C/min
 →230°C(5min)

気化室温度 150°C
 キャリアガス He

c) MS 条件

イオン化法 EI
 イオン化エネルギー 70eV
 イオン化電流 150 μA
 イオン源温度 200°C

インターフェース温度 230°C
 SIM モニターイオン (Table 1)

結果及び考察

1 インスタントラーメンの添加回収試験

1) 定量方法の違いによる回収率比較

インスタントラーメン 1g にパラジクロロベンゼン 1ppb 及びナフタレン 1ppb を添加し、以下の4つの方法を用いて定量を行い、回収率を算出した。

a) 絶対検量線法

VOC を含まない水に標準液を段階的に添加し検量線用標準液とする絶対検量線法を用いて回収率を算出した。その結果、パラジクロロベンゼンは 13.7%、ナフタレンは 11.2%であり、回収率は極めて低値であった。

HS-GC/MS は、ある一定条件下でバイアル瓶に入れた試料と平衡状態にある気相の一部を

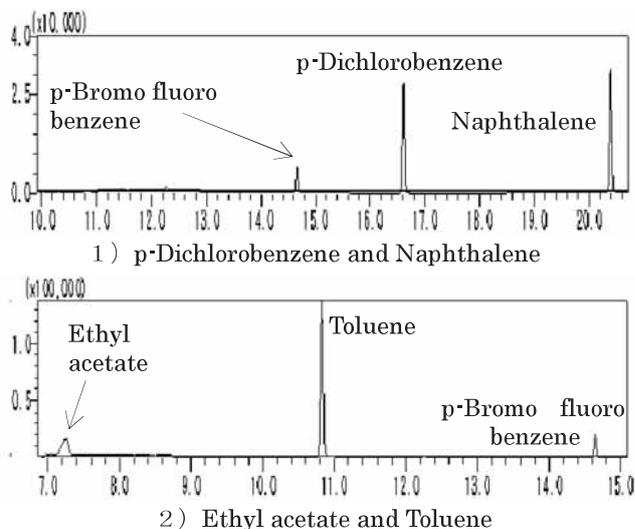


Fig.1 Total ion chromatograms of standard solutions

Table 1 Monitor ions of VOC

成分名	モニターイオン(m/z)	
p-Dichlorobenzene	146	148
Naphthalene	51	102 128
Ethyl acetate	43	45
Toluene	91	92
p-Bromo fluoro benzene	174	176
(internal standard)		

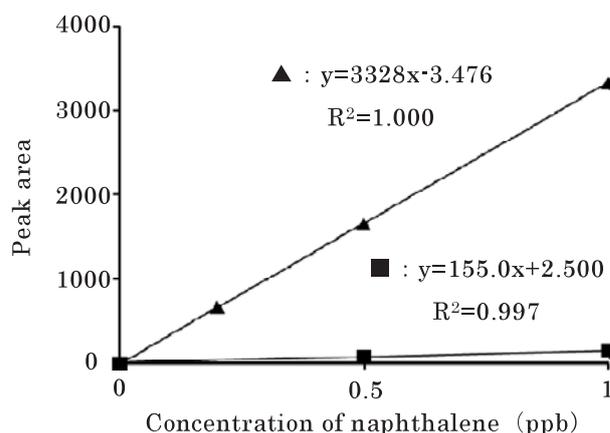
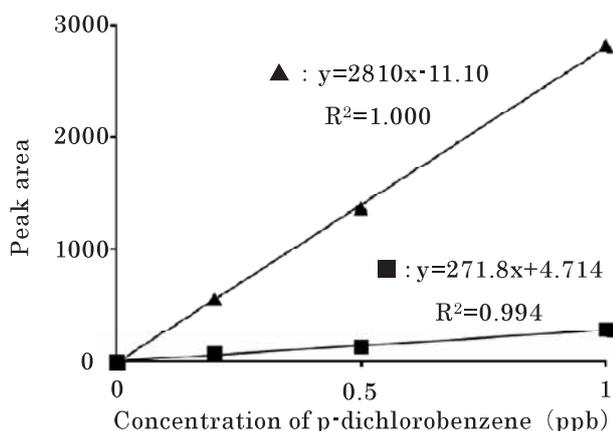


Fig.2 Comparison of the absolute calibration curve (▲) and the matrix matching calibration curve (■)

GC/MSに導入して分析する方法である。従って、試料のVOCに対する親和性の大きさによりVOCの気相への移行が左右され、定量値に大きな誤差が生じる可能性がある。インスタントラーメンは水に比べ非常に複雑なマトリックス成分を有しており、パラジクロロベンゼン及びナフタレンと親和性の高い物質が含まれていることが考えられ、パラジクロロベンゼン及びナフタレンが気相に移行しにくい状態が生じ、回収率の低下につながったものと推測された。

b) 内部標準法

分析対象物質と化学的性質の似た化合物を内部標準物質として添加し、分析対象物質と内部標準物質のピーク面積比から定量を行う内部標準法を用いて回収率を算出した。内部標準法は装置の感度変動を補正することが可能であり、当所では水に含まれるVOCを分析する際に用いている方法である。内部標準物質として、パラブロモフルオロベンゼンを使用した。その結果、パラジクロロベンゼンは54.6%、ナフタレンは30.4%であり、絶対検量線法に比べ3~4倍程度改善されたものの、依然として低い回収率であった。

