

## ●におい嗅ぎ GC/MS 分析による製品中の臭気成分分析

Analysis of odor compounds in products using gas chromatography-olfactometry/mass spectrometry

平林 未希  
Miki Hirabayashi

Key Word: GC/MS, GC-Olfactometry (GC-O)

### 1 はじめに

臭気分析は、製品の品質向上や顧客満足度の向上を目的として、当社において重要な役割を担っている。具体的には、製品トラブルへの対応や、製品開発過程で副次的に発生する臭気の原因究明、さらには消臭剤の研究・開発に関連した分析など、多岐にわたるニーズが存在する。

「におい」の特性については、以下の点が挙げられる。

#### ① におい成分の種類によって検知閾値が大きく異なる

検知閾値とは、においを検知できる最小濃度を意味する。例えば、二酸化硫黄の検知閾値は 0.87 vol ppm であるのに對し、メチルメルカプタンは  $7.0 \times 10^{-5}$  vol ppm と、同じ硫黄化合物でもその値は大きく異なる<sup>1)</sup>。複数の成分が同じ濃度で存在していても、ある成分は強くにおいを感じられる一方で、別の成分は殆どにおいを感じない場合がある。

#### ② におい成分の濃度によってにおいの質が変化する

同じにおい成分でも、低濃度では心地よい香りとなる一方、高濃度では不快な臭気となる場合がある。例えば、デカナールは低濃度では柑橘系の香りとして感じられるが、高濃度では油脂臭として感じられることが知られている<sup>2)</sup>。

#### ③ におい成分同士の相互作用が働く

複数のにおい成分が混在すると、複合臭が生じ、個々の成分だけでは説明できない独特なおいとなることがある。また、あるにおい成分が強く感じられることで、他の成分のにおいがマスキングされ、感じにくくなる場合がある。これらの特性が、臭気分析を複雑なものにしている。

当社では、臭気分析のファーストチョイスとして、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計 (HS-GC/MS) を用いている。ヘッドスペースバイアルに被験試料を封入し、揮発成分を GC に導入する。カラム分離した成分を MS 検出で化合物同定し、GC/MS 用臭気分析ライブラリを活用して臭気原因の特定を行う。

しかし、上述したとおり、においの検知閾値は化合物ごとに大きく異なるため、GC/MS クロマトグラムのピーク強度

がにおいの強度と一致するわけではない。また、臭気分析ライブラリに登録されていないにおい成分も多く、HS-GC/MS 分析のみでは臭気の原因究明が困難な場合が多い。こうした場合に有効な手法が、におい嗅ぎ GC (GC-Olfactometry : GC-O) である。MS や FID などの機器分析と併用し、「ヒトの嗅覚」を検出器として官能評価を行う<sup>3)</sup>。

本報では、当社の臭気分析について、臭気分析ライブラリの活用事例と、におい嗅ぎ GC/MS 分析事例を紹介する。

### 2 分析の原理

におい嗅ぎ GC/MS は、GC のキャピラリーカラム出口を二方向に分岐し、一方を MS へ、もう一方をおい嗅ぎポートへ導入することで、測定者が直接においを嗅ぐことできる構成となっている(図 1)。MS 検出で化合物を同定すると同時に、測定者はにおいの質や強度を確認し、におい嗅ぎシグナルとして記録する(図 2)。食品や化粧品の香気分析や、環境中の臭気分析など、広い分野で利用されている。

