

Application News

GC-MS AOC-6000 Plus / GCMS-TQ™8040 NX

トリプル四重極型GC-MSおよびSPME Arrowを用いた加工食品中のフランおよびアルキルフランの定量分析

中筋 悠斗、長尾 優

ユーザーベネフィット

- ◆ SPME Arrowを用いることによって、加工食品中のフラン類を高感度に測定することが可能です。
- ◆ MRMモードによって複雑なマトリックスにおいても信頼性の高い分析を行うことが可能です。
- ◆ SPME法を用いることで、前処理の自動化による生産性向上および再現性向上が可能です。

■はじめに

フランおよびアルキルフラン類は、コーヒーをはじめ多くの食品に一般的に含まれる成分で、香りにも寄与する揮発性有機化合物として知られています。しかし、最近では各国でこれらの化合物に関する調査が進み、健康上の懸念があることが報告され、EUではフランおよびアルキルフランのモニタリングが推奨されています¹⁾。

これらの化合物は、HS-GC/MS法によって測定された例が多く報告されており、この方法は比較的高濃度で含まれる場合に簡便で効果的な手法です。一方で、低濃度で含有するサンプルを測定する場合には前処理によって濃縮を行う必要があります。本アプリケーションニュースではSPME ArrowおよびGC-MS/MSを用いることによって、複雑なマトリックス試料中の微量濃度においても、より安定的に分析できる手法を紹介します。

■装置構成および分析条件

分析には多機能オートサンプラのAOC-6000 Plusおよびトリプル四重極型のGCMS-TQ8040 NXを使用しました(図1)。

AOC-6000 Plusは液体注入をはじめ、図2のようにヘッドスペース注入や固相マイクロ抽出 (SPME) 等の各種試料導入法をサンプルや目的に応じて1台のシステムで自動で切替えることが可能であり、様々な分析を行うユーザーに最適な多機能オートサンプラです。本分析では、従来のSPME Fiberに比べて耐久性が向上したSPME Arrowを用いてサンプルの分析を行いました。

また、SPME法のような濃縮を伴うサンプリング方式の場合、サンプル由来の夾雑成分も濃縮され、夾雑成分の妨害により感度が向上しにくい場合があります。本分析では、トリプル四重極型GC-MSのMRMモードを併用することによって、加工食品中のフラン分析の高感度化を図りました。分析条件の詳細は表1に示しました。



図1 AOC-6000 Plus + GCMS-TQ™8040 NX

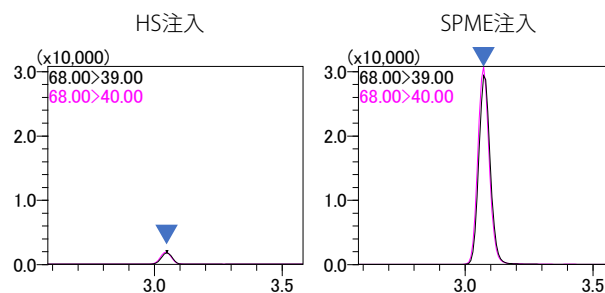


図2 AOC-6000 PlusのHSとSPME注入で分析したフラン (1 ng/mL) のクロマトグラム

表1 分析条件

[AOC-6000 Plus]	[GC]	
SPME Arrow : Carbon WR/PDMS, 120 μ m (P/N : 227-35331-01)	Injection mode : スプリット	
Conditioning Temperature : 280 $^{\circ}$ C	Split ratio : 20	
Pre Conditioning Time : 5 min	Carrier gas : He	
Incubation Temperature : 50 $^{\circ}$ C	Carrier gas control : 線速度 (30.0 cm/s)	
Incubation Time : 10 min	Septum purge : 3.0 mL/min	
Agitator Speed : 250 rpm	Column : SH-I-5 MS (P/N 227-36022-02) (30 m \times 0.25 mm I.D., 1.00 μ m)	
Stirrer Speed : 250 rpm	Column temp. : 40 $^{\circ}$ C (2 min) - 3 $^{\circ}$ C/min - 60 $^{\circ}$ C (0 min) - 20 $^{\circ}$ C/min - 220 $^{\circ}$ C (5 min)	
Sample Extract Time : 20 min	[MS]	
Sample Desorb Time : 1 min	Ion source temp. : 200 $^{\circ}$ C	
Post Conditioning Time : 5 min	Interface temp. : 250 $^{\circ}$ C	
	Acquisition mode : MRM	
	Loop time : 0.5 sec	
	Tuning mode : 標準	

■ 試料の調製

本分析では、表2に示す6成分を分析しました。

はじめに各成分が0.05~50 µg/mLとなるようにメタノールで希釈した標準原液を調製しました。次に、20 mLのスクリーバイアルに塩化ナトリウム4.5 g、超純水10 mLの順で量りとり、そこに各濃度の標準原液を2 µL添加することによって、0.01~10 ng/mLの水溶液を調製し、これを分析用の標準試料としました。調製中のフラン類の揮発を抑制するため、標準原液を調製する際には、ジーエルサイエンス社製のアイスフリーVOC調製キットを使用しました。

