ノート

GC-MS によるにおい成分・アウトガス解析（第 2 報）

天城　裕子*　渡邉　亮*　幸田　知華*

Odor Components and Outgas Analysis by GC-MS（Part2）

AMAKI Yuko*, WATANABE Ryo* and KOUDA Chika*

1. 緒　　言

ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC-MS)は，微量のにおい物質や工業製品から放出されるアウトガス成分の分析に適用される。本研究では，微量のにおい成分の効率的な検出方法と，アウトガス分析の中でシロキサンガスの分析手法の確立に焦点を当て，検討を行った。

におい成分の分析においては，人間が認識できる閾値が非常に低いため，高感度な分析手法が不可欠である。また，目的とする微量の臭気成分に加えて，無関係な物質も多量に検出される問題がある。既報 [1] ではウイスキーアロマキットを用いて各種におい成分の分析を行ったが一部検出されなかった成分が存在したため，これらについて，前処理方法や分析条件を再検討した。

一方，シロキサンは，シリコーン材料から放出される揮発性有機化合物である。工業製品分野では，シロキサンが電子機器の接点部分に付着すると絶縁不良を引き起こし，製品の信頼性を低下させることが知られている。この問題に対処するため，シリコーン製品の製造工程では一般的にアニール，ベーキングや二次加硫などとよばれる熱処理工程を導入し，使用時のシロキサン放出を事前に抑制している。これらの工程の効果の検証や，接点不良などのトラブル解析において，GC-MS によるシロキサン分析手法の確立が必要である。そのため，二次加硫時間の異なるシリコーン樹脂試料を調整し，分析を行った。

* 下越技術支援センター

2. ウイスキーアロマキットの香気成分分析

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 社製）から抜粋しサンプルとした。これらは，溶媒に希釈されたボトルで供されている。既報では液打ち法による直接注入法による分析を行ったが，いくつかのサンプルでは溶媒のみの検出でにおい成分が未検出であった。本章では，これらの効率的な検出のための分析手法の検討を行った。

2.1　試験条件

対象はチョコレートとソーセージのラベルのサンプルとした。これらはプロピレングリコール溶媒に，におい成分が溶解しているサンプルである。今回はヘッドスペース法で検討を行った。

表 1 に測定条件を示す。ヘッドスペースバイアルの安定化温度については 40℃と 60℃で比較を行った。さらに，40℃で加熱したサンプルについては，飽和食塩水を体積比 1:1 で添加した

表 1　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℃
昇温条件	40℃(3min) -20℃/min-300℃(3min)
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℃
ヘッドスペース安定化温度	40℃，60℃
保温時間	10min
トランスファー温度	150℃

ものも検討した。これは溶液サンプルに塩類（NaCl や $CaCl_2$ など）を添加すると塩析効果が生じ，分配係数が変化することで，一部の揮発性化合物が気相へ移行しやすくなる効果を利用したものである。

2.2 結　　果

ヘッドスペース法により，におい成分由来と思われるピークをいくつか検出することができた。図 1，2 にトータルイオンクロマトグラム(TIC)を示す。

安定化温度の比較では，60℃の条件下では溶媒の気化が促進され，相対的に香気成分の検出が困難になることが分かった。そのため，40℃の条件のほうがにおい成分の検出に適していることを確認した。

また，飽和食塩水を添加したサンプルでは，検出される成分数が増加した（図 1，2 塩析参照）。マススペクトルデータベースでの検索結果から，これらの新たに検出された成分は，主にアルコール類や有機酸類に属する化合物であると推測された。

におい成分は微量であることが多く，感度向上のために誘導体化処理等が必要であるが，実際のにおい分析では，対象物質が未知であることが多く，適切な試薬の選定が困難な場合がある。塩類添加は簡便な前処理として有効な手法と考えられる。

3.　シロキサン分析

二次加硫はシリコーン樹脂製品を加熱成形後に（形状等にもよるが）200 °C前後の温度で数時間処理することで，過酸化物加硫剤の分解残渣や低分子量の環状シロキサンを加熱除去することを目的に行われる。そのため，二次加硫の処理時間の変化に伴って，シリコーン樹脂製品から発する環状シロキサンを主体とするアウトガスが変化する。それゆえ，シリコーン樹脂製品由来のトラブル解決にはそのアウトガスを分析することが有用であることが多い。そこで GC-MS によるシロキサン分析として二次加硫時間の異なる種々のシリコーン樹脂を調整し，アウトガス分析を行った。

3.1　試験条件

分析に使用したシリコーン材料は信越化学工業(株)製の二液型液状のシリコーンゴム「KE-1031-A/B」とし，図 3 に示す方法で調整した。この二次加硫の処理時間は 0，1，2，3 時間である。これらの調整した試料 250 mg を秤量し，専

