

ガスクロマトグラフィー研究懇談会
第 322 回特別講演会

「ノンターゲット分析
～最新の話題から未知化合物探索まで～」

2012 年 12 月 7 日

於 国立オリンピック記念青少年総合センター

(社) 日本分析化学会
ガスクロマトグラフィー研究懇談会
(設立 1958 年)

第 322 回 ガスクロマトグラフィー研究会特別講演会

主題 : 「ノンターゲット分析～最新の話から未知化合物探索まで～」

主催 : (公社) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会
日時 : 2012年12月7日(金) 10:00~16:50
会場 : 国立オリンピック記念青少年総合センター : <http://nyc.niye.go.jp/>
〒151-0052 東京都渋谷区代々木神園町3番1

<講演会プログラム>

9:30- 受付開始

10:00-10:05 開会の挨拶

10:05-10:20 「ノンターゲット分析に関する現状」

鰐川 彰 (アサヒグループホールディングス(株))

10:20-10:50 [主題講演1] 「ノンターゲット分析を支えるデコンボリューション技術」

佐久井 徳広 (アジレント・テクノロジー(株))

10:50-11:35 [主題講演2] 「ノンターゲット分析によるビールにおけるホップ由来の香りの研究」

乾 隆子 (サントリー酒類(株))

11:35-12:40 休憩 (ご昼食は各自でおとりください)

12:40-13:25 [主題講演3] 「環境分野における GCxGC-HRTofMS および MS/MS による網羅分析」

橋本 俊次 (独立行政法人 国立環境研究所)

13:25-14:40 [技術講演・5 演題]

「ノンターゲット分析によるウイスキー中の硫黄酸化物のキャラクタリゼーション

(FEDHS-¹D/²D RTL GC-SCD/NCD/MS と主成分分析)」

(ガステル(株)) 落合 伸夫・笹本 喜久男

「フラッシュ GC ノーズを用いた迅速ノンターゲット分析」

(アルファ・モス・ジャパン(株)) 矢島 敏行

「差異解析ソフト SIEVE を用いた GC-MS データの解析事例紹介」

(サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)) 山本 五秋・羽田 三奈子

「トラップ HS-GC/MS とスニッピングシステムを組み合わせたチーズのにおい分析」

(日本電子(株)) 白田 志保

「網羅的な分析に必要な前処理とは、MonoTrap を用いての検証 (最終製品仕様に至るまでの経緯も交えて)」

(ジューエルサイエンス(株)) 佐藤 睦・武田 まなみ

14:40-15:10 休憩

15:10-15:55 [主題講演4] 「香木「伽羅」の香りの研究」

石原 正和 (塩野香料(株))

15:55-16:40 [主題講演5] 「-エコロジカルボラタイル- 生態学的機能をもった揮発性化合物群」

松井 健二 (山口大学大学院医学系研究科(農学系))

16:40-16:50 閉会のご挨拶

17:00- 意見交換会

講演要旨

<主題講演>

1. 「ノンターゲット分析を支えるデコンボリューション技術」
(アジレントテクノロジー(株)) 作久井 徳広 …… 1
2. 「ノンターゲット分析によるビールにおけるホップ由来の香りの研究」
(サントリー酒類(株)) 乾 隆子 …… 5
3. 「環境分野における GCxGC-HRTofMS および MS/MS による網羅分析」
(独立行政法人 国立環境研究所) 橋本 俊次 ……13
4. 「香木「伽羅」の香りの研究」
(塩野香料(株)) 石原 正和 ……17
5. 「-エコロジカルボラタイル- 生態学的機能をもった揮発性化合物群」
(山口大学大学院医学系研究科(農学系)) 松井 健二 ……21

<技術講演>

1. 「ノンターゲット分析によるウイスキー中の硫黄酸化物のキャラクタリゼーション
(FEDHS-¹D/²D RTL GC-SCD/NCD/MS と主成分分析)」
(ゲステル(株)) 落合 伸夫・笹本 喜久男 ……25
2. 「フラッシュ GC ノーズを用いた迅速ノンターゲット分析」
(アルファ・モス・ジャパン(株)) 矢島 敏行 ……29
3. 「差異解析ソフト SIEVE を用いた GC-MS データの解析事例紹介」
(サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)) 山本 五秋・羽田 三奈子 ……31
4. 「トラップ HS-GC/MS とスニッフィングシステムを組み合わせたチーズのにおい分析」
(日本電子(株)) 白田 志保 ……35
5. 「網羅的な分析に必要な前処理とは、MonoTrap を用いての検証
(最終製品仕様に至るまでの経緯も交えて)」
(ジーエルサイエンス(株)) 佐藤 睦・武田 まなみ ……39

<主題講演>

1. 「ノンターゲット分析を支えるデコンボリューション技術」
(アジレントテクノロジー(株)) 作久井 徳広
2. 「ノンターゲット分析によるビールにおけるホップ由来の香りの研究」
(サントリー酒類(株)) 乾 隆子
3. 「環境分野における GCxGC-HRTofMS および MS/MS による網羅分析」
(独立行政法人 国立環境研究所) 橋本 俊次
4. 「香木「伽羅」の香りの研究」
(塩野香料(株)) 石原 正和
5. 「-エコロジカルボラタイル- 生態学的機能をもった揮発性化合物群」
(山口大学大学院医学系研究科(農学系)) 松井 健二

ノンターゲット分析を支えるデコンボリューション技術

アジレントテクノロジー(株) GC&MS 営業部

佐久井 徳広 (さくい のりひろ)

測定すべき成分数ならびに試料数が膨大なものとなっている今般では、できるだけ多くの成分を一斉かつ迅速に測定する技術は測定作業効率化のために重要なものになっている。このような背景を受けて種々の分析、特に GC/MS や LC/MS においても、ターゲットを絞らない分析法、すなわち SCAN モードで全イオンモニタリングを行い、検出した成分に対し、数万あるいは数 10 万あるライブラリを活用し、可能性のある化合物を推定していく、いわゆるノンターゲット分析がクローズアップされ始めた。ノンターゲットと言っても、全く情報のない未知の領域から化合物を探し出すわけではなく、ある程度、情報を把握した上での検索になるわけだが、それでも幾つかの壁はある。その中でも大きく立ちはだかるのは、大量に存在する夾雑物の中から、いかにして可能性のある成分を検索、すなわち単一の成分として取り出すか、ということだろう。図 1, 2 で示すように、従来は分析者が長年の経験を生かして、重なっている成分情報から、推定化合物のスペクトル情報をもとにマスクロマトグラム等を利用して分離・検出していく作業をしていたが、昨今そのような作業を実行できるスペシャリスト的な分析者が少なくなってきたことから、なんとか別の方法ができないか考えられてきた。

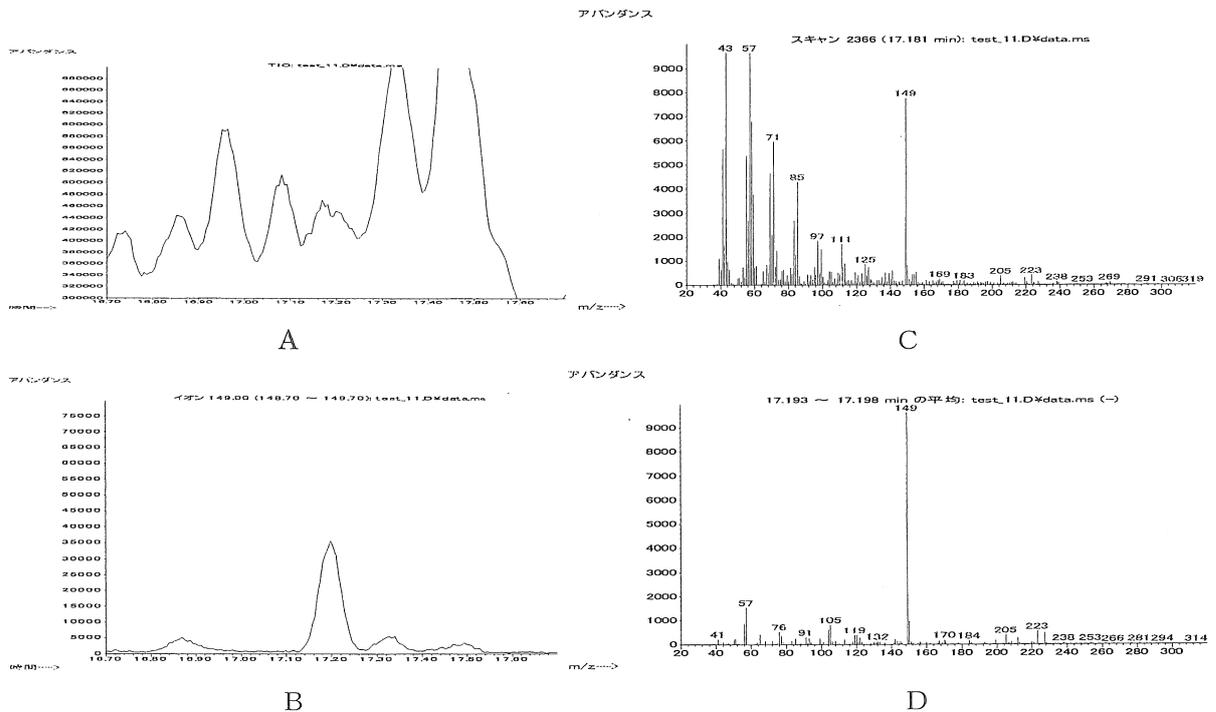
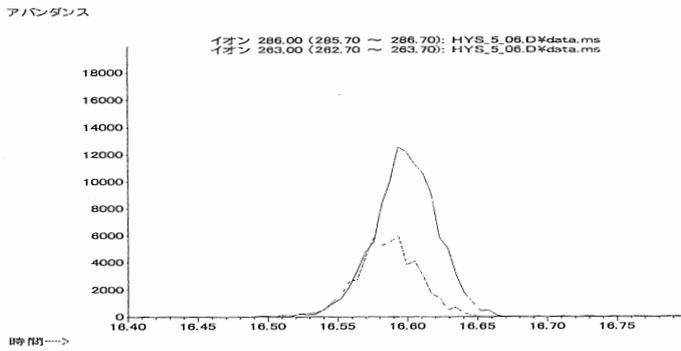


