

GC-MS/MSによる食品中のアクリルアミド分析

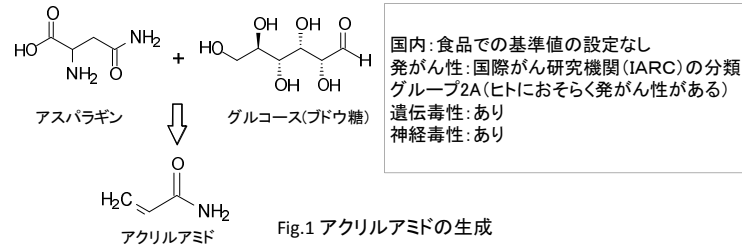


川西美穂、木谷裕亮、森田美文
(独)農林水産消費安全技術センター

はじめに

食品を加熱調理すると、様々な化学反応が起こり、成分が変性したり、新たな物質が生成したりする。これらの加熱調理により生じる有害化学物質のひとつが「アクリルアミド」である。

アクリルアミドは、主に原料農産物に天然に含まれているアスパラギンと還元糖が120℃以上の温度で加熱されることにより化学反応が起こり、生成する(Fig.1)アクリルアミドは、農林水産省が公表している優先的にリスク管理を行うべき有害化学物質に選定されている。本発表では、様々な食品中のアクリルアミド分析に対応するため分析条件の検討を行い、妥当性を評価した結果について報告する。



分析法の概要

試料に内標準アクリルアミド-d3を添加し、水、ヘキサンでアクリルアミドを抽出し、固相抽出で精製。塩酸酸性化キサンチドロールにて誘導体化GC-MSで定量

GC条件
カラム:DB-5 MS (Agilent Technologies, Inc.) 0.25 mm i.d. × 30 m, 膜厚 0.25 μm
カラム:カラム温度:40℃(2分保持)→20℃/分昇温→300℃
注入温度:250℃
注入方法:スプリットレス
注入量:1 μL
キャリアーガス:ヘリウム

MS条件
イオン化電圧:70 eV
イオン源温度:230℃
イオン化法:EI法
選択イオン
MS:
アクリルアミド誘導体:251, 234
内標準物質誘導体:254
MS/MS:
アクリルアミド誘導体:251>206, 251>234
内標準物質誘導体:254>209, 254>237

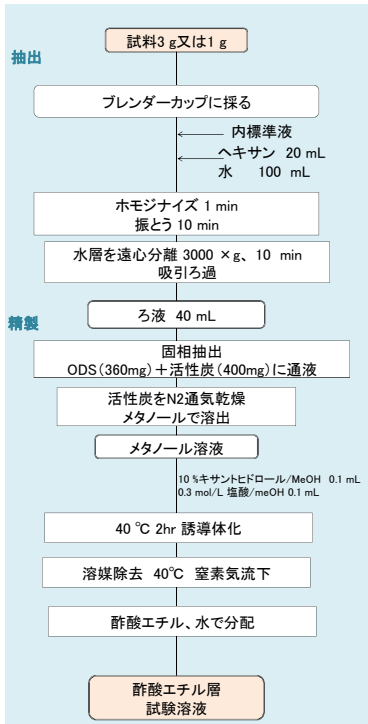


Fig.2 分析法の概要

マトリックスによる試験法への影響

ポテトスナック、ビスケット等はマトリックスの影響なく分析ができたが、ほうじ茶、インスタントコーヒーについてはマトリックスの影響により、クロマトグラムに夾雑物ピークが確認された。また、GC-MS/MSのインジェクション部の汚れが目立った(シリッジが固まる、カラムの入り口は真っ黒)ことから精製カラムの追加およびGC-MS/MSの使用を検討した。

