

自動濃縮装置を用いたにおい嗅ぎ - GC/MSによる乳製品の『におい』評価

大分事業所 西島 裕人

1 はじめに

我々の身の回りには多くのにおいが存在しており、においに囲まれた空間で生活しているといえる。また、これらのにおいは「快適さ、不快さ、健康そして安全性」といった面で我々の生活に密接に関わっている。現在、においを持つ化学種は20～40万種程度と言われており¹⁾、それぞれが特異的なにおいを有している。自然界において、におい成分は単独には存在せず、常に混合物の複合臭として構成されていることから、これらのにおいの質は非常に多様性に富んでいる。また、各におい成分間には、相乗作用や相殺作用等の相互作用があり、においを理解することにおいて複雑さを増す要因となっている。このため、これらのにおい成分は科学的には捉えられず感覚的なものとして広く受け止められてきた。近年、においに対する世間の意識の変化に対応し、快適なおい環境づくりに向けて、2000年6月に環境庁(現環境省)から「におい環境指針」が以下の概要で発表された。

- ①「臭気環境目標」と「かおり環境目標」の設定

②「臭気環境目標」は、不快なおい
の低減と臭気に関する望ましい環境
の維持・達成を目標とする。

③「かおり環境目標」は、快適なかおり
環境の実現を目標とする。

④国、地方公共団体、事業者及び国民
の各主体が担うべき役割等について
提示

上記のにおい環境を設定し、その設定基準を達成するためには、「におい」を複合臭として感覚的にとらえるだけでなく、個々の成分が有するにおいの質及びにおいの強度も加味して科学的、かつ総合的に評価することが重要となる。しかし、個々のにおい成分を評価するための問題点として、におい成分の中には人間の鼻で嗅ぎ取れる限界の濃度(以降、嗅覚閾値と表す)がvolppb～volpptオーダーで非常に低濃度でもにおいを感じる化学種が存在するため、高濃度に検出された成分が、必ずしも人が感じるにおいの原因成分であるとは限らないという点が挙げられる。このため、におい成分の機器分析を行う場合、高感度検出が要求され濃縮操作が必須とな

るが、本操作は煩雑な作業を伴い、微量なおい成分を特定することが困難であることがある。そこで本誌では、自動濃縮装置を用いたにおい嗅ぎ-GC/MSにより、におい成分の濃縮条件について検討し、におい成分を一斉に簡易、かつ高感度に検出できる「におい評価技術」を見出した。その得られた技術を基に、我々の生活になじみ深い乳製品の放散ガスについて、におい成分を解析したのでその事例を紹介する²⁾。

2 自動濃縮装置を用いたにおい嗅ぎ-GC/MSの概要

自動濃縮装置を用いたにおい嗅ぎ-GC/MSの測定の流れを図1に示す。本装置は大きく分けると自動濃縮、GC/MS及びにおい嗅ぎの3つの装置から構成されている。

自動濃縮装置は、試料ガス中のにおい成分が微量しか存在しない場合が多いため、その微量なおい成分をこの装置を用いて濃縮する事で、測定感度を向上させること



図1 自動濃縮装置を用いたにおい嗅ぎ-GC/MSの測定の流れ

を目的とする装置である。GC/MSは自動濃縮装置で濃縮された種々のにおい成分をGCで分離後、MSで得られた質量数の情報を基に分離したにおい成分の構造推定を目的とする装置である。におい嗅ぎ装置はGCで分離されたにおい成分毎に、実際に測定者が鼻でにおいを嗅ぎ、におい成分の質及び強度といったにおいの官能的な測定を目的とする装置である。これらの装置を組み合わせることで、におい成分の構造情報とともに、実際の人間の感覚を加味した官能的な測定を実施する事が出来る。検出した成分次第ではあるが、分析機器の感度が人間の嗅覚より劣っている場合があるため、非常に成分濃度が薄い場合、通常の分析機器では検出されないが、人間の嗅覚ではにおいを感じることもある。このような場合、自動濃縮装置を用いて高感度検出を図るとともに、におい嗅ぎ-GC/MSで人間の嗅覚と分析機器とを組み合わせることで、におい成分の特定ができる。このため、本装置を用いたにおい成分の測定法は、臭気の原因成分特定に、非常に有用なツールとなる。