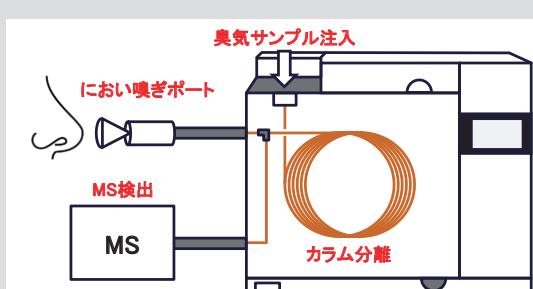


図 1 におい嗅ぎ GC/MS 装置概要

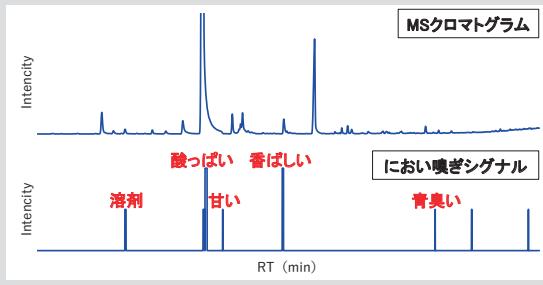


図 2 におい嗅ぎ GC/MS 分析例

におい嗅ぎ GC/MS 分析を行うためには、何らかの方法でにおい成分を捕集し、分析装置に導入する必要がある。多くのにおい成分は検知閾値が非常に低いため、MS で検出可能な濃度まで濃縮操作を行うことが重要である。におい嗅ぎ GC/MS 分析と組み合わせて用いられる捕集・濃縮操作としては、ヘッドスペース法、固相吸着・加熱脱着法、固相マイクロ抽出法などが挙げられる。以下に、これらの方法について簡単に説明する。

ヘッドスペース法 (HS) は、ヘッドスペースバイアルに被験試料を封入し、加熱保持によって気相部に揮発成分を抽出する方法である。加熱による試料変性の懸念がある場合は、室温付近で保持する。気・液（または気・固）平衡となった気相部の一部を直接サンプリングする「スタティック HS 法」と、吸着剤を充填した捕集管に気相部を通気して揮発成分を捕集・濃縮し、加熱脱離によって濃縮した揮発成分を得る「ダイナミック HS 法」がある（図3）。

固相吸着・加熱脱着法は、ダイナミック HS 法と同様に、捕集管を用いて揮発成分を濃縮する手法である。小型吸引ポンプの吸引口に捕集管を接続し、サンプルバックや環境中の空気を通気することで揮発成分を捕集する。サンプルの大きさや形状、量に制約が少ない点が特徴である。HS 法では感度が不足する場合や、低濃度の揮発成分を長時間かけて捕集・濃縮したい場合に有効な手法である。

固相マイクロ抽出 (Solid Phase Micro Extraction : SPME) は、SPME ファイバーに揮発成分を濃縮する手法である（図3）。SPME はマイクロシリンジ型で、液相または固相（両方組み合わせたものもある）がコーティングされたファイバーがシリンジ針内部に収納されており、GC 注入口に直接導入できる構造となっている。SPME ファイバーは様々な種類の固定相が市販されており、対象物質や用途に応じて選定する。

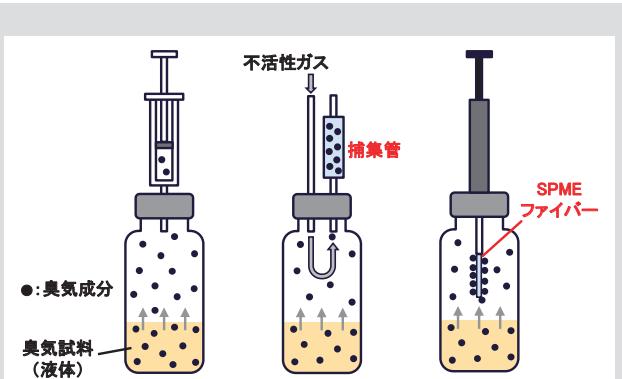


図3 HS 法と SPME 法の原理<sup>3)</sup>

試料の形態や量、噴き成分の濃度などの条件に応じて、適切な捕集・濃縮操作を選択することが噴き分析において重要なポイントとなる。

### 3 分析事例

#### 3.1 ポリアクリル酸製品の噴き分析

ポリアクリル酸製品の製造過程において、新規の潤滑油を使用したところ、製品に酸化した油のような噴きが生じた。これは通常品にはない噴きであり、新規潤滑油が噴きに関与している可能性が高いと考えられた。そこで、潤滑油成分の噴きへの寄与を評価するため、HS-GC/MS 分析を行った。

##### 3.1.1 被験試料

ポリアクリル酸製品の噴き品及び通常品を各 3 ロット、さらに潤滑油標品として新規潤滑油に配合されている界面活性剤 A と溶剤 B、従来品の潤滑油を供試した。噴き品のにおいては、わずかではあるが界面活性剤 A のにおいて類似していた。

