

食品の異臭苦情における SPME を用いた分析法の検討

徳島県立保健製薬環境センター

湯浅 智子*・吉田 理恵・岩佐 智佳*

The Analysis of Volatile Organic Compounds Cause Unusual Smell in Foods Using Solid-Phase Microextraction

Tomoko YUASA, Rie YOSHIDA and Chika IWASA

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

要 旨

苦情品を迅速に分析するために、固相マイクロ抽出(以下 SPME)法を用いた異臭分析法について、クロロフェノール類(以下 CP)とブロモフェノール類(以下 BP)を対象に検討したところ、苦情時の検査において有用であることを確認した。

Key words : 固相マイクロ抽出 Solid-Phase Microextraction, クロロフェノール Chlorophenol, ブロモフェノール Bromophenol

I はじめに

食の安全・安心への関心が高まる中、食品の苦情・相談は多く寄せられ、迅速な原因物質の確定が求められている。苦情のうち異臭は一定の割合を占めるが、健康被害を伴う事例は少ないため、分析法の詳細な検討事例は多くない。また原因物質の揮散による消失や、試料が少量の場合は分析が困難等の理由から、原因不明となる場合もある。

そこで筆者らは、少量の試料でもロスが少なく迅速に分析できるSPME法¹⁻³⁾を用いて、異臭苦情時の迅速スクリーニングを目的に、苦情頻度の高い消毒臭の原因物質、CP及びBPを例にとり、①分析法の基礎的検討、②苦情事例への適用を試みたので報告する。

II 方法

1 装置等

GC/MS : TSQ Quantum GC(サーモサイエンティフィック)

自動注入装置 : COMBI PAL (CTC アナリティクス)

SPME ファイバー : 65 μ m PDMS/DVB(スベルコ)

バイアル : 20 mL スクリューキャップバイアル(AMR)

2 分析条件

(1) GC/MS/MS

カラム : HP-5MS 30 m \times 0.25 mmID, 0.25 μ m, カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C(3 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 100 $^{\circ}$ C \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 150 $^{\circ}$ C \rightarrow 25 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 300 $^{\circ}$ C(7 min), 注入口 : 230 $^{\circ}$ C, キャリヤーガス : He(1 mL/min) MS : イオンソース 200 $^{\circ}$ C, トランスファーライン 260 $^{\circ}$ C, 測定モード : Scan, SRM

(2) 自動注入装置

抽出前 : 80-90 $^{\circ}$ C, 5 min, 抽出 : 80-90 $^{\circ}$ C, 20 min, GC 導入 : 注入口で 3 min 熱脱離, ファイバークリーニング : 250 $^{\circ}$ C, 10 分(熱脱離後)

3 標準溶液

(1) CP

5 種クロロフェノール標準液(クロロフェノール(2-CP, 4-CP), ジクロロフェノール(2,4-DCP, 2,6-DCP), トリクロロフェノール(2,4,6-TCP)各 1 mg/mL アセトン溶液;水質試験用)

*現 西部総合県民局

(2) BP

ブロモフェノール(2-BP, 4-BP), ジブロモフェノール(2,4-DBP, 2,6-DBP), トリブロモフェノール(2,4,6-TBP) (特級)を各1 mg/mL アセトン溶液とし用いた。

4 試験操作

細切した試料1 gを20 mLバイアルに封入し、自動注入装置 COMBI PAL を用いて、ヘッドスペース-SPME 法⁴⁾で抽出し、GC/MS 測定を行った。

III 結果及び考察

1 基礎的検討

(1) 分析条件及び濃度

CP・BPの10種混合標準液をScan測定すると全ピークが分離した(図1)。TICから各化合物の分子イオンを抽出する手法でスクリーニングを検討した。

次に、各種食品(水, トマト, 牛乳, ちくわ)に標準液を添加し臭気を確認すると、水では0.001 ppm, ちくわ0.1 ppm, 他は0.01 ppm程度まで感じたため、この濃度を基本に検討した。

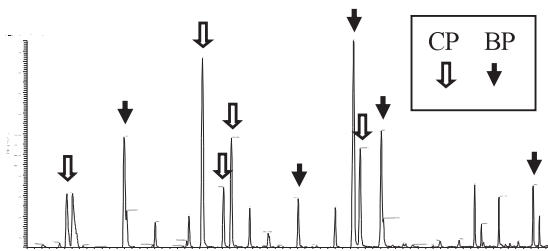


図1 標準溶液のクロマトグラム(TIC: 1ppm)

(2) 最適抽出条件

各種食品での最適抽出条件を検討した。(1)の食品及び濃度で①NaCl 添加, ②りん酸添加, ③抽出温度, ④抽出時間の4要素を変動させて試験し、ピーク面積を比較した(図2)。一斉分析の最適抽出条件は、概ね表1のとおりとなり、最適温度は動物性食品で高い傾向が見られた。これは目的物質が脂溶性のためと考えられた。

また時間を延長するほど抽出量は増加したが、迅速分析の観点から、時間対効果の最も高い20分を最適時間とした。①, ②の併用により、水と牛乳で著しい抽出量の増加が見られた。牛乳では酸による成分分離の影響も考えられた。

