

# 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

堀見 朋代・坂本 充司・堤 泰造

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

Tomoyo HORIMI, Mitsushi SAKAMOTO and Taizo TSUTSUMI

Tokushima Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

### Abstract

Solid-phase microextraction (SPME) is a sample preparation technique that is solvent free, and save preparation time and sample volume. Headspace solid-phase microextraction (HS/SPME) technique coupled with gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) has been applied to the analysis of some volatile organic compounds that were caused unusual smell in foods. And it was explored the potential of HS/SPME method.

Various kinds of volatile organic compounds were detaminated by HS/SPME method. HS/SPME technique is useful for the trace analysis of malodors-contributing volatile organic compounds in foods.

Key Words : 異臭 Unusual smell, 固相マイクロ抽出 Solid-Phase Microextraction, ヘッドスペース Headspace, ガスクロマトグラフ質量分析計 GC/MS

### I はじめに

異臭苦情食品の検査法としては、苦情食品中の臭気成分を、水蒸気蒸留や溶媒抽出といった操作で抽出して分析するのが一般的である<sup>1) 2)</sup>。しかし、このような臭気成分の抽出操作は煩雑で時間がかかり、少量の試料には対応できない。また、分析操作中に苦情食品から臭気成分が減衰したり、消失したりする可能性があり、原因の特定が困難な場合も少なくない。

今回、少量の試料でも迅速に対応するため、固相マイクロ抽出 (以下、「SPME」と略する。) 法のうちのヘッドスペース (以下、「HS」と略する。) から目的成分を抽出する方法 (以下、「HS/SPME法」と略する。) とガスクロマトグラフ質量分析計 (以下、「GC/MS」と略する。) による測定とを組合せた手法の臭気成分分析への適用を検討した。

また、HS/SPME法によるHSからの成分の捕捉能力を、①どれだけ多種類の成分を捉えられるか、②どれだけ低濃度域まで捉えられるかという観点から、定性的ではあるが考察

を試みた。

さらに、HS/SPME法を実際の異臭による検査事例に適用したので、その結果を報告する。

### II 方法

#### 1 HS/SPME法の装置

- (1) GC/MS : POLARIS (イオントラップ型, サーモクエスト)
- (2) 自動注入装置 : COMBI PAL (CTC アナリティクス)
- (3) SPMEファイバー : 30 $\mu$ m, 100 $\mu$ m ポリジメチルシロキサン (スベルコ)

#### 2 HS/SPME法の測定条件

- (1) GC/MS

カラム : Rtx-1, 60m $\times$ 0.25mm id, 膜厚1 $\mu$ m (RESTEK)  
カラム温度 : 60 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 200 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 15 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 300 $^{\circ}$ C (26min)  
注入口温度 : 260 $^{\circ}$ C

注入方法：スプリットレス（スプリットタイム：1min）

キャリアーガス：He（1 ml/min）

イオンソース温度：200℃

トランスファーライン温度：260℃

測定モード：EI フルスキャン

(2) COMBI PAL

抽出前：80℃，5 min，アジテーション

抽出：80℃，5 min

GC 導入：注入口で 3 min 熱脱離

ファイバークリーニング：270℃，20min（熱脱離後）

### Ⅲ 結果と考察

#### 1 溶液注入法及び HS 法との比較

HS/SPME 法によってどれだけ多種類の成分を捕捉することができるかという観点から考察するために、ケロシンを試料として、HS/SPME 法のクロマトグラムを、溶液注入法及び HS 法のクロマトグラムと比較した。ケロシンは、灯油臭の原因と考えられる物質であり、今回、灯油標準品の入手が困難であったため、ケロシン（関東化学）を標準品の代用として使用した。

各方法における試験操作は以下のとおりである。

(1) 溶液注入法：COMBI PAL の溶液注入モード

ケロシンをヘキサンで10μl/ml に希釈した溶液を 1 μl 注入した。

(2) HS 法：COMBI PAL の HS 注入モードを使用したオフライン注入

ケロシン 1 ml を 20ml バイアルに封入し、80℃で 5 分間振とう後、その HS ガス 1 ml を注入した。

(3) HS/SPME 法：COMBI PAL の HS/SPME 注入モード

ケロシン 1 ml を 20ml バイアルに封入し、HS/SPME 法の測定条件に従い試験した。

なお、GS/MS の測定条件は(1)~(3)共に共通である。

各方法での測定結果を図-1 に示す。各クロマトグラムの上段にトータルイオンクロマトグラム (TIC) を、下段に  $m/z$  57 のマスクロマトグラムを示した。 $m/z$  57 は鎖状炭化水素類に特徴的な  $C_nH_{2n+1}$  のマススペクトルのひとつである。