図 1. バックグラウンドの影響が大きいマススペクトル

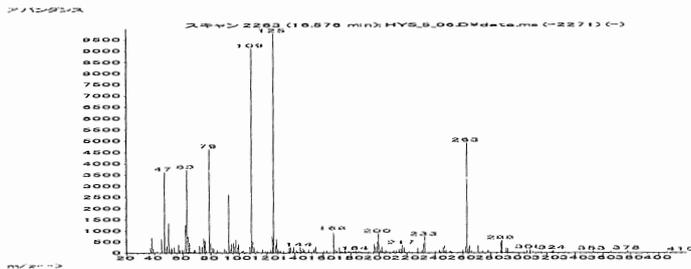
A : TICC , B : マスクロマトグラム (m/z 149)

C : TICC 上のピークトップのマススペクトル

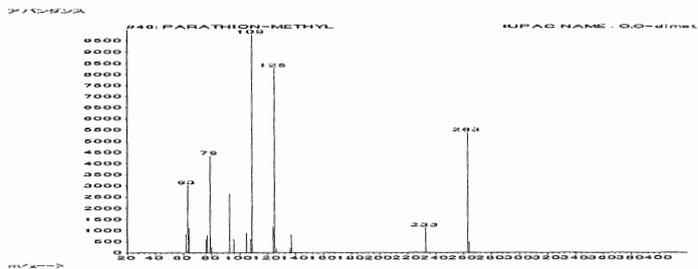
D : m/z 149 のマスクロマトグラムのピークトップからピーク始点を差し引いたマススペクトル (フタル酸ジブチルとして検索)



A : 重なっていると思われる化合物の
予想マスキロマトグラムの重ね書き



B : TICC 上のピークトップのマスペクトル



C : 工夫して差し引いたマスペクトル

図. 2 マスペクトル差し引き

そこでクローズアップされてきたのが、データ解析上でソフトを使い、重なった成分を分けていくというデコンボリューション支援ソフトウェアである。現在、いくつかのソフトウェアが存在するが、その中で一番使われていると思われるのは、NIST が開発した AMDIS であろう。(図. 3) AMDIS の登場は、いわば、小型のパーソナルコンピュータの性能アップに伴い、比較的短時間で大量の複雑なデータ処理が行えるようになった技術のたまもの、と言っても過言ではない。すなわちクロマトグラム上に現れた化合物ピークに対し、ポイントごとのスペクトルを抽出し、マスキロマトグラムを描かせることによって、わずかなリテンションタイムのずれ、ピーク形状の違い等を見ながら、化合物同士の重なりを見つけ出していくものである。(図. 4) 複雑な成分分析が必要な GC/MS の場合に特に有用である。詳細は NIST の以下のホームページを参照されたい。

<http://chemdata.nist.gov/mass-spc/amdis/explanation.html>

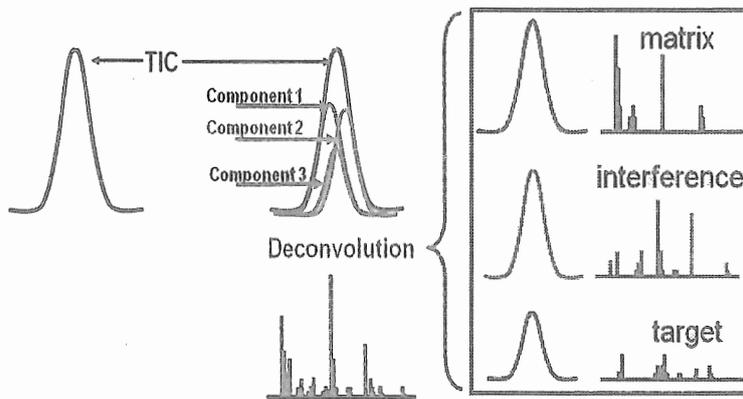
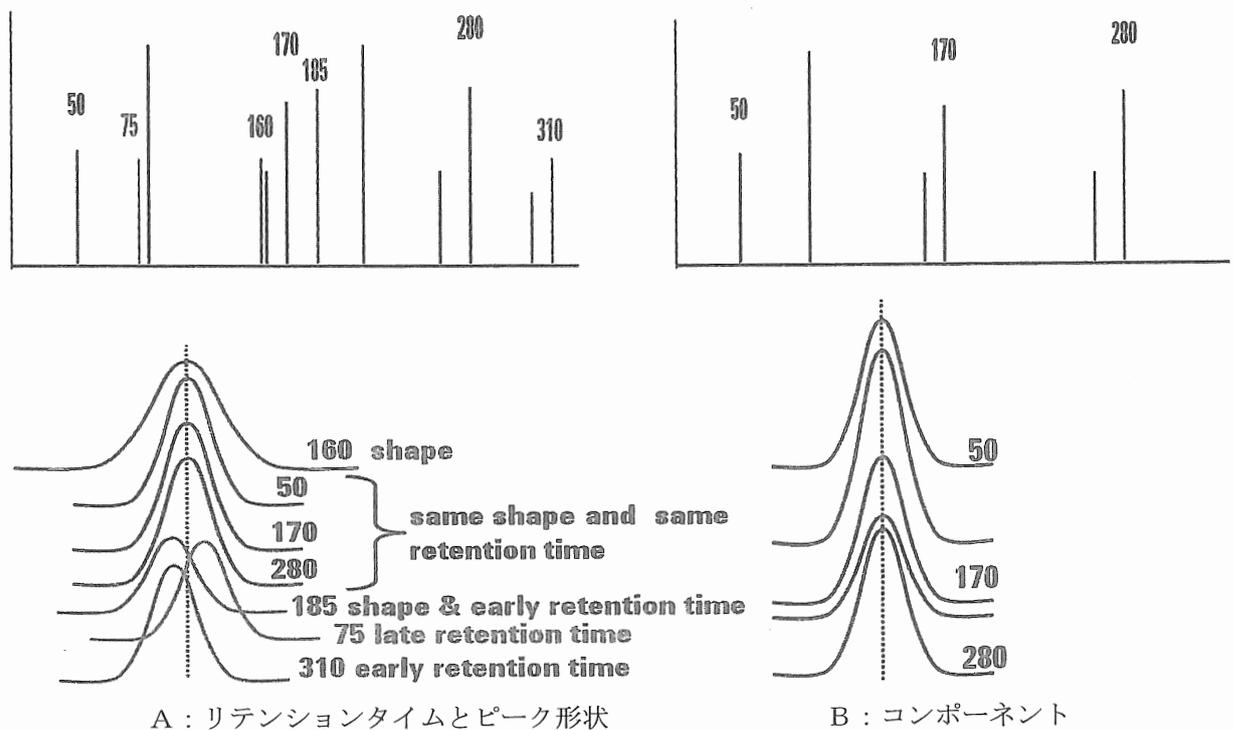


図. 3 Automated Mass Spectral Deconvolution & Identification System, NIST



A : リテンションタイムとピーク形状

B : コンポーネント

図. 4 デコンボリューションの原理図

ソフトウェアの中で、化合物のスペクトルが重なった状態でスペクトルのバランスをライブラリのスペクトルの一致度とリテンションタイムの一致度でデコンボリュートするものが多い中で、マスクログラムのピーク形状等の情報も加味されたものは、重なった化合物を分けるソフトウェアとしては、確度をあげる意味では有効ではないかと思われる。(図. 5)