##### 3.1.2 HS-GC/MS 分析

HS-GC/MS 分析条件を以下に示す。

(HS) 装置：日本電子製 MS-62071 STRAP

サンプル加熱：90°C × 15 分間

サンプリングモード：トラップモード

トラップ管：GL-Trap1 抽出回数：3 回

GC 注入（トラップ管加熱）：230°C × 3 分間

サンプル量：1 g（ポリアクリル酸製品）、1 滴（潤滑油）

(GC) 装置：Agilent 製 8890A 型 GC

カラム：CP-sil5CB (30 m × 0.32 mmI.D. df = 3.0 μm)

昇温条件：60°C (3 min) → 10°C/min → 300°C (5 min)

注入口温度：250°C

キャリアガス (SP 比) : He 1.5 mL/min (SP 比 1 : 20)

(MS) 装置：日本電子製 Jms-T2000 GC

質量分析範囲：m/z=29～600

GC-IF/イオン源温度：250°C/250°C

イオン化法：EI イオン化エネルギー：70 eV

イオン化電流：300 μA

##### 3.1.3 結果と考察

HS-GC/MS 分析結果を図4に示す。通常品及び噴き品からそれぞれ代表して 1 ロット分、潤滑油標品については界面活性剤 A のみを示した。ピーク数が多く、ロット間にも差異が見られたため、日本電子製 GC/TOFMS データ解析ソフトウェア「msFineAnalysis」の 2 検体比較分析機能を用いて、ロット差に左右されず再現性のあるピークを抽出した。抽出したピークのうち、通常品と噴き品の平均面積の強度比が大きいもの ( $\log_2(B/A) > 4$ , A : 通常品, B : 噴き品) についてピーク番号を振り、各ピークの化合物同定結果を表1にまとめた。また、各化合物について、アジレント・テクノロジー異臭分

析データベースを用いてにおいの質を調査し、その結果を記載した。ヘプタナール及びオクタナールについては、油脂臭を示すとの記載があり、酸化した油のような臭気の原因である可能性が示唆された。さらに、標品の測定結果から、これらの化合物は界面活性剤 A 由来であることが判明した。

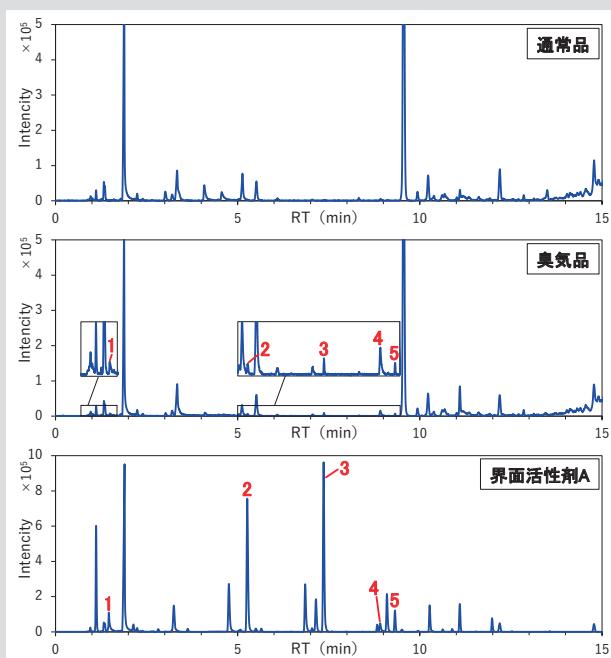


図4 ポリアクリル酸製品のHS-GC/MS分析結果

表1 臭気品に特徴的なピークの定性結果

ピーク番号	RT (min)	化合物名 <sup>*1</sup>	においの質 <sup>*2</sup>
1	1.47	ギ酸	-
2	5.29	ヘキサナール	青臭い、豆乳
3	7.38	ヘプタナール	油脂、蒸れ
4	8.92	ヘキサン酸	発酵、腐敗臭
5	9.34	オクタナール	油脂、けもの、柑橘

\*1) NIST ライブライサーチのベストヒット

\*2) アジレント・テクノロジーGC/MS用異臭分析データベースより引用

本例のように、汎用的な添加剤由来の異臭や、広く知られている天然成分や香料由来のにおいについては、臭気分析ライブラリを用いることで臭気成分を特定できる場合もある。

### 3.2 ポリアクリル酸エステル製品の臭気分析

ポリアクリル酸エステルの開発品において、フラスコ合成品（以下、小試品）では物性評価良好かつ臭気レベル合格であったが、スケールアップ後の実機製造品では臭気が強くなってしまう問題が発生した。この臭気は、残存モノマーなどの原料由来のものとは異なる独特なにおいであり、副生成物由来の臭気や、複数の臭気成分からなる複合臭が疑われた。そこで、におい嗅ぎ GC/MS 分析により臭気成分を同定し、臭気レベルの改善に役立てることを目的とした。

