

# MassHunter Quant 異臭分析用 ターゲットデコンボリューション 解析メソッドを用いた劣化サラダ油 および総菜の異臭分析



## Authors

服部 直美  
杉立 久仁代  
関口 桂  
佐久井 徳広  
野原 健太  
中村 貞夫

アジレント・テクノロジー  
株式会社

## 要旨

異臭分析においては、分析機器の性能向上により、試料の前処理や測定にかかる時間は短くなる一方、データの情報量は増え、データ解析に時間と労力を要する傾向にあります。異臭が原因となるトラブルが、解決すべき喫緊の課題と捉えられており“迅速”かつ“正確”に解析を行い、原因成分を特定することが求められています。

このアプリケーションノートでは、ターゲットを絞った正確かつ迅速な解析を実現するために、MassHunter Quant（定量）ソフトウェアに搭載されているターゲットデコンボリューション(TD)機能を用いて、異臭分析用 TD 解析メソッドを作成し、食用油の劣化臭、総菜の消毒臭の同定解析に用いた事例をご紹介します。

Key word：異臭、食用油、総菜、消毒臭、異臭分析用データベース、マススペクトルライブラリ、ターゲットデコンボリューション、MassHunter、GC/MS

## 1. はじめに

GC/MSを用いた食品中の異臭分析においては、クロマトグラムは多くの夾雑物(マトリクス)のピークで占められ、異臭原因成分のピークはマトリクスのピークと重なることが多く、トータルイオンカレントクロマトグラム(TICC)上では正常品との差異が容易には特定出来ないことがあります。そのため、スキャンデータの解析にはクロマトグラムデコンボリューションの利用が一般的に行われています。

Agilentでは独自に、カビ臭、消毒臭など異臭の原因物質となり得る化合物のデータベースを開発しており、そのライブラリにはマスペクトル、リテンションタイム(RT)、リテンションインデックス(RI)、化合物情報(分子量、構造式、CAS番号、匂いの種類や特徴など)が含まれています。

既発行のアプリケーションノート<sup>参考文献1)</sup>ではこの異臭分析用データベースを用いたノンターゲットデコンボリューションを紹介しています。スキャンデータ全体を対象としてデコンボリューションを行い、抽出したスペクトルに対してライブラリ検索を行う手法です。MassHunterソフトウェアのQuant(定量分析)に標準搭載されているMassHunter Unknown Analsys(未知サンプルの分析)を用いており、NISTライブラリ等の市販のライブラリとの併用で、網羅的な同定が可能となっています。

今回ご紹介するターゲットデコンボリューションは、特定のライブラリに登録されている成分にターゲットを絞ってデコンボリューションを行い、目的成分を探す手法で、異臭原因物質の候補の有無をより迅速に判別しやすいという特徴があります。

ターゲットデコンボリューションを行う異臭分析用TD解析メソッドをMassHunter Quantで作成し、種々の食品を用いてその有効性を検討しました。

## 2. 測定条件

|                 |                                                                                        |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 装置              | : Agilent PAL3 RSI 多機能オートサンプラ<br>Agilent 7890B ガスクロマトグラフ<br>Agilent 7000D トリプル四重極質量分析計 |
| <SPME><br>ファイバー | : PDMS/DVB Stableflex 65 $\mu$ m (P/N SU57327U)                                        |
| 試料              | : サラダ油1g<br>野菜ジュース10g(塩化ナトリウム3g塩析)<br>市販の総菜(牛すき煮)5g、カットキャベツ1g                          |
| バイアルサイズ         | : 20ml/バイアル                                                                            |
| 加熱温度            | : 60°C                                                                                 |
| インキュベーション時間     | : 5min                                                                                 |
| 抽出時間            | : 10min                                                                                |
| <GC><br>注入法     | : スプリットレス、3min                                                                         |
| ライナー            | : SPME用ストレートウルトラライナートライナー<br>(P/N 5190-4048)                                           |
| 注入口温度           | : 250°C                                                                                |
| カラム             | : DB-WAX_UI(30m $\times$ 0.25mm,0.25 $\mu$ m,P/N122-7032UI)                            |
| カラム流量*          | : 約1.1ml (リテンションタイムロック(RTL)を使用して決定、ベンゾチアゾール17.967min)<br>He、コンスタントフローモード               |
| オープン温度          | : 40°C(3min)—10°C/min—280°C(10min)                                                     |
| インターフェイス温度      | : 230°C                                                                                |
| <MS><br>イオン源温度  | : 250°C                                                                                |
| 四重極温度           | : 150°C                                                                                |
| 測定モード           | : Scan(m/z 29-350)                                                                     |
| MSライブラリ         | : 異臭分析用マスペクトルライブラリ                                                                     |

