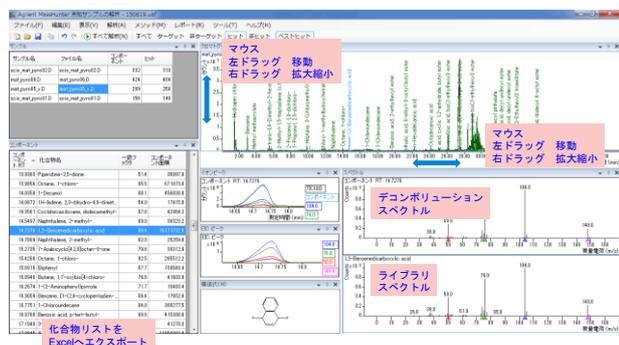




MassHunter 「未知サンプルの解析」 ソフトウェアによる異臭成分の解析



＜要旨＞ トラブル品と正常品において、トータルイオンカレントクロマトグラム (TIC) の比較では差異が判別できないデータに対し、MassHunter 「未知サンプルの解析」ソフトウェアのクロマトグラムデコンボリューション機能を用いれば、差異のあるピークを見つけ出せることがあります。その応用として、緑茶飲料に異臭 8 成分を添加し検討を行いました。この実験では、添加品と未添加品との間に、TIC 上の差異は認められませんでした。未知サンプルの解析を使えばそのわずかな差異を検出することができました。

Key Words: MassHunter 「未知サンプルの解析」、クロマトグラムデコンボリューション、トラブル品、異臭、クロロフェノール類、カビ臭原因物質、緑茶、固相マイクロ抽出 (SPME)、GC/MS

1. はじめに

異臭成分は嗅覚閾値が低いものが多く、実際のクロマトグラムを見ますと、同時に抽出されるマトリクス(夾雑物)のピークでほとんどが占められ、異臭成分のピークは微小かつマトリクスと重なることが多いです。そのため、正常品と比較しても、トータルイオンカレントクロマトグラム (TIC) 上では見分けられない場合も多く、異臭成分の特定に至らないこともあります。

そこでクロマトグラムデコンボリューションを用いて、ピークの抽出を試みました。クロマトグラムデコンボリューションとは、GC/MS データにおいて各 m/z のマスクロマトグラムから、同一のリテンションタイム (RT) 及び同一の形状を有するピークを一つのマススペクトルとして再構築するものです (Fig.1 参照)。この機能を用いることにより、重なり合ったピークから、単一成分の純粋なマススペクトルを取り出すことができます。

本アプリケーションノートでは、緑茶飲料に異臭成分を添加したものを、固相マイクロ抽出 (SPME)-GC/MS により分析を行い、その結果の解析にクロマトグラムデコンボリューションを適用し、良好な結果が得られたので報告します。

2. 測定条件

- 装置: GERSTEL 社 MPS2 多機能オートサンブラ
- Agilent 社 7890A GC/5975C TAD MSD (SPME)
- ファイバー: Sigma-Aldrich 社 DVB/Carboxen/PDMS (2cm)
- 試料 : 10ml (塩化ナトリウム 3g: 塩析)
- バイアルサイズ: 20ml バイアル
- 加熱温度 : 60°C
- 抽出時間 : 30 分間 (GC)
- 注入法 : スプリットレス、2min
- 注入口温度: 270°C
- カラム : HP-5ms 30m, 0.25mm, 0.25 μ m
- オープン温度: 40°C (3min)-10°C/min-280°C (5min)
- カラム流量 : 1.2ml/min (コンスタントフローモード) (MS)
- トランスファーライン温度: 280°C
- イオン化モード: EI, 電子エネルギー: 70eV
- イオン源温度 : 230°C
- 測定モード : スキャン (m/z 29-400)

3. 結果及び考察

SPME ファイバーは、高感度分析に適した吸着型の DVB/Carboxen/PDMS (長さ 2cm) を用いました。Table 1 に検討を行った異臭成分の WHO ガイドラインあるいは嗅覚閾値を示しました。添加最低濃度は、カビ臭原因物質の 2-Methylisoborneol (2-MIB)、Geosmin、2,4,6-Trichloroanisole (2,4,6-TCA) は 10ppt、クロロフェノール類の 2-Chlorophenol、4-Chlorophenol、2,4-Dichlorophenol、2,6-Dichlorophenol、2,4,6-Trichlorophenol は 1ppb としました。

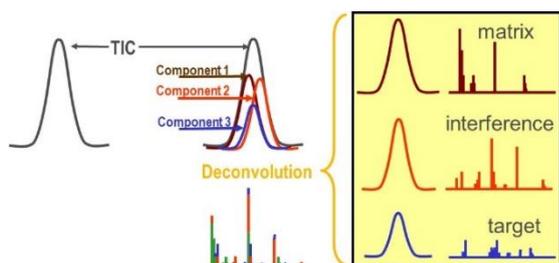


Fig.1 クロマトグラムデコンボリューション



Table 1 検討を行った異臭成分

#	化合物名	WHOガイドライン(*) あるいは嗅覚閾値	添加濃度
1	2-Chlorophenol	0.1-10ppb *	1ppb
2	2,4-Dichlorophenol	0.3-40ppb *	1ppb
3	2-Methylisoborneol (MIB)	5-10ppt	10ppt
4	4-Chlorophenol	250ppb **	1ppb
5	2,6-Dichlorophenol	3ppb **	1ppb
6	2,4,6-Trichloroanisole (TCA)	0.1-2ppt	10ppt
7	2,4,6-Trichlorophenol	2-300ppb *	1ppb
8	Geosmin	1-10ppt	10ppt

