

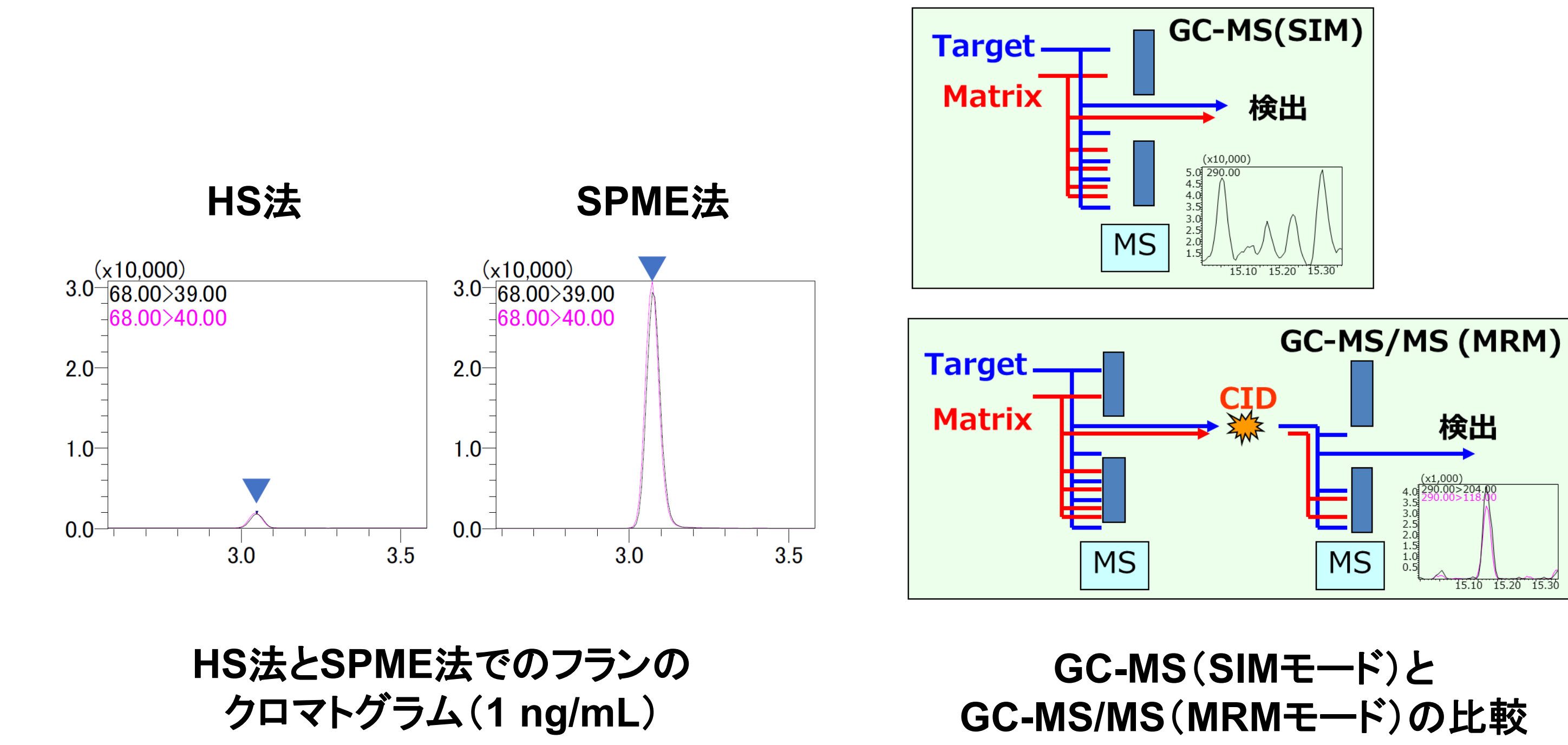
トリプル四重極型GC-MSおよびSPME Arrowを用いた食品中フランおよびアルキルフラン分析の検討

