

ノート

異臭苦情食品中の揮発性有機化合物の分析法の検討

吉村英基, 大垣有紀, 森 康則, 川合啓之, 前田 明, 志村恭子

Study on Analytical Method of Volatile Organic Compounds in Foods

Hideki YOSHIMURA, Yuki OHGAKI, Yasunori MORI, Hiroyuki KAWAI,
Akira MAEDA, and Kyoko SHIMURA

食品の異臭苦情発生時の対応に必要なとされる揮発性有機化合物の分析法の検討を行った。試料の前処理は細かく砕くのみとし、海砂を使用した標準試料を用いてヘッドスペース GC/MS 法で標準添加回収実験を行ったところ、ベンゼン、トルエン、p-ジクロロベンゼンについては 65 ~ 102 % の回収率を得ることができ、食品中の概ねの含有量を把握することが可能であることを明らかにした。

キーワード：揮発性有機化合物，ヘッドスペース法，内標準物質

はじめに

近年、有害物質の混入による健康被害の発生などから食品の安全性に関する不安感が高まっていることで、わずかな臭気を感じたために苦情の対象となる事例が多く見られるようになった。異臭苦情において多数を占めるものが石油臭であり、原因究明のためベンゼン、トルエン等の測定が求められる。また、酢酸エチルや防虫剤であるナフタレン、p-ジクロロベンゼンに係る苦情も発生している。当県でも 2008 年度には、あん、キャンデー、たけのこの漬け物について異臭苦情があり揮発性有機化合物の検査依頼があった¹⁾。一般的に揮発性有機化合物は食品の製造工程内で使用されることがないため、検査依頼に対応するには他県市^{2,3)}からの情報収集や分析法の検討を行う必要があった。今後も種々の検体の検査が求められることが想定されるため、ヘッドスペース GC/MS 法により食品中の揮発性有機化合物の分析を迅速簡便に実施できる条件について検討を行ったので報告する。

方 法

1. 試料

試料は苦情品の対照として入手した「キャン

デー」2種(成分については表1のとおり)と「たけのこ水煮」を用いた。

表1 キャンデーの成分(100gあたり含有量)

| | キャンデー | キャンデー |
|-------|---------|---------|
| タンパク質 | 0.31 g | 0.1 g |
| 脂質 | 8.6 g | 0.0 g |
| 炭水化物 | 87.0 g | 96.5 g |
| ナトリウム | 411 m g | 105 m g |

表示された成分表より

2. 分析機器

GC/MS : (株) 島津製作所製 QP-5050

カラム : アジレント社製 DB-624

60m × 0.32mm 膜厚 1.8μm

温度条件 40 (3min) (7.5 /min)

200 (20 /min) 250 (2min)

ヘッドスペースサンプラー :

パーキンエルマー社製 HS-40

加熱条件 70 30min

3. 試料調製

1) 分析試料A

試料を細かく砕いたもの一定量、純水 10 mL, NaCl 3.0g を 20mL バイアルに入れ、VOC 標準溶液 (50ppm) 1μL を加えてよくかくはんした後、内標準溶液 1μL を加えたものを

分析試料 A として、VOC 標準溶液を添加しないものもあわせて作成しブランク試料とした。

2)分析試料 B

試料を細かく砕いたもの一定量を 20mL バイアルに入れ、VOC 標準溶液 (50ppm) 1μL および内標準溶液 1μL を添加し、分析試料 B として、VOC 標準溶液を添加しないものもあわせて作成しブランク試料とした。

3)標準試料 1

環境水や排水の測定時に用いられる標準試料⁴⁾と同様に純水 10mL、NaCl 3.0g を 20mL バイアルに入れ、VOC 標準溶液 (50ppm) 1μL を加えた後、内標準溶液 1μL を加えたものを標準試料 1 とした。

4)標準試料 2

20mL バイアル中に海砂 2.0g を入れ、VOC 標準溶液 (50ppm) 1μL を加えた後、内標準溶液 1μL を加えたものを標準試料 2 とした。

4. 分析対象物質

分析対象物質はベンゼン、トルエン、ナフタレン、p-ジクロロベンゼンとした。

内標準物質には p-プロモフルオロベンゼンとフルオロベンゼンを使用した。

結果および考察

1. 測定試料 A についての検討

測定試料 A、標準試料 1 およびブランク試料

を測定し、内標準による補正、ブランクの減算を実施した後、標準添加回収率を算定し、その結果を表 2 に示す。脂質を含まない「キャンデー」については、2 種の内標準物質どちらを用いても、内標準物質の面積比および各物質の回収率から十分定量可能であることが確認できたが、他の試料においては内標準の感度低下あるいは回収率が不十分であることなどから定量的ためには標準添加法、マトリックスマッチング法等を用いる必要があると考えられた。

