ノート

GC-MSによるにおい成分・アウトガス解析

天城　裕子*　渡邉　亮*　幸田　知華*

Odor Components and Outgas Analysis by GC-MS

AMAKI Yuko*, WATANABE Ryo* and KOUDA Chika*

1. 緒　　言

においの成分は一般的に人間が認識できるとされる閾値が低く，高感度な分析手法が求められる。また，臭気と無関係な物質も多量に検出されることが多く，これらもにおいの分析を困難にしている要因である。ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)は，試料からの揮発性化合物を高感度に分離・同定できるため，におい成分の分析に関して有用な分析手法の一つである。例えば，食品や飲料の品質管理では，風味やにおいの指標となる微量成分を分析し，製品の香りの最適化が行われている。工業製品の分野でも，製品における不快なにおいは，劣化や品質の低下を示唆することがあるため，製品の安全性や耐久性の指標として用いられる。このように，GC-MSによるにおい分析は，品質管理や，新製品開発など，様々な場面で重要な役割を果たしている。本研究では，GC-MSを用いた各種サンプルからのにおい成分の検出と同定に焦点を当て，その結果について報告する。

2. 加熱脱着法によるオフフレーバー成分分析

においの成分の分析においては，感度向上のために誘導体化などの前処理手法が採用されることが多い。しかし，実際の異臭分析においては，対象物質が未知であることが多く，適切な誘導体化試薬の選定が困難な場合がある。そのため，可能であればそのままの状態で成分を検出したいというニーズがある。しかしながら，既報[1)]のヘッドスペース法によるオフフレーバー成分分析では，未検出の成分がいくつか存在した。そこで，本項では新たなアプローチとして加熱脱着方式による検出を試みた。既報と同様に林純薬工業(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，ヘッドスペース法でピーク未検出であった 4-Methyl-3-hexenic acid，2,6-Dichlorophenol，3-Methylisoborneol の 3 種成分で検討を行った。

2.1　試験条件

図 1 に示すような捕集容器にオフフレーバー液 100 µL を加え，捕集材（GL Sciences 製「Mono Trap RGPS TD」）を容器内に吊るし，50 °C に設定した恒温槽内で 1 時間静置して捕集材に目的成分を捕集させて分析に供した。試験装置は Agilent 7250 GC/Q-TOF，加熱脱着装置はジーエルサイエンス(株)TD265，分析条件は表 1 の通りである。

2.2　結果

3-Methylisoborneol の結果について，TIC（トータルイオンクロマトグラム）を図 2 に示す。前処理の捕集材での濃縮により，ピークが明瞭に見えることがわかる。

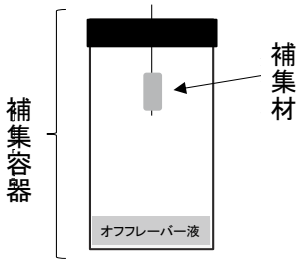

図 1 捕集方法概略図

* 下越技術支援センター

表 1　分析条件

熱脱着装置	初期流量(mL min^{-1})		5
	初期温度(°C)		40
	脱着前圧力(kPa)		90
	脱着時昇温速度(°C s^{-1})		45
	脱着時到着温度(°C)		250
	脱着時保持時間(min)		2.5
	冷却時流量(mL min^{-1})		10
GC/MS	カラム	種類	HP5-MS
		長さ(mm)	30
		内径(mm)	0.25
		膜厚(μm)	0.25
	カラム流量(mL min^{-1})		1.2
	昇温条件	40°C（3 min） ｜10°C min^{-1} 280°C（3 min）	
	スプリット比		20:1
	イオン源温度(°C)		250
	四重極温度(°C)		150

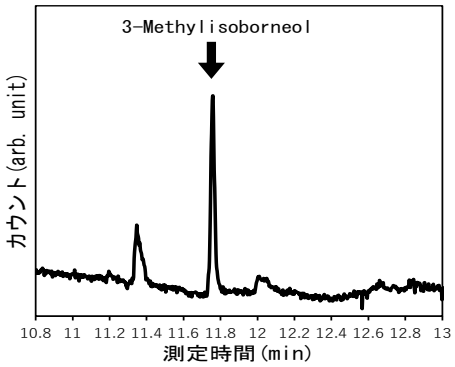

図 2 TIC

ただし，夾雑物や溶媒のプロピレングリコールも合わせて検出されており，目的物質のみの吸着は難しいと思われる。また，4-Methyl-3-hexenic acid，2,6-Dichlorophenol などについては本条件でもピークが確認できなかった。ターゲットとなる成分が決定しているときは，誘導体化処理などの何らかの前処理が有効と考えられる。

3.　ウイスキーアロマキットの香気成分

一般的に香りは複合成分であり，組み合わせや比率によって特有の特徴を持つ。本項では，フローラル系，フルーツ系など 88 種類のアロマが収録されているマスターウイスキーアロマキット(Aromaster 社)を分析サンプルとし，それぞれの香りがどのような化学成分から構成されているのか検討を行った。

表 2　アロマキット測定条件

カラム	HP5-MS
注入法	スプリット　1:100
注入口温度	250°C
昇温条件	40°C(3min) ｜20°C min^{-1} 300°C(3min)
イオン化法	EI 70eV
イオン源温度	250°C
インターフェース温度	280°C

3.1　試験条件

各アロマは溶媒に希釈されたボトルで供されている。これをアセトン，ヘキサンなどの適当な溶媒に 20μL/mL に希釈し，液打ち法用の測定用サンプルとした。表 2 に試験条件を示す。