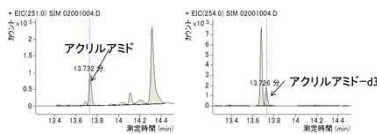


Fig.3 ほうじ茶中アクリルアミドのクロマトグラム
精製カラム追加前、GC-MS測定

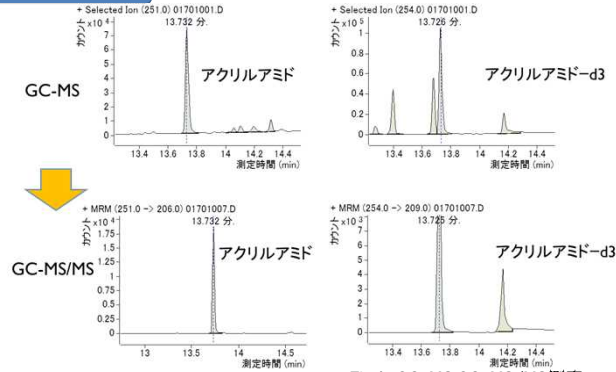


イオン交換カラムの追加により、見た目上はきれいになったが、クロマトグラムの夾雑物ピークは改善しなかったため、GC-MS/MSで測定することとした。

評価結果

選択性、検量線の直線性、検出限界、定量下限、真度および精度、HorRat(r)の各性能パラメータをProcedural Manual(Codex Alimentarius Commission)等の基準にしたがって評価した。

1. 選択性の確認



2. 検量線の直線性

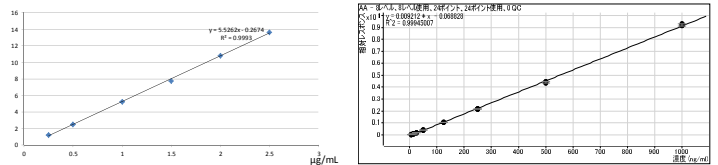


Fig.5 GC-MS測定時の検量線
相関係数 r>0.999

Fig.6 GC-MS/MS測定時の検量線
相関係数 r>0.999

3. その他のパラメーター

Table.1 各種パラメーター(低濃度は定量下限付近、高濃度はその10倍程度)

	ポテトスナック (MS)	ビスケット (MS)	ほうじ茶 (MS/MS)	インスタントコーヒー (MS/MS)
検出限界(mg/kg)	0.004	0.003	0.001	0.002
定量下限(mg/kg)	0.012	0.008	0.005	0.006
真度(%)	低濃度	100.9	101.5	95.4
	高濃度	95.3	90.4	97.1
室内精度 RSDi(%)	低濃度	6.1	14.4	10.2
	高濃度	6.5	11.1	11.4
併行精度 RSDr(%)	低濃度	2.4	3.1	8.3
	高濃度	0.9	3.5	8.6
HorRat(r)	低濃度	0.2	0.2	0.4
	高濃度	0.1	0.2	0.3

外部技能試験結果

Table.2 技能試験(FAPAS)結果

マトリックス	Z-score
ビスケット(FAPAS3051)	-0.2
インスタントコーヒー(FAPAS3078)	0.1

GC-MSで測定したビスケット及び、GC-MS/MSで測定したインスタントコーヒーともにZ-scoreは2以内

まとめ

検討対象のマトリックスのうち、ポテトスナック、ビスケットについては、試験法の変えなく全ての性能パラメータにおいて十分な結果が得られた。しかし、ほうじ茶、インスタントコーヒーについてはマトリックスの影響により、クロマトグラムに夾雑物ピークが確認され、分析が困難であったことから、精製カラムを追加し、測定機器をGC-MS/MSに変更した。

その結果、GC-MS分析では分析が困難であったほうじ茶、インスタントコーヒーについても、すべての性能パラメータについて基準を満たすことが確認でき、分析法の妥当性が確認された。また、外部技能試験でも良好な結果が得られた。(その他のマトリックスとして、パン類、米菓、レトルトカレー、麦茶、コーヒー豆、含みつ糖についても妥当性確認済み)

【参考文献】

1) 農林水産省:有害化学物質含有実態調査結果データ集(平成15~22年度)