3 試験方法

3.1 前処理の条件検討

前処理の条件検討として、自動濃縮の方法（低温濃縮、常温濃縮）及びGCカラムの種類（DB-WAX, DB-FFAP）を組み合わせ、4条件で比較検討を行った。自動濃縮装置としてENTECH製ENT-7100Aを、GC/MSとしてAgilent Technologies製GC6890N+MSD5975B型を使用した。試料ガスは3Lサンプリングバッグ内にヨーグルトを5g入れ不活性ガスを充填し、室温管理（20℃）された試験室内で30分静置することにより調製した。静置終了後に3Lサンプリングバッグ内のガスを自動濃縮装置に導入し、GC/MSによるスキャンモードの測定を行った。検出された成分のマススペクトルについてライブラリー検索と解析を実施した。

また、乳製品で一般的に検出が予想され

る8種の脂肪酸（C2～C7の範囲）の混合ガスを調製後、上記と同様の4条件での測定を行い、検出された成分のマススペクトルについてライブラリー検索と解析を実施し、脂肪酸の検出の確認を行った。

3.2 乳製品の分析

8種（ヨーグルト、チーズ5種、バター2種）の乳製品について各試料ガスを3.1と同様に調製し、常温濃縮/DB-FFAPの分析条件により自動濃縮装置を用いたにおい嗅ぎ-GC/MSで測定を実施した。検出された成分のマススペクトルについてライブラリー検索と解析を実施するとともに、カラム出口においてにおい嗅ぎ装置でにおいを嗅ぎ、においを感じた時点でマーケティングを行った。判別可能であった場合は、そのにおいの質を記録した。

3.3 閾希釈倍数を用いたにおい成分の解析³⁾

におい成分はそれぞれ嗅覚閾値を異にするため、物質濃度ではにおいの感覚量の

大きさは分からない。そこで、検出された物質濃度をそれぞれの嗅覚閾値（文献値）で除するとにおいの感覚量の数値になる。この計算値を閾希釈倍数といい『1』を超えて大きな値になるほど、においへの感覚的な影響が強いことになる。このため、本検討において各乳製品で検出されたにおい成分の気中濃度と嗅覚閾値から算出した閾希釈倍数を用いて、検出された成分のにおいの寄与度を評価した。

$$\text{閾希釈倍数} = \frac{\text{におい成分濃度}}{\text{におい成分の嗅覚閾値}}$$

4 結果

4.1 濃縮及び分析条件の検討

表1に濃縮及び分析条件の検討結果を、図2に濃縮装置を用いたGC/MSによる

表1 濃縮及び分析条件の検討結果

濃縮メソッド/GC使用カラム	脂肪酸検出	ピーク形状
低温濃縮/DB-WAX	×	×
常温濃縮/DB-WAX	○	×
低温濃縮/DB-FFAP	×	○
常温濃縮/DB-FFAP	○	○