\*確度の高い解析結果が得られるよう、同一カラムを用い、カラム流量はRTL化合物が一定のRTに溶出するように設定した条件を用います。注入法や前処理方法の違いによるRTの変動がある際には、リテンションインデックス(RI)の併用が推奨されます。

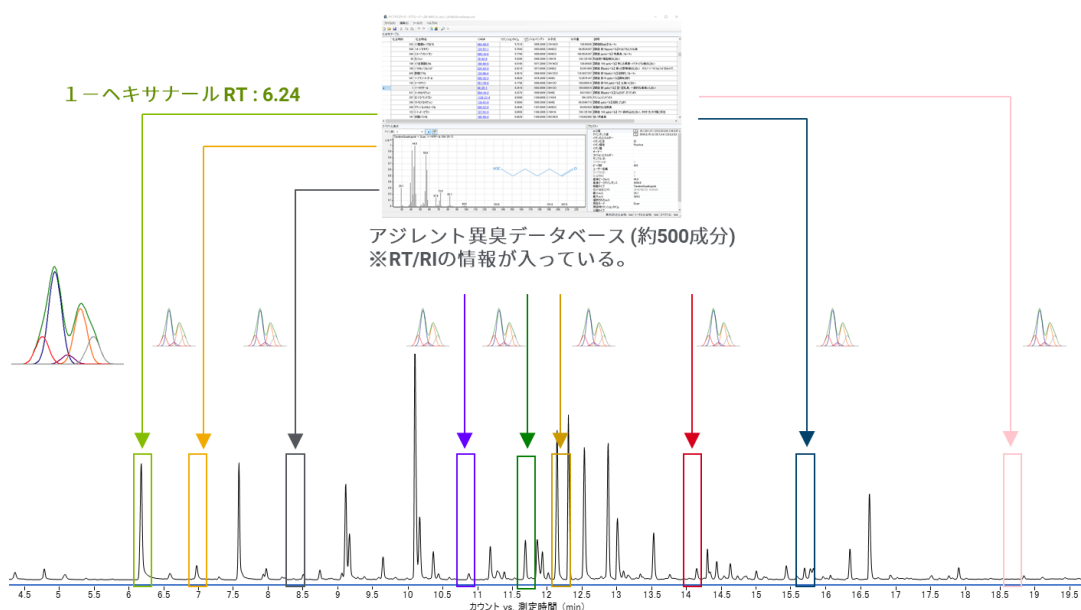


図1. ターゲットデコンボリューション(ライブラリに登録されている成分にターゲットを絞ってデコンボリューション)