今回内部標準物質として使用したパラブロモフルオロベンゼンは、インスタントラーメンのマトリックス成分との親和性が、パラジクロロベンゼン及びナフタレンと異なるため、マトリックス成分の影響の補正が不可能であったと考えられた⁶⁾。従って、試料のマトリックス成分との親和性が分析対象物質と同じ物質を内部標準物質とすれば、内部標準法で定量することも可能と推測される。

しかし、非常に複雑なマトリックス成分を有する食品は、個々のVOCに対するマトリックス成分の親和性の大きさがそれぞれ異なることが考えられ、適切な内部標準物質を見つけ出すのに手間がかかり、迅速な原因説明が求められる業務においては不向きである。

c) 標準添加法

複数個用意した分析対象試料に標準液を段階的に添加し、作成した検量線から定量値を算出する標準添加法を用いて回収率を算出した。標準添加法は、マトリックス成分の影響を無視できない試料の定量を行う場合に利用される方法であり、原子吸光法による重金属の定量等に用いられている。その結果、パラジクロロベンゼンは97.4%、ナフタレンは90.0%と良好であり、絶対検量線法で見られたマトリックス成分の影響を補正することが可能で、インスタントラーメン中のVOCを正確に定量できることが確認できた。

しかし、標準添加法は1試料の定量値を算出するごとに複数個の試料の試験液を調製し検量線を作成する必要があり⁶⁾、非常に操作が煩雑で、迅速な原因究明が求められる場合あるいは分析対象試料の量が少ない場合には不向きである。

d) マトリックス添加検量線法

分析対象物質が含まれない分析試料と同一のブランク試料に標準液を段階的に添加し、検量線用標準液とするマトリックス添加検量線法を用いて回収率を算出した。マトリックス添加検量線法は、標準添加法と同様、マトリックス成分の影響を無視できない試料の定量を行う場合に利用される方

Table 2 Recovery rates of p-dichlorobenzene and naphthalene

The amount of sample Quantitative method	p-Dichlorobenzene recovery rates (%)		Naphthalene recovery rates (%)	
	0.1g	1g	0.1g	1g
the absolute calibration curve	42.8	13.7	33.3	11.2
the internal standard	103.8	54.6	75.5	30.4
the standard addition	102.6	97.4	113.2	90.0
the matrix matching calibration curve	92.3	108.0	107.3	92.3

法であり、食品中の残留農薬検査においてよく用いられている^{6,7)}。その結果、パラジクロロベンゼンは108.0%、ナフタレンは92.3%と良好な結果であった。試料と同一のマトリックス成分を持つ検量線を作成したため、マトリックス成分の影響の補正が可能となった。

絶対検量線とマトリックス添加検量線を比較した結果を Fig.2 に示す。パラジクロロベンゼン及びナフタレンともマトリックス添加検量線の傾きが圧倒的に小さく、インスタントラーメンのマトリックス成分がパラジクロロベンゼン及びナフタレンの気相への移行を妨害し、定量値に大きな誤差を与えていることが確認できる。

標準添加法とマトリックス添加検量線法は、どちらも回収試験結果が良好であり、マトリックス成分が多く含まれるインスタントラーメン中のVOCを正確に定量することが可能である。標準添加法は前述のように作業が非常に煩雑であるのに対し、マトリックス添加検量線法は同一種類の試料であれば1つの検量線を作成すればよいため、多数の試料を迅速に定量することが可能であり作業効率がよい。これらのことを考慮すると、原因究明が急がれる分析業務の場合にはマトリックス添加検量線法が最適な方法であると考えられる。

ただし、マトリックス添加検量線法では検量線の作成に分析対象物質が含まれない分析試料と同一のブランク試料が必要であり、もともと試料に含まれる物質の定量を行う場合には不向きであり、その際は標準添加法を利用する必要がある。

2) 試料量の違いによる回収率の比較

0.1g と 1g のインスタントラーメンを用意し、パラジクロロベンゼン 1ppb 及びナフタレン 1ppb を添加して回収率を算出した (Table2)。

絶対検量線法及び内部標準法では試料量が少ないほど回収率が高くなり、マトリックス成分が多くなるほど気相への移行に妨害が生じ、定量値に大きな誤差を生じさせることが確認できた。

