

## HS-SPME Arrow-GC/MS を用いた ハロゲン化アニソールの連続分析

### 著者

姉川 彩

大塚 剛史

アジレント・テクノロジー  
株式会社

### 要旨

トリクロロアニソール (2,4,6-Trichloroanisole; TCA) やトリブロモアニソール (2,4,6-Tribromoanisole; TBA) などのハロゲン化アニソールは、環境や食品などの分野でカビ臭としてしばしば問題になります。本アプリケーションノートでは、TCA および TBA について感度および連続分析時の安定性について確認を行いました。いずれの化合物においても、決定係数 ( $R^2$ ) は 0.997 以上の直線性を示しました。また、検量線の各濃度の真度は 90.3 ~ 109.7 % 以内となりました。1 ng/L 添加試料の 100 回連続注入において、TCA および TBA の定量値の併行精度は、それぞれ 3.19 %、7.72 % となり、再現性の高い安定した結果を得ることができました。

## はじめに

ハロゲン化アニソールは、官能閾値が極めて低く極低濃度レベル (ng/L) で強いカビ臭を引き起こす化合物です。この化合物は、劣化した食品やミネラルウォーター、梱包材などからも検出されることがあるため、食品や飲料等の製造から販売に至るサプライチェーンにおいて注視されています。これらのハロゲン化アニソールの分析には、ヘッドスペース固相マイクロ抽出 (headspace solid phase microextraction; HS-SPME) による対象成分の抽出とガスクロマトグラフィー・質量分析装置 (Gas Chromatography Mass Spectrometry; GC/MS) による定量を組み合わせた方法が多く使用されています。本測定では、従来の SPME ファイバーよりもファイバコーティング量が多く、物理的な障害にも強い SPME Arrow を用い、ミネラルウォーター中の 1 ng/L の 2,4,6-Trichloroanisole (以下 TCA) および 2,4,6-Tribromoanisole (以下 TBA) の連続分析を行い、感度および堅牢性について確認を行いました。

## 分析条件

測定は、GERSTEL 社製多機能オートサンプラ (MPS Robotic Pro) を使用した SPME Arrow による抽出を行い、8890 GC/ 5977B MSD で分析を行いました。詳細な分析条件を下記に示します。

### GERSTEL MPS Robotic Pro (多機能オートサンプラ)

試料：	10 mL (NaCl 3.5 g)
バイアルサイズ：	20 mL
バイアル平衡化温度：	80 °C
バイアル平衡化時間：	15 min
サンプル抽出温度：	80 °C
サンプル抽出時間：	10 min
ファイバー：	SPME Arrow DVB/PDMS (1.1 mm) (p/n 5191-5860)
サンプル脱着時間：	3 min
ファイバー焼き出し：	10 min

### Agilent 8890 GC

注入口：	スプリット/スプリットレス
注入モード：	パルスドスプリットレス
注入口温度：	250 °C
ライナー：	Ultra Inert Liner (straight, 2 mm) (p/n 5190-6168)
キャリアガス：	He 1.2 mL/min (コンスタントフローモード)
カラム：	VF-5ms 30 m × 0.25 mm I.D. × 膜厚 0.25 μm (P/N CP8944)
オープン：	40 °C (3 min) —10 °C /min— 250 °C (2 min)
トランスファーライン温度：	280 °C

### Agilent 5977B MSD Inert Plus

イオン化法：	電子イオン化法 (EI)
イオン源温度：	250 °C
四重極温度：	150 °C
電子エネルギー：	70 eV
チューン：	etune.u
イオン源レンズ：	6 mm
ゲイン係数：	1
測定モード：	SIM
タイムセグメント (1)：	7 ~ 14 min
測定イオン (1)：	m/z 210, 212, 217
タイムセグメント (2)：	10 ~ 16 min
測定イオン (2)：	m/z 346, 348

検量線作成用のハロゲン化アニソールの標準液は、0.25、0.5、1、2、5 ng/L の濃度になるように調製し、重み付け 1/x で検量線を作成しました。内部標準物質には 2,4,6-Trichloroanisole-<sub>d3</sub> (以下 TCA-<sub>d3</sub>) を用いました。さらに、この分析の堅牢性を確認するため、1 ng/L 試料の 100 回連続分析を行いました。

## 結果と考察

図 1 に、TCA および TBA それぞれの測定イオンのマスクロマトグラムの重ね書きを示します。黒色で示したブランクのクロマトグラムに対して、赤色で示した検量線の最小濃度である 0.25 ng/L が問題なく検出できていることが確認できました。TCA および TBA の定量イオンとして、干渉が少なく十分な感度で検出されている m/z 212、m/z 346 をそれぞれ選択しました。

