

異臭分析用データベースを用いた MRM/Scan モードによる異臭成分の分析



＜要旨＞ 近年ニーズが高まっている食品の異臭分析では高感度かつ網羅的な分析が求められています。そのニーズに応えるトリプル四重極 GC/MS 用の *Intelligent* MRM データベース（MRM トランジションおよび最適コリジョンエネルギー搭載）およびスキンのマススペクトルライブラリ（異臭分析用データベース）を開発しました。MRM/Scan モードで測定することで、閾値の低いターゲット化合物の MRM 高感度検出と、スキャンモードによる網羅的な測定の同時測定が可能になりました。本報告では、サンプルに緑茶及び赤ワインを用いて、異臭分析用データベースや MRM/Scan の有効性を検討しました。

Key Words: 異臭、異臭分析用データベース、トリプル四重極 GC/MS

1. はじめに

近年、産地偽装や消費期限偽装あるいは農薬等の意図的な添加など、食品に関するトラブルがあとを絶たず、また食品の異臭に対して極めて敏感になってきております。しかしながら食品の異臭成分の分析は、原因となる成分を判定することは非常に難しく、その理由としては、異臭成分の分析は残留農薬分析のような測定対象化合物と基準値が決まった分析ではないために、網羅的なスキャン測定に基づくノンターゲット分析で原因成分を探さなければならないこと、閾値が成分によって大きく異なること、におい成分は食品そのものから多種類検出し、単品ではよい香りの成分でも食品との組み合わせで異臭とすることがある、などが挙げられます。

本アプリケーションノートでは、このシステムを食品中の異臭分析に適用した結果を紹介します。

2. 分析条件

装置：Agilent PAL3 RSI オートサンブラ

Agilent 7890B GC/7010A トリプル四重極 GC/MS

Agilent 7890B GC/7000C トリプル四重極 GC/MS

＜SPME＞

ファイバー：PDMS/DVB Stableflex 65µm (P/N SU57327U)

試料：緑茶、赤ワイン 各 10mL (塩析なし)

バイアルサイズ：20mL

加熱温度：60℃ 抽出時間：10 分間

注入口：S/SL 注入口温度：250℃

注入法：スプリットレス (1min)

ライナー：SPME 用ストレートウルトラライナートライナ (P/N 5190-4048)

カラム：

DB-WAX UI (30m, 0.25mm, 0.25µm, P/N 122-7032UI)

VF-5ms (30m, 0.25mm, 0.25µm, P/N CP8944)

カラム流量：1.1 mL/min (He、コンスタントフローモード)

オープン温度：

DB-WAX UI: 40℃ (3min)-10℃/min-250℃ (6min)

VF-5ms : 40℃ (3min)-10℃/min-300℃ (5min)

コリジョンガス：窒素 1.5ml/min

クエンチガス：ヘリウム 2.25ml/min

インターフェース温度：

DB-WAX UI: 230℃, VF-5ms 280℃

イオン源温度：250℃ 四重極温度：150℃

測定モード：MRM/Scan (*Intelligent* MRM 使用)

Scan m/z 29-350

ゲイン：1 (7010A), 10 (7000C)

チューニング：カスタムオートチューニング

MS ライブラリ：異臭分析用 MS ライブラリ/データベース

3. 結果及び考察

＜実験 1＞ 2,4,6 トリクロロアニソール (TCA) を緑茶及び赤ワインに 1ppt 添加し、MRM による検出を行いました。測定は 7010A、DB-WAX UI で行いました。SIM で測定した時との比較結果を図 1 に示しました。

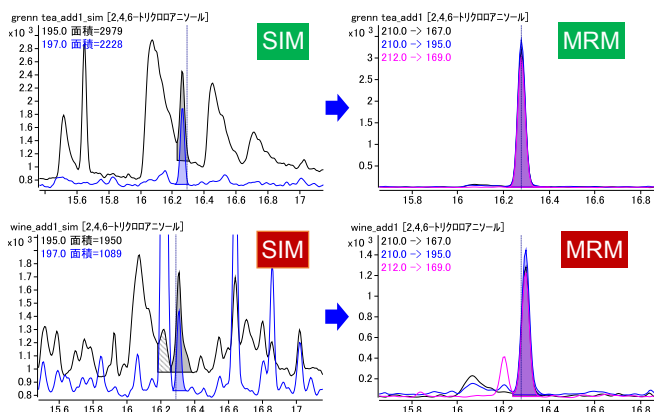


図 1. 緑茶(上)および赤ワイン(下)中の TCA(1ppt)の SIM クロマトグラム(左)および MRM クロマトグラム(右)



Agilent Technologies

また、MRM モードでは他の香気成分の検出も可能でした。図 2 に MRM モードで測定した赤ワインの MRM クロマトグラムの一例を示しました。エチルメルカプタン、イソ酪酸エチル、 γ -酪酸エチル、イソ吉草酸エチル、(-)- β -ピネン、酢酸、フルフラール、ベンズアルデヒド、イソ吉草酸、 α -テルピネオール、グアヤコールなど、多くの香気成分が検出されました。

