

Technical Report

GC/MS異臭分析システムを用いた 異臭クレーム品への新たなアプローチ

New Approach for Off-Flavor-Complaint Product Analysis Using
GC/MS Off-Flavor Analyzer

高倉 誠人¹、坂本 雄紀¹、宮川 治彦¹、渡辺 久夫²、佐野 太郎³、加藤 寛之³

Abstract:

異臭の原因物質を特定するには、単にGC/MSで分析するだけでなく、異臭分析の経験や知識が必要である。GC/MS異臭分析システムは、分析に必要なパラメータと主要な異臭原因物質の情報(においの質、臭気閾値など)が登録されたデータベースで構成されるシステムであり、異臭分析の知識や経験を持たない作業員でも簡単に異臭分析を行える。

本レポートでは、異臭のクレームがあった包装食品をGC/MS異臭分析システムを用いて測定し、正常品と異臭品の比較結果から異臭の原因物質の候補を4成分に絞り込むことができた。また、GC/MS異臭分析システムに登録されているにおいの質を用いて、におい嗅ぎ装置で確認したところ、異臭の原因物質が2,4,6-トリクロロアニソールであることを特定することができた。さらに、異臭が発生した原因を推定するために、パッケージと食品の部位ごとに分けて測定し、2,4,6-トリクロロアニソールの濃度を比較したところ、パッケージに2,4,6-トリクロロアニソールが高濃度に含まれており、パッケージに2,4,6-トリクロロアニソールが付着したことが原因であると推定することができた。

GC/MS異臭分析システムを用いることにより、異臭分析の知識や経験を持たない作業員でも、容易に異臭の原因物質を特定できるため、食品や容器包装などの異臭クレーム品の原因調査などに適用が期待される。

Keywords: GC/MS、異臭、におい、臭気、食品、クレーム、SPME、MonoTrap

1. はじめに

近年、食品に関する事件や事故が相次いでいる。例えば菓子類から異臭成分が検出された事件や、冷凍食品から農薬が検出された事件では、該当商品が全回収されている。食品の事件の多くは、消費者からの異臭クレームによって発覚する。そのため、食品の事件を防止するためには、異臭分析が重要である。

異臭事件の特長は、その多くが異臭原因物質として知られていない限られた化学物質の中に異臭の原因物質が見いだされることである。

大和製罐株式会社は異臭分析、官能評価、におい体験キット販売、においに関する評価試験などのサービスを15年にわたって行ってきた。15年間で検出数が多かったトップ10の成分について累計を算出し、検出した全ての成分の累計に占める割合を算出したところ、25%を占めていた。言い換えればこのトップ10の成分は異臭事件の4回に1回の割合で遭遇していた。トップ30まで範囲を広げると実に50%に達した。つまり、トップ30の成分を覚えておけば異臭事件の半分はわかったことになる。異臭分析を実施するためには、主要な異臭成分を把握することが必要である。

異臭を評価する方法は2種類に大別できる。

(1) 官能評価

ヒトが実際に自分の五感を用いその強度や差異を判定する評価である。官能評価の結果と成分のにおいの質を基にして、異臭の原因物質を特定することができる。この方法は、ヒトの感覚に直結する結果が得られるが、評価する人の嗅覚の能力を維持し、先入観をどのように排除するかが正しい評価のために必要である。そのため異臭分析において行う官能検査は、官能評価を行うヒトが一定以上の嗅覚とその技量を有している必要があり、少なくとも年に一度は臭気判定士の合格基準に則った嗅覚試験を実施し、一定レベルの嗅覚を持つかどうかをチェックすることが重要である。

(2) 機器分析法

分析装置を用いて臭気を分析する機器分析法で、客観的に異臭の原因物質の特定やその量の評価が可能になる。機器分析で広く用いられているのが、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)である。GC-MSを用いて(i)試料に何が含まれているか(定性分析)、(ii)注目している成分がどの位の量含まれているか(定量分析)を調べる。定性結果を基にして、検出された成分のにおいの質を確認し、においの質が異臭試料のにおいと一致するかを確認する。また、定量結果を基にして、検出された成分の試料中濃度を算出し、臭気閾値以上の濃度が含まれているかを確認する。

1 株式会社島津製作所 分析計測事業部
2 株式会社YMP-i
3 大和製罐株式会社

異臭分析の知識や経験を持たない作業者が異臭分析を実施する場合は、GC-MSを用いた機器分析が主流となる。しかし、異臭の原因物質を特定するためには、異臭成分のにおいの質や臭気閾値の情報が必要である。また、作業者が主要な異臭成分を把握していない場合は、膨大な数の成分から異臭成分の候補を探す必要がある。

著者らが開発したGC/MS異臭分析システムは、分析に必要なパラメータと主要な異臭原因物質の情報（においの質、臭気閾値など）が登録されたデータベースで構成されるシステムであり、異臭分析の知識や経験を持たない作業者でも簡単に異臭分析を行える。

本レポートでは、異臭のクレームがあった包装食品をGC/MS異臭分析システムを用いて測定し、異臭の原因調査に適用できることを確認したので、その結果を報告する。

2. 方法

2-1. 測定試料の調製

異臭のクレームがあった包装食品で異臭品と正常品の中身を内側と外側に分けて包丁で細断した。内側と外側を分けてそれぞれ2.020 g秤量し、20 mLバイアル瓶に入れ、すぐにスクリュウキャップで密封した。また、包装食品のパッケージはハサミで細断して、0.010 g計り取り、同様の手順で測定試料とした。

2-2. 分析条件

GC/MSはにおい嗅ぎ装置を搭載したトリプル四重極型質量分析計 GCMS-TQ8040を使用した。試料導入は多機能前処理装置 AOC-5000 Plus で固相マイクロ抽出法（SPME法）を利用した。SPMEファイバーは、DVB/Carboxen/PDMSを使用し、測定試料は80℃で30分加温しながら抽出を行った。

SPMEとGC-MS/MSの分析条件はGC/MS異臭分析システムに登録されている条件を利用し、スキャン/MRM同時測定を行った。分析条件の詳細をTable 1に示す。

Table 1 GC-MS/MS分析条件

装置構成		GC	
前処理装置	: AOC-5000 Plus	インサートライナー	: ガラスインサート0.75-0.8 mm I.D. SPME (島津ジーエルシー)
GC/MS	: GCMS-TQ8040	カラム	: InertCap 5MS/Sil (30 m × 0.32 mm I.D., df = 0.5 μm) (ジーエルサイエンス)
におい嗅ぎ装置	: Sniffer-9000	気化室温度	: 250℃
ソフトウェア	: GCMSsolution Ver.4.31	注入モード	: スプリット (1:5)
	AOC-5000 Plus 制御ソフトウェア	キャリアガス	: ヘリウム
データベース	: GC/MS異臭分析システム	制御モード	: 圧力 (90 kPa)
		パージ流量	: 3 mL/min
		カラムオープン温度	: 50℃ (5 min) - (10℃/min) - 250℃ (10 min)
AOC-5000 Plus		MS	
試料導入法	: 固相マイクロ抽出 (SPME) 法	イオン源温度	: 200℃
SPMEファイバー	: 1 cm- DVB/Carboxen/PDMS StableFlex (SUPELCO)	インタフェース温度	: 250℃
抽出法	: 気相抽出	測定モード	: スキャン/MRM同時測定
試料量	: 包装食品2.020 g、パッケージ0.010 g	Scan 質量範囲	: m/z 45-500
余熱時間	: 5 min	Scan イベント時間	: 0.1 秒
平衡温度	: 80℃	Scan スピード	: 5000 u/sec
攪拌速度	: 250 rpm	MRM イベント時間	: 0.3 sec
攪拌オン時間	: 5 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
攪拌オフ時間	: 2 sec		
バイアル針位置	: 22 mm	Sniffer	
抽出時間	: 30 min	分岐比	: MS: Sniffer (0.5:1)
注入口針位置	: 54 mm	Mack Up 圧力	: 20 kPa
脱着時間	: 2 min	Air 圧力	: 200 kPa
ベイクアウト	: 5 min (270℃)		
バイアル瓶	: 20 mLスクリュウバイアル (島津ジーエルシー)		
スクリュウキャップ	: 10/20 mL マグネットスクリュウキャップ (島津ジーエルシー)		

3. 分析結果

3-1. 異臭品と正常品の比較

異臭の原因物質の候補を絞り込むため、異臭品と正常品の自身の外側を測定して結果を比較した。GC/MS異臭分析システムには登録異臭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る。得られた定量値は、測定試料の重量を除することにより、検出成分の濃度を算出した。

