ノート

GC-MS によるオフフレーバー分析

天城　裕子*　渋谷　恵太*　山下　亮*

Analysis of Off-flavour Compounds using GC-MS

AMAKI Yuko*, SHIBUYA Keita* and YAMASHITA Ryo*

1.　緒　　言

昨年度導入したガスクロマトグラフー四重極飛行時間型質量分析計（GC-Q-TOF/MS）で適用可能な試験としてオフフレーバー（異臭）成分の分析がある。臭気成分は一般的に閾値が低く，また通常のサンプルでは臭気と無関係な物質も多量に検出されることが多く，これらが臭気成分の分析を困難にしている。本研究では臭気成分の測定方法についての検討を行った。

2.　測定条件

林純薬工業（株）製の異臭学習用の異臭物質のプロピレングリコール溶液のキットをサンプルとし，ヘッドスペース法による測定を行った。測定条件は表 1 のとおり。

2.1　結果

表 2 に各サンプルの概要と今回の条件におけるピーク検出までの保持時間（RT）を示した。

表 1　測定条件

装置		Agilent 7250 GC/Q-TOF
HS	サンプル採取量	10 μL
	バイアル加熱条件	40℃ 30min
	導入時間	0.5min
GC	カラム	HP-5
	注入法	スプリット　1:100
	注入口温度	200℃
	昇温条件	40℃(3min) -10℃/min-250℃
MS	イオン化法	EI 70eV
	イオン源温度	250℃
	インターフェース温度	280℃
	m/z	29-400（scan モード）
MS/MS	コリジョンエネルギー	10eV

図 1 に scan モードでのトータルイオンクロマトグラム（TIC）を示す。ピーク強度には大きくばらつきがみられ，ピークが確認不可のサンプルがいくつかみられた。感度が悪い，または検出しないサンプルは水酸基やカルボニルなどの極性基の構造を持つものが多く，カラムへの吸着性が高いなどの要因が考えられるが詳細は不明である。

表 2　サンプル概要と RT

No.	物質名	臭いの特徴	RT /min	EIC
1	グアヤコール	薬品臭	8.47	○
2	ジメチルジスルフィド	野菜の腐敗臭	3.15	
3	ナフタレン	防虫剤臭	9.97	
4	2-メチルイソボルネオロール	かび臭，墨汁臭	N.D.	
5	トリメチルアミン	魚の腐敗臭	1.48	○
6	2.4-デカジエナール	油の酸化臭	11.78	
7	トルエン	溶剤臭	3.43	
8	2.4.6-トリクロロアニソール	かび臭	12.03	○
9	n－吉草酸	不快臭	2.00	○
10	2.6-ジクロロフェノール	消毒臭，塩素臭	N.D.	
11	4-メチル-3-ヘキセン酸	雑巾様臭	N.D.	
12	メチルエチルケトン	溶剤臭，塩素臭	4.19	
13	2.4.6-トリブロモアニソール	かび臭	15.62	
14	2-トリデカノン	樹脂様臭	14.04	
15	1-オクテン-3-オン	金属臭，鉄臭	6.61	○
16	n-ヘキサナール	青臭，紙臭	3.83	
17	n-ヘプタナール	青臭，紙臭	5.37	
18	n－酪酸	古漬臭，腐敗臭	3.84	○
19	酢酸エチル	果実臭，シンナー臭	1.98	
20	プロピレングリコール	無臭 （1-19 の溶媒）	3.11	

