

選択イオン検出モードを用いた GC-MSによる調製食品中の酢酸定量分析法の検討

北島 章光*, 松本 啓嗣***, 河嶋 優美***, 赤崎 哲也***, 渕 嘉寿*,**

Study on quantitative analysis for acetic acid in food preparations using gas chromatography-mass spectrometry in selected ion monitoring

Akimitsu KITAJIMA*, Yoshitsugu MATSUMOTO***
Yuumi KAWASHIMA***, Tetsuya AKASAKI*** and Katoshi FUCHI***

*Moji Customs Laboratory

1-3-10, Nishikaigan, Moji-ku, Kitakyushu, Fukuoka 801-8511 Japan

**Present address: Shimonoseki branch Customs, Moji Customs

1-7-1, Higashi Yamato-Machi, Shimonoseki, Yamaguchi 750-0066 Japan

***Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

A simple and reliable method for determining the acetic acid concentration in food preparations using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in selected ion monitoring (SIM) mode has been developed. Fresh ginger, cucumber and Japanese radish were used for preparing samples as raw materials. Samples were prepared by crushing the fresh vegetables and immersing them in general seasoning solutions containing acetic acid of various known amounts. Acetic acid was extracted with methanol from the prepared samples and further dehydrated with sodium sulfate. The extracted acetic acid was separated on a HP-INNOWax column ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}, 0.25\text{ }\mu\text{m}$) and determined by MS in SIM mode ($m/z 60$ with EI ionization, for detection of acetic acid) and quantified by the internal standard method. To avoid false detections caused by the thermal decomposition of citric acid in seasoning solutions, a clean-up was carried out after the programmed analysis method. When the injection port temperature was set to 260°C , the values of acetic acid tended to be determined with an extended influence because of the decomposition of citric acid. However, when the temperature of the injection port was changed to 170°C , reliable data were obtained. The recoveries of acetic acid from the prepared samples were in the range of 98.3 to 100.3%. The relative standard deviation of the measured values was 0.001 to 0.008%.

1. 緒 言

野菜等の調製食品は、国内分類例規の「1. 塩蔵（塩水漬け）しょうがの関税分類について」において、「塩蔵しょうが」中の酢酸の含有量が全重量の0.5%以上のものは、関税率表第2001.90号に分類することとされ、その準用として、調製野菜の酢酸の含有量が0.5%以上のものは第20.01項に、0.5%未満のものは第7類、第9類、第20.05項又は第20.08項等に分類される。これらは、その所属区分間で税率格差があり、また、一般特恵及び二国間協定の適用の適否についても影響を及ぼすことから、調製食品中の酢

酸を正確かつ迅速に定量することは重要である。

「塩蔵しょうが」中の酢酸の定量分析法については、過去に全ての税関で適用可能な統一された定量分析法の確立を目指し、ガスクロマトグラフ法（以下、「GC法」と称す。）及び高速液体クロマトグラフ法に基づく分析方法が検討され、GC法は定量精度が劣っていたと報告された¹⁾。

そこで、本研究では、選択イオン検出（Selected ion monitoring : SIM）モードで行うガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）による調製食料品中の酢酸の定量を検討した。また、「塩蔵しょうが」の他に、塩蔵のきゅうり及び大根についても同様の方法で分析し、

* 門司税關業務部 〒801-8511 福岡県北九州市門司区西海岸 1-3-10

*** 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

** 現在所属 門司税關下関税關支署 〒750-0066 山口県下関市東大和町 1-7-1

それらの定量精度について検討を行なった結果、適切な分析条件等、いくつかの知見が得られたので報告する。

2. 実験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試料

しょうが、きゅうり、大根（市販の生鮮品、国産）

2.1.2 試薬

酢酸	(特級 和光純薬工業)
クエン酸一水和物	(特級 和光純薬工業)
1-ペンタノール	(特級 和光純薬工業)
メタノール	(特級 和光純薬工業)
塩化ナトリウム	(一級 和光純薬工業)
硫酸ナトリウム	(特級 和光純薬工業)

2.2 分析装置及び測定条件

2.2.1 分析装置

装置：GC-MS 7890A/5975C (Agilent)