### 3. 結果及び考察

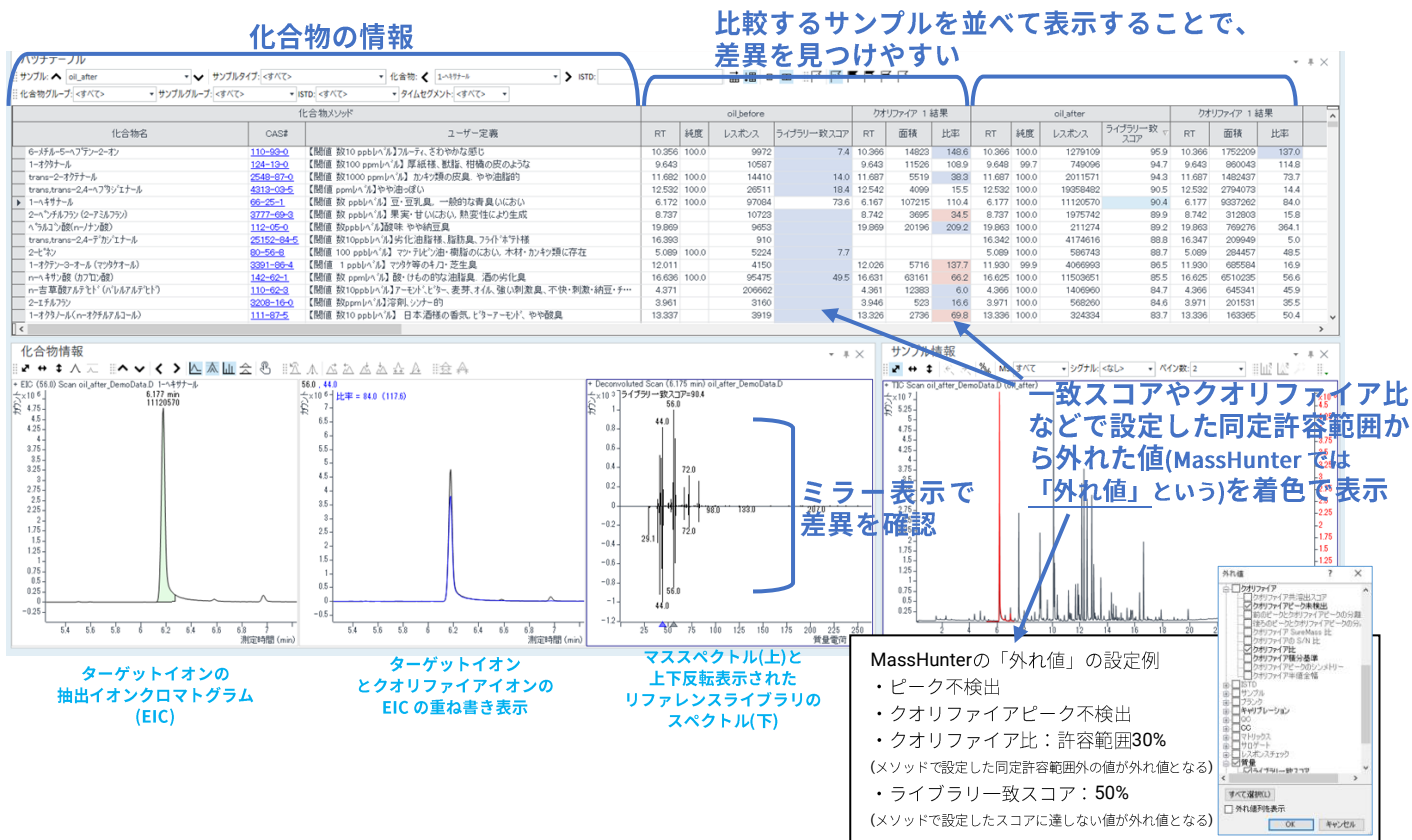


図2. MassHunter Quantのバッチテーブル表示画面の例（使用済サラダ油の分析）

#### 実験1

調理に使用し劣化したサラダ油と未使用のサラダ油 各1gを試料として本法で分析を行い、異臭分析用TD解析メソッドを用いて同定を行いました。

MassHunter Quantの表示画面の一例を示した図2では、テーブルで選択された、使用済みサラダ油の1-ヘキサナールについて抽出イオンクロマトグラム(EIC)等の解析結果が表示されています。画面を切り替えることなく短時間でターゲットイオンとクオリファイアイオンの比率やRTのずれを確認できることに加え、デコンボリュートした成分ピークのマススペクトルとライブラリスペクトルの比較と一

致率を精査することができます。ライブラリー一致スコアは90.4であり、測定イオンのRTとイオン比のみによる同定に較べて、より高い確度で使用済みサラダ油中の1-ヘキサナールを同定することができました。複数のサンプル/化合物の情報を一覧表示するバッチテーブル(図2上部)では、設定した同定許容範囲から外れた値(MassHunterでは「外れ値」という)を持つ試料及び化合物を着色(設定値に達しない値は青、設定範囲を超える値は赤)で表示します。また、「RT順」や「ライブラリー一致スコア順」などに並べ替え表示をさせることも、ワンクリックででき、試料間の差異を比較することが容易に行えます。