未知試料には市販のベビーフードを使用しました。塩化ナトリウムを4.5 g秤量した20 mLスクリーバイアルに、均質化した試料1 gを量り取り、そこに超純水9 mLを加えてすぐに密閉し、ボルテックスでよく攪拌したものを分析試料としました。

表2 ターゲット成分の一覧およびモニタイオン

化合物名	イオン1 m/z	イオン2 m/z
フラン	68.00>39.00	68.00>40.00
2-メチルフラン	82.00>54.00	81.00>53.00
3-メチルフラン	82.00>54.10	81.00>53.00
2-エチルフラン	96.00>81.00	96.00>53.00
2,5-ジメチルフラン	96.00>81.00	96.00>53.10
2,3-ジメチルフラン	96.00>81.10	96.00>67.00

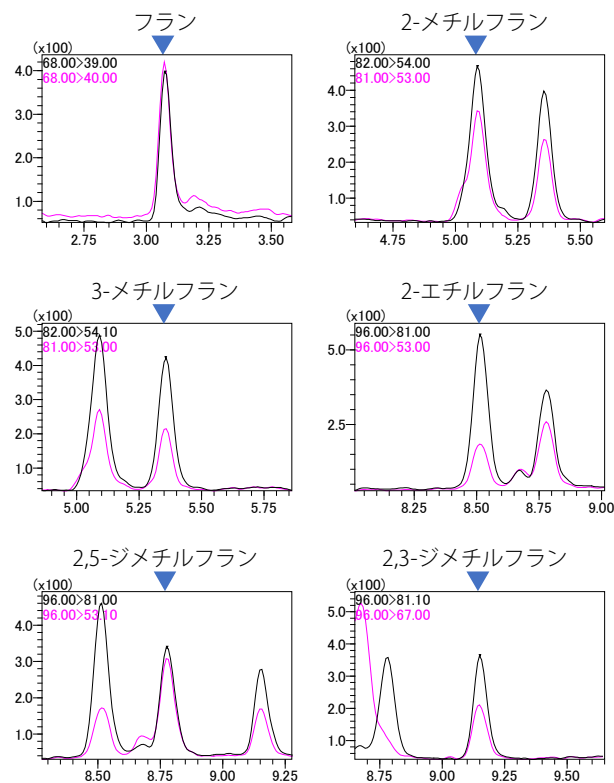


図3 検量線の最小濃度 (0.01 ng/mL) のMRMクロマトグラム

■ 標準試料の分析結果

図3に検量線の最低濃度の0.01 ng/mLにおける各成分のMRMクロマトグラムを示しました。十分な感度が得られており、0.01 ng/mLの濃度で6回繰り返し分析した結果、面積%RSDはすべての成分で10 %以下であり、非常に低い濃度でありながらも良好な再現性が得られました。

また、各成分の検量線を図4に示しました。本分析では定量範囲を広く取ったため、検量線は1/Cで重みづけを行って定量計算しました。いずれの成分も十分な直線性が得られました ($R > 0.996$)。

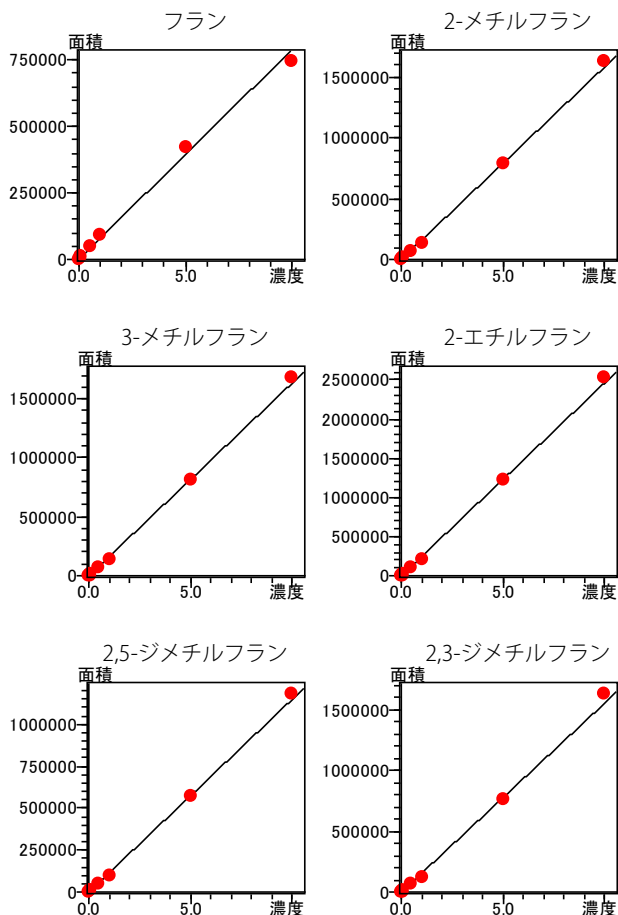


図4 各成分の検量線 (0.01 - 10 ng/mL)

