

GC-MS を用いた異臭及び異物分析に関する調査研究

三宅由子*

Research on Analysis of Off-Flavor Compounds and Foreign Matters by GC-MS

Yuko MIYAKE

1. はじめに

平成 24 年度補正予算事業「地域新産業創出基盤強化事業」において、ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) を導入した。質量分析装置は、目的物質の質量を小数点以下まで測定可能な飛行時間質量分析装置を採用した。試料導入装置は、液体試料導入用オートサンプラー、ヘッドスペースオートサンプラー及び熱分解装置の 3 種類を備え、さまざまな形態の試料が導入可能である。本事業では、本装置の活用促進と分析技術の向上のため、他機関における GC-MS の活用状況を調査するとともに、企業ニーズの高かった異臭及び異物分析について、分析事例をまとめた。

2. GC-MS の活用状況調査

近隣公設試及び民間分析機関を訪問し、GC-MS の活用状況についてヒアリング調査を実施した。

1) 近隣公設試 (工業系)

分析対象は、樹脂、混合溶剤及び異臭物質等。1 台の GC-MS に複数の試料導入装置を備え、分析対象に応じてつなぎ換えて使用している。異臭分析では、人の嗅覚で異臭を確認できても、異常品と正常品の分析結果に差が認められないことがあった。熱分解 GC-MS を異物分析に活用した事例はなく、材料分析を目的として使用することが多い。

2) 近隣公設試 (保健環境系)

法律に基づく行政検査及び環境省の委託分析を行っている。分析対象は、大気、水、食品及び医薬品等に含まれる化学物質、農薬及び異臭物質等。GC-MS を 10 台所有しており、試料導入装置は固定。異臭分析は、異常品と正常品との比較で行っ

ている。異臭物質の同定には、付属のライブラリーを用いている。熱分解 GC-MS を所有していないため、異物分析に活用した事例はない。

3) 民間分析機関

分析対象は、農薬、残留溶媒、香気成分及び異臭物質等。GC-MS を 17 台所有しており、試料導入装置は固定。異臭分析は、異常品と正常品の比較が基本である。複数人による官能試験で異臭物質を推定後、分析方法を協議する。異臭物質の標準品を分析した「リテンションライブラリー」を作成している。熱分解 GC-MS も所有しているが、異物分析への活用事例はほとんどない。

3. 異臭分析

一般的に異臭分析は、官能試験で異臭物質の推定を行うとともに GC-MS による分析を行うが、公定法はなく、各分析機関がそれぞれのノウハウを基に分析を行っているのが現状である。異臭物質を GC-MS で分析する際の試料導入法は、液体導入法、ヘッドスペース法及び加熱脱着法等が用いられており、当所の GC-MS は液体導入法及びヘッドスペース法に対応している。液体導入法は異臭物質の溶媒抽出・蒸留等の前処理が必要であるのに対して、ヘッドスペース法はバイアルに試料を封入するのみで特殊な前処理装置や有機溶剤を必要としない。これまでにヘッドスペース法を用いて異臭分析を行った報告はいくつかあるが^{2,3)}、特定の異臭物質に特化した報告が多く、さまざまな異臭物質を分析して比較検討した報告はほとんどない。そこで本事業では、ヘッドスペース GC-MS を用いて代表的な 10 種類の異臭物質を分析し、ピークの検出状況を比較するとともに、得られたマススペクトルを解

* ものづくり研究課

析した。

3. 1 材料と方法

3. 1. 1 試料

試料は、異臭学習用として市販されている、異臭物質のプロピレングリコール (PG) 溶液を使用した。表 1 に異臭物質の種類と特徴を示す。

3. 1. 2 分析方法

試料導入にはヘッドスペースオートサンプラー (日本電子, S-trap HS), 分析には GC-MS (日本電子, JMS-T100GCv 4G) を使用した。

はじめにサンプルループモード (採取したヘッドスペースガスをそのまま分析する方法, 以下 SL モードと記す) を用いて, 各異臭物質の PG 溶液の分析を行った。表 2 に分析条件を示す。カラムの種類は, GC-MS で最も一般的に使用されている微極性カラム (Restek, Rxi-5ms, 以下 5ms カラムと記す) と, 香料の分析でよく使用されている極性カラム (Restek, Stabilwax, 以下 wax カラムと記す) の 2 種類を使用した。5ms カラムを使用した分析条件は, 伊藤らの報告⁴⁾を参考に設定した。wax カラムはカラムの耐用温度が 5ms

カラムよりも低いいため, 温度条件をそれに合わせた設定とした。

SL モードで異臭物質のピークが検出できなかった試料は, トラップモード (以下 TR モードと記す) を用いて再度分析を行った。TR モードは, ヘッドスペースガスの採取を規定回数繰り返してトラップ管へ吸着させた後, 吸着した成分を熱脱離して分析する方法である。今回はトラップ管にカビ臭・揮発性有機化合物兼用テナックス充填管 ($\phi 1/8'' \times 300 \text{ mm}$) を使用し, 1 回のヘッドスペースガス採取量は 1 mL, トラップ回数は 10 回, トラップ管の加熱条件は 200°C, 3 min とした。サンプリング以外の分析条件は SL モードと同じ条件で行った。

3. 1. 3 異臭物質由来ピークの判定

トータルイオンクロマトグラム (TIC) でピークが検出できた場合は, そのピークにおけるマススペクトルが異臭物質のマススペクトルと一致するかを確認した。TIC で異臭物質のピークが検出できなかった場合は, ライブラリーに収載されている異臭物質のマススペクトルからその物質に特

表 1 異臭物質の種類と特徴

嗅覚閾値 レベル	物質名	におい の特徴	モノアイソ トピック質量	沸点 (°C)	極性 (logPow)
数 100 ppb	トルエン	溶剤臭	92.06260	111	2.73
数~数 10 ppb	グアヤコール	薬品臭	124.05243	205	1.32
	ナフタレン	防虫剤臭	128.06260	218	3.30
	ジメチルジスルフィド	腐敗臭	93.99109	110	1.77
数~数 10 ppt	2,4-デカジエナール	酸化臭	152.12011	115	—
	トリメチルアミン	腐敗臭	59.07350	3	0.16
	n 吉草酸	酸敗臭	102.06808	187	1.39
	2,4,6-トリクロロアニソール	カビ臭	209.94060	240	4.11
	2,6-ジクロロフェノール	塩素臭	161.96392	219	2.75
	2-メチルイソボルネオール	カビ臭	168.15141	208	—

表 2 分析条件 (異臭)

HS	バイアルへのサンプル採取量 : 0.5-1.0 mL サンプル加熱条件 : 80 °C, 30 min ヘッドスペースガス採取量 : 1 mL (ガス導入量による設定) 注入口温度 : 150 °C
GC	カラム : 微極性カラム (Restek, Rxi-5ms) または極性カラム (Restek, Stabilwax) (いずれも 30 m × ϕ 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m) 昇温条件 : Rxi-5ms 40 °C (2 min) -10 °C/min-280 °C (10 min) Stabilwax 40 °C (2 min) -10 °C/min-230 °C (10 min) キャリアガス : He, 0.7 mL/min (Constant Flow)
MS	イオン源温度 : Rxi-5ms 250 °C, Stabilwax 230 °C インターフェース温度 : Rxi-5ms 280 °C, Stabilwax 230 °C イオン化条件 : EI+, 70 eV 質量測定範囲 : m/z 33-300

微的な m/z を特定し、その m/z を指定したクロマトグラムにおいて、ピークの有無を確認した。

3. 2 分析事例

3. 2. 1 異臭物質の検出状況

2 種類のカラムを用いて分析した各異臭物質の検出状況を図 1 に示す。2,6-ジクロロフェノール及び 2-メチルイソボルネオールについては、SL モードでは異臭物質のピークが検出できなかったため、TR モードで再度分析を行った。シャープなピークが得られた場合はピークトップの位置を、ブロードなピークとなり、ピークトップが不明瞭な場合には検出された範囲を示した。

5ms カラムは、主として沸点の低い物質から順に化合物を分離するタイプのカラムである。今回の分析結果では、2,4-デカジエナール（沸点：115℃）は、沸点に近いジメチルジスルフィド（110℃）やトルエン（111℃）と比べてリテンションタイム（RT）が遅くなったが、それ以外の物質については概ね沸点の順にピークが検出された（図 1a）。

wax カラムは、極性の低い物質から順に化合物

を分離するタイプのカラムである。トリメチルアミン、ナフタレン及び 2,4,6-トリクロロアニソールは極性に従ってピークが検出できたが、グアヤコール及び n-吉草酸は極性に対して RT が遅く、ジメチルジスルフィド及びトルエンは極性に対して RT が速かった（図 1b）。