2. 分析試料 B についての検討

1)分析試料 B、標準試料 1 およびブランク試料を測定し 1. と同様に算定した添加回収率を表 3 に示す。

2)分析試料 B、標準試料 2 およびブランク試料を測定し 1. と同様に算定した添加回収率を表 4 に示す。

内標準物質として p-プロモフルオロベンゼンを使用した場合、標準試料 1 に対する回収率は 54 ~ 164 % で、標準試料 2 に対しては 38 ~ 153 % であった。内標準物質としてフルオロベンゼンを使用した場合標準試料 1 に対する回収率は 44 ~ 128 % で、標準試料 2 に対しては 27 ~ 102 % であった。フルオロベンゼンを使用した場合ベンゼン、トルエンについては非常に良い回収率が得られたが、p-ジクロロベンゼン、ナフタレンの回収率は低いものであった。

表 2 分析試料 A の標準試料 1 に対する標準添加回収率 (IS 補正值)

| IS:p-プロモフルオロベンゼン (%) | | | |
|----------------------|-------|-------|------|
| 測定項目等 | キャンデー | キャンデー | たけのこ |
| ベンゼン | 390 | 119 | 154 |
| トルエン | 208 | 112 | 132 |
| p-ジクロロベンゼン | 75 | 108 | 99 |
| ナフタレン | 50 | 108 | 76 |
| IS (面積比) | 14 | 77 | 39 |

| IS:フルオロベンゼン | | | |
|-------------|-------|-------|------|
| 測定項目等 | キャンデー | キャンデー | たけのこ |
| ベンゼン | 121 | 108 | 96 |
| トルエン | 65 | 102 | 82 |
| p-ジクロロベンゼン | 23 | 98 | 62 |
| ナフタレン | 16 | 98 | 48 |
| IS (面積比) | 44 | 85 | 62 |

表3 分析試料Bの標準試料 1に対する標準添加回収率 (IS補正值)

| IS:p-プロモフルオロベンゼン (%) | | | |
|----------------------|-------|-------|------|
| 測定項目等 | キャンデー | キャンデー | たけのこ |
| ベンゼン | 160 | 164 | 159 |
| トルエン | 114 | 127 | 139 |
| p-ジクロロベンゼン | 69 | 74 | 90 |
| ナフタレン | 54 | 60 | 86 |
| IS (面積比) | 56 | 54 | 65 |

| IS:フルオロベンゼン | | | |
|-------------|-------|-------|------|
| 測定項目等 | キャンデー | キャンデー | たけのこ |
| ベンゼン | 128 | 122 | 119 |
| トルエン | 91 | 94 | 105 |
| p-ジクロロベンゼン | 55 | 56 | 67 |
| ナフタレン | 44 | 46 | 65 |
| IS (面積比) | 68 | 71 | 65 |

表4 分析試料Bの標準試料 2に対する標準添加回収率 (IS補正值)

| IS:p-プロモフルオロベンゼン (%) | | | |
|----------------------|-------|-------|------|
| 測定項目等 | キャンデー | キャンデー | たけのこ |
| ベンゼン | 139 | 143 | 140 |
| トルエン | 121 | 134 | 153 |
| p-ジクロロベンゼン | 65 | 70 | 88 |
| ナフタレン | 38 | 43 | 55 |
| IS (面積比) | 64 | 62 | 57 |

| IS:フルオロベンゼン | | | |
|-------------|-------|-------|------|
| 測定項目等 | キャンデー | キャンデー | たけのこ |
| ベンゼン | 98 | 94 | 92 |
| トルエン | 85 | 88 | 102 |
| p-ジクロロベンゼン | 46 | 46 | 58 |
| ナフタレン | 27 | 28 | 36 |
| IS (面積比) | 90 | 94 | 86 |

2種類の内標準物質を比較すると、フルオロベンゼンの方が標準試料における面積に対する試料での面積比の低下が2種類の標準試料どちらにおいても少なく、沸点の低いベンゼン、トルエンの回収率が良好な結果となった。p-ジクロロベンゼンの回収率は p-プロモフルオロベンゼンを用いたほうが良好であった。

ナフタレンについては2種の内標準物質どちらを使用しても回収率が低い結果となったが、その他の物質については内標準物質を選択することで65～102%の回収率を得られ、概ねの含

有量を把握することが可能と考えられた。

まとめ

食品試料における揮発性有機化合物測定法の検討を行った。通常の水系試料と同様の測定法を用いた場合、試料の性状により分析精度に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。また、固体試料(細かく砕いたもの)をバイアルに封入し測定することで概ねの含有量を把握することが可能であることが明らかとなった。今後も種々の試料について検討を行い、精度の高い定

量分析法を確立していく。

文 献

- 1) 大垣有紀，一色 博，川合啓之，林 克弘，林崎由美子，竹内 浩，前田 明，佐藤 誠，吉村英基，森 康則，志村恭子：2008年度の三重県における化学物質による有症苦情事案等の食品衛生検査結果，三重県保健環境研究所年報，第11号，117-123(2009).
- 2) 酒井康宏，藤巻照久，岸 弘子，甲斐茂美，大森清美，関戸晴子，佐藤久美子，赤星 猛，宮澤真紀，渡邊裕子，上村 仁，佐藤修二：苦情食品に対する理化学検査の実施状況（平成 20 年度），神奈川県衛生研究所研究報告，No.39，41-43(2009).
- 3) 名古屋市衛生研究所：名古屋衛生研究所事業年報第17号(2009).
- 4) JIS K0125-1995「用水・排水中の揮発性有機化合物測定法」.