

【ノート】

【令和6年度 先端技術等調査研究事業】

GC-MS/Oの微量分析システム構築のための調査

羽生 幸弘、高山 詩織¹、佐藤 信行食品バイオ技術部(*¹現 農政部園芸推進課)

当センターで使用するガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS)は、におい嗅ぎ装置(スニファー)を備え、においを嗅ぎながらの分析が可能である。しかし、装置に導入された試料はMSとスニファーに分岐するため、試料濃度が低下する。そこで、微量成分の検出を目的にスニファーを外した装置構成での測定を行った。その結果、香気成分混合試料では加熱脱着法(TD法)、固相マイクロ抽出法(SPME法)、ヘッドスペース法(HS法)にてトータルイオンカレント(TIC)強度が増加し微量成分検出の可能性が示唆された。一方、食品のセリトイチゴでは、HS法ではピークが検出されず、スニファーを外した場合も、香気成分の濃縮が必要であった。

キーワード:香気分析、ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS)、固相マイクロ抽出法、ヘッドスペース法、加熱脱着法

1 緒言

食品の香りは嗜好性への関与が大きく、食品そのものの質的価値に影響を与えることが多い。しかし食品の香りは数十から数千の多種多様な香気成分から成り立つといわれ、さらに構成する各成分はその構造によって香りの質や閾値が大きく異なり、濃度によって感じ方が変化する成分も含まれる。そのため、一つの食品でも香気成分の組成は複雑で、かつ、微妙な香気成分の組成バランスの変化が食品全体の風味の変化に影響を与える¹⁾。

こうした香気成分を推定するため、当センターでは検出機がMSであるGC-MSを用い、また、測定者がリアルタイムでにおいの質・特徴を確認できるスニファーを接続して、におい嗅ぎの結果と合わせた解析を行っている。しかし、MSとスニファーに分岐していることからサンプル濃度が低下するため、測定者がにおいを感じてもクロマトグラム上ではピークとして現れないものもあり、化合物の推定が困難な場合もある。

そこで本調査では、微量成分の検出を目的にスニファーを外した装置構成とし、試薬により調製した香気成分混合試料と食品について、通常用いている3つの試料導入法(TD法、SPME法、ヘッドスペース法)で測定し、香気成分の検出状況を確認した。

2 調査内容及び方法

2.1 使用機器

多機能注入口(OPTIC-4、ジーエルサイエンス(株))を搭載したガスクロマトグラフ質量分析計(GCMS-QP2020NX、(株)島津製作所)にオートサンプラー(AOC-6000Plus、(株)島津製作所)、におい嗅ぎ装置(スニッフィングポート OP275 Pro II、ジーエルサイエンス(株))を組合せたGC-MS/Oを用いた。

2.2 微量分析システムの構築

1)感度向上に向けた装置構成の検討

本装置では、導入した試料はMSとスニファーに分岐していることから、分岐比率を確認の上、MSにのみ導入する構成とした。

2)香気成分混合試料を用いた分析結果の比較

既報²⁾を参考に、香気成分混合試料としてアルコール3種類、アルデヒド2種類、カルボン酸3種類、エステル2種類(表1)を含む飽和食塩水3 mlを20 mlバイアルに封入し、GCMSに供した。試料導入法はSPME法、HS法、MonoTrapを用いたTD法の3種類を実施し、スニファーの有無によるTIC強度の比較を行った。

表1 香気成分混合試料の内容

種類	化合物名
アルコール	ethanol, 1-propanol, iso-pentyl alcohol
アルデヒド	iso-valeraldehyde, hexanal
エステル	ethyl acetate, iso-pentyl acetate
カルボン酸	acetic acid, propionic acid, iso-valeric acid

3) 食品試料を用いた分析結果の比較

食品試料はセリ (*Oenanthe javanica*)、およびイチゴ (*Fragaria L.*) を用いた。セリの宮城県の生産量は全国第1位、イチゴが全国第10位であり、主要な農産物である³⁾。本調査では、SPME法とHS法でスニファー接続の有無によるTIC強度の比較を行った。