#### 3.2.1 被験試料

臭気の強い実機製造品をおい嗅ぎ GC/MS 分析に供した。また、小試品及び実機製造品の両方を HS-GC/MS 分析に供し、におい嗅ぎ GC/MS で同定した臭気成分について含有量の比較を行った。

#### 3.2.2 におい嗅ぎ GC/MS 分析

におい嗅ぎ GC/MS 分析は、一般財団法人 東海技術センターに分析を委託した。分析条件を以下に示す。

(前処理 : HS-SPME)

被検試料 1 g を 20 mL ヘッドスペースバイアルに入れ  
て SPME で 80°C × 40 分間吸着

SPME 用ファイバー : CAR/PDMS (Supelco)

(GC) 装置 : Agilent 製 7890A 型 GC

カラム : DB-WAXetr (30 m × 0.25 mmI.D. df = 0.5 μm)

昇温条件 : 35°C (3 min) → 15°C/min → 70°C → 20°C/min

→ 200°C → 30°C/min → 250°C (11.5 min)

注入口温度 : 250°C

キャリアガス (SP 比) : He 1.2 mL/min (SP 比 1 : 15)

(MS) 装置 : Agilent 製 5975c MSD

質量分析範囲 : m/z=33~500

イオン源温度 : 270°C イオン化法 : EI

※測定は複数回行い、再現性のある結果について言及されている。

#### 3.2.3 HS-GC/MS 分析

サンプルの加熱条件は顧客使用条件に近い 80°C とし、その他の設定値については、3.1.2 と同様の条件とした。

#### 3.2.4 結果と考察

実機製造品のおい嗅ぎ GC/MS 分析結果を図5に示す。測定者が記録したにおいの質と、近傍ピークのマススペクトルから臭気成分を同定した結果を表2に示す。

最も強く臭気を検出した成分は、アクリル酸エステル A (残存モノマー) であった。アクリル酸エステル A は臭気の質が異なるため主たる原因ではないと予想していたが、におい嗅ぎ GC 分析では実際にアクリル酸エステル A 由来の臭気を強く感じることができた。その他にも、添加剤 B や添加剤 C の分解物由来の臭気が検出され、被験試料の臭気はこれらの複合臭であることが明らかとなった。なお、におい検知したピークには化合物同定できないものもあり、MS で検出できないほど低濃度である場合や、ライブラリ未登録化合物である場合などの理由から未同定となった。

アクリル酸エステル A、添加剤 B 及び添加剤 C の分解物について、HS-GC/MS 分析により実機製造品と小試品の含有量

を比較した。小試品では、添加剤 B が未検出、アクリル酸エステル A 及び添加剤 C の分解物は実機製造品の約 20%（ピーカ面積で比較）であった。これらの結果は、実機製造品と小試品の臭気強度の差を反映していると考えられる。また、脱溶処理の最適化によりアクリル酸エステル A 及び添加剤 B を低減した試作品では、狙い通り臭気を低減できた。

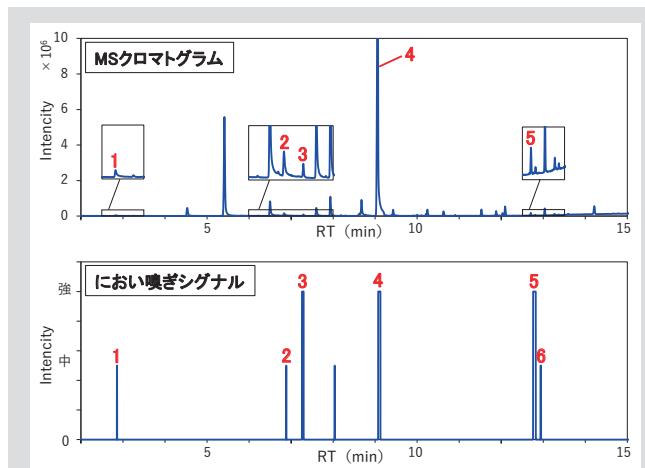


図 5 実機製造品のにおい嗅ぎ GC/MS 分析結果

表 2 臭気ピークの定性結果

ピーク番号	におい検知時間(min)	においの質	近傍ピークのライブラリ同定結果
1	2.8	腐敗臭	添加剤Cの分解物
2	6.8	溶剤	-
3	7.2	苦い, 溶剤	添加剤B
4	9.0	苦い, 溶剤	アクリル酸エステルA
5	12.7	香ばしい	-
6	12.9	苦い	-

本例のように、においの質が把握しづらい複合臭について、カラム分離した成分をリアルタイムで官能評価することで、においの情報をより深く把握することができる。

### 3.3 プラスチック成型品の臭気分析

プラスチック成型品の特定ロットで、通常ロットにはない臭気が生じた。官能評価の結果では、通常品は殆ど無臭であるのに対し、臭気品には明確なにおいがあり、感じ方には個人差がみられた（表3）。評価者の約半数が感じた不快な臭気成分は、検知閾値に近い濃度と予想される。臭気原因を特定するため、におい嗅ぎ GC/MS 分析を実施した。

表 3 プラスチック臭気品の官能評価結果

人数(7人中)	官能評価結果
3人	汗臭いようなにおい(不快)
1人	汗臭いようなにおいと石鹼や柑橘系のようなにおいの複合臭
3人	石鹼や柑橘系のようなにおい(不快ではない)

### 3.3.1 被験試料

臭気品と通常品の両方をにおい嗅ぎ GC/MS 分析に供し、比較分析を行った。

### 3.3.2 におい嗅ぎ GC/MS 分析

におい嗅ぎ GC/MS 分析は、一般財団法人 東海技術センターに分析を委託した。分析条件を以下に示す。

(前処理：固相吸着・加熱脱着)

被検試料 2 cm × 6.5 cm を 10 L テ ドラーバッグに入れ、窒素を約 4 L 封入 → 60°C の恒温槽に入れ、1 時間後に Tenax TA チューブで 1 L サンプリング

(TDU) 装置 : Gerstel 製 TDU2

TDU-HIT 条件 : 260°C

CIS 条件 : -40°C (1.5 min) → 12°C/sec → 260°C (54 min)

(GC) 装置 : Agilent 製 7890B 型 GC

カラム : DB-HeavyWAX

(30 m × 0.25 mm I.D. df = 0.5 μm)

昇温条件 : 35°C (5 min) → 5°C/min → 70°C → 8°C/min → 260°C (10 min)

注入口温度 : 260°C

キャリアガス (SP) : He 1.2 mL/min (Lowsplit)

(MS) 装置 : Agilent 製 7250GC/Q-TOF

質量分析範囲 : m/z=33~600

イオン源温度 : 200°C

イオン化法 : EI

### 3.3.3 結果と考察

臭気品のにおい嗅ぎ GC/MS 分析結果を図6に示す。測定者が記録したにおいの質と、近傍ピークのマススペクトルから臭気成分を同定した結果を表4に示す。

臭気品のにおいの質に最も近い成分はリナロールという結果になった。リナロールは花や柑橘のような爽やかな香りを呈する香氣成分であり、官能評価を行った被験者の半数が感じた柑橘系のにおいと矛盾しない。残りの半数が感じた汗臭いような不快臭については、前処理によって臭気を濃縮した測定条件下でもにおい検知に個人差があり、再現性のあるにおい嗅ぎシグナルは得られなかった。また、測定者が臭気を感じた場合でも、MS クロマトグラムでピークが得られず、化合物同定には至らなかった。

比較のために測定した通常品のにおい嗅ぎ GC/MS 分析結果を図7及び表5に示す。通常品ではリナロールは検出されず、臭気品に特徴的な成分であることが分かった。また、臭気品の MS クロマトグラムで RT=14 min 付近にみられるピーク（図6(\*)）が、通常品では検出されなかった。このピークはシロキサン由来で、臭気には関与しないが、通常品と臭気品の差異を示す結果となった。