3. 2. 2 異臭物質のマススペクトル

異臭物質のマススペクトルの一例として、ナフタレン、グアヤコール及び 2,4-デカジエナールのマススペクトルを図 2 に示す。ただし、夾雑物由来のピーク（Ar : m/z 39.97, CO₂ : m/z 44.00）も一部含んでいる。

ナフタレンのマススペクトル（図 2a）は、 m/z 128.09 の分子イオン（ナフタレン分子が電子を 1 つ放出してイオン化したもの）由来のピークが最も強く、フラグメントイオンのピークはすべて相対強度が 30 % 以下であった。グアヤコールのマススペクトル（図 2b）は、 m/z 109.05 のフラグメントイオンのピークが最も大きく、分子イオンピークがそれに続いた。2,4-デカジエナールのマススペクトル（図 2c）は、 m/z 81.05 のフラグメント

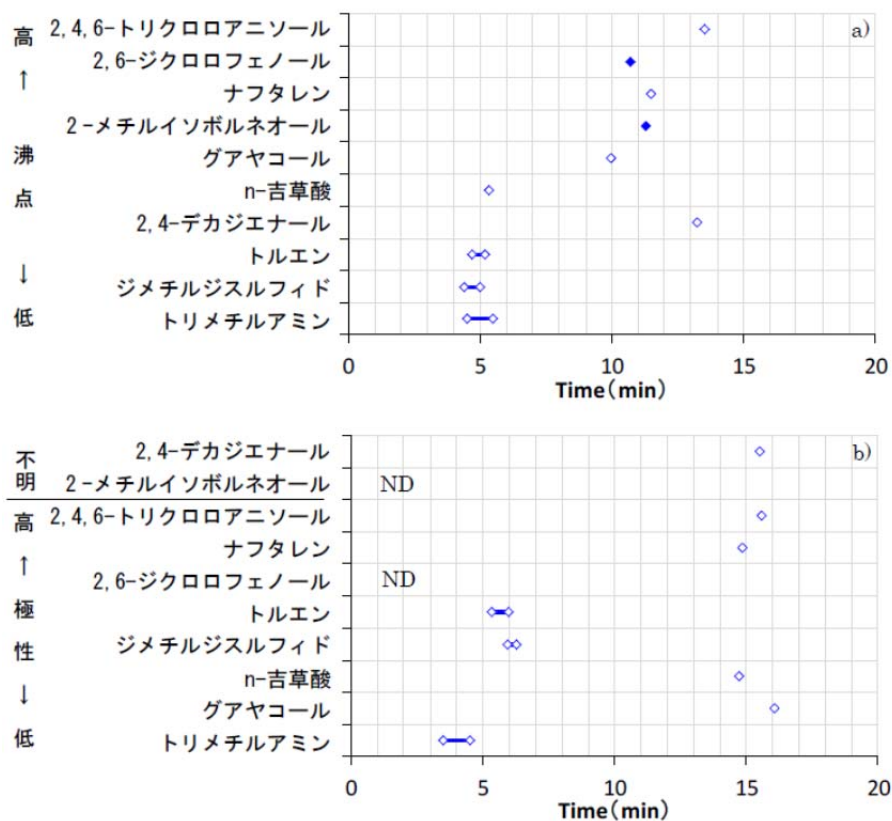


図 1 a) Rxi-5ms 及び b) Stabilwax カラムにおける異臭物質の検出状況
◇ : サンプルループ, ◆ : トラップ (10 回), ND : Not detected