溶液注入法のクロマトグラムと比較した場合、HS 法では低沸点成分のピークが中心であるのに対し、HS/SPME 法では低沸点成分から高沸点成分まで捕捉でき、溶液注入法とほぼ同様のピークパターンのクロマトグラムが得られた。

このことから、HS/SPME 法は低沸点成分から高沸点成分まで、より多種類の成分が捕捉でき、臭気成分の全体像を掴むことが可能であることが示唆された。

#### 2 移染モデル実験

HS/SPME 法によってどれだけ低濃度域まで捕捉することができるかという観点から考察するために、移染による異臭を低濃度域の指標として、移染モデル実験を行った。移染モデル実験の概略図を図-2 に示す。

なお、移染とは臭気の強いものからその臭気成分が、近くに置いてある別のものに移行することとし、今回のモデル実験において移染の元となる臭気の強いものを移染源と定義する。

(1) 移染対象試料：市販の鶏むね肉をホモジナイズしたもの

(2) 移染源：灯油（市販品）、衣服用防虫剤（パラジクロロベンゼン製剤）、農薬製剤（家庭園芸用：フェニトロチオン乳剤）

(3) 試験操作：試料 5 g と移染源を密閉容器に入れて室温（22-23℃）で 1 時間放置後、試料のうち 1 g を 20ml バイアルに入れ、検査員 2 名により臭気を確認した後封入し、HS/SPME 法の測定条件に従い試験した。

移染前の鶏肉は、臭気確認においては鶏肉特有の臭気（生臭さ）を感知したが、HS/SPME 法により検出されたのは SPME ファイバー由来のピークのみで、鶏肉に特有のピーク

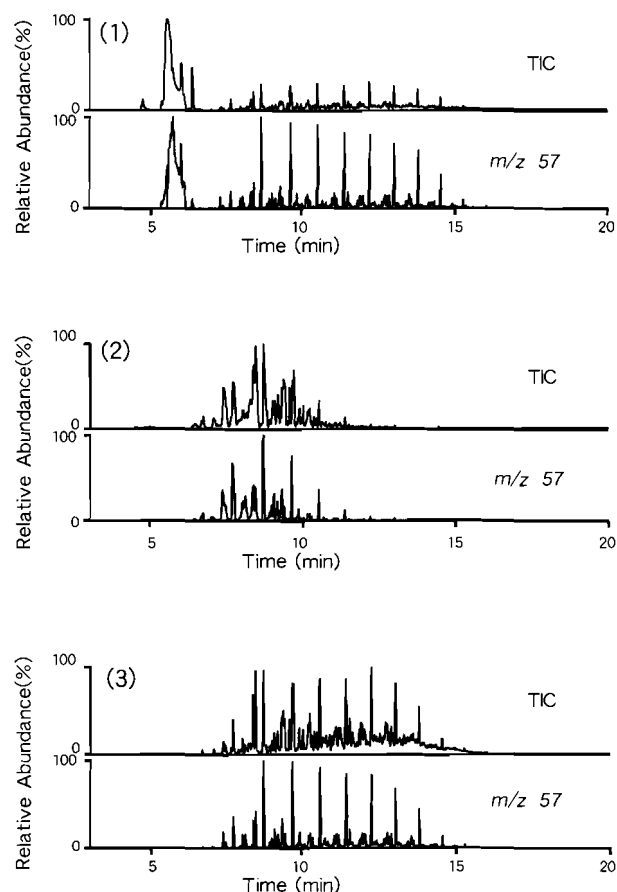


図-1 ケロシンのクロマトグラム  
(1)溶液注入法 (2)HS 法 (3)HS/SPME 法

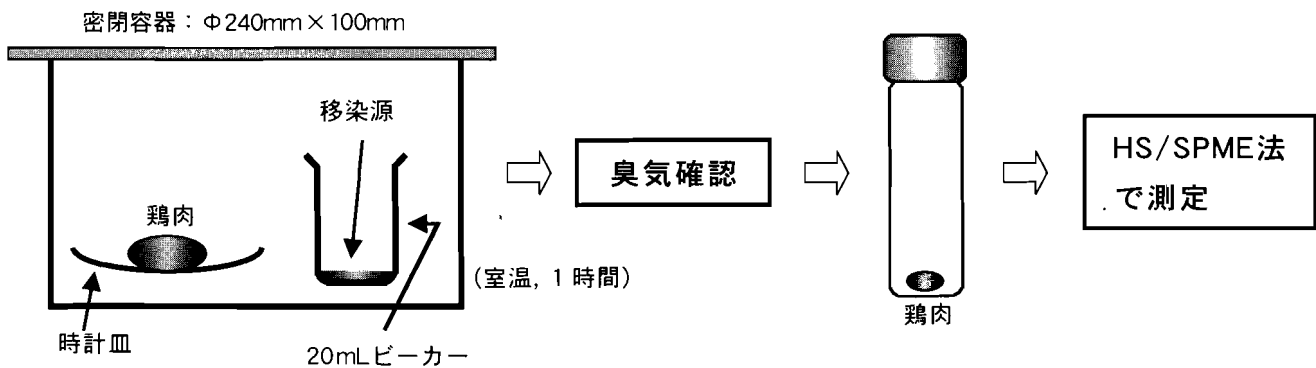


図-2 移染モデル実験

クは検出されなかった。(図-3)