河村和広、中筋悠斗、長尾優、斎藤良弘(株式会社島津製作所)

1. 背景

近年、食品の熱処理により生成されるフランおよびアルキルフラン類が発がん性の可能性があることが報告され、EUではこれら化合物のモニタリングが推奨されている¹⁾。これら化合物の分析にはヘッドスペース(HS)-GC/MS法が広く報告されているが、低濃度で含有する化合物を測定する場合には高感度な測定法が求められる。

固相マイクロ抽出(SPME)は吸着剤に成分を濃縮する前処理法であり、HSと比較して微量のフラン類を測定することが期待できる。一方で、サンプル由来の夾雑成分も濃縮され、GC-MSでの測定で妨害を受ける可能性がある。そこで、本研究では、高濃縮が可能なSPME法であるSPME Arrowと高い選択性を持つGC-MS/MSを組み合わせ、複雑な食品マトリックス中に微量に存在するフラン類を高感度かつ高信頼性で定量可能な分析法の確率を目的とした。



2. 方法

■サンプル準備

- 標準試料は、20 mLスクリーバイアルに塩化ナトリウム4.5 gおよび超純水10 mLを測りとり、標準試料を0.01~10 ng/mLとなるように添加し作成した。
- 食品試料は市販のベビーフードを使用した。20 mLスクリーバイアルに塩化ナトリウム4.5 gおよび均一化した試料1 gを測りとり、そこに超純水9 mLを加えた。

■分析条件

装置構成
オートサンプリング: AOC-6000 Plus (島津製作所)
GC-MS: GCMS™-TQ8040 (島津製作所)
カラム: SH-I-5MS (30 m x 0.25 mm, 0.25 μm i.d.)

AOC-6000 Plus
SPME Arrow: Cartbon WR/PDMS (120 μm x 2 cm)
抽出温度: 50 °C
抽出速度: 250 rpm
抽出時間: 20 min

GC
注入口温度: 250 °C
注入方式: スプリット
キャリアガス: ヘリウム
制御方式: 線速度一定 (30.0 cm/sec)
オープン温度: 40 °C (2 min) - (3 °C /min) - 60 °C - 20 °C /min - 220 °C (5 min)

MS
IF温度: 250 °C
イオン源温度: 200 °C
イオン化モード: EI
測定モード: MRM or SIM

化合物名	イオン1 m/z	イオン2 m/z
フラン	68 > 39	68 > 40
2-メチルフラン	82 > 54	81 > 53
3-メチルフラン	82 > 54	81 > 53
2-エチルフラン	96 > 81	96 > 53
2,5-ジメチルフラン	96 > 81	96 > 53
2,3-ジメチルフラン	96 > 81	96 > 67