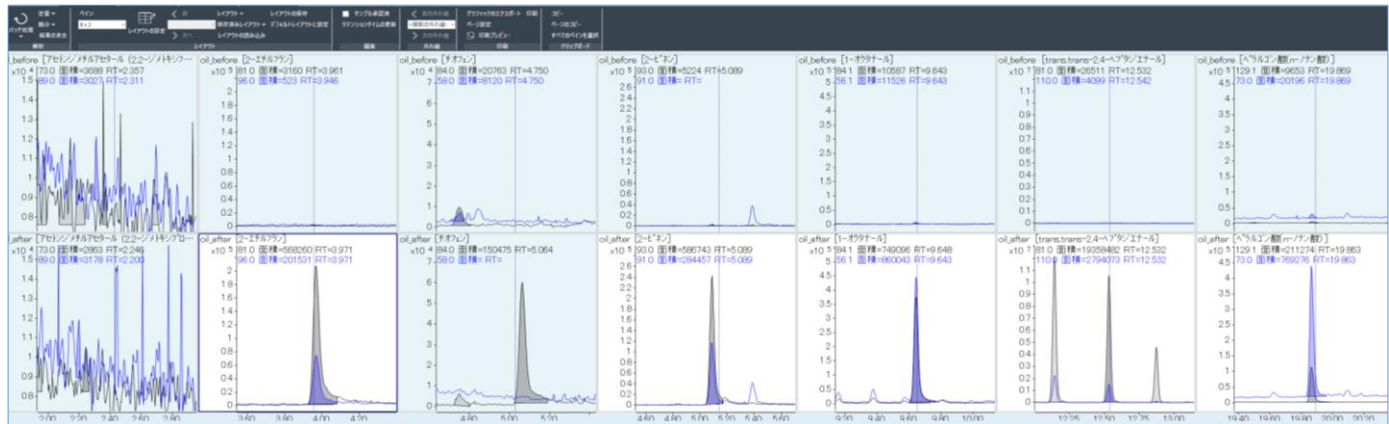


図3. MassHunter Quantのクロマトグラム一覧表示画面の例（設定した同定許容範囲から外れた値を持つ化合物は着色(ここでは青色)表示するように設定しています）

表1. 使用済みサラダ油で検出した異臭成分(ライブラリー一致スコア順、65%以上)