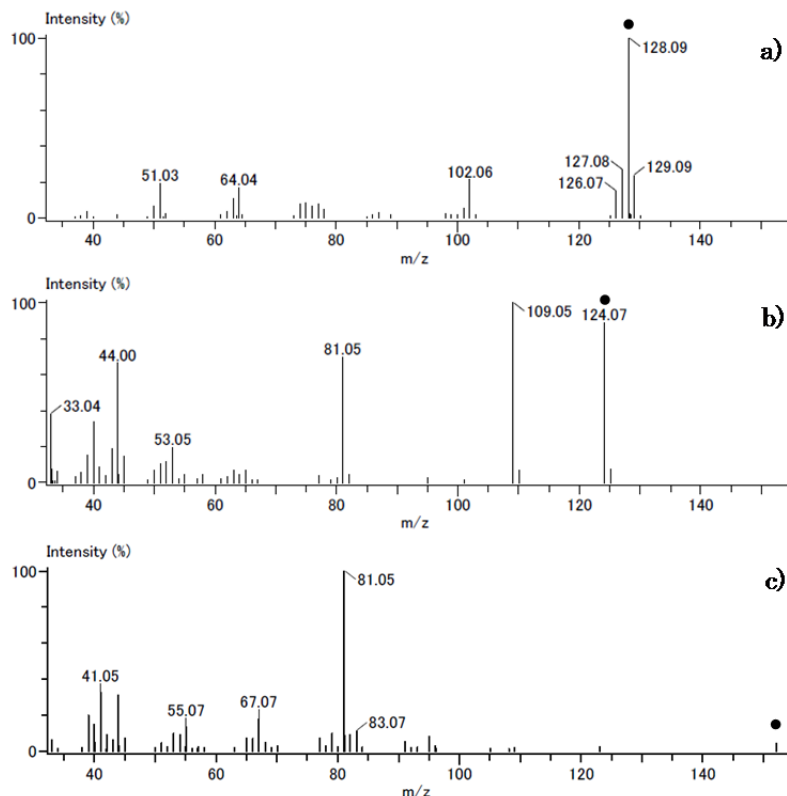


図2 異臭物質のマススペクトルの一例 a) ナフタレン, b) グアヤコール, c) 2,4-デカジエナール, サンプリングモード: サンプルループ, 使用カラム: Rxi-5ms, ●: 分子イオン由来のピーク

イオンのピークが最も大きく、分子イオンのピーク強度は相対強度 10%以下と弱かった。分子イオンピークの強度は分子イオンの安定度に左右されると言われており⁵⁾、今回示した 3 物質の安定度はナフタレンが最も高く、2,4-デカジエナールが最も低いことが推察された。

4. 異物分析

当所では、平成 14~16 年度に異物分析法をマニュアル化し、製品に混入する可能性のある物質の分析データを収載した「異物ライブラリー」の作成に取り組んだ⁶⁾。有機系異物の分析にはフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いたが、赤外吸収の強い添加剤を多量に含むゴムや複数成分で構成される樹脂では各成分の波形が重複して判別が困難であること、樹脂の種類識別ではわずかなピークの違いを見極める必要があること等の課題があった。これに対して熱分解 GC-MS は、成分の分離能力に優れていること、微量の試料で分析が可能であること、固体試料を前処理なしに分析可能であること等から FT-IR のみでは識別が困難な異物の分析に活用できる可能性がある⁷⁾。

そこで本事業では、熱分解 GC-MS を用いて樹脂、ゴム等の分析を行い、得られたパイログラムの解析を行った。

4. 1 材料と方法

4. 1. 1 試料

異物として混入する可能性のある物質として、樹脂 36 検体 (ポリエチレン (PE), ポリアミド (PA), ポリエチレンテレフタレート (PET) 等)、ゴム 17 検体 (天然ゴム, スチレンブタジエンゴム (SBR), エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) 等)、動物由来物 4 検体 (毛髪, 爪, ウール繊維, シルク繊維) を試料に選定した。

4. 1. 2 分析方法

試料導入には熱分解装置 (フロンティア・ラボ, PY-3030), 分析には GC-MS を使用した。分析法はシングルショット法を採用し, Tsuge et al. の報告⁸⁾を参考に分析条件を設定した (表 3)。

4. 2 分析事例

パイログラムの一例として, SBR, EPDM, PA6, PA6,6, 多層フィルム及びウール繊維のパイログラムを図 3 に示す。

表 3 分析条件 (異物)