### ○プラスチック臭気品

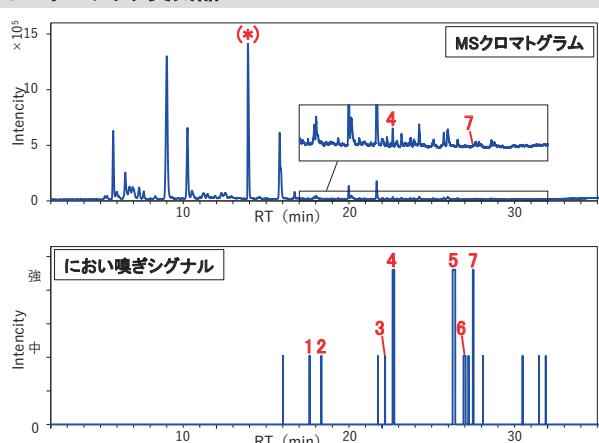


図6 プラスチック臭気品のにおい嗅ぎ GC/MS 分析結果

表4 臭気ピークの定性結果

ピーク番号	におい検知時間(min)	においの質	近傍ピークのライブラリ同定結果
1	17.6	苦い, 塩ビ	-
2	18.3	青臭い	-
3	22.2	苦い	-
4	22.6	柑橘, 爽やか	リナロール
5	26.3	フローラル	-
6	26.9	芳香	-
7	27.5	フローラル	$\alpha$ -イソメチルイオノン

### ○プラスチック通常品

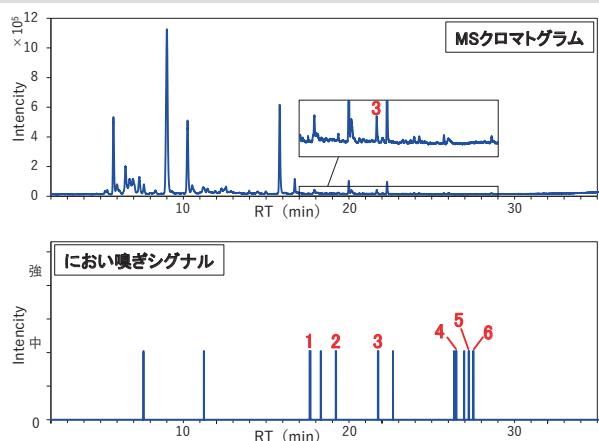


図7 プラスチック通常品のにおい嗅ぎ GC/MS 分析結果

表5 臭気ピークの定性結果

ピーク番号	におい検知時間(min)	においの質	近傍ピークのライブラリ同定結果
1	17.6	苦い, 塩ビ	-
2	19.2	塩ビ	-
3	21.8	苦い, 塩ビ	-
4	26.5	甘い	-
5	27.2	甘い	-
6	27.5	甘い	-

本例のように、においの感じ方に個人差がある場合、個人間でのにおいの感じ方のすり合わせや、濃縮処理をどこまで追求するかの判断が難しい。今回の事例では、不快な臭気成分の同定には至らなかったが、臭気品に特徴的なリナロールやシロキサンの混入源について調査することで、原因の特定に繋がると考えられる。

## 4まとめ

本報では、HS-GC/MS 分析及びにおい嗅ぎ GC/MS 分析を用いた臭気分析事例を紹介した。臭気分析は、におい成分の検知閾値や濃度依存性、成分間の相互作用など、複雑な要因が関与するため、単純な機器分析のみでは十分な原因究明が困難である場合が多い。適切な捕集・濃縮操作、臭気分析ライブラリの活用、におい嗅ぎ GC/MS 分析による化合物同定と官能評価を組み合わせることで、より詳細な臭気分析が可能となる。

また、複合臭やにおいの感じ方の個人差など、臭気分析の難しさを改めて認識する事例となった。におい嗅ぎ GC/MS 分析については外部機関の協力を得ているが、当社においても前処理方法の検討や自社ライブラリの拡充を進め、臭気分析の精度向上を図りたいと考えている。

顧客満足度の向上及び製品開発への貢献を目指し、今後も臭気分析技術のさらなる深化に取り組む所存である。

## 引用文献

- 永田好男, 竹内教文. 三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果. 日本環境センター所報. 1990, no.17, p.77-89.
- 斎藤幸子, 井濃内順, 綾部早穂, 吉井文子, 中野詩織. 嗅覚概論 においの評価の基礎. 公益社団法人におい・かおり環境協会, 2014, p.34.
- 長谷川登志夫, 藤原隆司, 藏屋英介. 実践 ニオイの解析・分析技術 香気成分のプロファイリングから商品開発への応用まで. 株式会社エヌ・ティー・エス, 2019, p.152, 83-92.