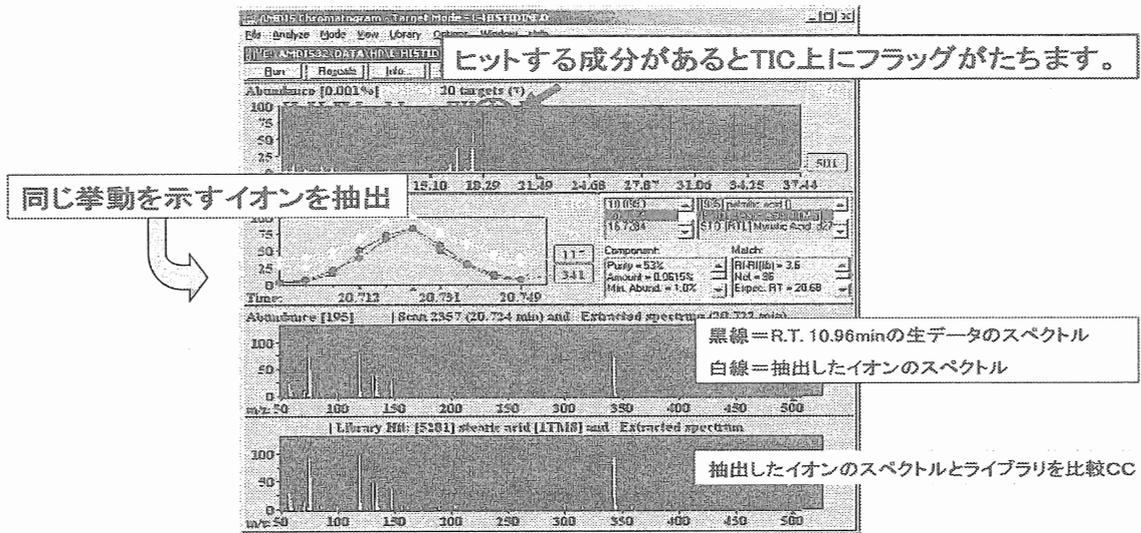


図. 5 デコンボリューションソフトウェアの例

デコンボリューションを行って成分を分けることが出来れば、その後の解析ツールとして、マススペクトル情報とリテンションタイム情報が入ったデータベースと比較し、化合物同定の確度を向上させることや、多変量解析ソフトを適用して、二群比較や主成分解析、クラスター解析、産地判別解析に発展させることが出来る。ただ、どのソフトウェアでも共通の要素であるが、AMDIS もブラックボックス的な要素が見受けられる。内容的には複雑な作業をしているにもかかわらず設定部分が少なく、簡素化されている部分も多い。そのため、成分をうまく抽出できないことや、ぬけている部分も見受けられることがあり、設定条件をうまく調整しないと、目視では明らかに違いがあるにもかかわらず、認識されていないこともある。同様の機能を有するソフトウェアを使って検索した時の解析結果を比較すると、一方で検索されているにもかかわらず、他方では検索されていないという結果となることもある。解析支援ソフトウェアとしての位置は、まだまだ改良されるべき点は多いと思われるが、解析のスペシャリストでしか踏み込めなかった部分を一部でも一般化していけるきっかけを作っていることは間違いないと思われるので、さらに進化したソフトになっていくことを期待したい。

「ノンターゲット分析によるビールにおけるホップ由来の香りの研究」

サントリー酒類株式会社 ビール事業部 商品開発研究部

乾 隆子 (いぬい たかこ)

要約

世界中で栽培されているビール用ホップ品種は 100 種類以上存在し、ビール醸造に用いられるホップ品種が異なれば、ビールにおけるホップ香の特徴は大きく異なる。その特徴のうち、フローラルな特徴に高く寄与する成分はリナロールと考えられているが、ビールホップ香の質の違いを単一の特徴や単一の成分で説明することはできない。

また、ホップ中に含まれる成分、特に精油成分に関する研究は多くなされているが、ビールにおけるホップ香を理解するうえでは、ホップそのものの香気特徴やホップ中の香気成分を把握するだけでは十分とはいえない。なぜなら、ビール醸造工程において、一部のホップ由来成分は他の成分に変化し、ビール中のホップ香は、ますます多種多様な成分プロファイルを形成するからだ。たとえば、煮沸時の加熱や酸化、異性化、加水分解、発酵時のビール酵母による代謝、すなわち、還元反応やエステル化、配糖体からのアグリコンの遊離などにみられる酵素分解が挙げられる。配糖体や酸はビールの香りへの寄与がほとんどないが、これらの化学変化によりホップ香として重要な要素になりうる。このように、醸造工程を経ることで、ビールにおけるホップ香はますます魅力的なものに変化すると考えられる。

このように、数百に及ぶ多種多様で複雑に変化するビールホップ香成分の中から、いずれの化合物がどのようなビールホップ香の特徴に寄与しているのかを把握するためには、ノンターゲット分析が必須と考えている。また、この研究課題においては、得られたノンターゲット分析の結果を、どのようにして、さまざまな官能特徴への寄与と関連付けるかが重要な点と考える。

本研究では、異なるホップ品種を用いたビールにおけるホップ香の特徴の違いを、いくつかの特徴香に分けて定量的官能評価 (Quantitative Descriptive Analysis : QDA 法) を実施し、それぞれの官能特徴に寄与する成分を探索するため、官能スコアと網羅的成分データとの多変量解析を行った。ワークフローの概要を図 1 に示す。この手法は、フードメタボロミクスの研究手法であり、近年、食品中の栄養成分の代謝、食品偽装識別、農作物の品質と香味の関連性把握などに活用されている。

1. サンプルの調整

前述したように、ノンターゲット分析の結果を有意義なものにするためには、定量的官能評価の結果が、いかに精度良く、正確であるかがキーとなる。そのためには、評価対象とするビールサンプルは、ビールホップ香に対する官能評価においてホップ香を明確に検知でき、サンプル間での香りの質の差を明確に感じられるものである必要がある。ビールホップ香が明確に検知できないサンプルや、官能的に類似したサンプルを評価対象とした

場合、ホップ香の官能特徴と成分との有意な関係性を導くことが難しくなる。

本実験では、明確に異なる質のホップ香が付与されたビールを調整するため、ホップに含まれるオイル成分データなどから、香りの質が明確に異なると予想される5品種（Hallertauer Mittelfrüher、Saazer、Tradition、Perle、Cascade）を選抜した。また、ホップそのものの香りの質が異なっていたとしても、ホップ香強度が非常に弱い場合は、質の違いを正確に評価することが難しくなる。そこで、同じ程度のホップ香強度を付与したビールを調整するため、本実験では、ビールホップ香の特徴として重要なフローラルノートに高い寄与を示すリナロール濃度をそろえることで、全ての品種を用いたビールのホップ香強度が同程度になるように、ホップの使用量とホップ煮沸時の添加タイミングを調整した。さらに、官能評価において、ホップ以外のビールの香りとはホップ由来の香りを識別認知しやすくするため、また、ノンターゲット分析において、ビール中に含まれる数千にも及ぶ多数の化合物の中から、ホップ由来の香り成分を識別し、拾い出すため、ホップを全く添加せずに同じ条件で醸造したアンホップドビアの作成も行った。

2. 定量的官能評価

官能評価において、精度の高い結果を得るためには、ビールホップ香の違いを明確に感じることができるサンプルを評価対象とすること以外に、適切な官能評価軸を設定すること、正しい定量官能評価ができるパネリストを選定することが重要となる。パネリスト間で定量的官能評価（Quantitative Descriptive Analysis：QDA法）ができないバラツキが大きくなる評価軸を設定すれば、多変量解析結果において、妥当性のある結果を導くことは難しくなる。

今回用いたビールホップ香に対する官能評価軸は、ホップから抽出されたホップオイルを、6つの異なる香気特徴画分に分画し、それぞれが示す特徴を評価軸とすることにした。この分画オイルはBOTANIX社より天然フレーバリング剤として製造販売されている商品でPure Hop Aromas（PHA）と呼ばれる。前述したようにビールホップ香はホップそのものの香り特徴とは異なるが、ビールにおけるホップ由来の本質的香りは、主としてホップオイルを原料として、いくつかの香気特徴画分に分けられたPHAの特徴で表現できると考えられる。したがってホップ由来の本質的香りの特徴を定量的に官能評価するための手段として、PHAを用いてあらかじめパネリスト間で、それぞれの官能特徴とそれに対応する官能用語を標準化し、それらを実評価軸とすることは有効と考える。今回用いたPHAに基づく官能評価軸は、Floral、Herbal、Citrusy、Spicy、Ester、Sylvan（Woody）の6軸で、6つの特徴画分をアンホップドビアに添加して、それぞれの特徴をすべて識別できる者をパネリストとして選定した。パネリストには、アンホップドビアを用いてプレコンディショニングを行ってもらい、官能評価において前の評価サンプルの影響を受けないようにしてもらった。また、パネリスト間でスコアの振幅が揃うように、各パネリストの全サンプルに対するスコアの平均が50、標準偏差が10になるよう偏差値化したデータを解析に用いることとした。

ただし、今回の 6 つの官能評価軸だけで、ビールホップ香の特徴を十分に表現できていないと考えられる場合は、パネルに共通に評価される特徴部分を、新たな官能評価軸として設定する必要がある。

3. GCxGC-TOF/MS を用いた網羅的成分解析

化合物評価にあたっては、GCxGC-TOF/MS（二次元ガスクロマトグラフ 飛行時間型質量分析装置）を用いた網羅的成分解析を行った。

ビールのような数千にも及ぶ化合物を含むサンプルに対するノンターゲット分析において、網羅的二次元分離が可能な GCxGC による高分離システムと、TOF/MS による高感度でダイナミックレンジを有する検出器の組み合わせは、強力な武器となる。

GCxGC に使用したカラムは、一次元目が中極性カラム、二次元目が無極性カラムの組み合わせで、極性と沸点の違いにより高分離を達成することができる。また、1次元目で分離された各成分は cryojet-modulator における繰り返し 2 回のコールドジェットガスとホットジェットガスによる focusing により、ピーク幅を狭め、ピーク強度を高くした状態で、二次元目のカラムに送り込まれることから、最終的にはピーク強度の高いシングルピークを得ることができる。さらに、二次元目で不分離となったピークでも、デコンボリューションを用いた波形処理により、同時に溶出された共雑スペクトルからシングルの MS スペクトルを抽出することができる。

一方、香味に寄与する成分の把握にはにおい嗅ぎガスクロによる手法も頻繁に用いられ、特徴的な香气特徴に関与する成分を把握するためには有効策のひとつである。しかし、ビールのような成分数が多いサンプルは、GC での成分分離が不十分であることから複合成分のにおい嗅ぎとなってしまう。また、閾値以下の成分は寄与のない成分として処理されてしまうなどのリスクがある。閾値以下の成分でも、他の成分と共存することで、全体的な香味の印象や強度に影響を与えることは、香料会社などで数多く研究されている。このことから、本研究では、におい嗅ぎ分析を一切行わずに、網羅的成分分析と官能評価の多変量解析により、客観的に官能に寄与する成分を拾い出すことを試みた。

4. 官能評価結果

5 種の異なるホップを用いたビールに対するホップ香特徴プロファイルは、ホップ香強度の指標となるリナロール濃度がいずれのサンプルもほぼ同じ濃度であるにもかかわらず、明確な差異が示された（図 2）。

これらの差異は、官能評価データの主成分分析のバイプロットにおいて、6 つのビールホップ香の評価軸ベクトルに対して配置される各サンプルのポジショニングの関係から、客観的に捉えることができる（図 3 左）。また、官能評価データによる 5 品種のクラスター解析から、品種間でのビールホップ香の官能的近さが、遺伝子多型解析による遺伝子的近さと相関性が高いことがわかった。この結果から、ホップ品種の遺伝子的近似性により、ホ

ップ香の特徴をある程度推定できるのではないかと考える（図3右）。

5. 網羅的成分分析と官能スコアの多変量解析

GCxGC-TOF/MS 分析により得られたピーク数は約 2500 に及んだ。そのうち MS スペクトルのライブラリーデータとの一致性が高い、信頼性の高かった 840 の定性化合物を対象に、アンホップドビアと 5 種のホップドビアの比較を行った。各サンプルは繰り返し 4 回の測定を実施し、サンプル内の 4 回の分散と、アンホップドビアとホップドビアのサンプル間の分散との比を示す Fisher ratio の大きさによって、ホップドビアにのみ存在するホップ由来の化合物を 300 化合物に絞り込んだ。この 300 化合物のうちいずれの化合物が、5 種の異なるホップ品種の違いを説明する 6 つの官能特徴と関連性が高いのかを調べるため、各サンプルの 6 つの評価軸の官能スコアと上記 300 化合物のデータをローディングプロットした（図4）。最終的に、6 つの官能評価軸ごとにベクトル相関の高い化合物を拾い出すことで、それぞれの官能特徴に寄与する化合物として 67 成分が推定された。ホップに含まれる精油成分において、現在、約 250 化合物が同定されており、その内ほんの約 20 成分だけが官能への寄与があるという報告があるが、今回の評価結果ではかなり多くの化合物が寄与成分として推定された。

さらに、これらの推定された化合物が、実際にそれぞれの官能評価軸を説明する要因として妥当なのかを検証するため、選ばれた個々の化合物の Odor description を調べた。その結果、選ばれた化合物の Odor description は、6 つの官能評価軸の特徴を構成する成分として妥当であることがわかった。また、6 つの官能評価軸による官能プロファイル（図3）と、それぞれの官能評価軸に高い寄与を示す化合物のピーク強度を加算した化合物プロファイル（図5）は、当然ながら一致することが示された。しかし、官能閾値の観点から、それぞれの化合物がビールホップ香の違いを説明する因子になっているとは限らず、単に、醸造工程での挙動が一致していた化合物が含まれている可能性も考えられるため、現段階では代用指標と捉えるべきだと考えている。このため、添加官能試験による検証が必要であるが、単一の化合物添加では効果が示されなくても、複数の化合物との共存で効果が示される場合も考えられるため、特に閾値以下の存在量の化合物に対する厳密な検証は難しい。このような化合物の影響については、評価対象サンプルを増やし、官能結果とその化合物の関係データを蓄積していくのが賢明と考える。また、今回は、5 品種のホップドビアから、それぞれのビールホップ香の特徴の差を説明する要因化合物を推定したが、これらの推定化合物により、他のホップ品種のビールホップ香の特徴を説明できるかを検証し、その確からしさを確認する必要がある。

まとめ

GCxGC-TOF/MS により検出された約 2500 の化合物の中から信頼性の高い定性化合物と、ビールにおける各ホップ香の特徴に対する官能スコアを多変量解析することで、ホップ香

のそれぞれの特徴に高く寄与している化合物を探索することができた。このような Data mining によりビールホップ香の個々の官能特徴への関連性が推定された化合物は、それらの Odor description との照合によりある程度の妥当性が証明された。しかしながら、最終的には、推定された化合物や、それを含むビールから抽出した画分をビールに添加し、官能評価により実際のビールホップ香への寄与に対する妥当性を検証する必要がある。

今回紹介させていただいた研究事例は、定量的官能評価と網羅的成分分析の結果を、多変量解析することによって、評価軸とした官能特徴に寄与する要因成分を、ある程度妥当性をもって、推定できることを示したものである。近年の成分分析における高分離、高感度、高速化の目覚ましい発展が、この研究手法の一翼を担っていることは間違いない。しかし、ノンターゲット分析により得られた膨大なデータに埋もれてしまわないよう、多変量解析において、官能との結び付けによる Data mining がしっかりできる実験系を組んでおくことが重要である。つまり、どのような官能特徴に対する関連成分を把握したいのかを明確にしたうえで、そのためには官能評価においてどのような官能評価軸を設定すべきか、どのようなサンプルを評価対象とすべきか適切に判断することが、重要なポイントとなる。ノンターゲット分析による網羅的成分解析は、これまで官能への寄与がわかっていなかった成分を新たに発見できる可能性があり、食品における香味の飛躍的向上、差別化に役立つことが期待される。

今後はこのような研究手法を用いて、狙いとするビールホップ香を獲得するための成分指標を明確にしたうえで、ホップ品種の選択、ホップ煮沸や発酵などの醸造条件の最適化を図っていき、戦略的に狙いのビールホップ香を造り込んでいきたい。