* 下越技術支援センター

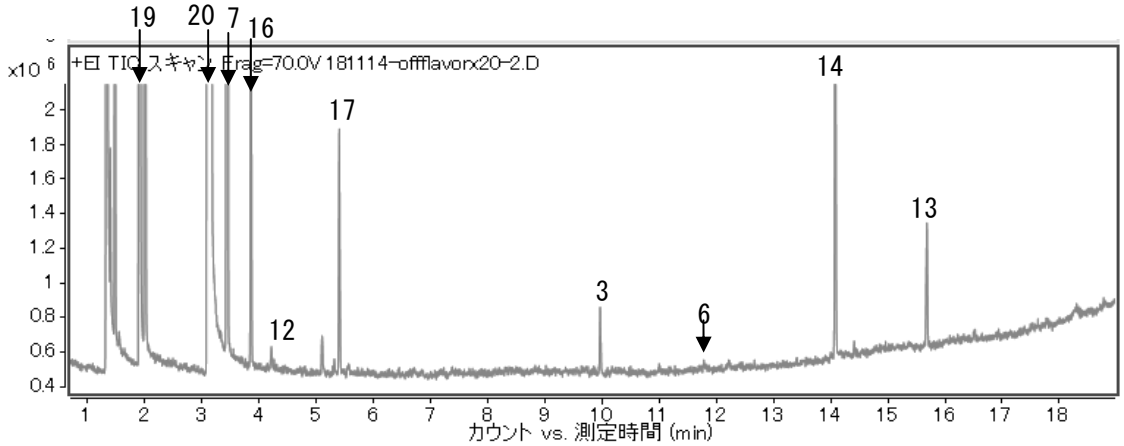

図 1 TIC　（ピーク番号は表 2 と対応）

2.2　微小ピークの検出

表 2 中で EIC 項にマークのあるサンプルは，対象物質特有の *m/z* の抽出イオンカレントクロマトグラム（EIC）によるピークの確認を行った。例として No.8 のトリクロロアニソール（TCA）のデータを図 2 および図 3 に示す。図 2a の EIC である図 2b では、TCA のピークが確認できる（TCA のモノアイソトピック質量 *m/z*=210 での抽出）。しかし MS スペクトルは，図 3d のようにカラムブリードなどのノイズが多数検出される。そこで，S/N の改善のためプリカーサーイオン *m/z*=210 とした MS/MS モードによる測定を行った。プロダクトイオンの EIC およびプロダクトイオンスペクトルは図 2c, 3e のとおり。scan モードと比較してノイズ軽減がみられた。

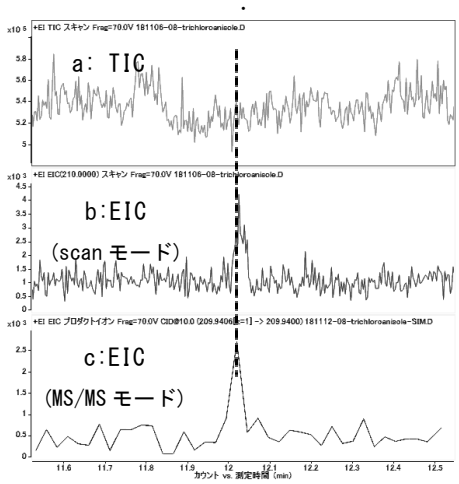

図 2 TCA スペクトル

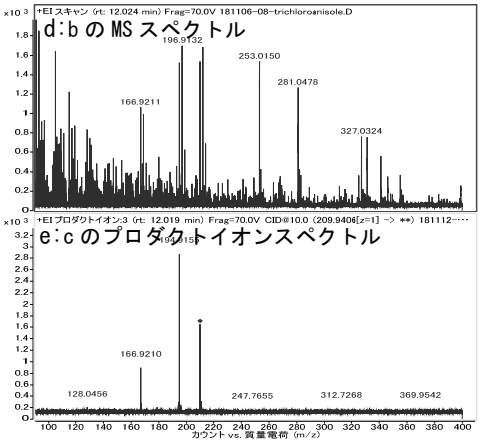

図 3 TCA スペクトル

3.　結　　言

臭気物質の種類により検出感度に大きな差がみられた。実際の異臭分析では，臭気成分以外の夾雑物のピークが多数検出されるため，臭いの種類からある程度物質名を絞り込む作業が必須と思われる。また，今回は微極性カラムによるサンプルループモードのみでの検証を行ったが，より高感度測定のためにはカラムの変更や固相抽出などの前処理が必要である。