

GC-MSによる食品中の次亜塩素酸の測定

阿部義則, 平良淳誠, 新垣和代, 玉那覇康二, 上原 隆

Measurement of Hypochlorous acid in Foods by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Yoshinori ABE, Junsei TAIRA, Kazuyo ARAKAKI,
Koji TAMANAHA and Takashi UEHARA

Abstract : Hypochlorous acid and its salt are used widely as disinfectant in tap water and in the process of food production. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with selective and sensitive detection has been applied to analysis for foods and pollutants in environment. In this study, Headspace sampler connected with GC-MS device was used to analysis of hypochlorous acid (Sodium hypochlorite). Cyanogen chloride was prepared by reaction of sodium hypochlorite and potassium cyanide that estimated as amount of chloride. Such prepared standard solutions (7, 35, 70, 175 and 350 ppm) were monitored on ions: 61 and 63, resulting gave good correlation curve ($r^2=0.9996$).

Key Words : Hypochlorous acid, Sodium hypochlorite, Potassium cyanide, Cyanogen chloride, Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

I はじめに

食品中の次亜塩素酸及びその塩類の測定は、電子捕獲型検出器を用いたガスクロマトグラフィーによる方法が食品衛生検査指針に紹介されている¹⁾。一方、ガスクロマトグラフィーマススペクトロメトリー (GC-MS) は、食品や環境中の成分を選択的に感度よく測定できるため、用途の広い分析機器である。最近、その汎用性に伴い、従来の方法に加えてGC-MSによる新たな分析法が検討されている。今回、ヘッドスペース型オートサンプラーを接続したGC-MSを用いて、次亜塩素酸の測定を検討した。

(35 ppm), 100 $\mu\ell$ (70 ppm), 250 $\mu\ell$ (175 ppm), 500 $\mu\ell$ (350 ppm) を加えて密栓して30分間放置した。検量線は標準液の濃度と生成したクロロシアンとのピーク面積から作成した。

試料中でのクロロシアンの生成は標準液250 $\mu\ell$ (175 ppm) と0.1mg/ml シアン化カリウム溶液0.5ml を各飲料 (市販のコーラ, 日本茶, 牛乳) 10 ml に添加して検討した。

2. 分析条件

試料分析は、ヘッドスペースサンプラー (Headspace sampler HS 40, PERKIN ELMER) とGC-MS (QP-5000, GC-17A, 島津株) を接続した装置にカラムDB624 (60 m length, 320 μm ID, 1.8 μm film, J & W Scientific.) を使用して下記の条件で行った。

カラム温度: 35 (2 min) で保持し, 160 (5 /min) 及び200 (20 /min) で昇温
 注入口温度: 150
 キャリヤーガス: ヘリウム (99.9999%)
 インターフェイス温度: 150
 注入法: スプリットレス
 検出法: SIMモード, モニターイオン61, 63

II 方法

1. 試料調製

(1) 標準液 (次亜塩素酸ナトリウム) の調製

次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素濃度5%以上, 和光純薬, 特級) 0.5ml に精製水50ml 加えて標準液とした。標準液の有効塩素量は用時標定し, 求めた係数を乗じて正確な濃度を求めた¹⁾。

(2) 検量線の作成及び試料の調製¹⁾

バイアル瓶に0.2Mリン酸緩衝液 (pH 7.0) 10ml と0.1 mg/ml シアン化カリウム溶液0.5ml を入れたものを反応液とする。この反応液に標準液の10 $\mu\ell$ (7 ppm), 50 $\mu\ell$

III 結果

1. クロロシアン測定

次亜塩素酸ナトリウムとシアン化カリウムの反応により生成したクロロシアンのトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図1に示す。保持時間 3.16 minのピークがクロロシアンであることが、マスのフラグメンテーションから確認できたので、m/z 61,63を選択的イオンとしてモニターした。