| 化合物名                          | CAS#       | ユーザー定義                                            | oil_before |        |                 | oil_after |          |                 |
|-------------------------------|------------|---------------------------------------------------|------------|--------|-----------------|-----------|----------|-----------------|
|                               |            |                                                   | RT         | レスポンス  | ライブラリー<br>一致スコア | RT        | レスポンス    | ライブラリー<br>一致スコア |
| 6-メチル-5-ヘプテン-2-オン             | 110-93-0   | 【閾値 数10 ppbiレベル】フルーティ、さわやかな感じ                     | 10.356     | 9972   | 7.4             | 10.366    | 1279109  | 95.9            |
| 1-エチル-3-メル                    | 124-13-0   | 【閾値 数100 ppmレベル】厚紙様、獣脂、柑橘の皮のような                   | 9.643      | 10587  |                 | 9.648     | 749096   | 94.7            |
| trans-2-エチル-3-メル              | 2548-87-0  | 【閾値 数1000 ppmレベル】おむつ類の皮臭、やや油脂的                    | 11.682     | 14410  | 14              | 11.687    | 2011571  | 94.3            |
| trans,trans-2,4-ヘプタジエナル       | 4313-03-5  | 【閾値 ppmレベル】やや油っぽい                                 | 12.532     | 26511  | 18.4            | 12.532    | 19358482 | 90.5            |
| 1-エチル-3-メル                    | 66-25-1    | 【閾値 数 ppbiレベル】豆・豆乳臭、一般的な青臭いにおい                    | 6.172      | 97084  | 73.6            | 6.177     | 11120570 | 90.4            |
| 2-メチル-3-メル (2-メチル-3-メル)       | 3777-69-3  | 【閾値 数 ppbiレベル】果実・甘いにおい、熱安性により生成                   | 8.737      | 10723  |                 | 8.737     | 1975742  | 89.9            |
| n-ヘキサン酸 (n-ヘキサン酸)             | 112-05-0   | 【閾値 数 ppbiレベル】酸味、やや納豆臭                            | 19.869     | 9653   |                 | 19.863    | 211274   | 89.2            |
| trans,trans-2,4-ヘプタジエナル       | 25152-84-5 | 【閾値 数10ppbiレベル】劣化油脂様、脂肪臭、ワックス様                    | 16.393     | 910    |                 | 16.342    | 4174616  | 88.8            |
| 2-エチル                         | 80-56-8    | 【閾値 100 ppbiレベル】ワ・ワビリン油・樹脂のにおい、木材・おむつ類に存在         | 5.089      | 5224   | 7.7             | 5.089     | 586743   | 88.7            |
| 1-エチル-3-メル (ワタナベ)             | 3391-86-4  | 【閾値 1 ppbiレベル】ワタナベ等のワタナベ・芝生臭                      | 12.011     | 4150   |                 | 11.93     | 4066993  | 86.5            |
| n-ヘキサン酸 (37-0)                | 142-62-1   | 【閾値 数 ppmレベル】酸・けもの的な油脂臭、酒の劣化臭                     | 16.636     | 95475  | 49.5            | 16.625    | 11503651 | 85.5            |
| n-吉草酸 (ワタナベ) (n-14-メル)        | 110-62-3   | 【閾値 数10ppbiレベル】アセトン・ビター・麦芽・強い刺激臭、不快・刺激・納豆・チーズ・煮れ臭 | 4.371      | 206662 |                 | 4.366     | 1406960  | 84.7            |
| 2-エチル-3-メル                    | 3208-16-0  | 【閾値 数 ppmレベル】溶剤、ジメチル                              | 3.961      | 3160   |                 | 3.971     | 568260   | 84.6            |
| 1-エチル-3-メル (n-14-メル)          | 111-87-5   | 【閾値 数10 ppbiレベル】日本酒様の香気、ビター・アセトン・やや酸臭             | 13.337     | 3919   |                 | 13.336    | 324334   | 83.7            |
| 1-ヘプタメル                       | 111-71-7   | 【閾値 数10 ppbiレベル】油脂劣化様・煮れ臭                         | 7.968      | 36802  | 27.5            | 7.968     | 740725   | 82.7            |
| trans-2-エチル-3-メル (trans-3-メル) | 6728-26-3  | 【閾値 10 ppbiレベル】豆乳・アセトン・のにおい                       | 8.94       | 165331 | 64.7            | 8.499     | 291698   | 82              |
| n-吉草酸 (n-ヘキサン酸)               | 109-52-4   | 【閾値 数 ppmレベル】煮れ臭、汗臭い・納豆様のにおい                      | 15.441     | 52901  | 26.2            | 15.431    | 2242890  | 81.9            |
| 2,4-ヘキジエナル③                   | 142-83-6   | 【閾値 10ppbiレベル】グリーンまたはジメチルの刺激臭、青臭い、やや油脂様のにおい、ジメチル  | 11.181     | 13789  |                 | 11.282    | 1090680  | 81.4            |
| 2,4-ヘキジエナル②                   | 142-83-6   | 【閾値 10ppbiレベル】グリーンまたはジメチルの刺激臭、青臭い、やや油脂様のにおい、ジメチル  | 11.282     | 7866   |                 | 11.282    | 1090680  | 81.4            |
| ③⑧-エチル                        | 111-65-9   | ワタナベ・ワタナベ                                         | 2.286      | 21733  | 30.8            | 2.291     | 333929   | 80.8            |
| ③⑧-エチル                        | 127-91-3   | 【閾値 100 ppbiレベル】ワ・森林浴のにおい、木材・おむつ類に存在              | 6.526      | 682    |                 | 6.597     | 4669510  | 80.5            |
| trans,trans-2,4-ヘプタジエナル       | 5910-87-2  | 【閾値 数 ppbiレベル】青臭い、生臭い、おむつ                         | 15.118     | 6477   |                 | 15.112    | 433733   | 80.4            |
| ジメチル                          | 123-35-3   | 【閾値 数10ppb~数100ppbiレベル】おむつ・樹脂様                    | 7.629      | 1854   |                 | 7.624     | 233021   | 79.5            |
| (R)-(+)-3-メル                  | 5989-27-5  | 【閾値 数100 ppbiレベル】柑橘・果実臭 (ワタナベ 様)                  | 8.196      | 9125   | 5.8             | 8.196     | 123114   | 79.1            |
| ヘキサン酸 (n-ヘキサン酸)               | 100-52-7   | 【閾値 数 pptレベル】ビター・アセトン・糖の花・梅酒のにおい                  | 12.927     | 25547  |                 | 12.926    | 147077   | 74.5            |
| 2-ヘキサン酸 (n-ヘキサン酸)             | 110-43-0   | 【閾値 数100 ppbiレベル】石けん・乳製品様のにおい                     | 7.928      | 7031   |                 | 7.928     | 784156   | 72              |
| アセトン酸                         | 79-09-4    | 【閾値数ppb】やや刺激臭、嫌な臭い                                | 13.033     | 56502  | 31.1            | 13.007    | 8940400  | 70.5            |
| 2-エチル-3-メル (2-エチル-3-メル)       | 104-76-7   | 【閾値 数10 ppbiレベル】溶剤、アセトン                           | 12.466     | 53378  | 22.2            | 12.016    | 223709   | 68.6            |
| cis-3-ヘキナル                    | 928-96-1   | 【閾値 数10 ppbiレベル】草、若葉の青臭さ                          | 11.181     | 15013  |                 | 11.186    | 546781   | 68.6            |
| 2,3-ジエチル                      | 14920-89-9 | 【閾値 数100 ppbiレベル】溶剤、ワタナベ                          | 4.264      | 988    |                 | 3.971     | 199344   | 68.4            |
| 酢酸n-ヘキサン酸                     | 112-06-1   | 【閾値 数ppb】花                                        | 11.181     | 19429  | 44.3            | 11.186    | 754712   | 67.4            |
| 酢酸                            | 64-19-7    | 【閾値 100 ppbiレベル】酢のにおい                             | 11.879     | 312946 | 62.9            | 11.859    | 5671302  | 67.4            |
| 3-メル酸-2-エチルメル                 | 688-84-6   | 【閾値 数100ppbiレベル】アセトン                              | 13.337     | 7128   |                 | 13.093    | 293565   | 67              |
| 3-メル酸-2-エチルメル                 | 103-11-7   | 【閾値 数10 ppbiレベル】甘い、アセトン                           | 12.421     | 3061   |                 | 12.016    | 427616   | 66              |
| 2,3-ジエチル                      | 625-86-5   | 【閾値 数100 ppbiレベル】溶剤、ワタナベ                          | 3.885      | 572    |                 | 3.971     | 193021   | 65.6            |
| α-ヘキシルン (p-ヘキシルン)             | 99-83-2    | 【閾値 数100ppbiレベル】ジメチル、シメチル、ワタナベ、木の香り               | 7.568      | 941    |                 | 7.624     | 233021   | 65              |