検出された成分を正常品と異常品で比較した結果をTable 2に示す。*p*-ジクロロベンゼン、ペラルゴン酸、2,4-ジクロロアニソール、2,4,6-トリクロロアニソールの4種類の成分が正常品に比べて異臭品で多く検出された。

GC/MS異臭分析システムを用いて異臭品と正常品を分析することにより、異臭原因物質の候補を4成分に絞り込むことができた。

3-2. においの質を基にしたにおいの確認

異臭原因物質を特定するため、におい嗅ぎ装置を用いて実際においを嗅いで確認した。

GC/MS異臭分析システムには登録成分のにおいの質および臭気閾値が登録されており、検出成分のにおいの質が分からない作業でも、実際においを確認することができる。また、GC/MSで検出された成分を自動的に絞り込み、溶出時間をナビゲートするため、検出された成分を狙って、においを確認することができる。常においをかき続ける必要がないため、においを嗅ぐ労力を軽減することができる。

異臭品のにおいを確認したところ、2,4,6-トリクロロアニソールのにおいを確認することができた。この成分の濃度値は、臭気閾値よりも大きいことから異臭の原因であることが推測することができた。*p*-ジクロロベンゼン、ペラルゴン酸、2,4-ジクロロアニソールに関しては、検出濃度は臭気閾値よりも小さく、また実際においを確認できなかったことから異臭の原因物質ではないと判断した。

Table 2 正常品と異臭品の比較

成分名	推定濃度 (pg/mg)		臭気閾値 (pg/mg)	においの質
	正常品	異臭品		
<i>p</i> -ジクロロベンゼン	0.052	66.558	1000.000	防虫剤
ペラルゴン酸	N.D.	0.851	100.000	ドライフルーツ様酸
2,4-ジクロロアニソール	N.D.	0.003	10.000	カビ
2,4,6-トリクロロアニソール	N.D.	0.009	0.001	カビ

N.D.は検出下限値未満を示す

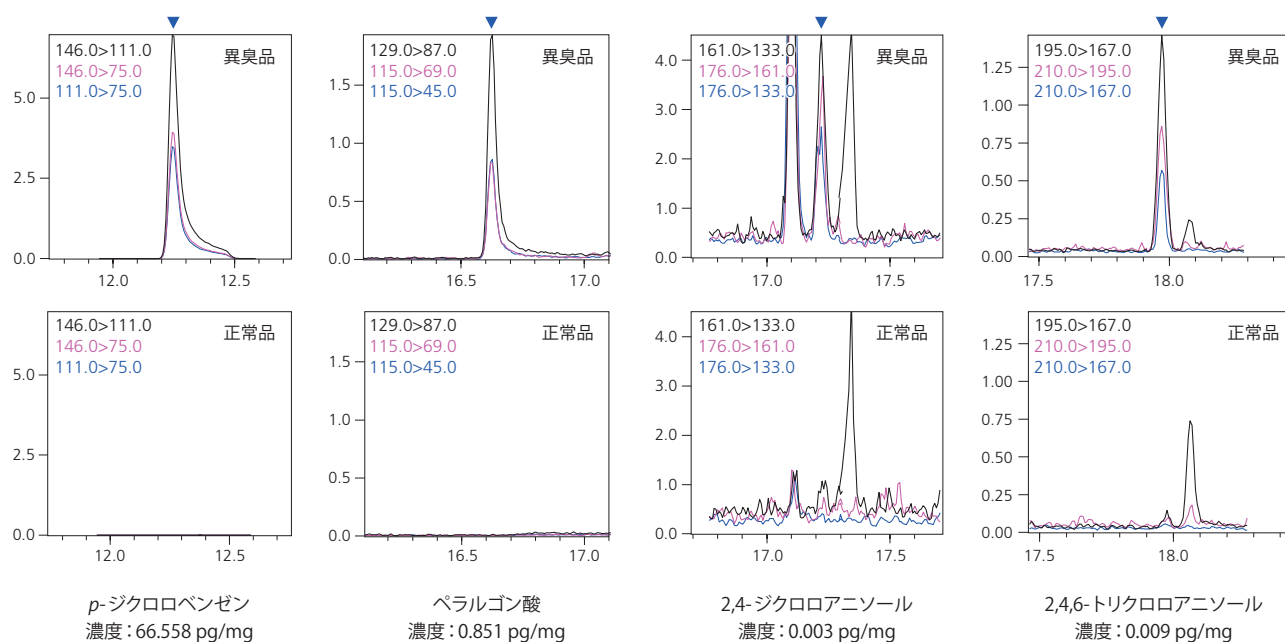


Fig. 1 異臭品の定量値が正常品と比較して高くなった4成分のMRMクロマトグラム

3-3. 異臭の発生場所の推測

異臭品を部位ごとに分けて測定することは、異臭の発生原因を推定するのに役立つ。パッケージ、中身の外側、内側をそれぞれ測定した。各試料における*p*-ジクロロベンゼン、ペラルゴン酸、2,4-ジクロロアニソール、2,4,6-トリクロロアニソールのMRMマスクロマトグラムをFig. 2に示し、濃度値の比較結果をTable 3に示す。

p-ジクロロベンゼン、ペラルゴン酸、2,4-ジクロロアニソールの濃度はパッケージ、中身の外側、内側の順で高くなり、パッケージに異臭原因物質が付着し、包装されている中身に移行したものと推測することができる。