図-3に灯油を、図-4に衣服用防虫剤を、図-5に農薬製剤を移染させた鶏肉のクロマトグラムを示す。臭気確認の結果は、各移染源とも、初期には異臭を感知したが、その後鶏肉特有の臭気(生臭)が優位となり、判別結果に個人差がでた。HS/SPME法による測定結果は、それぞれ灯油、パラジクロロベンゼン、キシレン等の溶剤のピークが検出された。

今回のモデル実験で、移染後の試料の臭気確認で判別結果に個人差がでたことから、移染させた試料中の臭気成分は人

間の嗅覚があいまいになる程度の低レベルと推定された。

このことからHS/SPME法では、移染事例による異臭のような、人間の嗅覚ではあいまいとなる程度の低濃度の臭気成分まで濃縮捕捉し、かつ識別できる場合もあることが明らかとなった。

### 3 HS/SPME法の異臭による検査事例への適用

平成12年8月に、有機溶剤臭がするとして清涼飲料水の検査依頼があった。この試料について、検査を行った後、HS/SPME法による追試験を行った。

#### (1) 検査内容

試料：有機溶剤臭のする清涼飲料水(検査依頼品)約50ml

- ① 官能試験：臭気判定士(悪臭防止法)による臭気確認の結果、溶剤臭以外に農薬様の臭気の混在が認められた。

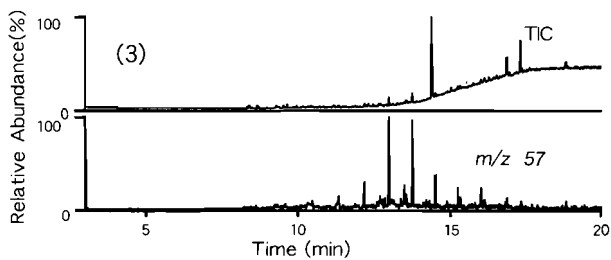
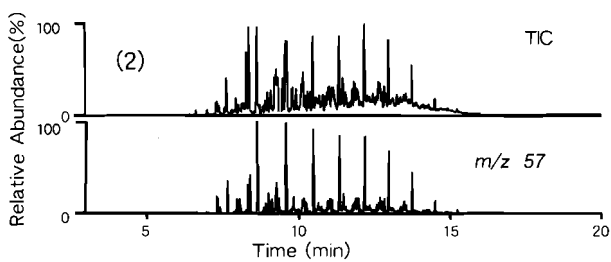
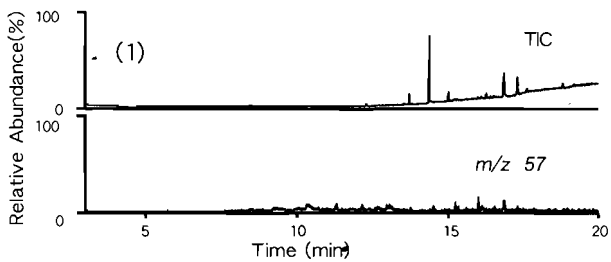