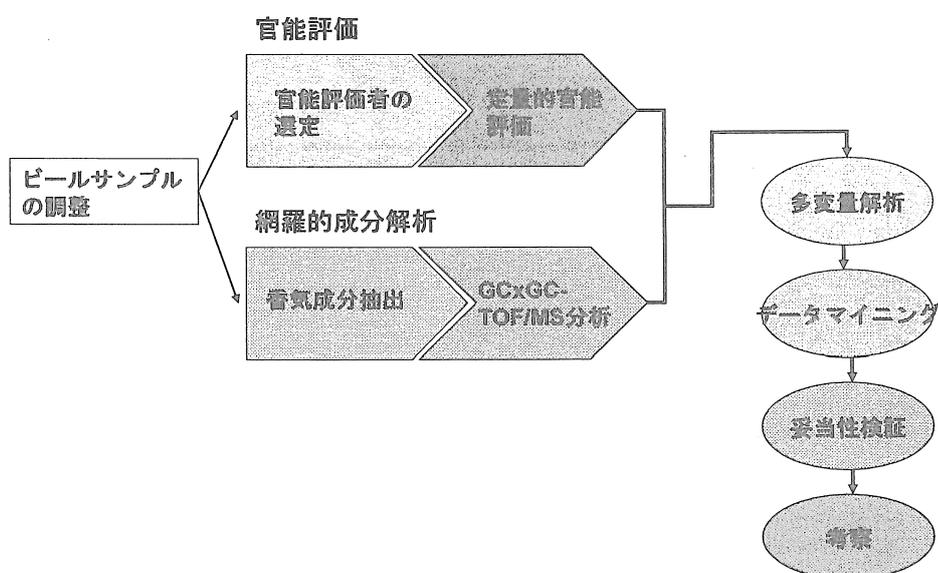


図1 官能に寄与する成分把握のためのワークフロー

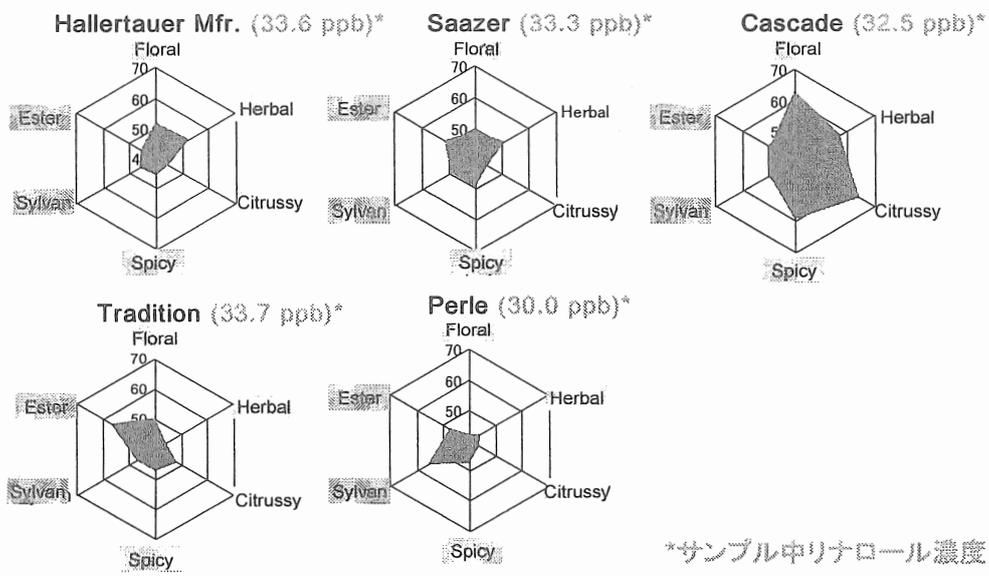


図2 異なるホップ品種を用いたビールホップ香官能プロファイル

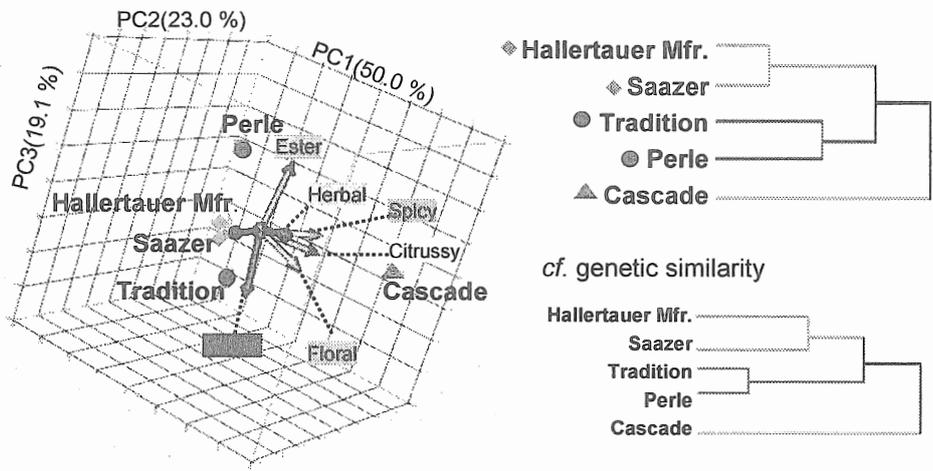


図3 官能評価の主成分分析のバイプロット(左)と階層クラスター分析(右)

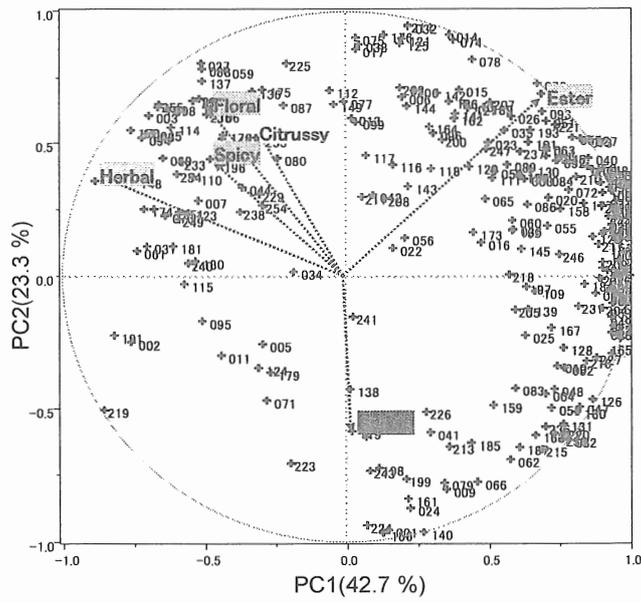


図4 官能スコアとビールホップ香成分のPCローディング

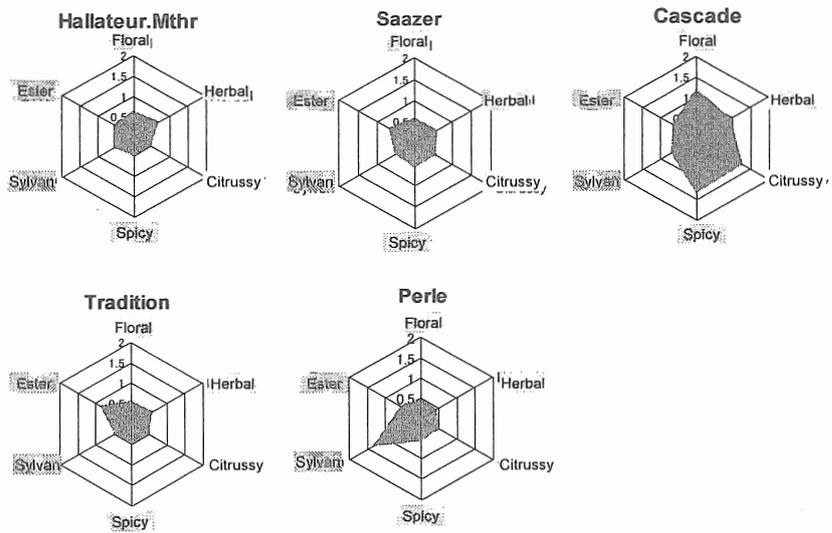


図5 多変量解析によりビールホップ香の各特徴に寄与すると推定された成分のピーク強度の積算プロフィール

環境分野における GC×GC-HRTOFMS および MS/MS による網羅分析

国立環境研究所 環境計測研究センター

橋本俊次 (はしもとしゅんじ)

1. はじめに

現在の人類の繁栄は、多種多様な化学物質によって支えられていると言っても過言ではない。しかし、化学物質の中には人や生態系に悪影響を及ぼすものもある。かつては重宝された化学物質も、環境汚染を引き起こすなどして問題になることも少なくない。例えば、DDTやHCHのような有機塩素系農薬、PCB は、当初、夢の化学物質としてもはやされたが、今では、代表的な残留性有機汚染物質 (POPs)として、国際法で規制や管理がされている。このような物質は、年々増加しており、プロモジフェニルエーテルや PBB などの臭素系難燃剤、PFOS や PFOA、フタル酸エステル類などのような工業原料や製品の他、医薬品や抗生物質とその代謝物の負の影響が次々と報告されている。さらに、ダイオキシン類や PAH 類などの非意図的生成物も含めると、我々の身の回りには非常に多くの懸念物質 (環境汚染物質) が存在しているといえる。

一般的に、環境汚染物質の監視体制が整い対策が施されるまでには、長い時間と大きな費用が費やされている。これは、現行の分析法にも一因がある。複雑なマトリクスで構成されている環境試料から、極微量含まれる対象物質を抽出し、精製するには手間がかかる。また、対象物質毎に分析法が最適化されていることが多く、一度に測定できる物質の数には限りがある。こうしたことから、問題となる汚染物質が増えれば増えるほど、分析に費やされる時間と資源は膨大になっている。

こうした問題を解決するために、バイオアッセイによるスクリーニング法や指標物質のみを測る便宜法が提案されているが、どちらの場合も、物質の同定と正確な定量のためには、別途、精密分析が必要になる。

我々が現在取り組んでいるのは、超高分離・迅速・多成分同時・高感度をキーワードとした新しい分析手法の開発であり、迅速・高精度定量と網羅的定性の両立を目指している。今回は、多次元ガスクロマトグラフ-高分解能飛行時間型質量分析計 (GC×GC-HRTOFMS) を用いることで、試料の精製前処理を一切省略することを可能にしたダイオキシン類と PCB など POPs の測定の実例や、GC×GC-四重極型タンデム型質量分析計 (MS/MS) を用いた中性ロススキャンの応用による有機ハロゲン化合物の選択的・網羅的分析、ソフトウェアの開発による GC×GC-HRTOFMS の高分離・高分解データからの有機塩素化合物および有機臭素化合物の選択的かつ網羅的抽出などについて紹介する。