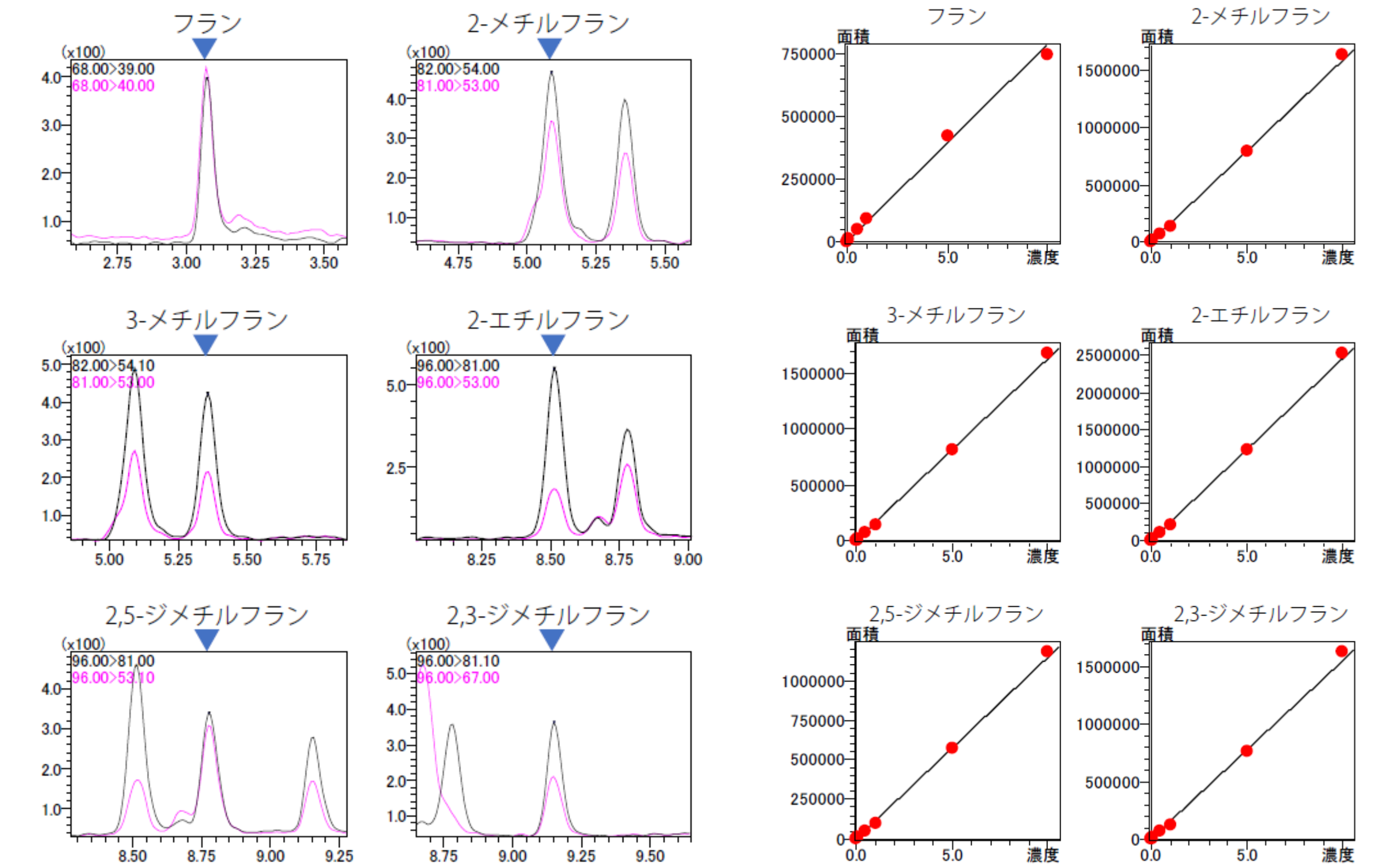


GCMS-TQ8040 NX + AOC-6000 Plus

3. 結果・考察

■標準試料の分析結果

- 検量線の最低濃度の0.01 ng/mLにおいて、各成分良好な感度が得られた。面積値%RSD (N=6) はすべての成分で10%以下であり、低濃度においても良好な再現性が得られた。
- 0.01~10 ng/mLの濃度範囲の検量線で良好な直線性が得られた (R > 0.996)。本分析では定量範囲を広くとったため、検量線は1/Cで重みづけを行った。



0.01 ng/mLのMRMクロマトグラムおよび検量線

■ベビーフードでの分析結果

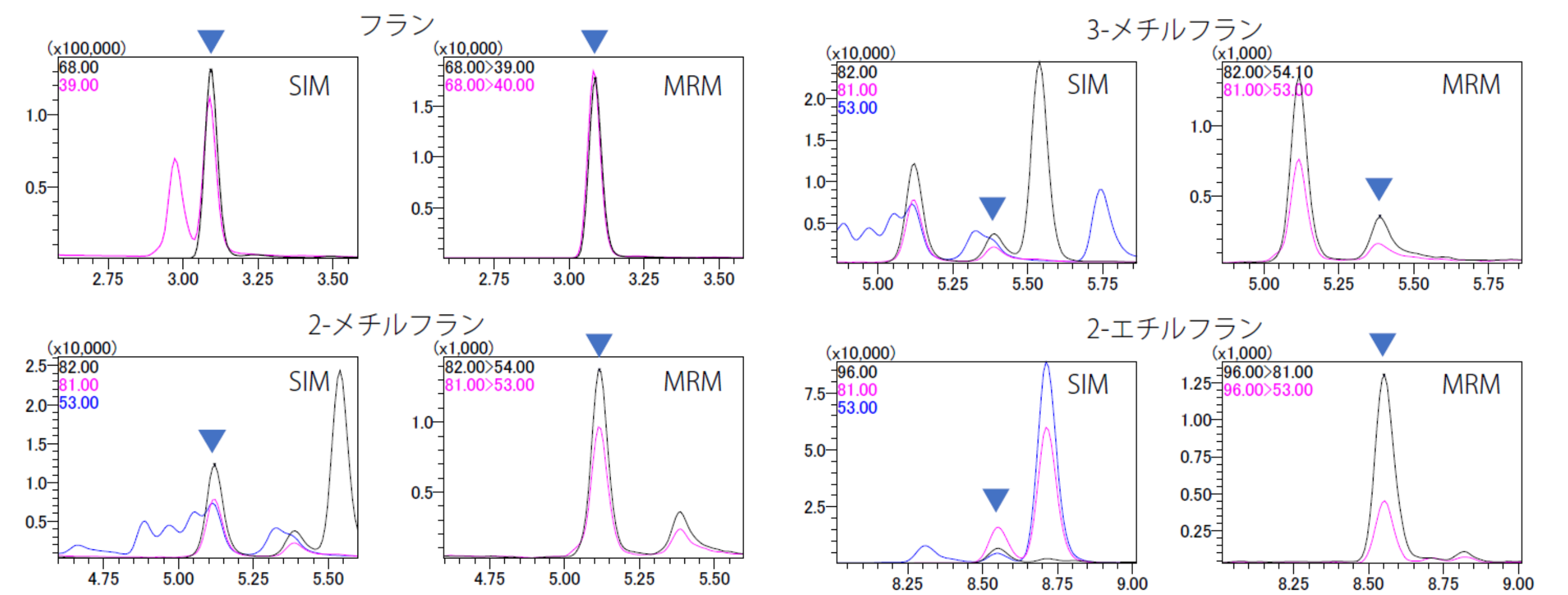
- ベビーフード中のフラン類の定量を、絶対検量線法および標準添加法によって行った。
- それぞれの定量法で、結果は概ね一致していたが、化合物によっては定量結果に差が見られた。
- 標準試料とベビーフード中とでマトリックスの違いに影響を受けると考えられた。

ベビーフード中での定量結果

化合物名	絶対検量線法 (μg/kg)	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.: 非検出、<lim.: 定量範囲以下

- MRMによる選択性の向上を確認するため、SIMモードとの比較を行った。
- 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たが、SIMモードではイオンによっては夾雑成分の妨害を受けた。一方で、MRMモードでは夾雑成分の影響を受けることなく、選択性の高い結果が得られた。



ベビーフード中のフラン類のSIMおよびMRMの比較

4. 結論

- SPME ArrowとGC-MS/MSの組み合わせは、ベビーフードのような複雑な食品マトリックス中においても、フラン類を高感度かつ高選択性で定量可能であることが確認された。
- 定量精度を確保するためには、標準添加法などによるマトリックス効果の補正が重要であることが示唆された。
- 本手法は他の加工食品や熱処理食品の評価への展開が期待できる。

参考文献

1) Commission Recommendation (EU) 2022/495 of 25 March 2022 on monitoring the presence of furan and alkylfurans in food. *Official Journal of the European Union*