

GCMS™と GC-SCD を組み合わせた食品 におい分析への新たなアプローチ (2)

食品のにおい分析では、定性能力に優れた GCMS が使用されます。一方で、硫黄化合物は微量でもにおいに寄与するため、GCMS では感度や他成分との分離の面で、検出が困難な場合があります。本実験では、網羅的なにおい成分の定性を得意とする GCMS と硫黄化合物のみを高感度かつ選択的に検出することができる GC-SCD を組み合わせた食品のにおい分析の検討を行いました。

検討方法は、食品の中でも特ににおいの強いキムチをサンプルとして、キムチを保存していた容器を水洗いして、容器に残存するにおい成分の分析を行いました。

K. Kawamura, T. Ishii, Y. Takemori

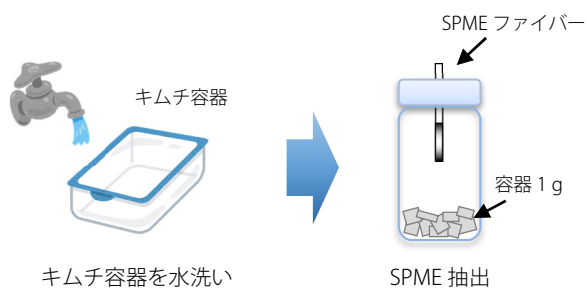


GCMS-QP™2020 NX + Nexis™ SCD-2030 + AOC-6000 の外観

■ 試料と分析方法

市販のキムチをサンプルとして、以下の手順で試料を準備しました。

- ① キムチが入っていた容器を水洗いした後、細断する。
- ② ①を 1g 測り、20 mL スクリューバイアル瓶に入れ、すぐにスクリューキャップで密封する。
- ③ ②を 80 °C で 30 分加熱し、ヘッドスペース部を SPME ファイバー (DVB/CAR/PDMS、SUPELCO) へ濃縮する。



本実験の GC 装置構成および分析条件を表 1 に、GCMS 装置構成および分析条件を表 2 に示します。

表 1 GC 装置構成および分析条件

Model	: Nexis GC-2030/SCD-2030
Sample Desorb Time	: 2 分間 (試料気化室: 250 °C)
Injection	: SPL
Injection Temp.	: 250 °C
Injection Mode	: スプリット
Split Ratio	: 1 : 5
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: 圧力一定 (44.5 kPa)
Column	: InertCap® 5MS/Sil (30 m × 0.32 mm I.D., 0.50 μm)
Column Temp.	: 50 °C (5 min) – 10 °C/min – 250 °C (10 min)
Detector	: 化学発光硫黄検出器 (SCD)
Interface Temp.	: 200 °C
Electric Furnace Temp.	: 850 °C
Detector Gas	: H ₂ 80.0 mL/min N ₂ 40.0 mL/min O ₂ 10.0 mL/min O ₃ 25.0 mL/min

