

## GC-MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

### 加熱脱離(TD)法による化学製品中の異臭分析

Off-flavor analysis in chemical material using Thermal Desorption method

近年、食品や化学製品の異臭に関するクレームが増加しています。異臭原因物質を特定する方法としてGC-MS/(MS)による分析が挙げられますが、分析には異臭原因物質の知識(においの質、臭気閾値などの情報)が必要であるため、経験の浅い作業では分析できません。また、異臭クレームは早急に対応する必要があるため、多様な形状の試料を迅速かつ簡便に前処理する必要があります。

加熱脱離(TD)法は吸着剤または試料自体を高温で加熱し、発生したガスをGC-MS/(MS)に導入する前処理法であり、試料を迅速かつ簡便に前処理できます。また、GC/MS異臭分析システムは、異臭分析に必要なパラメータと主要な異臭原因物質の情報が登録されたデータベースであり、異臭分析の知識や経験を持たない作業でも簡単に分析できます。

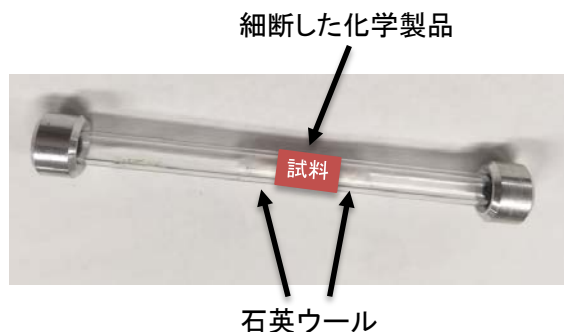
本検討では異臭試料をTD法で前処理し、GC/MS異臭分析システムを使用して化学製品を分析しました。

#### 実験

異臭クレームがあった化学製品(以降、異常品)を細断し、TD用ガラス管(SHIMADZU、P/N:S223-57119)に約40 mg充填しました。その両端を5 mgの石英ウールで固定し、250℃で5分間加熱して、発生したガスをGC-MS/MSに導入しました。また、異臭クレームの無い化学製品(以降、正常品)に関しても、同様の手順で前処理しました。導入した試料はGC-MS/MSのScan/MRMモードで分析しました。分析条件の詳細をTable 1に、分析試料をFig. 1に示します。

Table 1 分析条件

[装置構成]			
GC-MS/MS:		GCMS-TQ®8040	
試料導入装置:		TD-30R	
ワークステーション(GCMS-TQ®8040):		GCMSsolution® Ver.4.45	
ワークステーション(TD-30R):		TD-30制御ソフト	
データベースソフトウェア:		GC/MS異臭分析システム	
カラム:		InertCap®Pure-WAX (30 m x 0.25 mm I.D., df = 0.25 μm) (ジーエルサイエンス株式会社)	
[TD-30]			[MS]
チューブデソープ温度:	250 °C	イオン源温度:	200 °C
チューブデソープ流量:	120 mL/min (5 min.)	インタフェース温度:	250 °C
トラップ冷却温度:	-20 °C	測定モード:	Scan/MRM同時測定
トラップデソープ温度:	250 °C (5 min.)	Scan質量範囲:	m/z 45-500
ジョイント温度:	250 °C	Scanイベント時間:	0.1 sec.
バルブ温度:	250 °C	Scanスピード:	5000 u/sec.
トランスファライン温度:	250 °C	MRMイベント時間:	0.3 sec.
		MRMトランジション:	GC/MS異臭分析システムのトランジションを使用
[GC]			
制御モード:	圧力		
圧力:	83.5 kPa		
注入モード:	スプリット 1 : 5 (スプリット流量 7.2 mL/min.)		
カラムオープン温度:	50 °C (5 min) – (10 °C/min) – 250 °C (10 min)		



TD法を使用すれば、試料をガラス管に添加するだけで前処理できます。また、試料から発生したガスを直接導入できるため、導入量を調整できます。

Fig. 1 分析試料

## 分析結果

異常品を分析したところ48成分が検出されました。

GC/MS異臭分析システムには登録成分の検量線情報が登録されているため、標準試料を測定しなくても検出された成分のおおよその定量値が自動で算出されます。得られた定量値を測定試料の重量で除することにより、検出成分の濃度を算出できます。また、GC/MS異臭分析システムには登録成分の臭気閾値が登録されています。濃度と臭気閾値の比を算出し、検出された成分間で比較することにより、においに寄与している成分を推定できます。

検出された48成分のうち、濃度と臭気閾値の比が特に大きくなった15成分を特定しました。結果をTable 2に記載します。

Table 2 濃度と臭気閾値の比が特に大きくなった15成分

I.D. 成分名	においの質	臭気閾値 (pg/mg)	定量値(pg/mg)		比(-)	
			正常品	異常品	異常品定量値 ÷ 臭気閾値	異常品定量値 ÷ 正常品定量値
1 2-ウンデカノン	チーズ, フルーティー	10.000	183.060	144.354	14.44	0.79
2 バニリン	バニラ	1.000	12.902	11.382	11.38	0.88
3 酢酸	酢	1000.000	704.685	2086.625	2.09	2.96
4 ジアセチル	バター, バタースコッチ飴	10.000	70.411	17.361	1.74	0.25
5 ラウリン酸;ドデカン酸	油, バター	100.000	298.020	158.269	1.58	0.53
6 エナント酸	チーズ, ドライフルーツ	10.000	14.094	13.283	1.33	0.94
7 p-エチルグアヤコール	スモーク, 焦げ	0.100	0.136	0.107	1.07	0.79
8 サリシルアルデヒド	樹脂の焦げ, 辛い	1.000	6.978	0.935	0.94	0.13
9 2-メチル酪酸	酸, 足の裏, ブルーチーズ	10.000	7.405	8.129	0.81	1.10
10 グアヤコール	スモーク, 胃腸用丸薬	1.000	1.314	0.754	0.75	0.57
11 3-エチル-4-メチルピリジン	タバコ, ピリジン	1.000	1.095	0.707	0.71	0.65
12 カプリン酸	蠟	10.000	12.340	6.988	0.70	0.57
13 プロピオン酸	酢, 酢酸, 酪酸	1000.000	134.265	539.701	0.54	4.02
14 酪酸	チーズ, ヨーグルト	1000.000	59.323	385.369	0.39	6.50
15 オイゲノール	木	1.000	0.516	0.339	0.34	0.66

異臭の原因物質の候補を絞り込むため、異常品における定量値と正常品における定量値を比較しました。その結果、酢酸、酪酸、プロピオン酸は異常品における定量値と正常品における定量値の差が大きく、異臭の原因物質である可能性が高いことが分かりました。

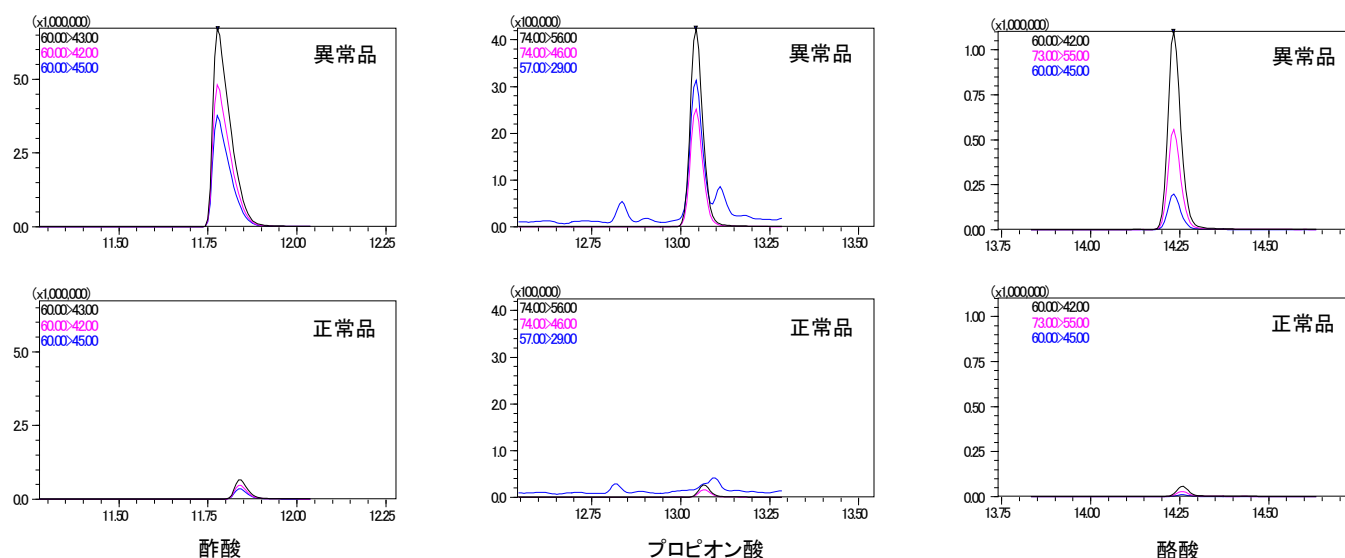


Fig. 2 酢酸、プロピオン酸、酪酸のクロマトグラム

GCMS-TQおよびGCMSsolutionは、株式会社島津製作所の登録商標です。  
InertCapはジーエルサイエンス株式会社の日本国内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 <http://www.an.shimadzu.co.jp/>

本資料の掲載情報に関する著作権は当社または原著者に帰属しており、権利者の事前の書面による許可なく、本資料を複製、転用、改ざん、販売等することはできません。掲載情報については十分検討を行っていますが、当社はその正確性や完全性を保証するものではありません。また、本資料の使用により生じたいかなる損害に対しても当社は一切責任を負いません。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。