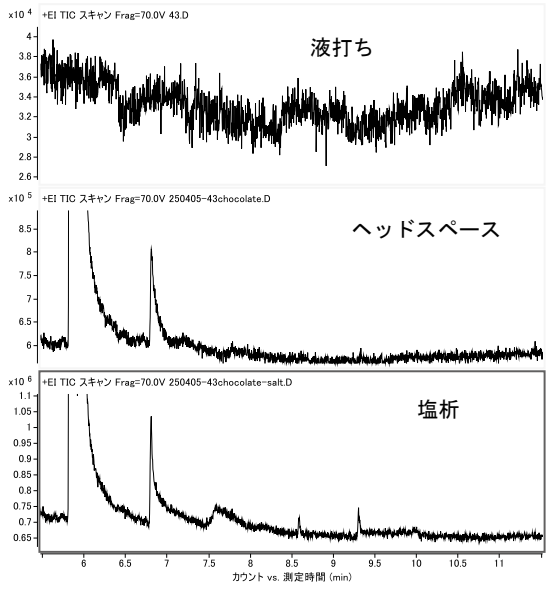

図 1　TIC(チョコレート)

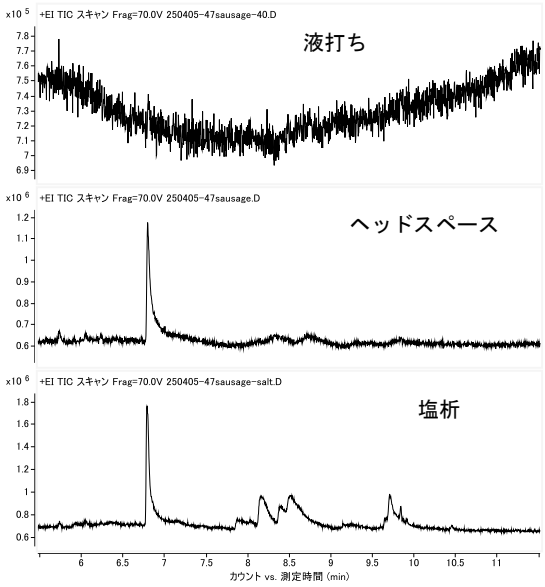

図 2　TIC(ソーセージ)

主材及び硬化剤を各 10 g を秤量
↓
撹拌と脱泡を各 1 min
↓
型(140 mm×35 mm×3 mm)に流し込む
↓
80 °C 二時間処理して加熱成形
↓
放冷後，型から外して
10 mm× 35 mm×3 mm にカット
↓
カットした試料を二次加硫(200 °C)

図 3　試料調整の手順

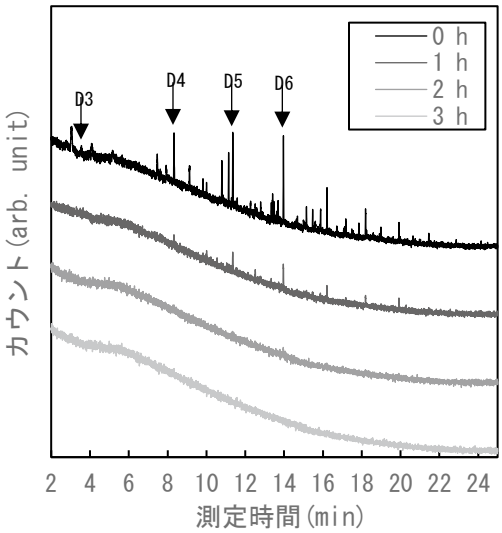

図 4　二次加硫時間によるアウトガスの違い

用バイアルに詰め，表 2 に示す分析条件で測定を行った。

3.2 結　　果

各処理時間の試料の TIC を図 4 に示す。検出された各種シロキサンの内の代表的な低分子環状シロキサン(D3～D6)を図中に示す。図 4 で示されるように二次加硫時間を増加するに従い，低分子環状シロキサンが減少し，2 時間ほどの処理でこの分析条件では確認出来なくなった。

4. 結　　言

(1) 溶液サンプル中に含まれる香気成分について，ヘッドスペース法により検出を確認した。また，塩類添加によるサンプル処理は，未知のにおい成分の検出感度を向上させる手段であることが確認された。

(2) シリコーン樹脂を種々の時間で二次加硫処理をした。また GC-MS により処理時間の増加に伴いアウトガス中の低分子環状シロキサンが減少すること確認した。

表 2　分析条件

試料導入部（ヘッドスペース法）	オーブン温度(℃)		150
	ループ温度(℃)		150
	トランスファーライン温度(℃)		150
	バイアル平衡化時間(min)		30
	脱着時保持時間(min)		2.5
	注入時間(min)		0.5
GC/MS	キャリアガス		He
	スプリット比		1:10
	注入口温度(℃)		300
	カラム	種類	HP-5MS UI
		長さ(mm)	30
		内径(mm)	0.25
		膜厚(μm)	0.25
	カラム流量(mL min^{-1})		1.0
	昇温条件		50°C（3 min） ｜10℃ /min 300°C（3 min）
	トランスファー温度(℃)		300
	イオン源温度(℃)		250
	四重極温度(℃)		150
	イオン化法		EI(70 eV)
	スキャンレンジ(*m/z*)		28-1200

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) 天城裕子, 渡邉亮, 幸田知華, “GC-MS によるにおい成分・アウトガス解析 ”, 工業技術研究報告書, No.53(2024), pp.50-53.