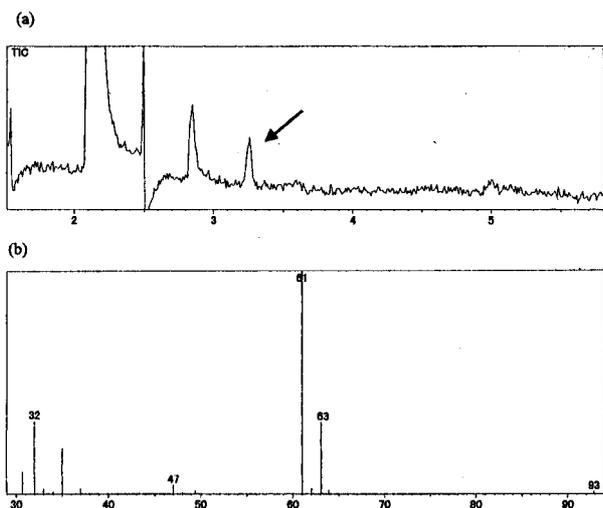


Fig.1 Total ion chromatogram (TIC) of cyanogen chloride obtained from reaction with sodium hypochlorite (175 ppm) and potassium cyanide. (a) TIC of standard solution was taken by scan mode and the arrow indicates cyanogen chloride. (b) is mass fragmentation of cyanogen chloride. The detail analysis conditions describe in the text.

2. 検量線

7 ppmから350ppmに調製した次亜塩素酸ナトリウムとシアン化カリウムとの反応により生成したクロロシアンの検量線を図2に示す。クロロシアンは次亜塩素酸ナト

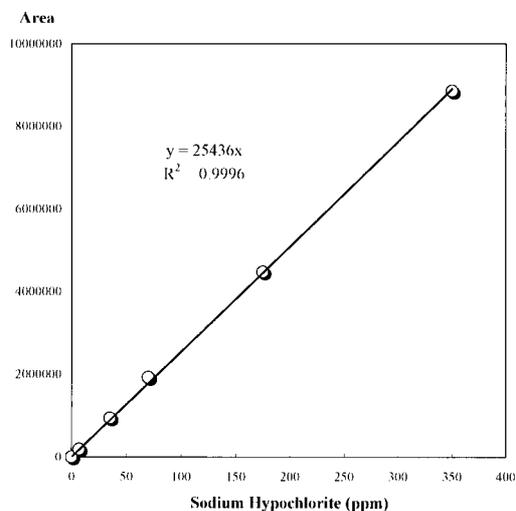


Fig.2 Standard curve of sodium hypochlorite. Each solution is prepared as described in the text.

リウム濃度に依存して生成した ($r^2=0.9996$)。検出限界は3.9ppmであった。

3. 各飲料でのクロロシアンの生成

実際にコーラ、日本茶、牛乳に175 ppmの次亜塩素酸ナトリウムを添加してクロロシアンの検出を検討した。コーラに10.5 ppm程度のクロロシアンが検出されたが(図3 a)、日本茶と牛乳では検出されなかった(図3 b-c)。これは、反応性の高い次亜塩素酸がシアン化ナトリウムとの反応前に各飲料中の成分と反応したために、検出されなかったものと推察される。これらについてはしばしば起こる食品中の異臭の原因となる次亜塩素酸の問題も含むので、さらに詳細な検討を要する。

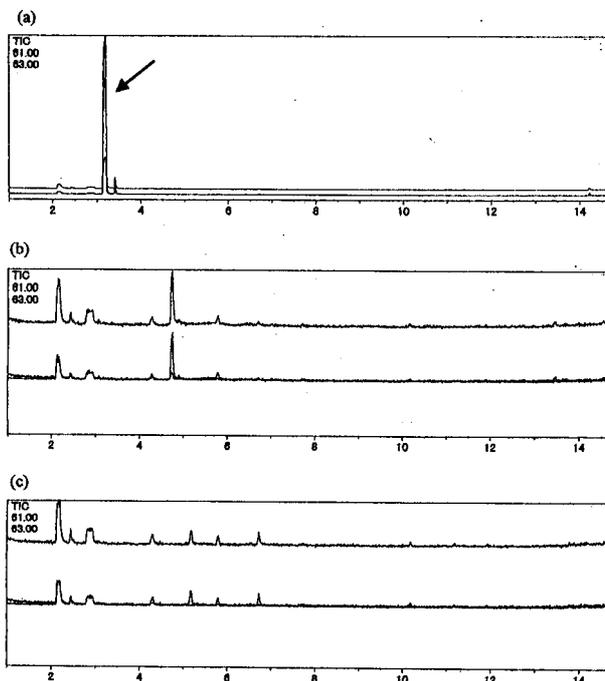


Fig.3 Total ion chromatogram of cyanogen chloride in drinks. Every drinks were treated as described in the text. The arrow indicated TIC of cyanogen chloride. a) cola, b) Japanese tea, and c) milk.

IV 参考文献

- 1) 食品衛生検査指針 (1989) 次亜塩素酸及びその塩類, 食品中の食品添加物分析法, 厚生省生活衛生編監修: pp.72-75.