カラム：HP-INNOWax (30 m×0.25 mm、膜厚 0.25 μm) (Agilent)

イオン化法：電子イオン化法 (EI)

注入モード：スプリット (スプリット比 50:1)

注入量：0.5μl

2.2.2 GC-MS 測定条件

2.2.2.1 条件 1 (SIM モード) (以下、「260°C 条件」と称す。)

注入口温度：260°C

インターフェイス温度：260°C

オーブン温度：90 °C(12 min) ポストラン 260°C(5min)

SIM パラメーター：3.0～9.0min m/z 42, 55, 70, 9.0～12.0min
m/z 45, 60

2.2.2.2 条件 2 (“測定メソッド” 実行後、次のサンプル測定の前に “洗浄メソッド” を実行する。以下、「170°C 条件」と称す。)

【測定メソッド】(SIM モード)

注入口温度：170°C

インターフェイス温度：170°C

オーブン温度：90°C (12min) ポストラン 175°C(1.5min)

SIM パラメーター：3.0～9.0min m/z 42, 55, 70, 9.0～12.0min
m/z 45, 60

【洗浄メソッド】(SCAN モード)

注入口温度：260°C

インターフェイス温度：260°C

オーブン温度：90 °C(1min)→260°C (3min)

ポストラン 260°C(1.5min)

2.3 実験方法

2.3.1 標準液の調製

0.01g/ml 標準酢酸液：酢酸 1.0g を 100ml 容メスフラスコに正確に量り採り、メタノールを加えて定容した。

内標準液：1-ペンタノール 0.4g を 200ml 容メスフラスコに正確

に量り採り、メタノールを加えて定容した。

2.3.2 酢酸添加濃度を 0.30%・0.50%・0.60%とした分析試料の調製

市販品のしょうが、きゅうり、大根の各々をミキサーで粉碎し、それぞれ 3.0g を別々の 200ml 容三角フラスコに採取した。これらに、Table 1 に示す分量で、塩化ナトリウム、クエン酸、0.01g/ml 標準酢酸液、水を加えて、総重量 10.0g の試料を調製した。塩化ナトリウム及びクエン酸の配合割合は、一般的に輸入される調製食品の調味液に使用されている食塩及びクエン酸の配合割合を参考とした。

Table 1 Recipe for preparing the test samples of ginger, cucumber and Japanese radish used in this study, which contained 0.3%, 0.5% and 0.6% acetic acid by weight

Ingredients (final concentration)	Test sample containing 0.30% of acetic acid	Test sample containing 0.50% of acetic acid	Test sample containing 0.60% of acetic acid
Crushed vegetables (ginger, cucumber or Japanese radish)	3.0g	3.0g	3.0g
0.01g/ml acetic acid solution	3ml (0.03g)	5ml (0.05g)	6ml (0.06g)
Sodium chloride [*] (10% / 5%)	1.0g / 0.5g	1.0g / 0.5g	1.0g / 0.5g
Citric acid (1%)	0.1g	0.1g	0.1g
Water	3.5g / 4.0g	2.0g / 2.5g	1.1g / 1.6g
Total weight	10.0g	10.0g	10.0g

*The sodium chloride concentration in test samples was adjusted by weight to 10% for the ginger samples and to 5% for the cucumber samples and the Japanese radish samples

2.3.3 酢酸を添加しないしょうが試料及びクエン酸水溶液の調製

酢酸を添加した試料に対する対照実験として、酢酸溶液を加えず、塩化ナトリウム及びクエン酸を 2.3.2 と同じ分量を加えたしうが試料とクエン酸のみを含む 1% クエン酸水溶液を調製した。

2.3.4 GC-MS 用検液の調製

2.3.2 及び 2.3.3 で調製した各試料溶液にメタノール 90ml 及び内標準液 10ml を加え、1 時間程度攪拌し酢酸を抽出した。その抽出液約 5ml を、硫酸ナトリウム約 8g を入れた共栓付試験管にそれぞれ加え、攪拌して脱水した。これらの脱水した溶液を孔径 0.45μm のメンブランフィルター (Millex-LH) でろ過したもの GC-MS 測定用の検液とした。