図3.にはMassHunter Quantのクロマトグラム一覧表示画面の例を示しました。カスタマイズ表示が可能なので、ここでは比較しやすいように、上段に未使用のサラダ油、下段に使用済みのサラダ油を同一スケール(y軸リンク)で表示させています。

設定した同定許容範囲から外れた値を持つ試料及び化合物を着色(ここでは青色、カスタマイズ可能)表示させる設定を行うと、外れ値を持たず、同定されたターゲット化合物は白色に表示されます。また簡単に同一スケールで比較できるため正常品と異常品の差異を見つけやすくなっています。

使用済みのサラダ油からは1-オクタナル、trans,trans-2,4-ヘプタジエナル、2-エチルフラン、ペラルゴン酸等、悪臭の原因となるアルデヒド類、フラン類、脂肪酸類、ケトン類が検出されています。表1.には使用済みサラダ油で検出した異臭成分(ライブラリー一致スコア順)を示します。

実験2

代表的な消毒臭であるジクロロフェノールを、市販の野菜ジュース10g(塩析NaCl 3g)、市販の総菜(牛すき煮)5g、カットキャベツ1gに、表2に示した濃度で添加した後、本法で測定し、異臭分析用TD解析メソッドで検出が可能か否かを検証しました。

表2. 検討を行った異臭成分と添加濃度

| 化合物名          | 調理缶詰モデル<br>液の嗅覚閾値* | 添加濃度       |              |             |
|---------------|--------------------|------------|--------------|-------------|
|               |                    | 野菜<br>ジュース | 総菜<br>(牛すき煮) | カット<br>キャベツ |
| 2,6-ジクロロフェノール | 0.001～0.01μg/g     | 0.005μg/g  | 0.01μg/g     | 0.01μg/g    |
| 2,4-ジクロロフェノール | 0.01～0.1μg/g       | 0.005μg/g  | 0.01μg/g     | 0.01μg/g    |