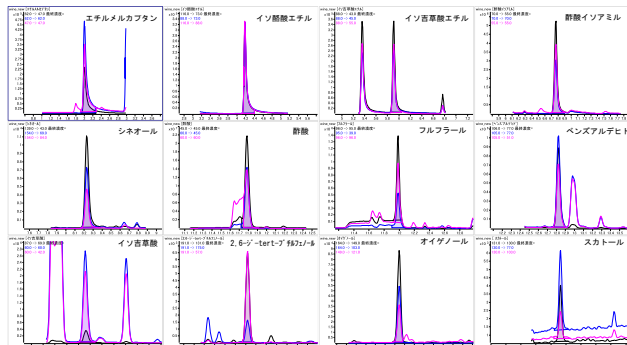


図 2. 赤ワイン中の臭い成分の MRM クロマトグラム

＜実験 2＞ 食品サンプルに他の食品などが混入した場合でも異臭成分として感じられることがあります。そこで、緑茶にコーヒーを 10～50%混合して、緑茶のみの場合とデータの比較を行いました。測定は 7000C、VF-5ms で行いました。

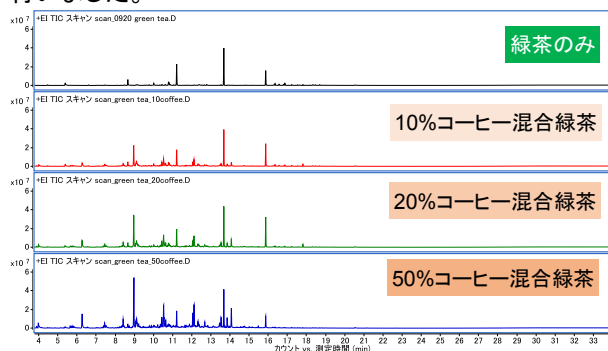


図 3. 緑茶にコーヒーを混合させたときの TICC

図 3 にコーヒーの TICC を示しました。10%のコーヒーを混合した緑茶では、緑茶のみに比べても TICC 上で差が見つけにくいことから「未知サンプルの解析」ソフトウェアを用いて、デコンボリューションおよびライブラリ検索を行いました。図 4 に「未知サンプルの解析」ソフトウェアの画面を示します。

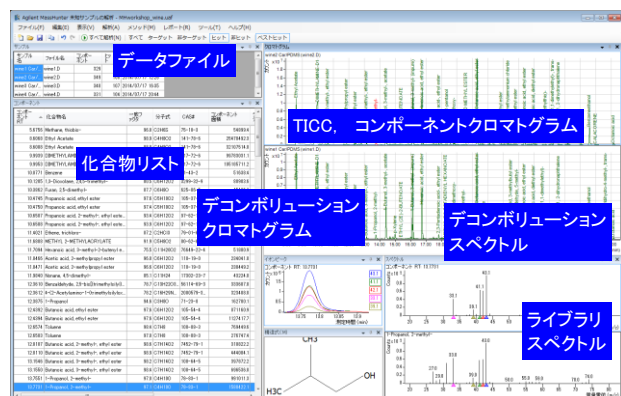


図 4. 「未知サンプルの解析」によるデコンボリューション例

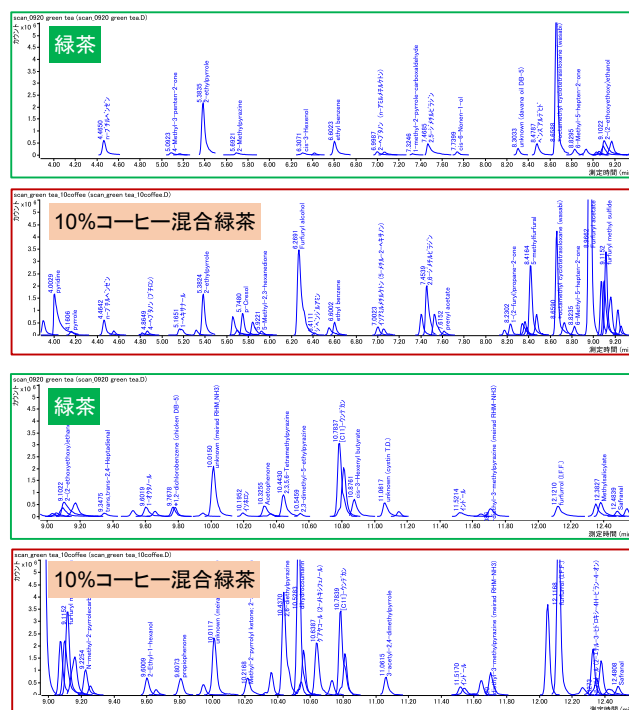


図 5. デコンボリューションによるコンポーネント(成分)検出 (上: 緑茶、下: コーヒーを 10% 混ぜた緑茶)

「未知サンプルの解析」ではライブラリサーチをかける際に複数ライブラリを選択できることから、異臭分析用ライブラリの他に香気成分用のライブラリを併用して検索を行いました。デコンボリューションの結果、コーヒーを混合した緑茶では緑茶のみのときと比較して以下のような多くのコンポーネント(成分)が検出されました。フルフラール類、2-メチル-2-ペンテナール、イソアミルメチルケトン、4-メチルベンジルアルコール、ピリジン、ピラジン類、グアヤコール、2-メトキシ-4-エチルフェノール、2-メトキシ-4-ビニルフェノール、ピロール類など。

4. まとめ

トリプル四重極 GC/MS では選択性の高い測定が可能のため、2,4,6-トリクロロアニソールのように閾値の低い成分でも容易に測定することが可能でした。また、MRM データベースを用いることで、他の香気成分についても容易に検出が可能でした。さらに MRM/Scan モードで測定することで、スキャンによる同時測定も可能になり、スキャンデータは「未知サンプルの解析」ソフトウェアを用いることで、デコンボリューションおよびライブラリ検索を一括で行うことができました。

【GC-MS-201701SG-002】

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



Agilent Technologies