2.3.5 検量線の直線性の確認

0.01g/ml 標準酢酸液 2ml、3ml、4ml、5ml、6ml 及び 10ml をそれぞれ 100ml 容メスフラスコに量り採り、それぞれに内標準液 10ml を加えてメタノールで定容したものを検量線用溶液とした。各検量線用溶液を “260°C 条件” と “170°C 条件” に設定した GC-MS でそれぞれ繰り返し (3 回) 測定した。得られたクロマトグラムから、各検量線用溶液ごとに酢酸のピーク面積 (Aa) と内標準物質のピーク面積 (Ma) との比 (Aa/Ma) を求めた。この値を各検量線用溶液中に含まれる酢酸と内標準物質の重量比に対してプロットし、回帰直線式、残差、標準残差、相関係数を算出し²⁾、検量線の直線性を確認した。

2.3.6 繰り返し性の確認

検量線用溶液、2.3.4で調製した酢酸添加濃度0.30%、0.50%及び0.60%の検液の順に、“260°C条件”と“170°C条件”に設定したGC-MSで、それぞれ繰り返し(6回)測定し、得られたクロマトグラムから、酢酸のピーク面積(Aa)と内標準物質のピーク面積(Ma)との比(Aa/Ma)を求め、2.3.5で作成した検量線を用いて酢酸と内標準物質の重量比を算出した。その重量比と内標準物質の添加重量から酢酸重量を求め、試料採取量に対する酢酸濃度(重量%)を算出した。精度を評価するために、酢酸濃度の平均値、標準偏差、相対標準偏差、絶対誤差、回収率を算出した。

2.3.7 試料漬け込み時間の酢酸定量値への影響

今回の分析条件で、2.3.4で調製した試料と擬似調味液に24時間漬け込んだ試料の酢酸定量値に違いがあるかを以下の実験方法で確認した。

2.3.7.1 標準液の調製

2.3.5と検量線の定量範囲を揃えるために、標準液及び内標準液を以下の通り調製した。

0.002g/ml 標準酢酸液：酢酸0.4gを200ml容メスフラスコに正確に量り採り、メタノールを加えて定容した。

内標準液：1-ペンタノール0.2gを200ml容メスフラスコに正確に量り採り、メタノールを加えて定容した。

また、酢酸添加試料調製用の標準液を以下の通り調製した。

0.02g/ml 標準酢酸液：酢酸1.0gを50ml容メスフラスコに正確に量り採り、メタノールを加えて定容した。

2.3.7.2 酢酸添加濃度を0.30%・0.50%・0.75%としたしうが試料の調製

市販の生鮮しうがミキサーで粉碎し、その組織片12gを50ml容密栓付きガラス瓶に入れた。更に、Table 2に示す分量で、塩化ナトリウム、クエン酸、0.02g/ml標準酢酸液及び水を加えて、総重量40.0gのしうが試料を調製した。塩化ナトリウム及びクエン酸の配合割合は2.3.2と同じである。調製したしうが試料は密栓し24時間冷暗所で静置した。

Table 2 Compositions of the ginger samples prepared for the 24-hr storage test

Ingredients (final concentration)	Test sample containing 0.30% of acetic acid	Test sample containing 0.50% of acetic acid	Test sample containing 0.75% of acetic acid
Crushed ginger	12.0g	12.0g	12.0g
0.02g/ml acetic acid solution (acid weight)	6ml (0.12g)	10ml (0.20g)	15ml (0.30g)
Sodium chloride (10%)	4.0g	4.0g	4.0g
Citric acid (1%)	0.4g	0.4g	0.4g
Water	17.6g	13.6g	8.6g
Total weight	40.0g	40.0g	40.0g

2.3.7.3 GC-MS用検液の調製

2.3.7.2で調製したしうが試料から、しうがの組織片約5gを分取し、メタノール40ml及び内標準液10mlを加え、1時間程

度搅拌し酢酸を抽出した。その抽出液約5mlを2.3.4と同様の操作を行って検液とした。

2.3.7.4 検量線の直線性の確認

0.002g/ml標準酢酸液5ml、10ml、15ml、20ml及び25mlをそれぞれ50ml容メスフラスコに量り採り、それぞれに2.3.7.1で調製した内標準液10mlを加えてメタノールで定容したものを検量線用溶液とした。各検量線用溶液を“170°C条件”に設定したGC-MSでそれぞれ繰り返し(3回)測定し、2.3.5と同様の操作を行い検量線の直線性を確認した。