図-3 移染前の鶏肉と灯油を移染させた鶏肉のクロマトグラム  
(1)移染前の鶏肉 (2)ケロシン(灯油標準品)  
(3)灯油を移染させた鶏肉

\* (1)と(3)のスケールは同じだが、(2)と(3)のスケールは異なる

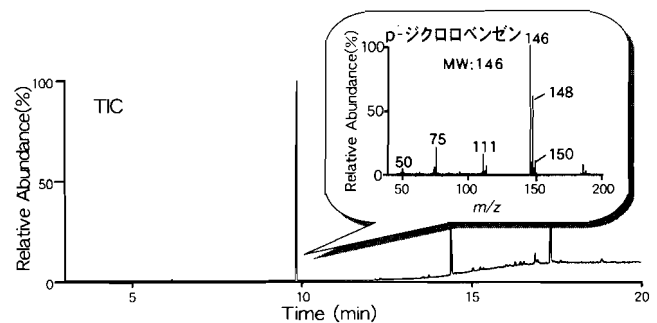


図-4 衣服用防虫剤を移染させた鶏肉のクロマトグラムとマススペクトル

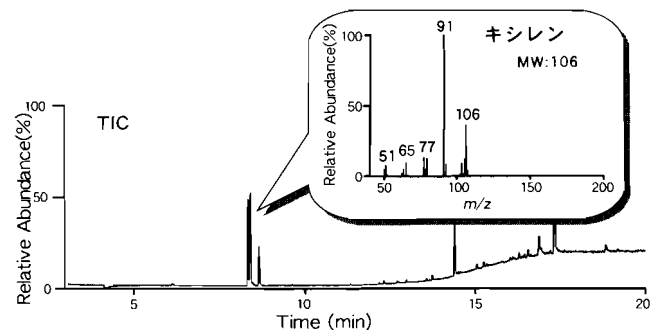


図-5 農薬製剤を移染させた鶏肉のクロマトグラムとマススペクトル

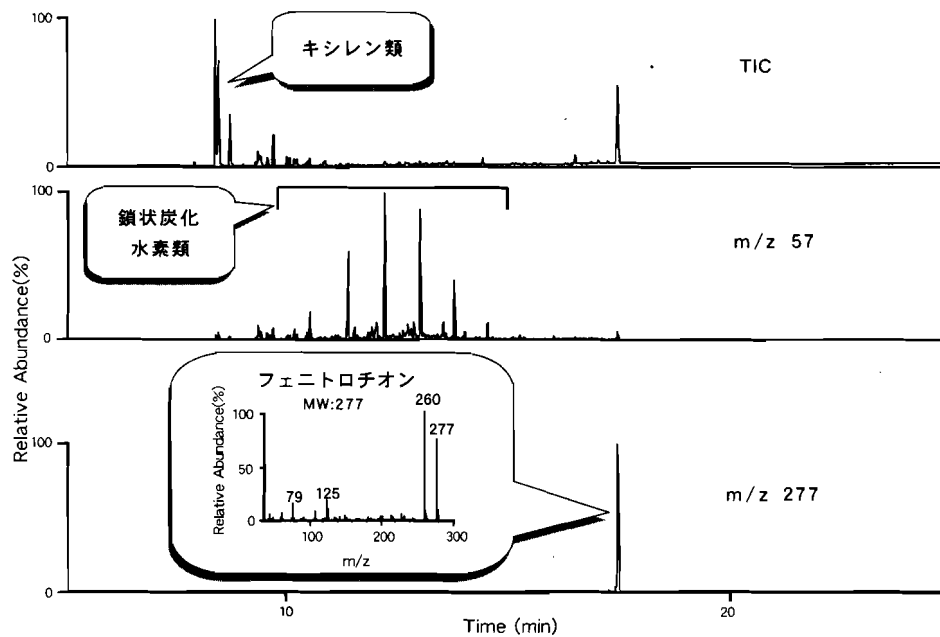


図-6 検査依頼品のクロマトグラム

② HS 法：試料 2 ml を 20 ml バイアルに封入し、50 °C で 10 分加熱後、その HS ガス 10 ml を採取し、大気濃縮装置 (AUTOCAN, テクマー) を経て GC/MS (JMS-700, 日本電子) で測定した。

その結果、キシレン等の溶剤類が検出された。

③ 溶媒抽出法：試料 10 ml を n-ヘキサンで抽出した試験溶液を GC/MS (Automass Sun, 日本電子) で測定した。

その結果、キシレン等の溶剤類、鎖状炭化水素類、フェニトロチオンが検出された。

(2) HS/SPME 法による追試験

検査依頼品は、試料 1 ml を 20 ml バイアルに封入し、HS/SPME 法の測定条件に従い試験した。また、再現試験として、検査依頼品の対照品にフェニトロチオン乳剤を添加して、検査依頼品と同様に試験した。

その結果、検査依頼品及び再現試験品からキシレン等の溶剤類、鎖状炭化水素類、フェニトロチオンが検出された。(検査依頼品のクロマトグラム 図-6)

#### IV まとめ

今回、異臭苦情食品の臭気成分分析に HS/SPME 法の適用を検討したところ、限定される範囲ではあるが、①少量の試料で迅速に分析できること、②低沸点成分から高沸点成分まで、より多種類の成分が捕捉でき、臭気成分の全体像を掴むことができること、③移染のような低濃度の臭気成分も濃縮捕捉し、識別できる場合があること、が明らかとなった。

#### 文献

- 1) 世取山守, 森山和彦, 石原島栄二: 栃木県保健環境センター年報, No.2, 70-73 (1996)
- 2) 生活衛生部門: 京都市衛生公害研究所年報, No.65, 87-92 (1999)