

ヘッドスペース法による清涼飲料水中のベンゼン分析法の検討

理化学課 犬塚加代子 武田裕二
医薬品課 富永 文 淵野良子

キーワード：ベンゼン GC-MS ヘッドスペース法

1 はじめに

平成18年春以降、英国等諸外国で清涼飲料水中の安息香酸(保存料)とアスコルビン酸(酸味料、酸化防止剤)が、ある条件下で反応しベンゼンが生成すること、市販製品中にベンゼンが低濃度検出されること等が公表され、英国等ではベンゼン10ppbを超える製品の自主回収がされた。わが国においても市場に流通する清涼飲料水の市販品で、安息香酸とアスコルビン酸の両者が添加されているもの31製品(直接飲用20件、希釈用11件)について、ベンゼンの含有量について分析が国立医薬品食品衛生研究所において実施された。

ベンゼンは健康影響に関しては、「ヒトに発ガン性がある」として分類されているが、わが国では食品中のベンゼンに関する法定の基準値はない。「WHO飲料水ガイドライン」のベンゼンに関するガイドライン値、及び水道法のベンゼンに関する基準値である10ppbを超えてベンゼンが検出されたものが直接飲用で1件あった。(DHCのアロエベラ; 73.6ppb)

こうしたことから、平成18年7月に当所でも清涼飲料水についてGC-MSヘッドスペース法により、ベンゼンの分析を行なった。

その結果はすべての試料で2ppb未満であった。

このときの分析方法は、試料15ml分取し、塩化ナトリウムを4g加える方法で行ったが、この方法によると水だけの場合と異なり、糖分の多い試料では塩化ナトリウムが溶けにくいことや、塩化ナトリウムを溶かすときに強く振り混ぜると一部の試料で泡がたって注入針が汚染してしまうなどの問題点があり、これらの点を考慮した分析方法について検討したので報告する。

2 分析方法

1) 試料；炭酸飲料(Cドリンク)、清涼飲料水(Q飲料水)

分析方法は公定法に準じて行った。

2) 分析条件 GC-MS ; Agilent 6890

カラム ; DB-624 (25mm × 0.20mm × 1.12 μm)

カラム温度 ; 45 (3.5分) - 10 /分 - 100

- 20 - 240 (2分)

使用ガス ; ヘリウム 1ml/min

ヘッドスペース-オートサンプラー ; OVEN 60 , LOOP 180 , TR LINE 200



3) 分析のフロー

【標準溶液】 ミネラルウォーター10ml

塩化ナトリウム 3g, 2g, 1g

標準溶液の添加 (0.2, 1, 2, 5, 10ppb となるように作製)

内部標準フルオロベンゼン (40ppb) の添加

GC-MS ヘッドスペース法で測定

4) 分析条件の検討

イ 塩化ナトリウムの量を 3g, 2g, 1g と変えて検量線を検討してみた。(塩析効果による感度の違いはどうか)

ロ 試料の希釈倍率についての検討

公定法によると、炭酸飲料においては、試料に 30w/v%水酸化ナトリウム溶液を加えて希釈せずにそのまま測定する方法、清涼飲料水濃縮液においては 5 倍希釈して測定する方法、その他の清涼飲料水においてはそのまま測定する方法の 3 つが記載されている。

そこで、炭酸飲料と清涼飲料水濃縮液について、
、
の方法及び 2 倍希釈して測定する方法を検討してみた。(希釈の違いで添加回収率がどうなるか)

下記にその試料の調整方法と検体番号を示した。

【炭酸飲料】

- ・ 試料に 30w/v%NaOH 溶液 1ml を加えて 50ml とし、その中から 10ml 分取・・・No1
- ・ 試料を 5 倍に希釈してその中から 10ml 分取・・・No2
- ・ 試料を 2 倍に希釈してその中から 10ml 分取・・・No3

【清涼飲料水濃縮液】

- ・ そのまま 10ml 分取・・・No4
- ・ 試料を 5 倍に希釈してその中から 10ml 分取・・・No5
- ・ 試料を 2 倍に希釈してその中から 10ml 分取・・・No6