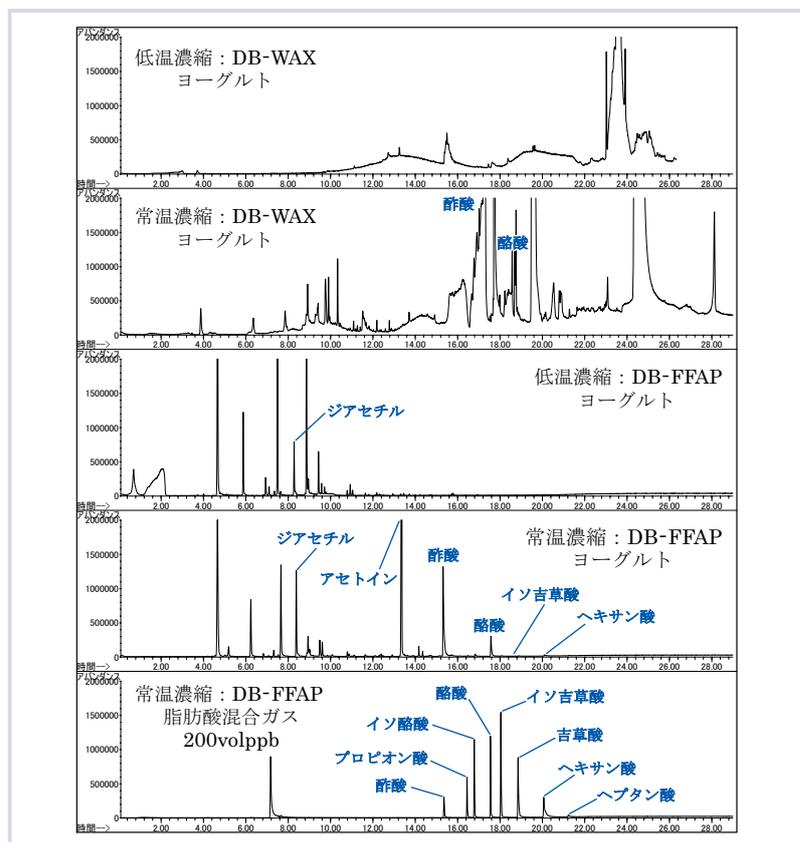


図2 濃縮装置を用いたGC/MSによるトータルイオンクロマトグラム

トータルイオンクロマトグラム（上から 1～4 段目：ヨーグルト, 5 段目：脂肪酸混合ガス）を示す。

ヨーグルトを用いた脂肪酸検出の前処理条件検討において、低温濃縮 /DB-WAX では脂肪酸は検出されず、ピーク形状も悪い結果となった。常温濃縮 /DB-WAX では、酢酸及び酪酸の脂肪酸は検出されたが、分離及びピーク形状が悪かった。分離及びピーク形状の改善を図るために DB-FFAP に変更した結果、低温濃縮 /DB-FFAP ではヨーグルトのようににおいを持つジアセチルが検出され、ピーク形状は改善されたが、脂肪酸は不検出となった。常温濃縮 /DB-FFAP では良好なピーク形状を示し、ジアセチル、アセトインといった乳製品特有のにおい成分が検出され、脂肪酸である酢酸、酪酸、イソ吉草酸及びヘキサノ酸も検出されるようになった。検討した 4 条件で最も検出結果が良好であった常温濃縮 /DB-FFAP において、C2～C7 の範囲で 8 種の脂肪酸の混合ガスを測定した結果、検討したすべての脂肪酸のピークが volppb

オーダーという高感度で検出された。

4.2 乳製品の分析

8 種の乳製品の各試料ガスについて、自動濃縮装置を用いたにおい嗅ぎ-GC/MS

で測定した結果を図 3 に示す。検出された成分の解析はにおい嗅ぎ装置でにおいを感じた保持時間近辺を中心に行った。その推定成分と、におい嗅ぎ装置で実際に感じたにおいの質を表 2 に示す。検出成