2.3.7.5 繰り返し性の確認

2.3.7.3で調製した検液を“170°C条件”に設定したGC-MSでそれぞれ繰り返し(6回)測定し、2.3.7と同様の操作を行った。

2.3.8 連続測定における定量値への影響

2.3.4で調製した酢酸添加濃度0.50%のしうが試料について、“170°C条件”に設定したGC-MSで同一のバイアル中の検液を連続20回測定し、連続測定における酢酸の定量値の変動を観測した。実際の分析業務を想定して、2.3.5で調製した各検量線用溶液、検液の順で装置に導入した。

3. 結果及び考察

3.1 酢酸添加試料の定量値

3.1.1 分離の確認

“260°C条件”に設定したGC-MSで測定した2.3.5の検量線用溶液(酢酸濃度0.5wt%)及び2.3.4の検液のSIMクロマトグラムをFig. 1に示す。“260°C条件”で酢酸及び内標準物質はいずれも良好なピーク形状で検出された。“170°C条件”についても同様のクロマトグラムが得られ、しうが等の漬け込んだ原料に由来する成分及びクエン酸のピークは確認されず、いずれの条件でも定量分析に特に問題ないと判断した。

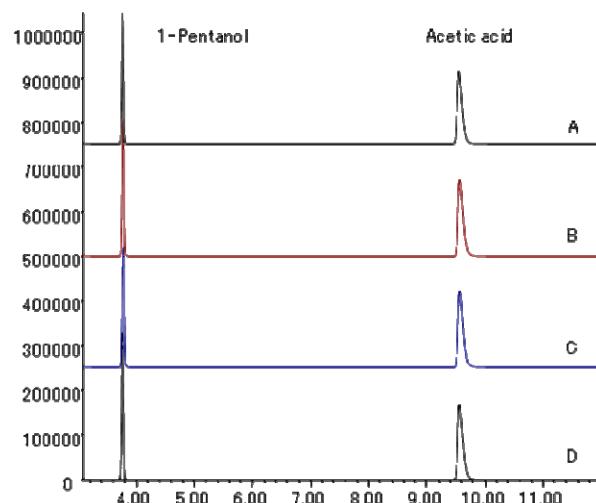


Fig. 1 SIM ion chromatograms obtained from the preparations of A: ginger, B: cucumber, C: Japanese radish and D: standard solution (0.5% acetic acid) for the calibration curve, under the 260°C condition. Under the 170°C condition, the SIM analysis yielded similar chromatograms.

3.1.2 検量線の直線性

2.3.5 の各検量線用溶液を用いた“260°C条件”における検量線をFig. 2に示す。また、残差・標準残差をTable 3、面積比-残差グラフをFig. 3に示す。“260°C条件”と“170°C条件”的いずれの条件でも、定量範囲0.2μg/ml～1.0μg/mlにおいて、ほぼ原点を通る回帰直線が得られ、相関係数 $r \geq 0.999$ となった。残差と面積比との間に何ら傾向が見られず、各定量値の回帰直線に対する標準残差の絶対値が十分に小さいこと、さらに、面積比の実測値と予測値がほぼ一致していることから、得られた検量線の良好な直線性が確認できた。

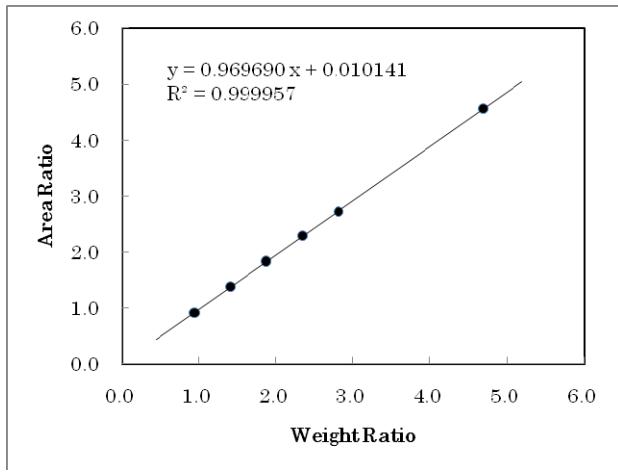


Fig. 2 Calibration curve for determining the acetic acid under the 260°C condition.