3.2　結果

サンプルグループの各系統で主に検出される成分を抜粋したものを表 3 に示す。

フローラル系，シトラス系，ハーブ系は検出成分が多く，これらの組み合わせにより複雑な香気となっていると思われる。これらのグループはテルペンおよびテルペノイド，アルデヒド，エーテル，およびアルコール，エステルなどを多数検出している。フルーツ系はいわゆるフルーツフレーバーのエステル系の成分を中心に検出された。森林系とスパイス系は，検出成分数はフローラルやシトラスのグループほどではないものの，各系統を特徴づける成分が検出されている。森林系はテルペン類を含め，いわゆるウッディな香りと表現される成分が，スパイス系も同様にスパイス臭の素となる成分が検出された。泥炭系は炭化水素系の物質が多数検出された。これらはいわゆる香気成分ではないが，オイル臭などに寄与するものと考えられる。

表 3　主な香気成分

グループ	検出成分(抜粋)
フローラル系	Phenylethyl Alcohol Adipic acid, di(2-phenylethyl) ester Diphenyl ether Octanal, 2-(phenylmethylene)- 2-ｴﾁﾙ-1-ﾍｷｻﾉｰﾙ ｼﾄﾛﾈﾗｰﾙ Geraniol .alpha. Isomethyl ionone ﾘﾅﾛｰﾙｱｾﾃｰﾄ α-ﾋﾟﾈﾝ β-ﾋﾟﾈﾝ 2-ｶﾚﾝ β-ﾖﾉﾝ ｼﾈｵｰﾙ（ﾕｰｶﾘﾌﾟﾄｰﾙ） Guaiol ﾘﾅﾛｰﾙ DL-ｶﾝﾌｧｰ .alpha.-Terpineol Caryophyllene trans-Rose oxide p-ｼﾒﾝ
シトラス系	Limonene ﾃﾙﾋﾟﾉﾚﾝ α-ﾃﾙﾋﾟﾈﾝ γ-.ﾃﾙﾋﾟﾈﾝ α-ﾋﾟﾈﾝ β-ﾋﾟﾈﾝ p-ｼﾒﾝ Eucalyptol ﾐﾙｾﾝ 2-ｶﾚﾝ
トロピカルフルーツ	n-酪酸ｴﾁﾙ n-酪酸 n-ﾌﾞﾁﾙ n-ﾍｷｻﾝ酸ｱﾘﾙ 酢酸ｲｿｱﾐﾙ 酢酸ｴﾁﾙ n-ﾍｷｻﾝ酸 n-ｱﾐﾙ n-酪酸 n-ｱﾐﾙ
ナシ状果 (梨，リンゴなど)	n-酪酸ｴﾁﾙ ｱｾﾀｰﾙ ｲｿ吉草酸ｴﾁﾙ 酢酸ｲｿｱﾐﾙ 酢酸 n-ｱﾐﾙ ｲｿ吉草酸ｲｿｱﾐﾙ
核果 (さくらんぼ，プラムなど)	n-酪酸ｴﾁﾙ 酢酸ｲｿｱﾐﾙ n-酪酸 n-ｱﾐﾙ ﾏﾛﾝ酸ｼﾞｴﾁﾙ
スパイス系	Eugenol Caryophyllene Anethole Humulene Copaene
ワイン系	Vanillin Benzoic acid

表 3(続き)　主な香気成分

グループ	検出成分(抜粋)
ハーブ系	Diphenyl ether Octanal, 2-(phenylmethylene)- ｼﾄﾛﾈﾗｰﾙ m-Camphorene Benzoic acid, 2-hydroxy-, pentyl ester Benzoic acid, 2-hydroxy-, 2-methylbutyl ester Eucalyptol L-ﾒﾝﾄｰﾙ（2-ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ-5-ﾒﾁﾙｼｸﾛﾍｷｻﾉｰﾙ） .alpha.-Pinene β-ﾋﾟﾈﾝ ﾘﾅﾛｰﾙ ｵｲｹﾞﾉｰﾙ p-ｼﾒﾝ Limonenen
森林系	Naphthalene, 2-methoxy-(-)- β-ﾋﾟﾈﾝ cis-Thujopsene Cedrol Musk ketone Caryophyllene
テール・泥炭系	炭化水素系
ナッツ，焙煎系，樽熟成，酵母・穀類	検出なし
その他 (名称：検出成分)	甘草:Anethole ﾊﾞﾆﾗ:Vanillin ﾊﾞﾀｰ:L-Lactic acid

表 3 中でその他とした甘草，バニラ，バターについては検出の香気成分が単一であったものである。これらはそれぞれの名称を特徴づける成分が検出された。

いくつかのグループは，香気成分由来と思われる成分が確認できなかった。適切な前処理が必要と思われる。

4. 結　　言

(1) 加熱脱着法により一部の成分でピーク検出効率の改善がみられた。より高感度測定のためにはカラムの変更や誘導体化などの前処理が必要である。

(2) 市販のアロマキットを用いて，香りの成分構成に関する包括的なデータが得られた。今後のにおい成分の分析における基盤となる可能性を見い出した。

謝辞

本研究にあたり，マスターウイスキーアロマキットを提供いただいた吉田電材蒸留所の松本匡史氏に御礼申し上げます。

参考文献

1) 天城ほか, “GC-MS によるオフフレーバー分析”, 工業技術研究報告書, No.48, 2018, pp.90-91.