試料については、各々 (No1~6) 10ml 分取した後、塩化ナトリウム 1g を加え、内部標準フルオロベンゼン(40ppb)を添加後、GC-MS ヘッドスペース法で測定した。

添加回収用の試料については、各々 (No1~6) 10ml 分取した後、塩化ナトリウム 1g を加え、内部標準フルオロベンゼン(40ppb)を添加後、回収して 2ppb となるように標準溶液を添加し GC-MS ヘッドスペース法で測定した。

3 結果

1) ベンゼンの検量線

塩化ナトリウムの添加量を 3g, 2g, 1g と変えて検量線について検討した結果、塩化ナトリウムの添加量は 1g でも図 1、2 に示すように、検出下限値の 1ppb をクリアでき、良好な検量線が得られた。(ベンゼン SIM 選択イオン ; m/z 78, 77, リンシヨウタム ; 5.17 分)

図1 ベンゼン標準溶液(0.2, 1, 2, 5, 10ppb)の検量線(内部標準剤和ベンゼン40ppbを添加)

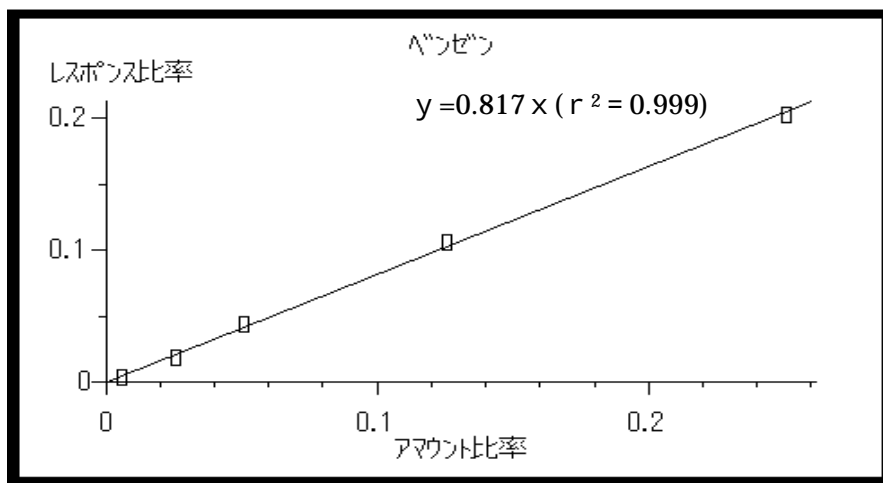
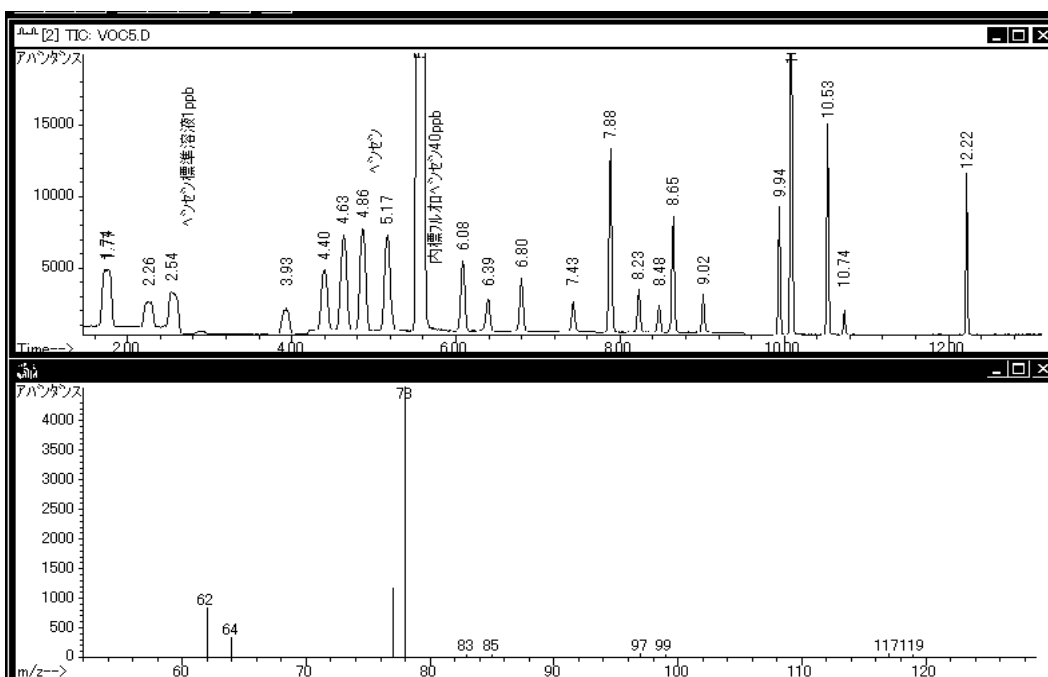


図2 ベンゼン 1ppb のクロマトグラム



2) 試料の希釈倍率についての結果

塩化ナトリウムの量が 1g でも良好な検量線を得られたことを受け、塩化ナトリウム 1 g 添加して、希釈倍率についての検討を行った。

炭酸飲料の測定結果について表 1 に示す。

表 1 炭酸飲料の測定結果

試料番号	試料の希釈等	試料の測定結果	試料添加回収率(N=2)
N o 1	希釈なし(NaOH 添加)	検出せず	21.3 %
N o 2	5 倍希釈	検出せず	105.0 %
N o 3	2 倍希釈	検出せず	107.3%

炭酸飲料については、希釈なしで行った試料の回収率が悪かった。(図3)しかしながら5倍希釈及び2倍希釈したものについては、良好な回収率が得られた。(図4、5)

図3 No1のクロマトグラム

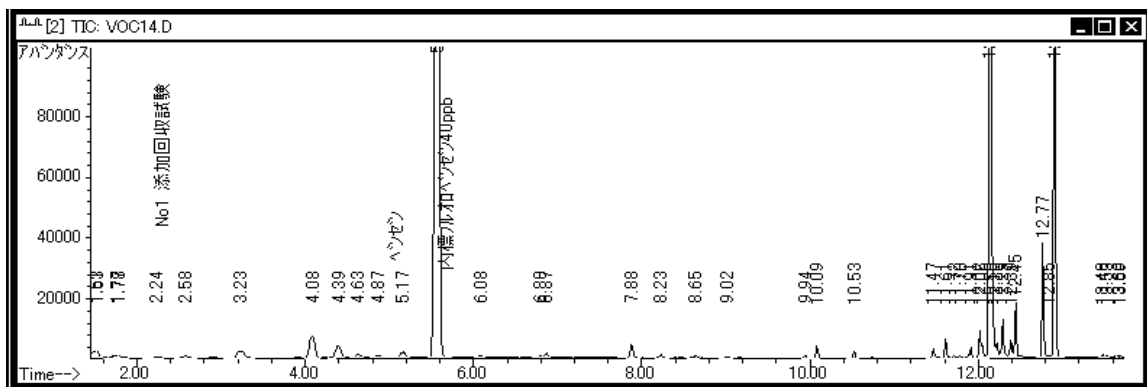


図4 No2のクロマトグラム

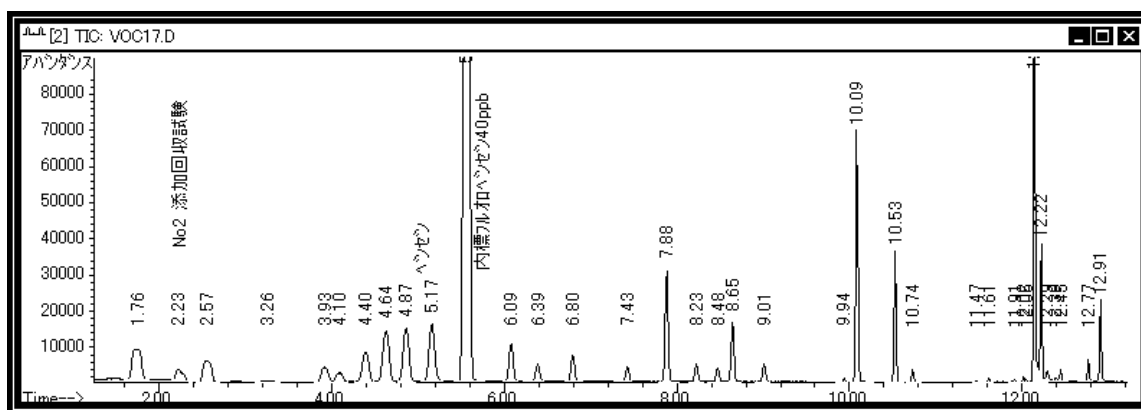
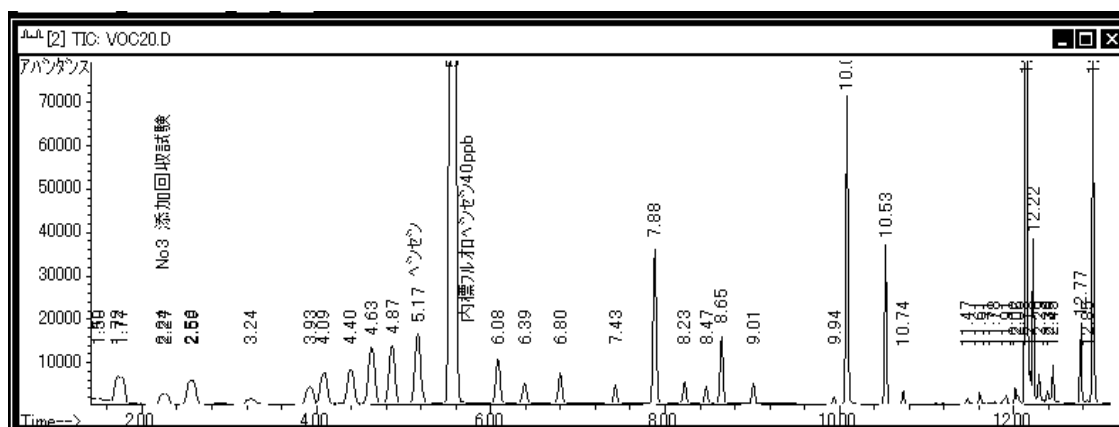


図5 No3のクロマトグラム



次に清涼飲料水の測定結果を表2に示す。

表2 清涼飲料水の測定結果

試料番号	試料の希釈等	試料の測定結果	試料添加回収率(N = 2)
No 4	希釈なし	検出せず	126.0 %
No 5	5倍希釈	検出せず	118.3 %
No 6	2倍希釈	検出せず	100.5 %

清涼飲料水については希釈なしで行った試料及び5倍希釈及び2倍希釈したものすべて良好な回収率が得られた。(図6～8)