\*出典：参考文献2)

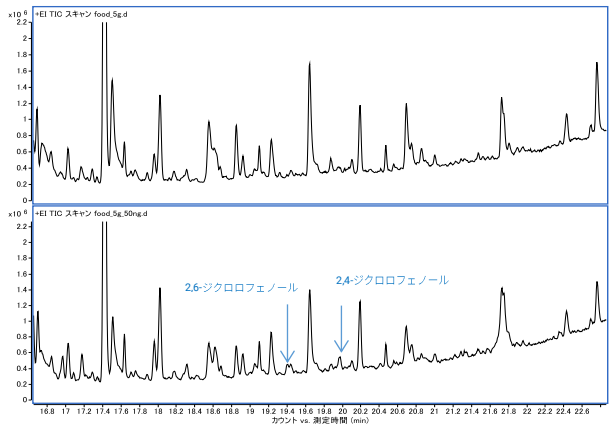


図4. 総菜(牛すき煮)のTICクロマトグラムの比較  
(上段:無添加、下段:ジクロロフェノール0.01μg/g添加)

図4に示すように、総菜などの夾雑物の多い試料においてTICCの目視による比較では異臭の原因となる成分のピークを確認することは困難です。しかし、異臭分析用TD解析メソッドを用いて各ターゲットイオンのEICを表示させると、無添加試料では検出されていないのに対し、各添加試料においては各ジクロロフェノールのピークを容易に確認することができます。図5にそれらの結果およびデコンボリュートした成分ピークのマススペクトルとライブラリスペクトルのミラー表示を示しました。ライブラリー一致スコアは野菜ジュースでは75%以上、他試料でも50%以上という結果が得られ、対象化合物を同定することができました。

異臭分析用TD解析メソッドでは匂いの種類による化合物のグループが入力されており、MassHunter Quantの表示画面上で匂いの種類別にフィルタリング表示が可能です(図6)。その機能を用いて、総菜試料に閾値レベルで添加したジクロロフェノールが異臭原因成分として特定が可能か否かを確認しました。

バッチテーブル画面で「消毒臭」のみフィルタリング表示し、添加試料の列でライブラリー一致スコア順に並び替えを行うと、フェノール等の他の成分が上位になるものの、無添加試料で検出していない成分を見ていくと2,6-ジクロロフェノールと2,4-ジクロロフェノールが上位二成分となり、異臭の原因成分として特定が可能でした。

このように、あらかじめ匂いの種類の見当がつく場合には、フィルタリング機能を用いて、よりターゲットを絞った迅速な同定を行うことができます。

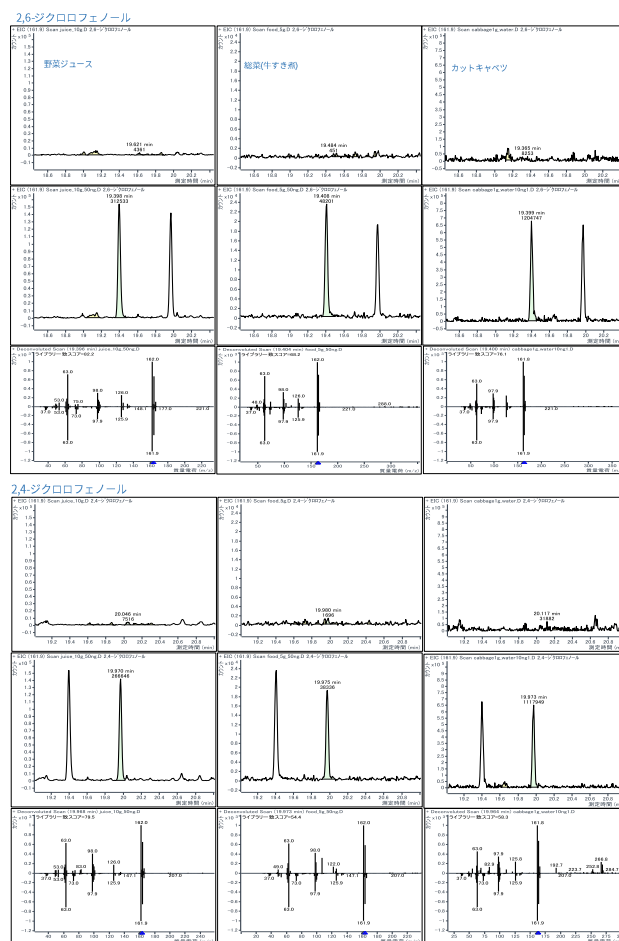


図5. ジクロロフェノールのターゲットイオンクロマトグラム(試料:左:野菜ジュース、中:総菜(牛すき煮)、右:カットキャベツ)及びマススペクトルとライブラリススペクトルのミラー表示