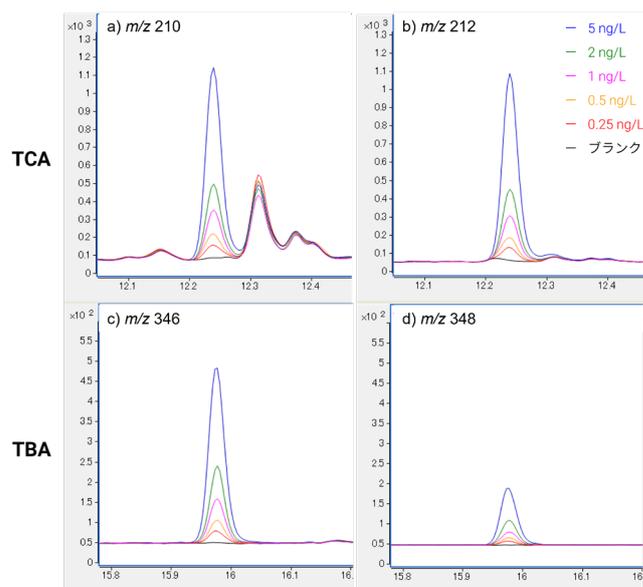
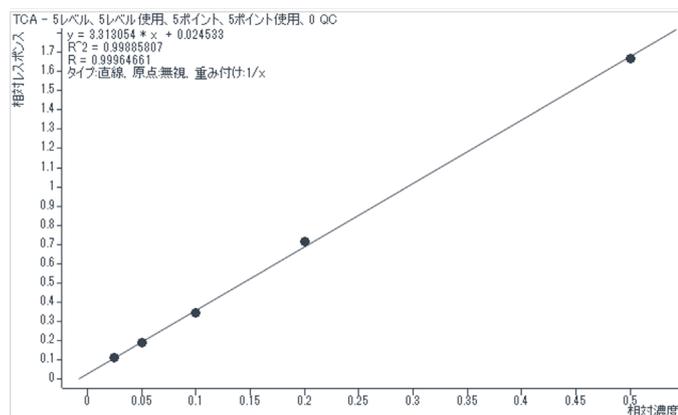


図 1. 各濃度のマスクロマトグラム重ね書き

## a) TCA の検量線



## b) TBA の検量線

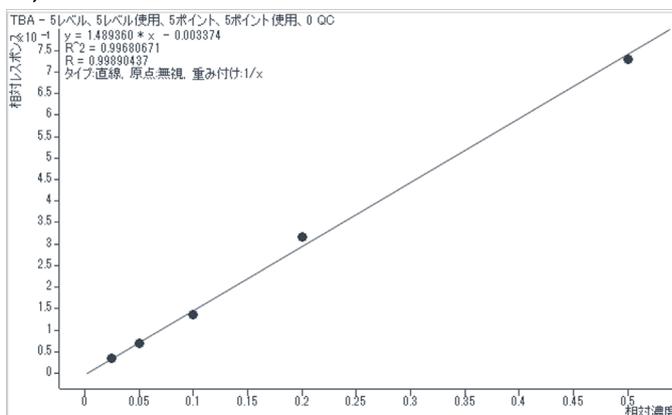


図 2. a) TCA の検量線 (0.25, 0.5, 1, 2, 5 ng/L) b) TBA の検量線 (0.25, 0.5, 1, 2, 5 ng/L)

図 1 の b)、c) に示した各濃度のレスポンスと TCA- $d_3$  ( $m/z$  217) のレスポンス比を使用して作成した検量線を図 2 に示します。その結果、いずれも決定係数 ( $R^2$ ) は 0.997 以上の直線性を示しました。また、検量線に使用した各濃度の真度は 93.8 ~ 107.6% 以内となりました。さらに、この分析手法の堅牢性を確認するために、標準試料を添加したミネラルウォーター試料 (終濃度 1 ng/L) 100 検体を連続測定した際の濃度推移を図 3 に示しました。TCA- $d_3$  で補正した TCA および TBA の定量値の併行精度は、それぞれ 3.19%、7.72% となり、再現性の高い結果となりました。

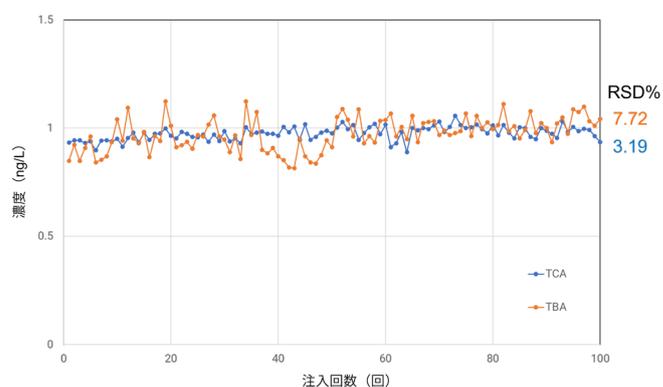


図 3. 100 回連続注入時の添加試料 (終濃度 1 ng/L) の濃度推移

これらの結果から、SPME Arrow を使用した HS-GC/MS 分析手法を用いることで、低濃度のハロゲン化アニソールを安定して測定できることを確認しました。

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE58875476

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, December 23, 2022

5994-5634JAJP