The X-axis is the weight ratio of acetic acid vs. the internal standard in standard solution and the Y-axis is the ratio of GC-MS peak areas of acetic acid vs. the internal standard. The correlation coefficients (r) from three sets of calibration data for the 260°C condition were 0.999978, 0.999944 and 0.999677, respectively. The coefficients of determination (r^2) from three sets of calibration data for the 260°C condition were 0.999957, 0.999888 and 0.999355, respectively. The 170°C condition also yielded similar linear calibration curves. The correlation coefficients (r) from three sets of calibration data for the 170°C condition were 0.999986, 0.999980 and 0.999975, respectively. The coefficients of determination (r^2) from three sets of calibration data for the 170°C condition were 0.999972, 0.999960 and 0.999950, respectively.

Table 3 Results of residual and standard residual analyses of the calibration curve for the 260°C condition

No.	Area Ratio	Predicted value of Area Ratio	Residual	Standard residual
1	0.91833	0.91993	-0.00160	-0.18927
2	1.38033	1.37482	0.00551	0.65166
3	1.83335	1.82971	0.00364	0.43001
4	2.28825	2.28461	0.00364	0.43037
5	2.72305	2.73950	-0.01645	-1.94484
6	4.56434	4.55907	0.00526	0.62207

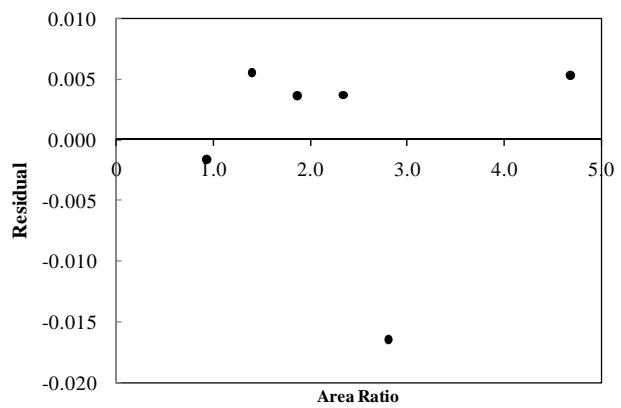


Fig. 3 Residual plots against area ratio (peak areas of acetic acid vs. the internal standard) for standard acetic acid solutions under the 260°C condition.

3.1.3 繰り返し性

2.3.6において“260°C条件”に設定したGC-MSによる各試料の酢酸の定量結果をTable 4に示す。定量範囲0.2μg/ml～1.0μg/mlにおいて、測定値は標準偏差0.002～0.009、相対標準偏差0.286～1.436%、絶対誤差0.022～0.038、回収率103.7～111.3%であった。

また、しうが、きゅうり及び大根のいずれの検体でも相対標準偏差は十分に小さく、ばらつきは小さかった。

Table 4 Results of GC-MS analysis for the prepared samples of ginger, cucumber and Japanese radish under the 260°C condition

	1	2	3	4	5	6	Mean	AE	SD	RSD	R
Ginger											
0.30%	0.328	0.333	0.328	0.325	0.320	0.320	0.326	0.026	0.005	1.416	108.5
0.50%	0.534	0.522	0.519	0.520	0.517	0.519	0.522	0.022	0.006	1.098	104.4
0.60%	0.642	0.619	0.617	0.620	0.616	0.618	0.622	0.022	0.009	1.436	103.7
Cucumber											
0.30%	0.330	0.335	0.332	0.333	0.326	0.329	0.331	0.031	0.003	0.904	110.3
0.50%	0.529	0.529	0.529	0.527	0.525	0.529	0.528	0.028	0.002	0.286	105.6
0.60%	0.627	0.623	0.624	0.622	0.616	0.622	0.622	0.022	0.003	0.560	103.7
Japanese radish											
0.30%	0.328	0.333	0.331	0.336	0.337	0.338	0.334	0.034	0.004	1.101	111.3
0.50%	0.545	0.528	0.544	0.535	0.540	0.534	0.538	0.038	0.006	1.132	107.5
0.60%	0.643	0.638	0.622	0.635	0.639	0.640	0.636	0.036	0.007	1.047	106.0

AE: absolute error, SD: standard deviation, RSD: relative standard deviation, R: recovery

Each test sample was prepared according to the recipe described in Table 1. The concentration (wt%) of acetic acid in each test sample was determined by GC-MS analysis under the 260°C condition six times.