2. GC×GC-HRTOFMS による PCDD/Fs、POPs の定量

GC×GC-HRTOFMS による標準品の測定により、17種のTEF保有ダイオキシン類(PCDD/Fs)が他の異性体から分離することが確認でき、1回の測定でTEQが正確に決定できることが示唆された。

GC×GC-HRTOFMS による未精製の排ガス抽出液中のダイオキシン類の測定値とガスクロマトグラフ-二重収束型質量分析計 (HRGC-HRMS) による前処理済み検液の測定値の比較を図1に示す。GC×GC-HRTOFMS による測定結果は、HRGC-HRMS の測定値と良く一致しているといえる。この方

法を用いれば、前処理がほとんど不要なことから、PCBs やその他の POPs、PAHs、PBDEs などの一斉定量が可能である。また、絶対検量線法によれば、測定後に測定データから任意の質量情報を読み出し、新規物質の定量を行うことも可能である。

加熱脱着(TD)法を応用し、試料の全量をGC×GC-HRTOFMSに導入することにより、3-4m³の 대기試料でPCBs 類の定量が可能になった。また、さらにスターバー固相抽出(SBSE)法による水試料の分析では、50mlの河川水でPOPsの定量を可能にした。

3. GC×GC-MS/MS の中性ロススキャンによる有機ハロゲンの選択的検出

物質の検索や半同定が可能な有機ハロゲン化合物の網羅的分析の試みとして、GC×GC-MS/MSによる中性ロススキャン測定を行った。フライアッシュ抽出液の測定の場合、通常のスキャン測定では図2のAに示すように、帯上に検出物が拡がり、個々のピークの識別は困難であったが、m/z=19(B)、35(C)、79(D)の中性ロススキャンでは、それぞれ、多数の塩素化合物、臭素化合物、フッ素化合物とみられるピークを検出した。それらの一部の保持時間はダイオキシン類と重なったが、マススペクトルの確認により、多くの未同定の有機ハロゲンの存在が2次元クロマトグラム上で確認された。同様に底質、土壌などからも選択的に有機ハロゲンを検出した。

4. ソフトウェアによる選択的マススペクトル抽出

今回作成した「ClBrExtractor」は、データ中の全てのマススペクトルを検索し、その中から塩素あるいは臭素の同位体を含むマススペクトルのみを抽出するプログラムで、信号強度による足り、質量範囲制限、同位体比許容範囲、抽出質量精度(質量分解能)、模擬中性ロススキャン1)、質量過小フィルターの設定が可能である。

図3左上は3.6m³の室内大気をTenax管で捕集したものをTD-GC×GC-HRTOFMSで直接測定した二次元トータルイオンクロマトグラム(2D-TIC)である。図3左下は同2D-TICからGCImageによりピーク(プロブ)を検出したところであるが、ピークの境界が不明瞭であるため検出数が685にとどまっている。このデータからClBrExtractorにより抽出質量精度(MA)条件を変えつつ3~10塩素化合物をターゲットとしてデータ抽出を行った結果を図中上~右下に示す。図から分かるように、質量精度を上げるほど抽出されるピーク数が減少していることが分かる。MA:0.01uの場合、塩素化合物とみられるマススペクトルを有すピークが多数抽出され(図4)、作成したプログラムが機能していることが確認できた。また、得られたマススペクトルからは共溶出が疑われ、質量範囲の制限や質量過小フィルターなどの処理が特に有効であることも明らかになった。さらにデータ抽出精度の向上のために、デコンボリューションや他のスペクトルフィルタリングを検討中である。

5. 今後の展望と課題

このように、GC×GCとHRTOFMSあるいはMS/MSの組み合わせにより、従来にはない分析が可能になることで、環境研究に新たな展望が開けるものと期待される。特にGC×GC-HRTOFMSによる精度と感度を犠牲にしない一斉定量法やターゲット/ノンターゲット同時分析法などは、次世代の公定法になり得ると考えられる。しかしながら、検出器感度の向上やダイナミックレンジの拡張、メンテナンス性

の向上などハードウェアの改良や GCxGC-HRTOFMS(あるいは MS/MS)に対応した使いやすい定量ソフトウェアの開発、ノンターゲット分析のための精密質量データベースの整備などが課題として残されている。

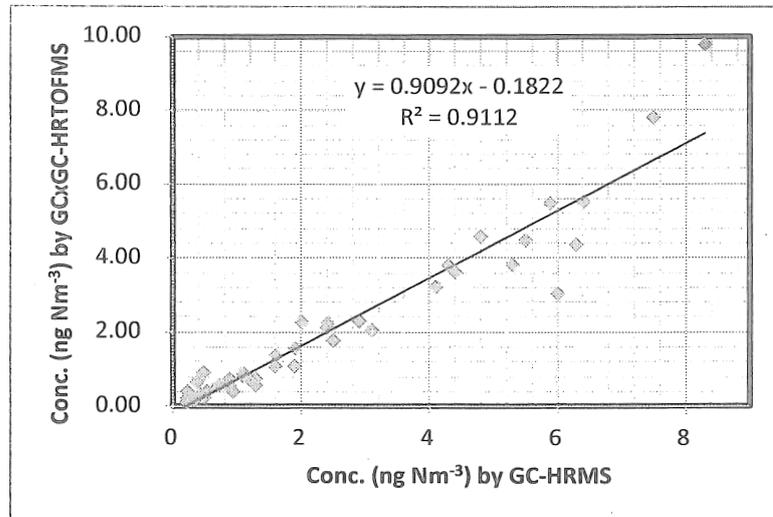


図1 廃棄物焼却施設排ガスの未精製試料の GCxGC-HRTOFMS による測定結果と公定法による精製試料の GC-HRMS 測定結果の比較

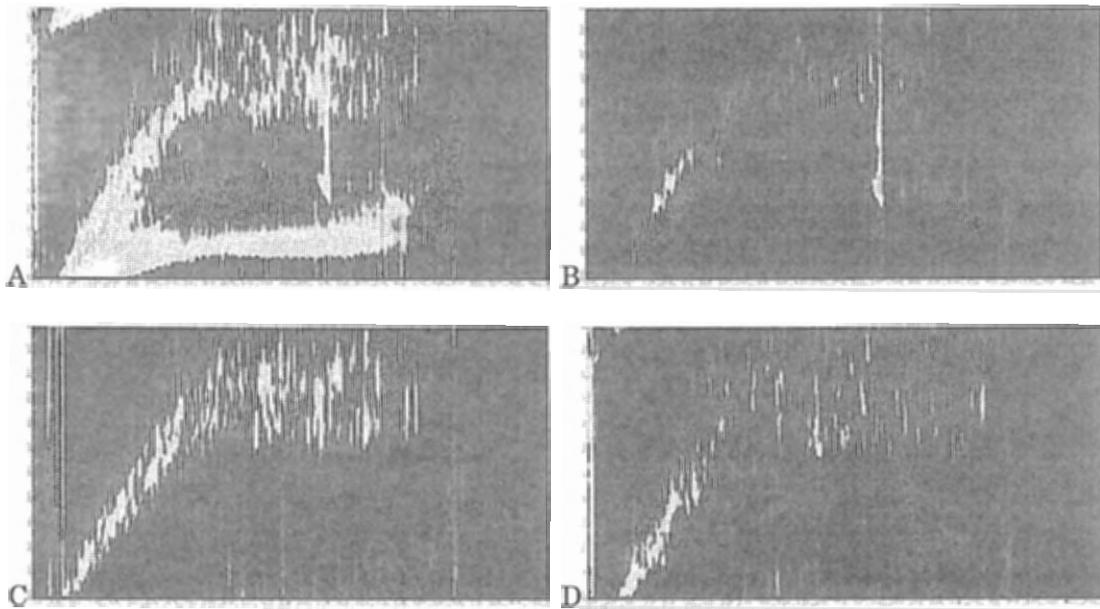


図2 GCxGC-MS/MS 測定によるフライアッシュ抽出液(NIES CRM No.17) の 2次元 TIC
A: スキャン, B: 中性ロススキャン(NLS) ($m/z=19$), C: NLS($m/z=35$), D: NLS ($m/z=79$)



図3 国環研実験室内大気を TD-GC × GC-HRTofMS 測定した 2D-TIC と ClBrExtractor による 3-10 塩素化合物抽出結果 (左上:オリジナル, 左下:プロブ検出, 中上:MA 0.1u, 中下:MA 0.05u, 右上:MA 0.01u, 右下:MA 0.005u)

<Threshold:0, IsotopicRatioError:30%,MassRange:whole, NLS:off,MassDefectFilter:off>