セリおよびイチゴはそれぞれ可食部を細断した後3 gを20 mlバイアルに封入し測定を行った。SPME法のファイバーにはセリはDivinylbenzene/ Polydimethylsiloxane (DVB/PDMS、65 μ m)、イチゴはDVB/Carbon Wide Range/PDMS (DVB/Carbon WR/PDMS、80 μ m)を用いた。

3 結果と考察

3.1 微量成分分析のための装置構成の見直し

当センターのGC-MS/OのMSとスニファーの分岐割合を確認したところ、スニファーに導入試料の80%が流入する設定となっていた。微量成分分析には導入試料をすべてMSに流入させることが最も効率がよいと考えられた。そこで、スニファー入口にシャッター等を設置することを検討したが、スニファーフルの長さが変わり、MSと合わせてある保持時間がずれる可能性があることから、スニファーにつながる配管を外し、密栓することとした(図1)。また、スニファー利用時に用いる補助ガスも停止した。

3.2 香気成分混合試料を用いた分析結果の比較

香気成分混合試料のTICクロマトグラムを図2に示す。TD法、SPME法、HS法全ての試料導入法においてスニファーを外した構成での分析結果では、TIC強度が増加しており、さらにスニファー接続した構成で検出されなかった成分についても検出できた。このことから、ス

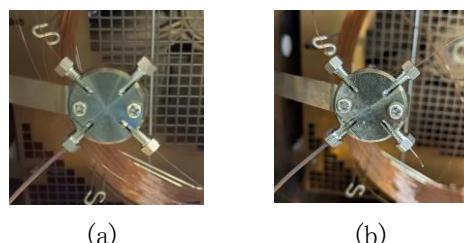


図1 流路の接続状態((a)スニファーあり、(b)スニファー無し)

ニファー接続時に検出が困難であった微量成分も、スニファーを外した装置構成にすることによって検出できる可能性が示唆された。

一方で、スニファー有無のクロマトグラムを比較すると、スニファー無しではスニファー有り保持時間が短くなり、スニファー有りで測定者がにおいを感じた時間とスニファー無しでの保持時間は一致しないことがわかつた。化合物の推定精度を高めるには、ライブラリ検索結果の比較や、直鎖炭化水素混合物から求めた保持指標を用いるなどする必要があることがわかつた。

3-3 食品サンプルを用いた分析結果の比較

セリおよびイチゴのSPME法によるTICクロマトグラムを図3に示す。両サンプルとも、スニファーを外した構成でTIC強度が大きくなっていることから、より低い濃度でも検出可能であると考えられた。一方、HS法を用いて同様の比較を行ったが、ピークの検出が見られなかった。このことから、食品を対象とした測定では、SPMEファイバーやMonoTrap等の吸着剤を用いて香気成分を濃縮させる必要があることがわかつた。

4 まとめ

本調査において、以下のことが明らかになった。

1) 微量成分分析のための装置構成の見直し

GC-MS/Oにおいて、スニファーを接続した場合の分岐比率はスニファーが80%だったことから、スニファーを外した装置構成とした。

2) TIC強度の確認

試薬で調製した香気成分混合試料を用いてスニファーの有無によるクロマトグラムの比較を行った。スニファーを外すことで、SPME法、TD法、HS法すべてでTIC強度が大きくなった。一方、食品ではSPME法は混合試料と同様にTIC強度の増加が見られたが、HS法ではピークが検出されなかった。このことから、食品の測定では、

スニファー無しの構成でも、SPMEファイバー等の吸着剤を用いた香気成分の濃縮が必要であることがわかった。

参考文献、引用URL

- 1) 飯島 陽子. 日本調理科学会誌. 2018, 51(4), p.197-204.
- 2) 羽生 幸弘, 大阪 正明, 浅野 壮宏. 令和2年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2021, 18, p.101-104
- 3) 農林水産省 地域特産野菜生産状況調査
https://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/tokusan_yasai/index.html (参照 2025-06-18)