** 出典:「Advances in Taste-&Odor Treatment & Control」, Amer Water Works Assn (1995)

市販の緑茶飲料を試料として、Table 1 に記載した濃度の異臭成分を添加し、本法による分析を行いました。Fig.2 に緑茶飲料の異臭成分添加品及び無添加品のトータルカレントクロマトグラム (TICC) の拡大を示しました。TICC の目視による比較では添加品と無添加品において差が認められませんでした。次に、MassHunter「未知サンプルの解析」ソフトウェアによるクロマトグラムデコンボリューションを適用して、添加品と無添加品の比較を行い、その結果を Fig.3 に示しました。矢印部分に明らかに差が確認でき、それらの差異があったピークについて、クロマトグラムデコンボリューションによって得られたマススペクトルをライブラリ検索を行った結果を Fig.4 に示しました。

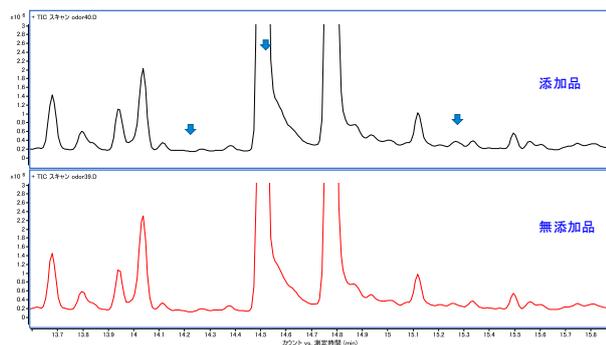


Fig.2 緑茶飲料異臭成分添加品(上図)及び無添加品(下図)の TICC

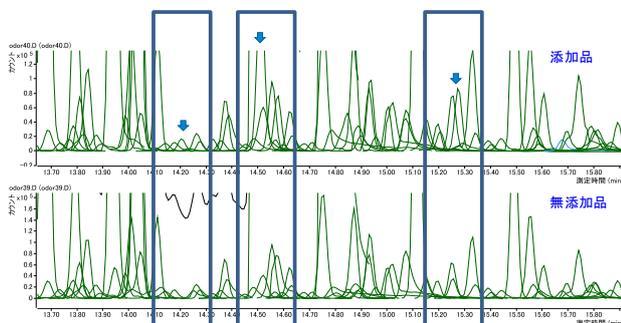


Fig.3 MassHunter「未知サンプルの解析」ソフトウェアのクロマトグラムデコンボリューションによるピーク抽出結果

クロマトグラムデコンボリューション後は、緑茶香気成分の干渉の少ないマススペクトルが得られ、スペクトル一致率は、2,4,6-TCA 88.3%、2,4,6-Trichlorophenol 68.3%、Geosmin 86.2%と良好な結果でした。また、2-Chlorophenol、2,4-Dichlorophenol、4-Chlorophenol、2,6-Dichlorophenol も検出されました。2-MIB は検出されませんでした。その 10 倍の濃度 100ppt では検出されました。

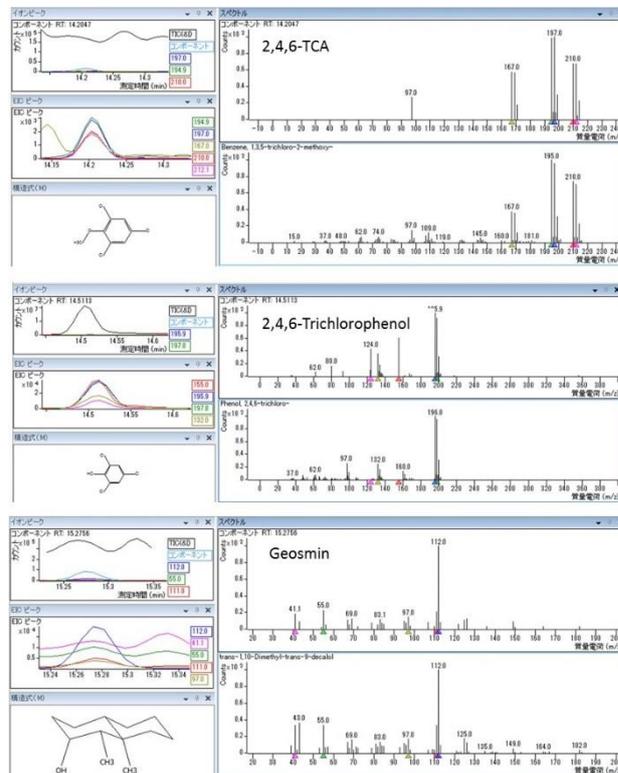


Fig.4 クロマトグラムデコンボリューションにより差異があったピークのライブラリ検索結果

4. 参考文献

- 1) SPME-GC/MS(スキャン)による異臭成分の高感度分析、アジレント・テクノロジー アプリケーションノート Pub No. GCMS-201007NK-004
- 2) 異臭分析における SPME-GC/MS 及び多変量解析技術の活用、アジレント・テクノロジー アプリケーションノート Pub No. GCMS-200912NK-001

【GC-MS-201609NK-003】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp