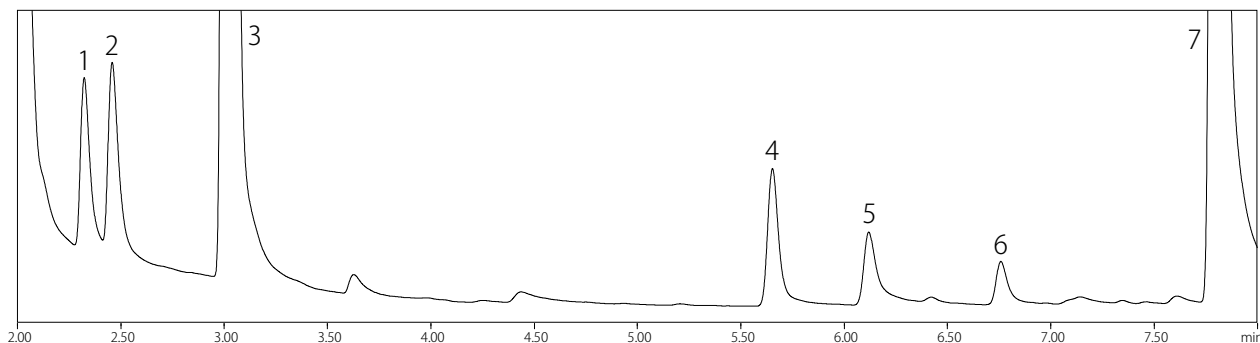
表 2 GCMS 装置構成および分析条件

Model	: AOC-6000 / GCMS-QP2020 NX
AOC-600	
Incubation Temperature	: 80 °C
Sample Extract Time	: 30 min
Sample Desorb Time	: 2 min
GC	
Injection	: SPL
Injection Temperature	: 250 °C
Injection Mode	: スプリット
Split Ratio	: 1 : 5
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: 圧力一定 (44.5 kPa)
Column	: InertCap® 5MS/Sil (30 m × 0.32 mm I.D., 0.50 μm)
Column Temp.	: 50 °C (5 min) – 10 °C/min – 250 °C (10 min)
MS	
Ion Source Temp.	: 200 °C
Interface Temp.	: 250 °C
Ionization Mode	: EI
Measurement Mode	: Scan
Event Time	: 0.3 秒

■分析結果

図1～図3に各保持時間範囲でのGC-SCDのクロマトグラム及びGCMSのトータルイオンクロマトグラム(TIC)を示します。また、表3に検出された硫黄化合物のうち同定できた化合物を示します。GC-SCDとGCMSの組み合わせにより、多数の硫黄化合物の同定を容易に行うことができました。

SCD



GCMS

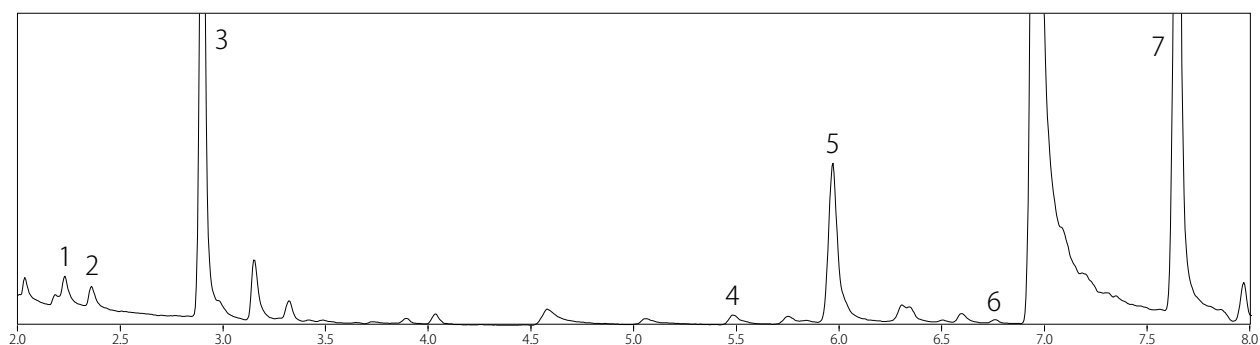
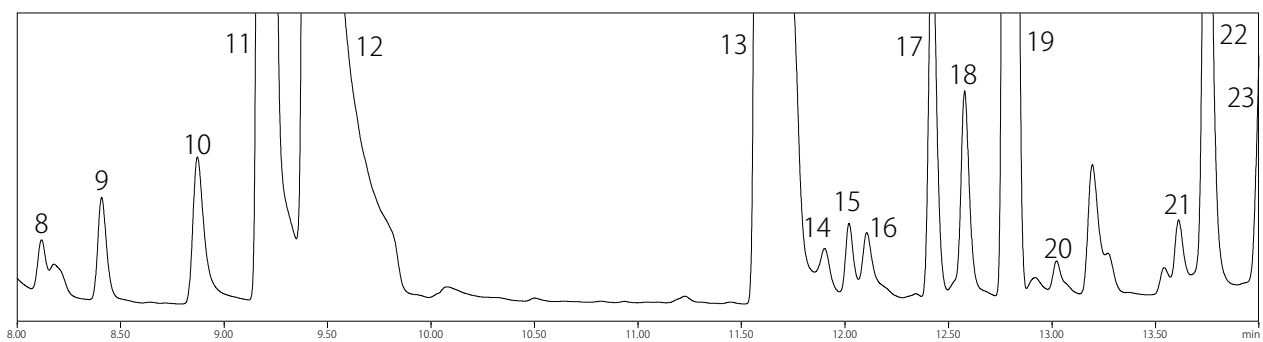


図1 SCD及びGCMSのクロマトグラム(2～8分)

SCD



GCMS

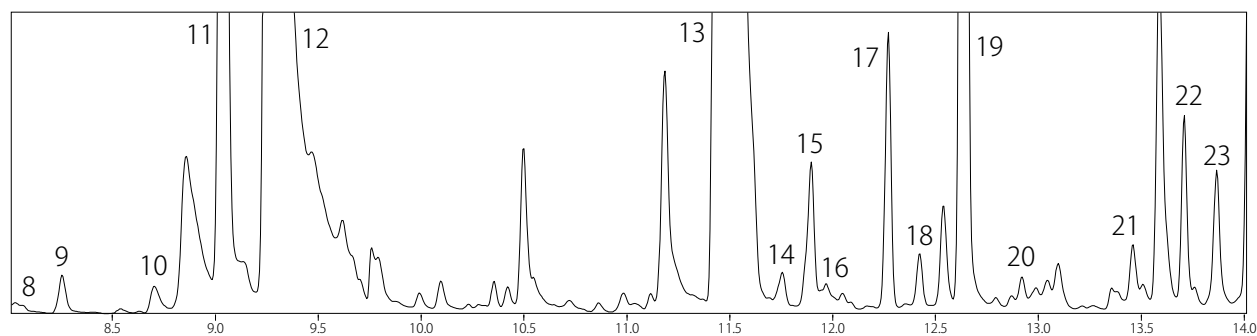
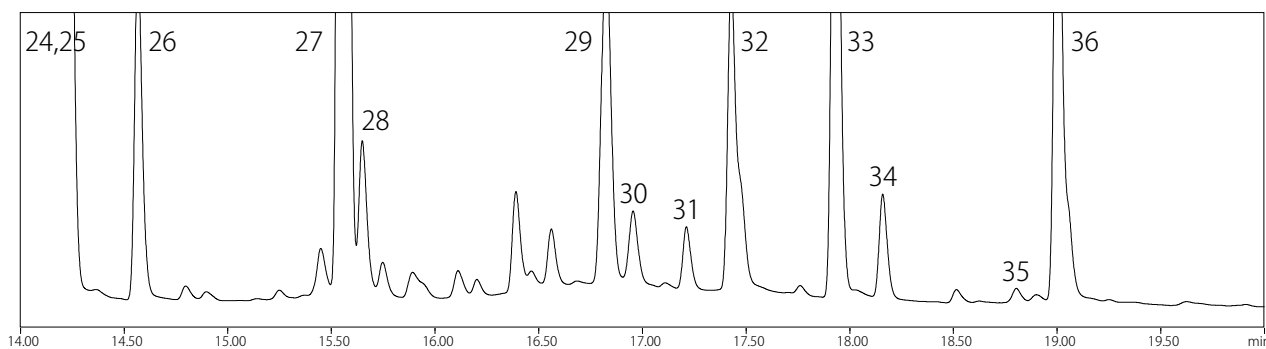


図2 SCD及びGCMSのクロマトグラム(8～14分)