なお濃度は、(1)で臭気が確認できた濃度の1/10でも検出が可能であり、苦情品の検査には対応可能であると推測された。

(3) 手動抽出と自動抽出の比較

手動抽出操作と自動注入装置で繰り返し試験(n=5)を行い精度を比較したが、ほぼ差はなく、手動抽出でも問題はなかった。

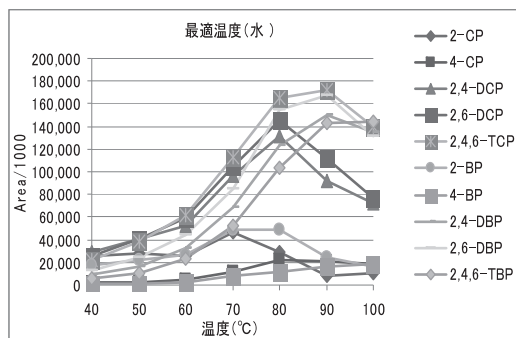


図2 水からの最適抽出温度(0.001 ppm, 20分抽出)

表1 最適抽出条件(水: 0.001 ppm, 他 0.01 ppm)

| | 水 | トマト | 牛乳 | ちくわ |
|----------------|-----|-----|-----|-----|
| 温度(°C) | 80 | 80 | 90 | 90 |
| 時間(分) | 20分 | 20分 | 20分 | 20分 |
| NaCl 添加(0.4 g) | ○ | — | ○ | — |
| りん酸添加(10 μL) | ○ | — | ○ | — |

2 苦情事例への適用

1の方法で、消毒臭の苦情品(魚すり身)を試験した。まず所員6人で官能試験を行ったところ、全員が臭気を感じた。次に、最適条件(90°C, 20分)で抽出しScan測定したところ、BP標準品と同じ位置にピークが見られ(図3)、マススペクトルの照合及び分子イオンの抽出から、BPと推定された。さらにGC/MS/MS(SRM)で測定し、定性した結果、複数のクオリファイアイオンで標準品と一致し、対照品に標準液を添加して検量線を作成し定量した結果は、2,4-DBPが0.02 ppm, 2,6-DBPが0.21 ppm, 2,4,6-TBPが0.98 ppmであった(表2)。同様に、市販の魚2検体及び魚肉練製品5検体を調査したところ、わずかに消毒臭を感じたキス1検体から4-BPが0.10 ppm, 2,4-DBPが0.02 ppm, ちくわ1検体から4-BPが0.06 ppm, 2,4-DBPが0.08 ppm検出した(表2)。

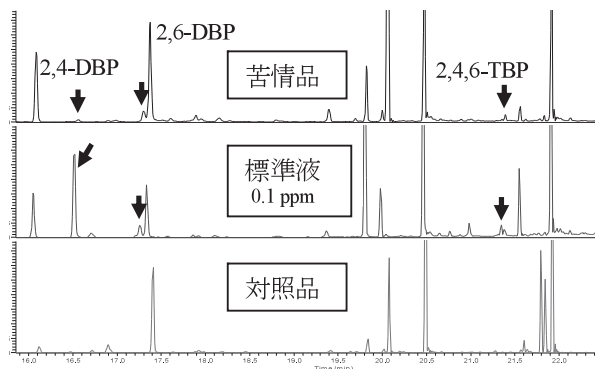


図3 苦情品等のクロマトグラム(TIC)

表2 苦情品等の分析結果 (単位:ppm)

| | 苦情品 | 市販キス | 市販ちくわ |
|-----------|------|------|-------|
| 4-BP | ND | 0.10 | 0.06 |
| 2,4-DBP | 0.02 | 0.02 | 0.08 |
| 2,6-DBP | 0.21 | ND | ND |
| 2,4,6-TBP | 0.98 | ND | ND |

ND : 不検出 (<0.01 ppm) , 2-BP は全検体でND

IV まとめ

SPME 法による、CP 及びBP を原因とする消毒臭の苦情における迅速分析法について、基礎的検討を実施したところ、各種食品の特性に応じた検出率向上のための知見が得られた。さらに、各食品において臭気が感じられた濃度の1/10の濃度でも検出可能であることを確認した。

また、本法を用いて苦情品等を分析した結果、2,4-DBP を0.02 ppm, 2,6-DBP を0.21 ppm, 2,4,6-TBP を0.98 ppm 検出した。

以上のことから、本法が苦情時の迅速分析法として適用可能であることが検証できた。

参考文献

- 1) 伊藤光男 他：SPME/GCMS法による食肉に移染した溶剤類の定量，神戸市環境保健研究所報，31，59-64 (2003)
- 2) 林 貴寛 他：固相マイクロ抽出(SPME)法を用いた異臭物質のスクリーニング法の検討，広島市衛研年報，29，91-94 (2010)
- 3) 伊藤光男 他：健康危機管理のためのGC/MS分事例 (Chemofindシステムを用いた迅速同定事例)，神戸市環境保健研究所報，35，44-50 (2007)
- 4) 堀見 朋代 他：ヘッドスペース/固相マイクロ抽出(HS/SPME)法による食品の異臭分析，徳島県保健環境センター年報，20，17-20 (2002)