①フィルタリング  
を用いて消毒臭  
がする異臭成分  
のみ表示

- 消毒臭
- 穀物
- 刺激臭
- 湿布
- 消毒臭
- 焦げ臭
- 薬臭
- 植物
- 生臭い
- 生薬
- 香臭い
- 石油・ガソリン
- 調味油
- 土
- 乳製品
- 梅

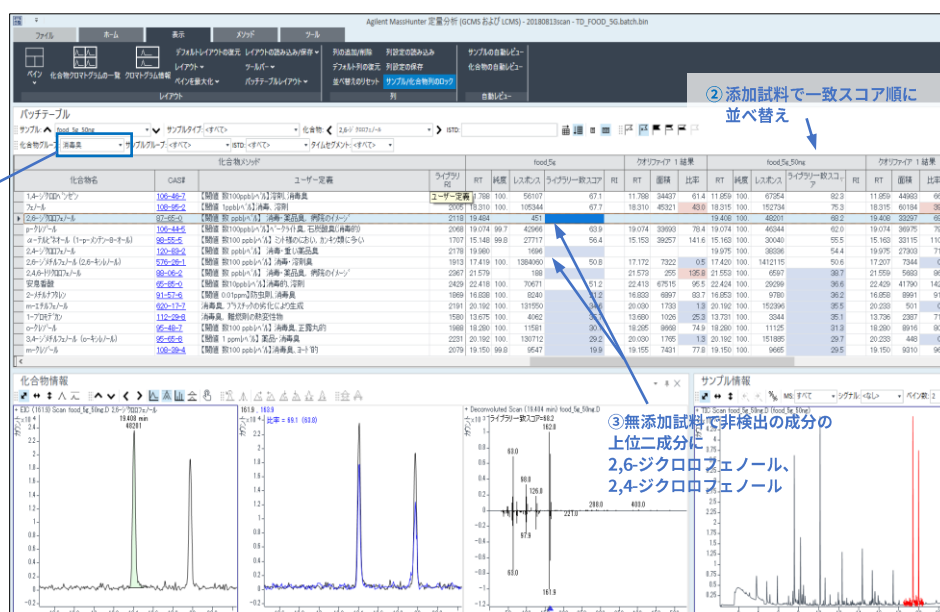


図6. MassHunter Quantのフィルタリング表示  
試料:総菜(牛すき煮)



## 4. まとめ

異臭分析用マススペクトルライブラリを用い、ターゲットデコンボリューションのための異臭分析用解析メソッドをMassHunter Quantで作成し、種々の食品を用いてその有効性を検討しました。

ターゲットデコンボリューションによって、使用済みサラダ油試料における異臭成分の同定、総菜などの食品におけるジクロロフェノール添加試料の検出確認を高い確度で行える事に加え、フィルタリング機能を用いた、よりターゲットを絞った迅速な解析が可能でした。

機器の性能向上により、試料の前処理や測定にかかる時間は短くなり、時間や経験を要するデータ解析には正確さ、迅速さ、簡便さを兼ね備えたターゲットデコンボリューションメソッドを用いることで、異臭分析ワークフローのさらなる省力化を実現できることを確認しました。

## 参考文献

1. 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、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-201609NK-003
2. 深谷哲也、石黒幸雄、横山理明、廣井誠治、村岡明高：人参の次亜塩素酸ナトリウム処理による2,6-ジクロロフェノールの生成、日本食品工学会誌 40,244～249,(1993)
3. 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、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-201701SG-002
4. フルスキャンGC/MSおよびMassHunter Quantのターゲットデコンボリューションを使用した食品中の農薬と有機化学汚染物質のスクリーニング、アジレント・テクノロジー アプリケーションノート Pub No.5991-3329JAJP

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2017

Printed in Japan, October 24, 2018

GC-MS-201810HT-001