GC-SCD



GCMS

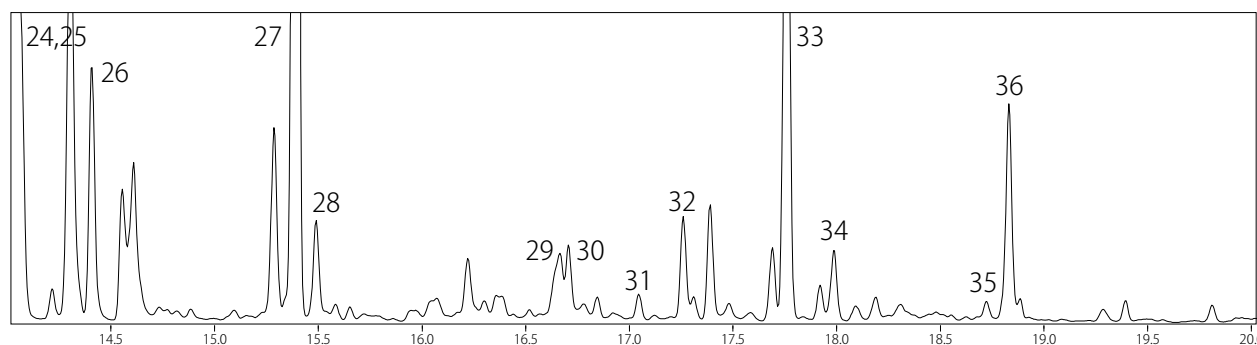


図3 SCD及びGCMSのクロマトグラム(14~20分)

表3 同定された硫黄化合物

ID	Compound Name	ID	Compound Name
1	Allyl Methyl Sulfide	19	Trisulfide, methyl 2-propenyl
2	S-methylthioacetate	20	Trisulfide, methyl propyl
3	Dimethyl disulfide	21	Isothiocyanic acid, hexamethylene ester
4	1,2-Dithiolane	22	3-Vinyl-1,2-dithiacyclohex-4-ene
5	Diallyl sulfide	23	cis-Raphasatin
6	Allyl Isothiocyanate	24	2-Vinyl-4H-1,3-dithiine
7	Allyl Methyl Disulfide	25	Tetrasulfide, dimethyl
8	Butane, 2-isothiocyanato-	26	1-Cyano-4,5-epithiopentane
9	(E)-1-Methyl-2-(prop-1-en-1-yl)disulfane	27	Trisulfide, di-2-propenyl
10	3H-1,2-Dithiole	28	6-(Methylthio)hexanenitrile
11	Dimethyl trisulfide	29	5-Thiazoleethanol, 4-methyl-
12	4-Isothiocyanato-1-butene	30	Benzene, (isothiocyanatomethyl)-
13	Cyclopentyl isothiocyanate	31	trans-Raphasatin
14	Diallyl disulfide	32	Erucin
15	(E)-1-Allyl-2-(prop-1-en-1-yl)disulfane	33	Benzene, (2-isothiocyanatoethyl)-
16	3-Methyl-3H-1,2-dithiole	34	Cyclopentanol, 2-mercapto-
17	Cyano-3,4-epithiobutane	35	Disulfide, methyl 1-propeny
18	Disulfide, methyl (methylthio)methyl	36	Berteroin

データ解析の中で、GC-SCD のクロマトグラムから、GCMS の TIC では他の化合物と重なり GCMS のみでは見逃されていた 4 種類の硫黄化合物を同定することが出来ました。その硫黄化合物を表 4 に、GC-SCD のクロマトグラム及び GCMS の TIC を図 4 に示しました。

GC-SCD と GCMS の組み合わせにより、硫黄化合物の同定を容易にし、GCMS 分析だけでは見逃されていた、硫黄化合物を同定することが出来ました。

表 4 GCMS 分析において他の成分と重なっていた硫黄化合物

メインピーク	メインピークと重なっていた硫黄化合物
5-Cyano-1-pentene	Diallyl sulfide
2,5-Dihydroxybenzaldehyde, 2TMS derivative	Diallyl disulfide
Nonanal	(E)-1-Allyl-2-(prop-1-en-1-yl)disulfane
2-Imidazolidinone, 1,3-dimethyl-	3-Methyl-3H-1,2-dithiole