Py	分析法	: シングルショット法
	サンプル量	: 0.5-2.0 mg
	熱分解温度	: 600 °C
	インターフェース温度	: 320 °C
GC	カラム	: 微極性カラム (Restek, Rxi-5ms) (30 m × φ0.25 mm, 膜厚 0.25 μm)
	昇温条件	: 40 °C (2 min) -20 °C/min-320 °C (14 min)
	キャリアガス	: He, 1.0 mL/min (Constant Flow)
	スプリット比	: 100.0
	注入口温度	: 320 °C
MS	イオン源温度	: 250 °C
	インターフェース温度	: 320 °C
	イオン化条件	: EI+, 70 eV
	質量測定範囲	: m/z 29-600

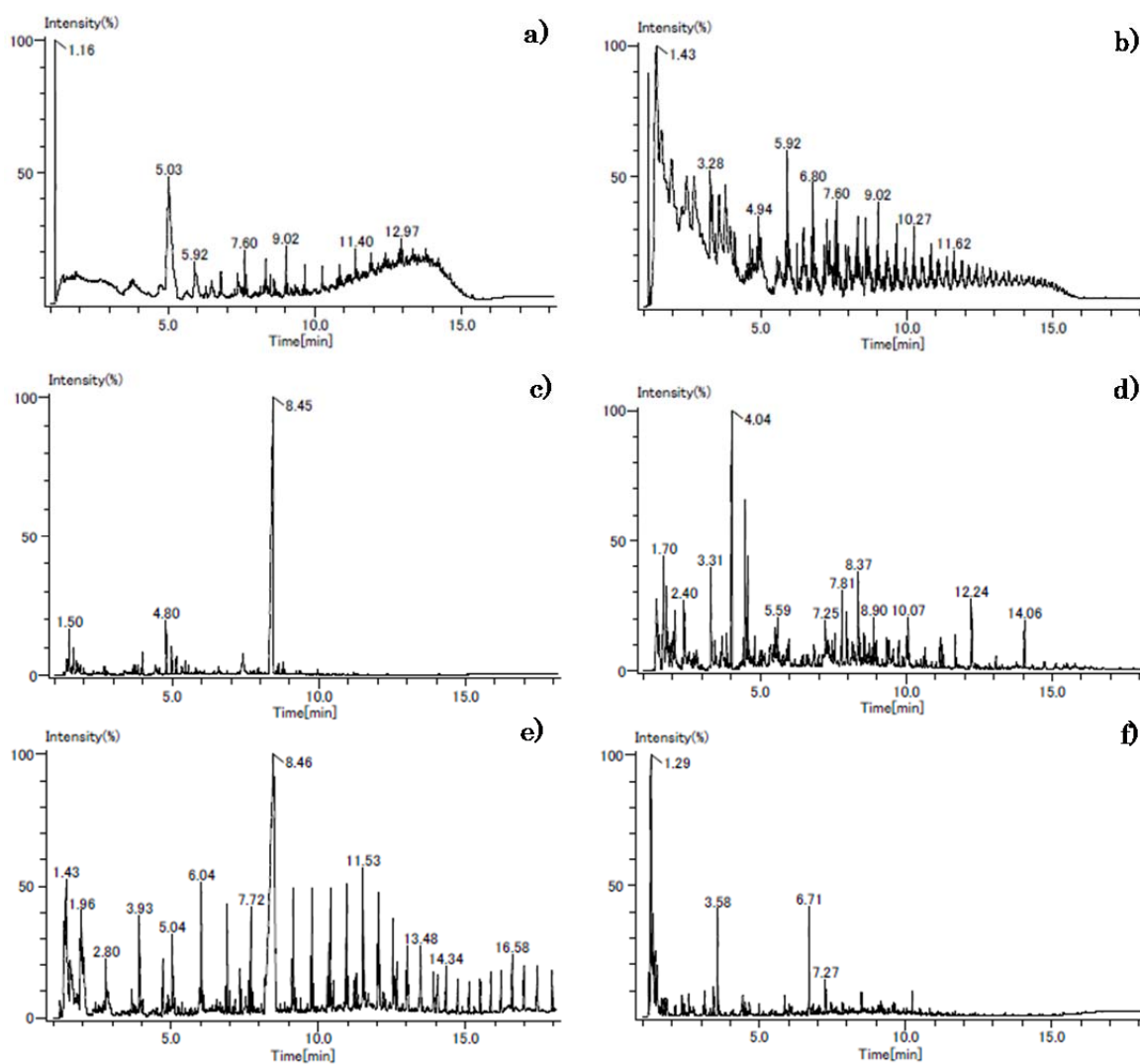


図 3 パイログラムの一例

- a) スチレンブタジエンゴム, b) エチレンプロピレンジエンゴム, c) ポリアミド 6, d) ポリアミド 6,6, e) 多層フィルム (ポリエチレン, ポリアミド, ポリエチレンテレフタレート), f) ウール繊維