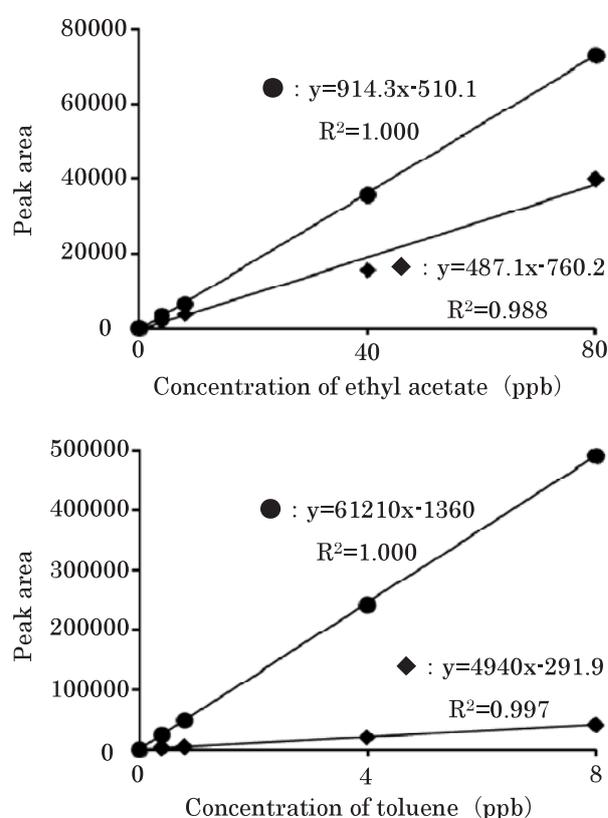


Fig.3 Comparison of the absolute calibration curve (●) and the matrix matching calibration curve (◆)

一方、標準添加法及びマトリックス添加検量線法では試料量が増減しても回収率は変わらず良好であり、マトリックス成分量に左右されず、正確な定量が可能であることが確認できた。

2 こし餡の添加回収試験

インスタントラーメンでの分析検討により、食品中の VOC 分析ではマトリックス添加検量線法が有効であることが確認できたので、こし餡においてもマトリックス添加検量線法を用いて添加回収試験を行った。

こし餡に酢酸エチル 40ppb 及びトルエン 4ppb を添加して回収率を算出した結果、酢酸エチルは 102.1%、トルエンは 115.9%と良好な回収率が得られた。また絶対検量線とマトリックス添加検量線を比較すると、酢酸エチル及びトルエンともマトリックス添加検量線の傾きが圧倒的に小さく、こし餡のマトリックス成分が酢酸エチル及びトルエンの気相への移行を妨害し、定量値に大きな誤差を与えていることが確認できた (Fig.3)。

まとめ

異臭苦情のあった食品に含まれる VOC を分析するにあたり、定量方法の検討を行った結果、以下の知見を得た。

- ①標準添加法及びマトリックス添加検量線法を用いた定量方法は、HS-GC/MS を用いた食品中の VOC 分析で見られるマトリックス効果を補正でき、食品中の VOC を正確に定量することが可能である。
- ②標準添加法は前処理操作が非常に煩雑で手間がかかるため、迅速な原因究明が求められる場合には、より作業効率の優れたマトリックス添加検量線法が有効な定量手段であると考えられた。
- ③絶対検量線法及び内部標準法（内部標準物質としてパラブロモフルオロベンゼンを使用）を用いた定量方法は、マトリックス効果の補正が不

可能であり、食品中の VOC を定量することは困難である。

今回の分析方法の検討により、今まで分析例の報告がほとんどなかった、マトリックス成分の多い食品中の VOC 定量方法が確立し、今後同様な事例が発生した場合に迅速な対応が可能な体制が整った。

近年、県民の「食の安全・安心」への関心が高まっており、食品事故等に対する迅速な対応へのニーズが益々大きくなっている。県民が安心して食生活をおくれるよう、多様な事例に対応できる技術を今後とも確立していく努力が必要である。

参考文献

- 1) 生活衛生部門：異味、異臭を原因とする食品の苦情事例、京都市衛生公害研究所年報、65、(1999)
- 2) 新谷依子、芦塚由紀、中川礼子、白川ゆかり、池浦太荘、中村又善：苦情酒精綿中に検出された揮発性有機化合物成分、福岡県保健環境研究所年報、35、71-76、(2008)
- 3) 香西清弘：GC/MS/MS（イオントラップ型）及び HPLC（フォトダイオードアレイ検出器）を用いた農産物中の 156 農薬の分析、香川県農業試験場研究報告、58、51-63、(2006)
- 4) 氏家愛子、長谷部洋、佐藤勤：GC/MS/MS による残留農薬の一斉分析、宮城県保健環境センター年報、26、57-62、(2008)
- 5) 生活化学部：LC/MS/MS による農産物中の残留農薬の一斉分析法の検討（その 2）、広島市衛生研究所年報、27、51-55、(2008)
- 6) 津村ゆかり：津村ゆかりの分析化学のページ、<http://www5e.biglobe.ne.jp/~ytsumura/maindex.html>
- 7) 田嶋晴彦：GC/MS を正しく使いこなす、ぶんせき、11、576-581、(2008)