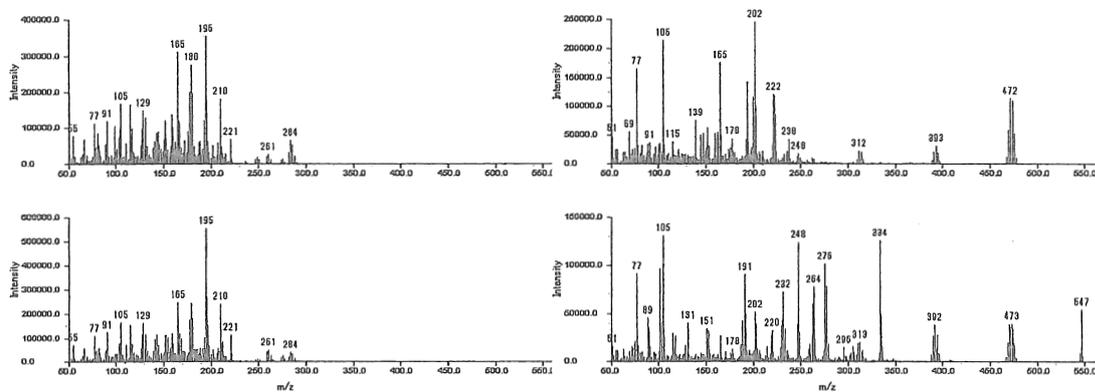


図4 国環研実験室内大気の TD-GC × GC-HRTofMS 測定データから ClBrExtractor により MA 0.01u で抽出されたマススペクトルの例

<TH:0, IRE:30%,MR:whole, NLS:off,MDF:off>

香木「伽羅」の香りの研究

塩野香料株式会社 研究開発本部
石原 正和 (いしはら まさかず)

1. はじめに

伽羅は香道などで知られる東洋的な芳香を放つ樹脂状物質を多く含む香木で、特にヴェトナム、カンボジア地方にしか産出されない最高級品を指し、一般品である沈香とは香りも物性も異なる。沈香はジンチョウゲ科の *Aquilaria* 属などが基原植物で、原木は柔らかくて非常に軽く、水に浮く。健全な材はほとんど沈香の香りはしないが、何らかの原因で木に生じた傷に対し、菌の侵入を防御するために樹脂が生じるといわれている。近年の沈香の乱獲が資源の枯渇をもたらし、2005年には *Aquilaria* 属を含めた全ての沈香の基原植物がワシントン条約の絶滅危惧種に指定され、今日では伽羅のような良質な沈香の入手はほとんど不可能になってしまった。

演者らは20年ほど前にこのような事態を予測し、アーティフィシヤルな伽羅の香りの再現を目指してプロジェクトを発足させ、伽羅の特徴成分を解明・合成することにより、それらを組み込んだ伽羅香料の開発に取り組んだ。

2. 「伽羅」特徴成分の解明と合成²⁻⁵⁾

当時、伽羅の成分に関しては2, 3の報告があるのみで、(+)-dihydrokaranone, (+)-karanone, (-)-oxo-agarospirol およびクロモン類が特徴成分として報告されていたり。特に、クロモン類の有無が伽羅と沈香の著しい差であることが分かっている。演者らは数種のヴェトナム産伽羅を分析し、その中に上記成分に加えて数多くの未同定セスキテルペン類を含む“上品な香り”を有する品種があることを知った(図1)。

そこで、この伽羅(緑油)を特徴付ける、特に“上品な甘い香り”を演出している成分に注目し、その解明を試みた。その結果、図2に示す20種類のセスキテルペンを新たに単離・同定し、化合物10と18を除く18種については合成により構造を確認した。図中、四角で囲った化合物は伽羅に特有の成分、その他は沈香との共通成分として確認された。

これらの化合物の内、この伽羅の香りの特徴付ける成分として化合物1, 3, 7, 11をピックアップした。また、沈香との共通成分として、(+)-dihydrokaranone, (-)-oxo-agarospirolなどの強いウッディノート有する化合物が伽羅、沈香のベースとなる燻煙香に貢献していることが解った。特に、(+)-dihydrokaranoneは伽羅の特有成分ではないが、強いウッディノートを有していることから、香氣の再現に欠くことのできない化合物と評価された。ラセミ体を合成し、戸田らによって開発された包接結晶化光学分割によって(+)-体と(-)-体を調製した。天然型の(+)-dihydrokaranoneは、強いオリエンタル調のウッディノートを有していたが、(-)-体は沈香様のウッディ感はなく、nootkatoneを想起させる弱いシトラス調のウッディノートを有していた⁶⁾。