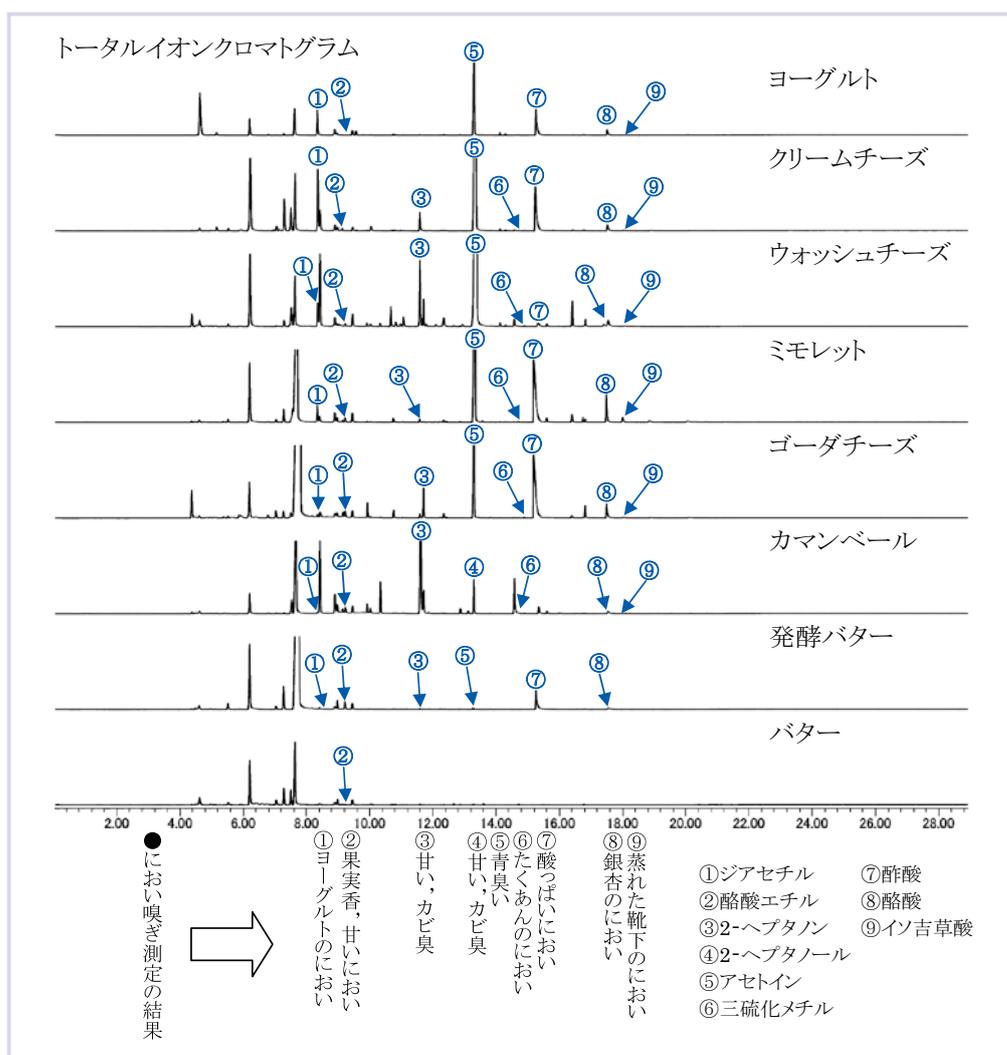


図3 8種の乳製品について自動濃縮装置を用いたにおい嗅ぎ-GC/MSによる測定結果

表2 8種の乳製品について自動濃縮装置を用いたにおい嗅ぎ-GC/MSによる測定結果

単位: volppb

ピーク No.	推定成分名	検出成分のトルエン換算値 ^[1]								嗅覚閾値 ^[2]
		ヨーグルト	クリームチーズ	ウォッシュチーズ	ミモレット	ゴーダチーズ	カマンベール	発酵バター	バター	
1	ジアセチル	66	150	61	50	10	2.8	1.2	-	0.050
2	酪酸エチル	2.1	0.5	12	13	33	17	24	0.6	0.040
3	2-ヘプタノン	-	51	190	7.9	12	590	2.2	-	6.8
4	2-ヘプタノール	-	-	-	-	-	32	-	-	(4.8)1-ヘプタノール
5	アセトイン	350	980	1600	710	420	-	3.7	-	(500)メチルイソプロピルケトン
6	三硫化メチル	-	0.4	2.8	0.4	1.0	0.2	-	-	1.66
7	酢酸	110	210	11	510	360	-	84	-	6.0
8	酪酸	21	21	31	90	59	13	7.9	-	0.19
9	イソ吉草酸	0.6	0.4	2.3	22	5.7	2.2	-	-	0.078

注 [1] 検出成分のトルエン換算値 数値表示: 検出される

-: 不検出

注 [2] 検出成分の嗅覚閾値: 人間の鼻でにおう限界の濃度

文献値を記載 括弧書き数値: 参考成分の嗅覚閾値を記載

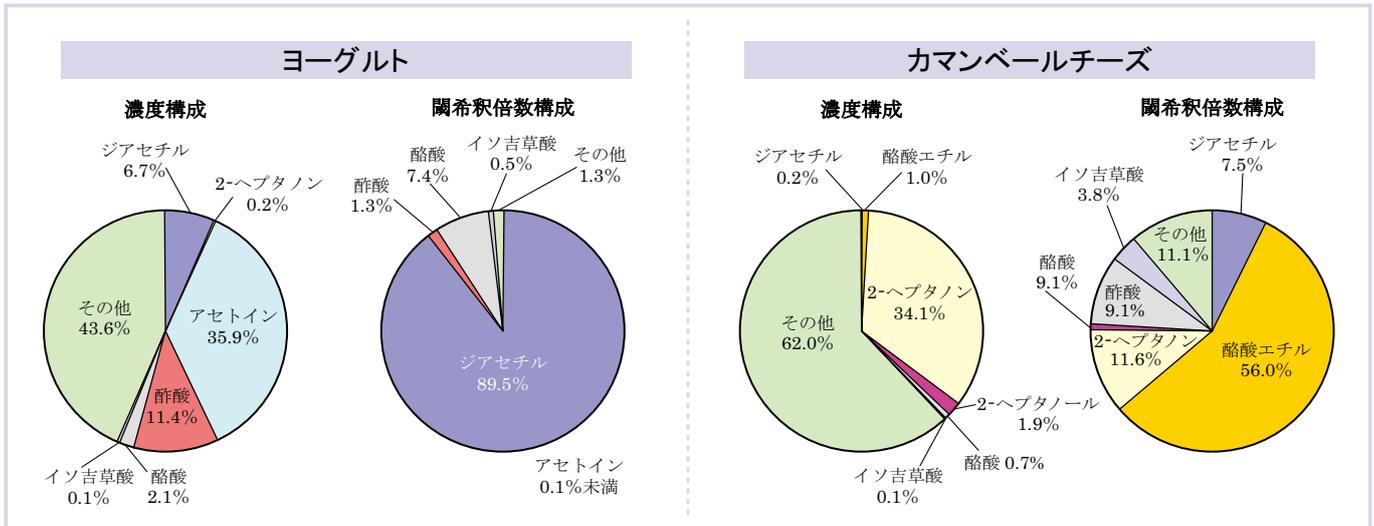


図4 検出されたにおい成分の濃度構成と閾希釈倍数構成の関係

分の量的関係は、検出された成分の感度が全てトルエンと等しいと仮定して、トルエンのピーク面積と各成分のピーク面積との比によって濃度を算出した（トルエン換算）。9種の成分が主なおい成分として検出された。それらのおい成分は、ヨーグルトで検出されたジアセチル、アセトインといった乳製品に特徴的なものや、エステルで果実香のある酪酸エチル、硫黄化合物でたくあんのようなにおいである三硫化メチル、不快なおいである3種類の脂肪酸等、様々なにおい成分の存在が確認された。また、検出されたにおい成分やその濃度は各乳製品で異なっていた。

4.3 閾希釈倍数を用いたにおい成分の解析

検出された成分について、においの寄与度を評価するためにヨーグルトとカマンベールチーズを例に閾希釈倍数による解析を実施した。検出されたにおい成分の濃度と閾希釈倍数の構成比を比較した結果を図4に示す。

ヨーグルトで検出されたGC/MS測定による濃度構成比では、アセトイン(35.9%)、酢酸(11.4%)、ジアセチル(6.7%)の順番であったが、閾希釈倍数を用いた構成比では、濃度構成比とは大きく異なり、ジアセチル(89.5%)で大

部分を占め、ヨーグルトの主たるにおい成分がジアセチルであることが分かった。閾希釈倍数法におけるその他の成分として酪酸(7.4%)、酢酸(1.3%)、イソ吉草酸(0.5%)の脂肪酸が認められ、ジアセチルと3種の脂肪酸で約99%を占めた。濃度構成として主要成分であったアセトインは、閾希釈倍数では0.1%以下であり、ヨーグルトのおい成分としてはほとんど寄与していないことが分かった。

カマンベールチーズでは、濃度構成比において2-ヘプタノン(34.1%)、2-ヘプタノール(1.9%)、酪酸エチル(1.0%)の順番であったが、閾希釈倍数を用いた構成比では、濃度構成比とは大きく異なり、果実香のある酪酸エチル(56.0%)、甘いカビ臭である2-ヘプタノン(11.6%)、銀杏のようなにおいの酪酸(9.1%)の順番となった。これらの成分がカマンベールチーズの主たるにおい成分であることが分かった。

5 おわりに

自動濃縮装置を用いたGC/MS装置とにおい嗅ぎ装置を組み合わせることで、様々な試料からのにおい・かおり成分を高感度、かつ多角的に捉えることが可能となった。

濃縮及び分析条件の検討を行った結果、

乳製品のような複雑な複合臭を持つ試料のおい成分の一斉検出が可能となり、閾希釈倍数を用いてにおい成分を解析することで、官能評価に近い形でおい成分評価が可能となった。

当社では食品や家電製品⁴⁾など、様々な試料のおい成分を定量的に評価するとともに、閾希釈倍数を用いたにおいへの寄与度のデータを蓄積している。今後もこの蓄積した技術を活かしてお客様からの様々な試料のおい成分分析の要請に応え、快適な生活環境維持に貢献したい。

文献

- 1) 川崎通昭, 堀内哲嗣郎: 改訂 嗅覚とにおい物質, 社団法人におい・かおり環境協会, 2005.05, p.2 (2005)
- 2) 西島裕人 他: 第25回におい・かおり環境学会講演要旨集, pp.80 (2012)
- 3) 八坂義行: 原材料・最終製品の臭気クレーム毎にみたにおい原因分析/評価マニュアル, pp.207-216 (2012)
- 4) 大嶋洋司 他: SCAS NEWS 2008-II (Vol.28) pp.11-14



西島 裕人
(にしじま ひろと)
大分事業所