“170°C条件”に設定したGC-MSによる各試料の酢酸の定量結果をTable 5に示す。検量線用溶液の直後に測定した酢酸添加濃度0.30%の試料においてのみ、1回目から3回目の測定の定量値が理論値よりも高くなかった。このため、酢酸添加濃度0.30%の試料については9回測定したうちの4回目から9回目の測定の定量値を、酢酸添加濃度0.50%及び0.60%の試料については1回目から6回

目の測定の定量値を表中に示した。定量範囲0.2μg/ml～1.0μg/mlにおいて、測定値は標準偏差0.001～0.008、相対標準偏差0.176～2.556%、絶対誤差0.001～0.007、回収率98.1～100.3%であった。しうが、きゅうり、大根のいずれの検体でも相対標準偏差は十分に小さく、ばらつきは小さかった。

Table 5 Results of GC-MS analysis for the prepared samples of ginger, cucumber and Japanese radish under the 170°C condition

	1	2	3	4	5	6	Mean	AE	SD	RSD	R
Ginger											
0.30%	0.300	0.293	0.292	0.296	0.293	0.293	0.294	0.006	0.003	0.920	98.1
0.50%	0.490	0.501	0.497	0.490	0.503	0.495	0.496	0.004	0.005	1.071	99.1
0.60%	0.600	0.601	0.595	0.592	0.595	0.588	0.595	0.005	0.005	0.793	99.2
Cucumber											
0.30%	0.290	0.300	0.299	0.296	0.294	0.291	0.295	0.005	0.004	1.290	98.3
0.50%	0.505	0.503	0.494	0.496	0.494	0.49	0.497	0.003	0.005	1.086	99.4
0.60%	0.607	0.601	0.599	0.605	0.601	0.598	0.602	0.002	0.003	0.540	100.3
Japanese radish											
0.30%	0.307	0.307	0.292	0.301	0.289	0.291	0.298	0.002	0.008	2.556	99.3
0.50%	0.501	0.499	0.499	0.501	0.499	0.499	0.499	0.001	0.001	0.176	99.9
0.60%	0.595	0.603	0.593	0.588	0.585	0.595	0.593	0.007	0.006	0.997	98.9

AE: absolute error, SD: standard deviation, RSD: relative standard deviation, R: recovery

Each test sample was prepared according to the recipe described in Table 1. The concentration (wt%) of acetic acid in each test sample was determined by GC-MS analysis under the 170°C condition six times.

3.1.4 クエン酸の影響について

“260°C条件”で得られた酢酸の定量値は、Table 4に示すとおり、各測定値の絶対誤差は“170°C条件”的ものと比べて高く、回収率は理論値よりも常に高い値となった。一方、“170°C条件”で得られた酢酸の定量値は、Table 5に示す通りほぼ100%に近い回収率が得られた。これは、“260°C条件”において、添加した酢酸とは別に、m/z 60 のフラグメントイオンを持ち、かつ酢酸とほぼ同一の保持時間にピークが検出される物質の存在を示唆する。

他方、2.3.3において調製した酢酸を添加しないようが試料及び1%クエン酸水溶液からも酢酸のピークが検出され、その定量値は、酢酸を添加しないようが試料では0.019%(n=3)、1%クエン酸水溶液では0.018%(n=3)であった。

クエン酸は、高温で熱分解しシトラコン酸等を生成することが報告されており^{3),4)}、熱分解を起こす温度は175°Cであるとされている⁵⁾。このことから、“260°C条件”において観測された酢酸定量値の理論値に対する増加分は、試料溶液中のクエン酸に起因すると考えられる。