FT-IR を用いた SBR 及び EPDM の分析では、それぞれ炭酸カルシウム及びカーボンブラックの影響により、主成分のピーク確認が困難であった。熱分解 GC-MS では、無機系添加剤は検出されないため、ゴム主成分のピログラムを得ることができた (図 3a 及び b)。

PA の種類の識別を FT-IR で行う場合、1500～700 cm^{-1} の範囲のわずかなピークを比較する必要がある⁹⁾。熱分解 GC-MS で得られたピログラムを比較すると、PA6 (図 3c) ではカプロラクタムのピーク (RT=8.45 min) が、PA6,6 (図 3d) ではシクロペンタノンのピーク (RT=4.04 min) が最も強く、両者のピログラムのパターンは明らかに異なっていた。

PE, PA 及び PET からなる多層フィルムのピログラムを図 3e に示す。カプロラクタムのピーク (RT=8.46 min) が検出されたことから、PA の種類は PA6 であることがわかった。PE 由来のピークとして、C6 (RT=1.96 min), C7 (RT=2.80 min) 等、様々な炭素数の直鎖炭化水素のピークが認められた。PET 由来のピークとして、ビニルベンゾエート (RT=7.33 min), ジビニルテレフタレート (RT=10.31 min) 等が検出されたが、PA や PE と比較して、ピーク強度は弱かった。

タンパク質のピログラムで検出される主な物質として、アセトニトリル, 3-メチルブタナール, ピロリン, イソバレロニトリル, ピロール, トルエン, フェノール, *p*-クレゾール及びインドールの 9 物質が報告されている¹⁰⁾。今回分析したウール繊維のピログラム (図 3f) においても、トルエン (RT=3.58 min), *p*-クレゾール (RT=6.71 min) 等、前述の 9 物質のピークをすべて検出することができた。動物由来物として、ウール繊維の他に毛髪, 爪及びシルク繊維を分析したが、試料によって前述の 9 物質のピーク強度に差が認められた (データは示していない)。これらを精査することで動物由来物の識別ができる可能性が示唆された。

5. まとめ

平成 24 年度補正予算事業「地域新産業創出基盤強化事業」において導入された GC-MS の活用促進及び分析技術の向上を目的として、他機関における GC-MS の活用状況を調査するとともに、本装置を用いた異臭及び異物の分析事例をまとめた。今後は得られた成果を活用して、GC-MS を用いた分析への要望に対応するとともに、分析事例のさらなる蓄積を進めていく予定である。

参考文献

- 1) 伊藤光男：“オフフレーバーの分析法 (1)”. FFI ジャーナル, 219(1), p14-24 (2014)
- 2) 阿部義則ほか：“GC-MS による食品中の次亜塩素酸の測定”. 沖縄県衛生環境研究所報, 34, p115-116 (2000)
- 3) 小泉美樹ほか：“当所における食品苦情例”. 山梨衛公研年報, 53, p37-41 (2009)
- 4) 伊藤光男ほか：“有機化学物質の迅速分析・検索システム Chemofind 2001”. 神戸市環境保健研究所報, 29, p63-82 (2001)
- 5) R. M. Silverstein et al.：“有機化合物のスペクトルによる同定法 第 7 版”. 東京化学同人, p16 (2006)
- 6) 三宅由子ほか：“異物ライブラリーの構築”. 三重県工業研究所研究報告, 29, p58-66 (2005)
- 7) 木下健司：“熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法の異物分析への応用に関する研究”. 東京都立産業技術研究センター研究報告, 6, p34-37 (2011)
- 8) S. Tsuge et al.：“Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers”. Elsevier, p8 (2011)
- 9) 西岡利勝ほか：“実用プラスチック分析”. オーム社, p432-436 (2011)
- 10) 倉田正治ほか：“熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法による天然皮革微小片の同定”. 分析化学, 57, p563-569 (2008)