図6 No4のクロマトグラム

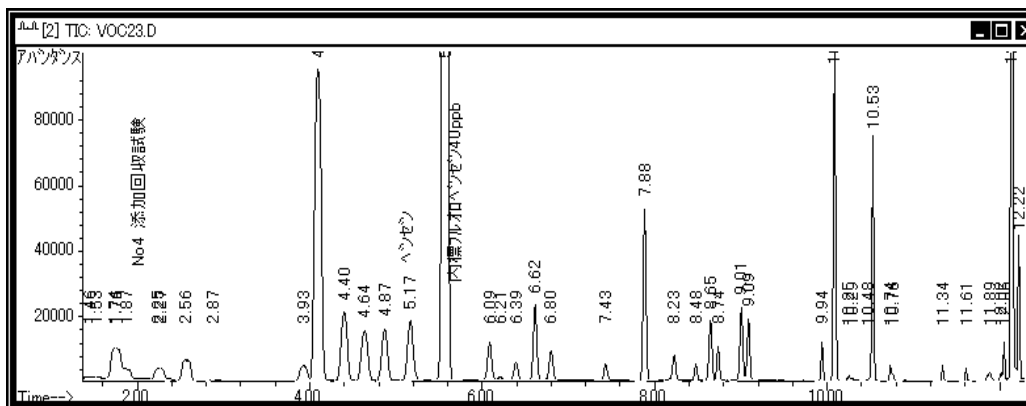


図7 No5のクロマトグラム

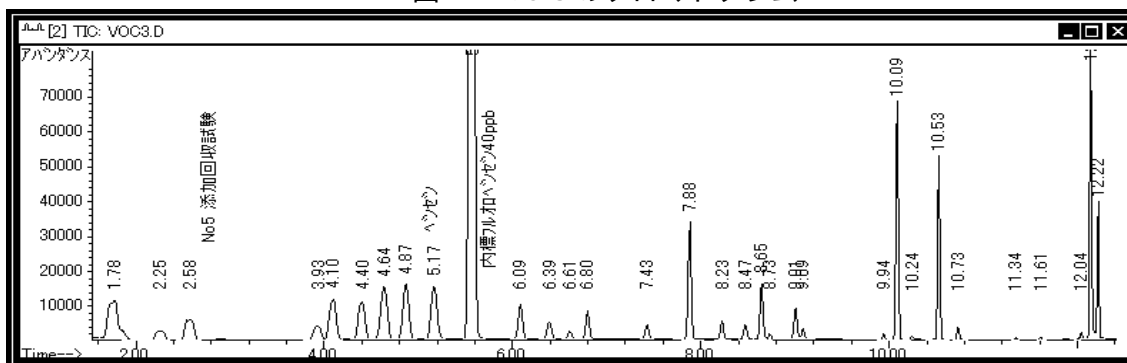
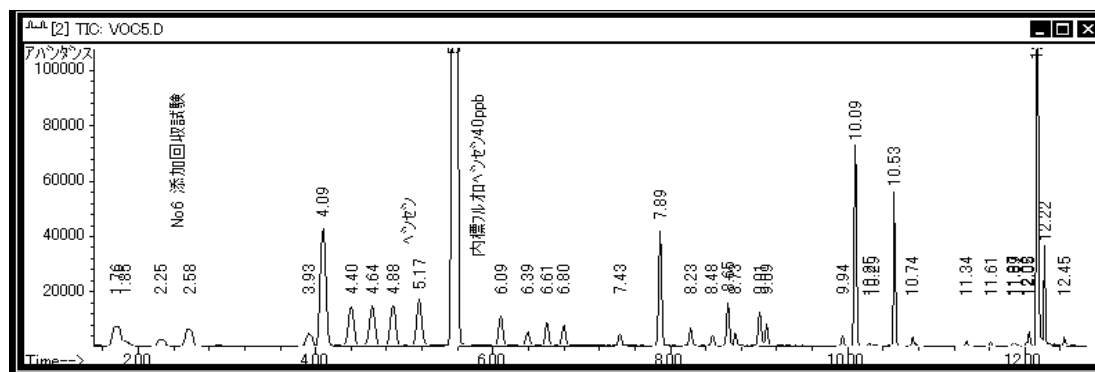


図8 No6のクロマトグラム



4 まとめ

以上の結果より、炭酸飲料および清涼飲料水の分析については、塩化ナトリウムの量は1gでも十分検出下限値をクリアできることがわかった。

また炭酸飲料についてはそのまま分取したところ、回収率が悪く、希釈して測定する方がよい回収率が得られた。また清涼飲料水については今回の試料については、希釈に関係なく良好な回収率が得られた。

よって今回分析法を検討した結果では、試料を2倍希釈して、塩化ナトリウムの量を1gとするのが、

分析の最適の条件と思われた。塩化ナトリウムの量が1 gであると、糖分の多い試料でもかなり溶けやすくなる。また溶液をそのまま分取するより希釈した方が塩化ナトリウムがより溶けやすくなるので、最初の課題(塩化ナトリウムが溶けにくいこと、また強く振り混ぜると泡がたって注入針を汚染する等)は解決できた。

今回身近にある2試料について試験してみたが、今後さまざまな試料について検討してデータを蓄積し、分析法についてさらに検討したい。

また今回はベンゼンのみについて検討を行ったが、その他の揮発性有機化合物についても検討をしていきたい。

引用文献；平成18年7月28日付け、厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長通知。