3.2 試料漬け込み時間の酢酸定量値への影響

3.2.1 検量線の直線性

2.3.7.4に従い作成した検量線をFig. 4に示す。“170°C条件”的条件で、定量範囲0.2μg/ml～1.0μg/mlにおいて、ほぼ原点を通る回帰直線が得られ、相関係数r≥0.999となり、良好な直線性が確認できた。

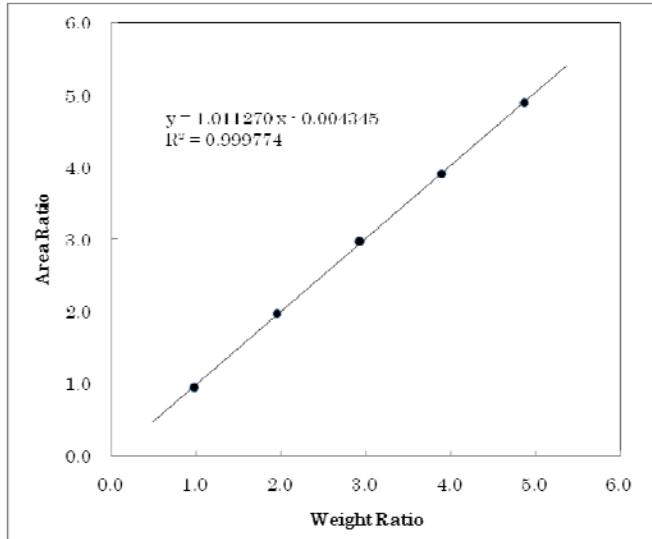


Fig. 4 Calibration curve for determining acetic acid under the 170°C condition. The X-axis is the weight ratio of acetic acid vs. the internal standard in standard solution and the Y-axis is the ratio of GC-MS peak areas of acetic acid vs. the internal standard. The correlation coefficients (r) from three sets of calibration data for the 170°C condition were 0.999979, 0.999954 and 0.999994, respectively. The coefficients of determination (r^2) from three sets of calibration data for the 170°C condition were 0.999959, 0.999909 and 0.999988, respectively.

3.2.2 24時間漬け込んだしようが試料の繰り返し性

2.3.7.3で調製したしようが試料についての“170°C条件”でのGC-MSによる測定結果をTable 6に示す。3.1.3と同様に、検量線

用溶液の直後に測定した酢酸添加濃度 0.30% の試料でのみ、1 回目から 3 回目の測定の定量値が理論値よりも高くなかった。このため、酢酸添加濃度 0.30% の試料は 9 回測定した中の 4 回目から 9 回目の測定の定量値を、酢酸添加濃度 0.50% 及び 0.60% の試料は

1 回目から 6 回目の測定の定量値を表中に示した。

定量範囲 0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ～1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ において、“170°C 条件”における測定値は標準偏差 0.002～0.006、相対標準偏差 0.415～0.977%、絶対誤差として 0.001～0.011、回収率 97.8～99.6% であった。

Table 6 Results of GC-MS analysis for the 24-hr storage prepared ginger under the 170°C condition

	1	2	3	4	5	6	Mean	AE	SD	RSD	R
260°C condition											
0.30%	0.329	0.316	0.311	0.314	0.314	0.315	0.317	0.017	0.006	1.936	105.7
0.50%	0.531	0.517	0.517	0.519	0.516	0.519	0.521	0.021	0.006	1.034	104.1
0.75%	0.763	0.762	0.758	0.770	0.767	0.765	0.765	0.015	0.003	0.356	102.1
170°C condition											
0.30%	0.304	0.301	0.298	0.296	0.298	0.296	0.299	0.001	0.003	0.977	99.6
0.50%	0.490	0.488	0.490	0.487	0.491	0.493	0.489	0.011	0.002	0.415	97.8
0.75%	0.753	0.749	0.743	0.741	0.749	0.736	0.746	0.004	0.006	0.823	99.4

AE: absolute error, SD: standard deviation, RSD: relative standard deviation, R: recovery

Each test sample was prepared according to the recipe described in Table 2. The concentration (wt%) of acetic acid in each test sample was determined by GC-MS analysis under the 170°C condition six times.