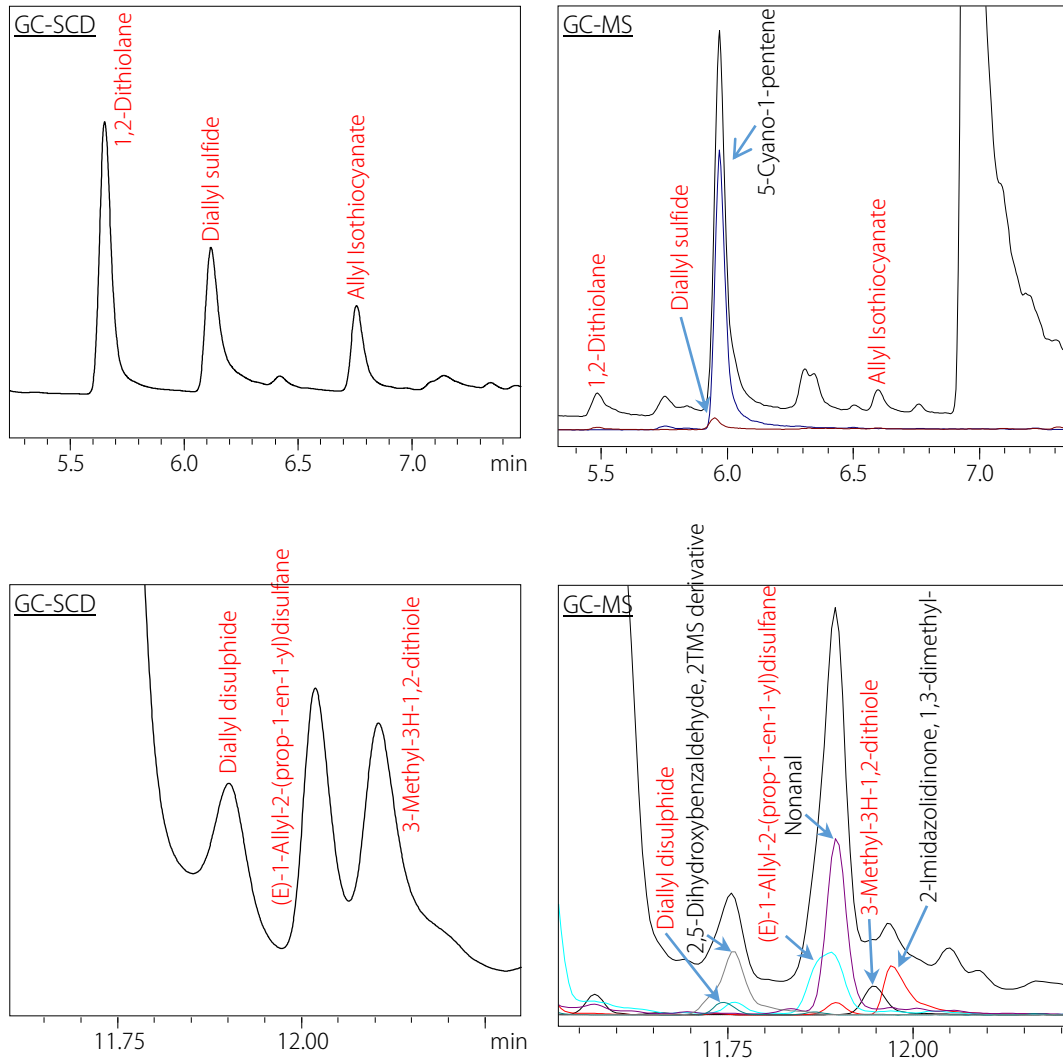


図 4 GC-SCD のクロマトグラムおよび GCMS の TIC (赤字は硫黄化合物を示す)

■まとめ

GCMS と GC-SCD を使用し、キムチ容器に残存するにの分析を行い、36 種類の硫黄化合物を同定することが出来ました。GCMS と GC-SCD を組み合わせることにより、硫黄化合物同定を容易にでき、更に GCMS のみの分析では他の成分と重なり、見逃していた硫黄化合物を同定することができました。

GCMS、GCMS-QP、および Nexis は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。
InertCap は、ジエールサイエンス株式会社の日本における登録商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年1月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。