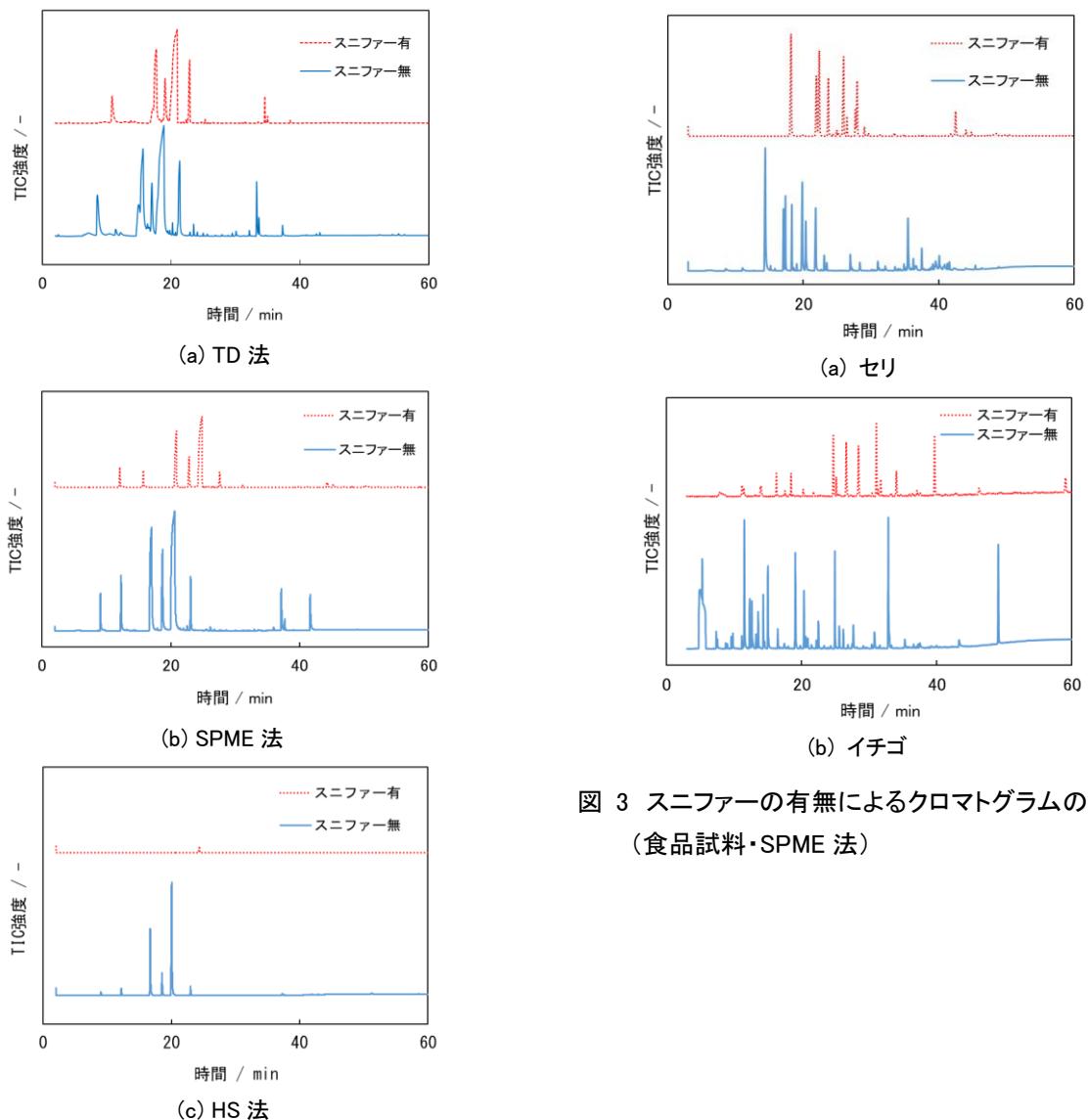


図 2 スニファーの有無によるクロマトグラムの比較
(混合試料)

図 3 スニファーの有無によるクロマトグラムの比較
(食品試料・SPME 法)