以上より、2.3.4 で調製したしょうが等に酢酸、塩化ナトリウム、クエン酸及び水を加え、その全量から酢酸を抽出したものと、2.3.7.3 の条件で、しょうがを酢酸等からなる疑似調味液に 24 時間漬け込み、その一部試料から酢酸を抽出したものとの間には、今回検討した分析条件では、それぞれの酢酸定量値に有意な差異は見られなかった。

3.3 連続測定における定量値への影響

2.3.4 の酢酸添加濃度 0.50% のしょうが試料について、“170°C”条件で GC-MS により同一バイアル中の検液を連続 20 回測定した結果を Table 7 に示す。

Table 7 Results of continuous measurement of a ginger sample containing 0.5% acetic acid under the 170°C condition

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Calculated value	0.530	0.527	0.512	0.507	0.509	0.503	0.506	0.503	0.495	0.494
No.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Calculated value	0.493	0.479	0.482	0.482	0.464	0.481	0.469	0.456	0.452	0.467

Calculated value: Concentration (wt %) of acetic acid in the measured ginger sample

3.1.3 及び 3.2.2 と同様に、検量線用溶液の測定直後の 1 回目から 3 回目の測定では、得られた酢酸の定量値は理論値よりもやや高くなかった。また、12 回目以降は、定量値が次第に低下していく傾向が見られた。

酢酸濃度 0.5% 程度に調製した酢酸及び内標準物質のみからなる検液を、上記と同じ測定条件で GC-MS により連続 20 回測定した場合、定量値は約 0.5% の一定した値を示し、上記と同様の傾向は観測されなかった (Data not shown)。しょうが等の酢酸添加試料において、検量線用溶液の測定直後、数回分の酢酸の定量値が理論値よりもやや高くなる原因の究明には、サンプル導入の順序の変更や検量線用溶液の測定直後に内標準物質のみからなるブランク試料の測定を行う等、更なる検証実験が必要である。

4. 要 約

本研究では、所報第 51 号 (塩蔵しょうがにおける酢酸の定量分析法) で指摘された GC 法の定量精度に関する問題を改善する目的で、ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) の選択イオン検出 (SIM) モードを用いた調製食料品中の酢酸の定量分析法の検討を行った。

酢酸、塩化ナトリウム及びクエン酸を含む調味液に破碎したしょうが、きゅうり及び大根をそれぞれ浸したものを測定試料として用いた。従来の 260°C の注入口温度条件では、酢酸濃度既知の試料において、その酢酸定量値は理論値よりも常に高い値を示した。試料中のクエン酸の熱分解生成物が酢酸定量値に影響していると考えられたことから、注入口温度をクエン酸が分解しない 170°C の条件に変更したところ、ほぼ理論値に等しい結果を得ることができた。また、測定メソッドの後に、注入口温度を 260°C ま

で昇温する洗浄メソッドを加えることで安定した連続測定が可能となつた。

以上より、試料をメタノールで抽出し脱水後、GC-MS の SIM モードにより m/z 60 の酢酸をモニターし、注入口温度 170°C の測定メソッドと注入口温度 260°C の洗浄メソッドを交互に実行し試料中のクエン酸の影響を抑えることによって、調製食品中の酢酸

の定量分析を従来の分析法よりも精度よく行うことが可能であつた。

また、本研究において、検量線用溶液の測定直後の酢酸定量値が高くなる現象が観察された。今後は、各検量線用溶液と検液の測定順序など様々な条件で実験を行い、この原因を究明すると共に、対処方法を検討する必要がある。

文 献

- 1) 斎藤義和, 河嶋優美, 松本啓嗣, 山崎幸彦 : 関税中央分析所報, **51**, 17(2011).
- 2) R.de Levie : "How to use EXCEL® in analytical chemistry and in general scientific data analysis", pp.60 - 71 (2001), (Cambridge University Press, United Kingdom).
- 3) 宇野豊三, 中川照真, 松本幹生 : 分析化学, **20**, 1245 (1971).
- 4) 益山新六, 堀川和夫, 安原論 : 油化学, **13**, 533 (1964).
- 5) 東京化学同人 : "化学事典", P.369 (1994)