■ 未知試料の分析結果

未知試料はマトリックスによる影響を確認するため、絶対検量線および標準添加法によって分析しました。両手法による定量結果を表3に示しました。定量結果はサンプル中の重量換算値を示しました。

各方法による定量結果を比較すると概ね結果は一致していますが、化合物によって定量結果に差が確認されました。これは、標準試料と未知試料のマトリックスの違いに影響を受けるためと考えられ、マトリックスの影響を抑制するためには希釈率をさらに大きくすることや、重水素ラベル化体を内部標準物質として使用した補正が必要と考えられます。

表3 ベビーフードのフラン類の定量結果

	ベビーフード 絶対検量線法 [μg/kg]	ベビーフード 標準添加法 [μg/kg]
フラン	7.9	9.1
2-メチルフラン	0.37	0.37
3-メチルフラン	0.14	0.11
2-エチルフラン	0.31	0.43
2,5-ジメチルフラン	< lim.	< lim.
2,3-ジメチルフラン	N.D.	N.D.

*N.D.は非検出、< lim.は定量範囲以下

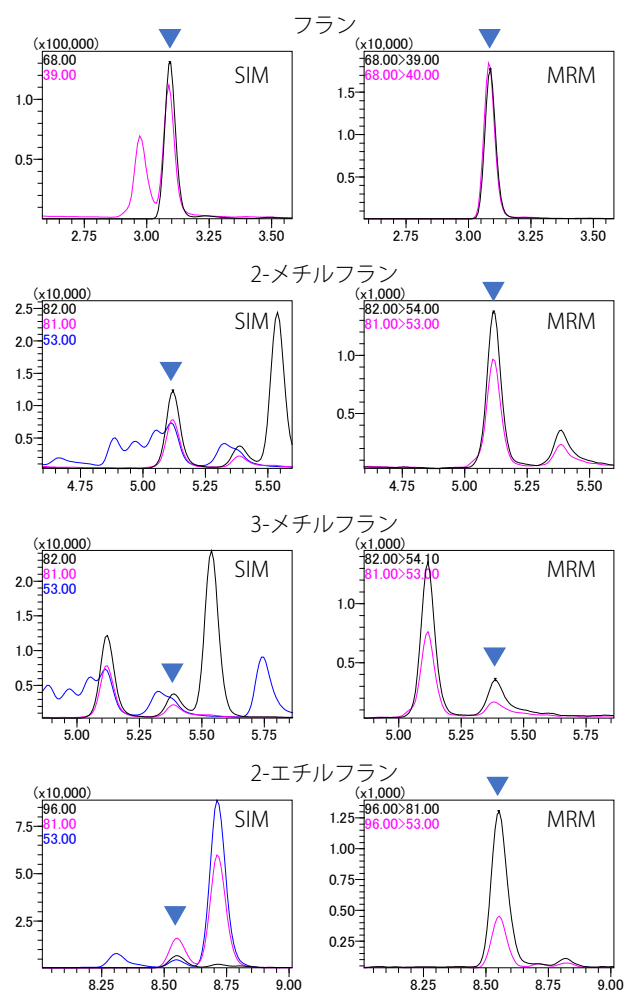


図5 ベビーフード中のフラン類のSIMおよびMRMの比較

■ SIMとMRMの比較

MRMによる選択性の向上を確認するため、SIMモードによる分析についても検討を行いました。一般に、トリプル四重極型GC-MSのMRMモードではSIMモードと比較して選択性が向上することが特徴であり、さらなる高感度化およびより安定した検出が期待されます。

図5にベビーフードから検出された4成分のSIMおよびMRMクロマトグラムを示しました。どちらのモードにおいても各成分を検出することができましたが、MRMモードでは選択性の高い結果が得られた一方で、SIMモードではイオンによっては夾雑成分の妨害を受けやすいことが確認されました。このため、SIMモードの場合はサンプルに応じて、手動波形処理や定量イオンの変更を行う必要があります。

■ まとめ

SPME Arrowおよびトリプル四重極型GC-MSを用いて加工食品中のフランおよびアルキルフランの定量を行いました。多機能オートサンプラAOC-6000 Plusによって、SPME Arrow法によるフラン類の定量を高感度かつ再現性良く行うことが可能です。また、トリプル四重極型GC-MSのMRMモードによって選択性を高めることで、より信頼性の高い分析結果につながることを確認されました。

<参考文献>

- Commission Recommendation (EU) 2022/495 of 25 March 2022 on monitoring the presence of furan and alkylfurans in food
<https://eur-lex.europa.eu/eli/reco/2022/495/oj/eng>
 (参照2025-02-04)

GCMS-TQは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

＞ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



＞ GCMS-TQ™8040

NX

トリプル四重極型 ガスクロマトグラフ質量分析計



＞ AOC-6000 Plus

多機能オートサンプリングシステム

関連分野

＞ 食品・飲料

＞ 食事制限

＞ 価格お問い合わせ

＞ 製品お問い合わせ

＞ 技術お問い合わせ

＞ その他お問い合わせ