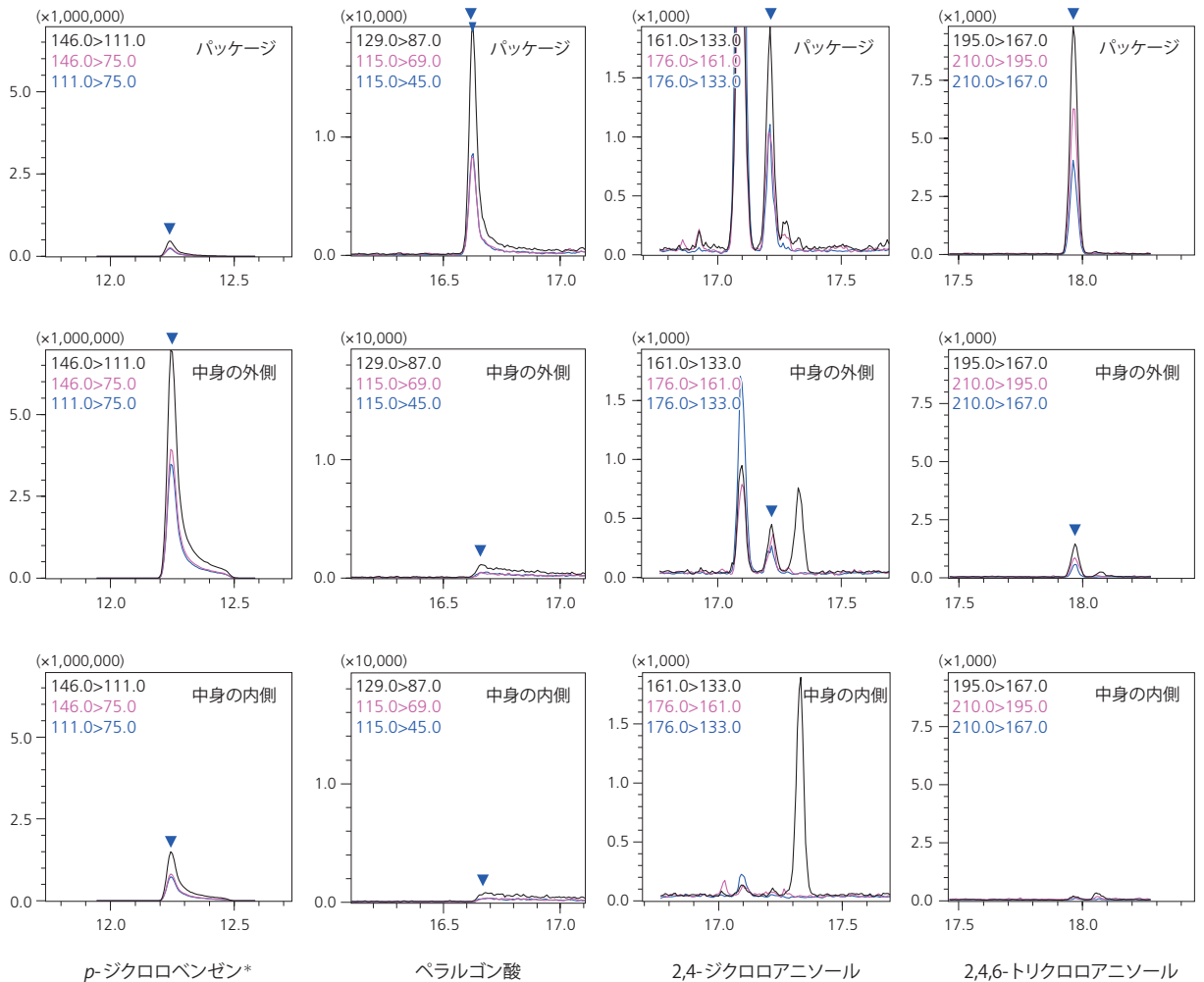


Fig. 2 各部位における異臭成分のMRMクロマトグラム

* パッケージの重量が中身の外側よりも小さいため、パッケージのピーク強度は中身の外側よりも小さくなる。

Table 3 各部位における異臭成分の推定濃度の比較

成分名	推定濃度 (pg/mg)		
	パッケージ	中身の外側	中身の内側
<i>p</i> -ジクロロベンゼン	1097.891	66.558	18.420
ペラルゴン酸	599.069	0.851	0.766
2,4-ジクロロアニソール	2.121	0.003	N.D.
2,4,6-トリクロロアニソール	12.990	0.009	0.001

N.D.は検出下限値未満を示す

4. 結論

GC/MS異臭分析システムを用いて、包装食品の異臭品を測定したところ、異臭原因物質の候補を4成分に絞り込むことができた。検出された4成分についてにおい嗅ぎ装置を用いてにおいを確認したところ、2,4,6-トリクロロアニソールのにおいを確認できた。2,4,6-トリクロロアニソールの検出濃度と異臭分析システムに登録されている臭気閾値を比較したところ、検出濃度が臭気閾値を上回っていることから、異臭原因物質と推測することができた。

また、異臭原因を推測するため、包装食品を中味の外側、内側、包装パッケージに分けて測定したところ、これらの成分はパッケージに多く含まれており、パッケージから包装食品の中身に移行したことを推測することができた。

異臭の原因を特定するには、異臭成分を抽出するための前処理、異臭成分のにおいの質や臭気閾値といった異臭情報、実際においを確認するための手段などのテクニックやノウハウが必要になってくる。異臭分析システムは、主要な異臭原因物質のGC/MS情報およびにおいの質や臭気閾値といったにおいの質が登録されているシステムであり、異臭分析の知識や経験を持たない作業員でも、容易に異臭の原因物質を特定することができる。本システムは食品や容器包装などの異臭クレームの原因調査に利用できる。

GC/MS異臭分析システム対応機種

GC/MS	: GCMS-TQシリーズ、GCMS-QP2010 Ultra
多機能オートサンブラ	: AOC-6000またはAOC-5000 Plus
におい嗅ぎ装置	: Sniffer-9000
多機能注入口	: OPTIC-4 (※ OPTIC-4のLINEX機能には対応しておりません。)
OPTIC-4ワークステーション	: Evolution Workstation Ver. 4.5以上
GCMSワークステーション	: GCMSsolution Ver. 4.31以上
対応カラム	: InertCap 5MS/Sil (30 m、0.32 mm I.D.、df=0.5 μm) InertCap 17MS (30 m、0.25 mm I.D.、df=0.25 μm) InertCap Pure-WAX (30 m、0.25 mm I.D.、df=0.25 μm)

※ InertCapはジーエルサイエンス株式会社の商標です。



GC/MS



SIM、MRM分析用
GCMS-TQ8040



SIM分析用
GCMS-QP2010 Ultra

前処理装置



液体注入専用
オートインジェクタ AOC-20i
オートサンブラ AOC-20s



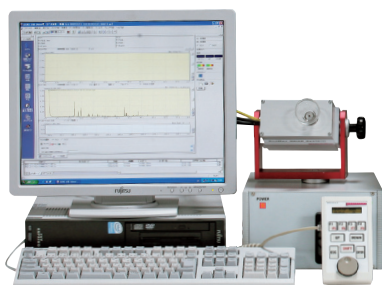
液体注入、ヘッドスペース、SPME用
多機能オートサンブラ AOC-6000



MonoTrap加熱脱着用
多機能注入口 OPTIC-4

※ MonoTrapはジーエルサイエンス株式会社の商標です。

におい嗅ぎ装置



検出された異臭成分のにおい確認用
Sniffer-9000

Sniffer-9000以外のにおい嗅ぎ装置も使用できる場合がございます。詳細は弊社までお問い合わせください。

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作者に帰属しており、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。

初版発行：2015年10月
© Shimadzu Corporation, 2015