表1に合成あるいは単離した代表的な化合物の香りプロファイルを示す。

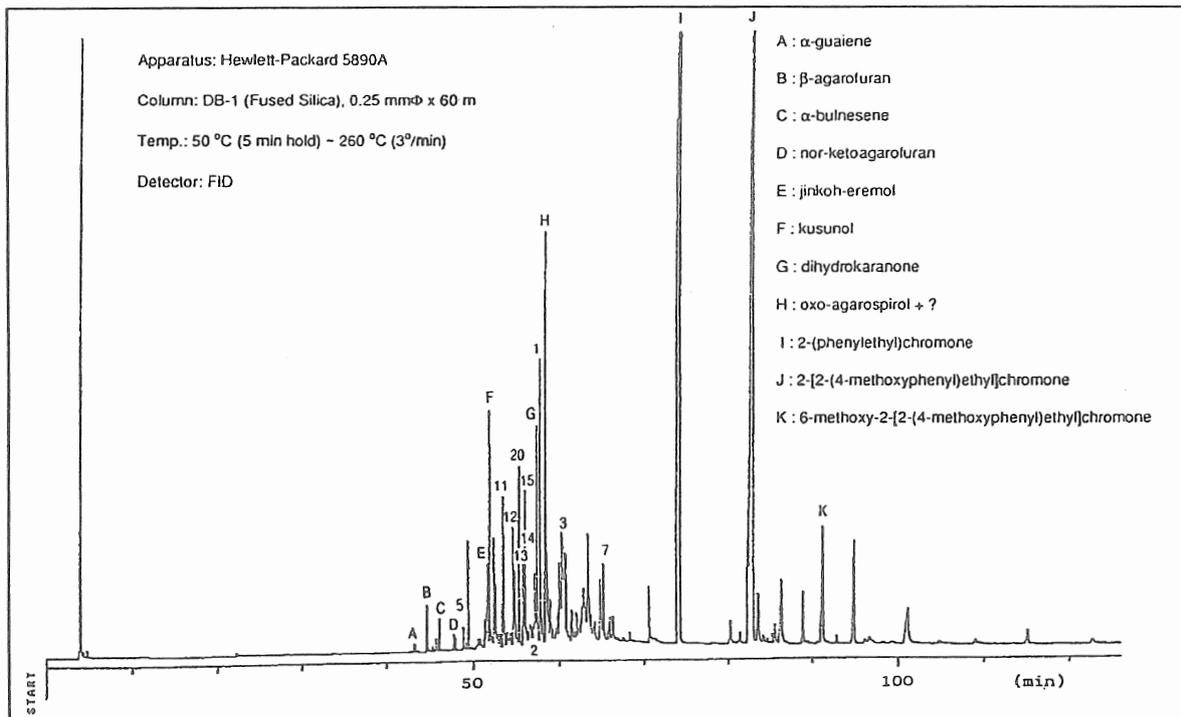


図 1. 伽羅（緑油）エーテル抽出物の GC チャート

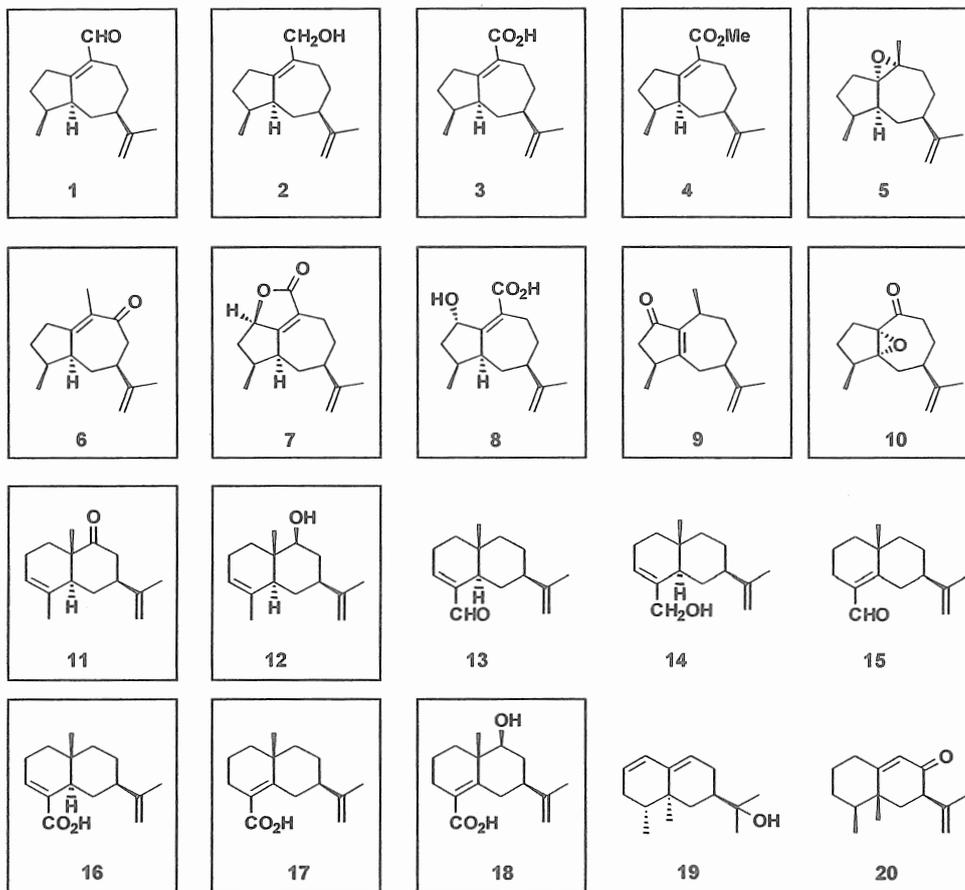


図 2. 伽羅から新たに同定したセスキテルペン類

表 1. 伽羅から同定したセスキテルペン類の香り

Compound	Odor Description
(-)-guaia-1(10),11-dien-15-al (1)	a pleasant β -damascenone-like woody and floral note with a touch of cool
(-)-guaia-1(10),11-dien-15-oic acid (3)	weak woody, but effective to harmonize other components on heating
(-)-guaia-1(10),11-dien-15,2-olide (7)	a powerful long-lasting woody and sweet note
(-)-selina-3,11-dien-9-one (11)	a fresh and sweet odor which reminiscent of freshly blooming flowers
(+)-selina-3,11-dien-9-ol (12)	sweet like compound 11, but rather weak
(-)-selina-3,11-dien-14-al (13)	a floral and woody note with a nuance of smoky sandal
(-)-selina-3,11-dien-14-ol (14)	floral-herbaceous-minty note
(+)-selina-4,11-dien-14-al (15)	a pennyroyal-like minty note
(-)-dehydrojinkoh-eremol (19)	a woody and slightly balsamic and bitter note
neopetasane (20)	(+)-dihydrokaranone-like woody note, but rather sweet
(+)-dihydrokaranone	a strong woody and fumigating note
(-)-dihydrokaranone	a weak woody with a slightly citrusy nuance

3. ヴェトナム産伽羅、沈香の成分比較^{7,8)}

上記構造解析の結果を踏まえて3種の伽羅（緑油、茶油、紫）と沈香（馬蹄形）の成分検索を行った結果、伽羅と沈香では定量および定性的に大きな差が認められた（図3）。一般的に伽羅抽出物の量は沈香の10倍以上あり、その大部分は沈香には少ないクロモン類などの難揮発性成分に起因しているが、セスキテルペンなどの揮発性成分も6倍ほど多く含まれていた。3種の伽羅からは上記で同定したほとんどのグアイアン、オイデスマン型のセスキテルペンが検出されたが、沈香からはほとんど検出されなかった。クロモン類を除いた伽羅の特徴成分は、緑油：化合物1（3.4%）と3（4.7%）を始めとするセスキテルペンカルボン酸；茶油：化合物1（2.5%）、11（2.1%）、12（2.8%）；紫：oxo-agarospirol（5.3%）であった。一方沈香では、化合物20（8.1%）、dihydrokaranone（2.6%）とoxo-agarospirol（11.6%）であった。

また、伽羅、沈香は薫香として用いられることから、加熱香気の分析も行った。伽羅の加熱香気として53成分を同定した。セスキテルペン類のほとんどは元々存在していたもので、樹脂の分解や脱水生成物は意外と少ないことが判った。一方、沈香では樹脂成分が少ないこともあって、furfural, benzaldehyde, anisaldehyde など木質部の分解成分である芳香族化合物が多く、抽出オイルとは大分異なったGCプロファイルを示した（図4）。

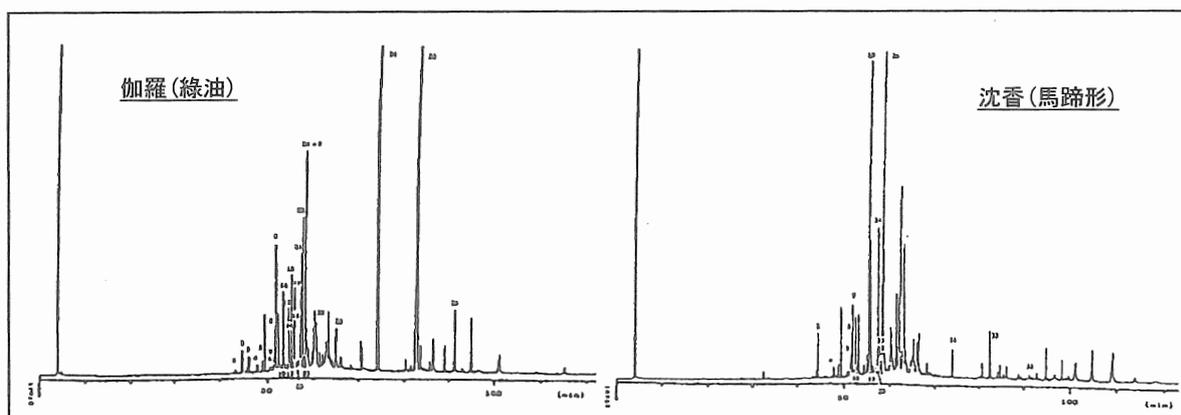


図 3. 伽羅と沈香のエーテル抽出物の GC チャート

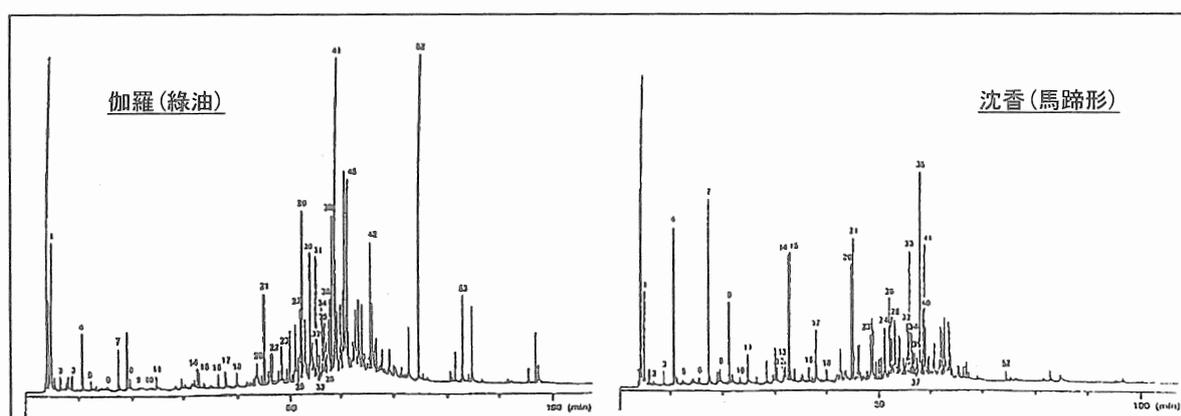


図 4. 伽羅と沈香の加熱香気の GC チャート

4. おわりに

今回明らかにした伽羅の特徴成分の幾つかを化学合成で調製して伽羅香気を再現し、商品化も実現した。しかしながら、量産化が難しく如何に効率よくコストを抑えて製造するかが課題となっている。本物の沈香・伽羅の入手が不可能に近い現在、その香りを再現することは、我々香料開発に従事している者にとって益々チャレンジングなテーマとなっている。

参考文献

- 1) Nagashima, T., Kawasaki, I., et al., 9th International Congress of Essential Oil, abstract paper No.3, pp 12-16, 1983, Singapore.
- 2) Ishihara, M., Tsuneya, T., et al., *Phytochemistry*, **30**, 563-566 (1991).
- 3) Ishihara, M., Tsuneya, T., et al., *Phytochemistry*, **30**, 3343-3347 (1991).
- 4) Ishihara, M., Tsuneya, T., et al., *Phytochemistry*, **33**, 1147-1155 (1993).
- 5) Ishihara, M., Masatsugu, Y., et al., *Tetrahedron*, **48**, 10265-10276 (1992).
- 6) 塩野香料株式会社、特許 4122389
- 7) Ishihara, M., Tsuneya, T., et al., *J. Essent. Oil Res.*, **5**, 283-289 (1993).
- 8) Ishihara, M., Tsuneya, T., et al., *J. Essent. Oil Res.*, **5**, 419-423 (1993).

－エコロジカルボラタイル－ 生態学的機能をもった揮発性化合物群

山口大学大学院医学系研究科（農学系）

松井 健二（まついけんじ）

植物は様々な揮発性化合物群を空気中に放散している。その総量は、全球レベルでは年間 5-10 億トンと試算されており、植物が光合成によって固定した炭素のうち、10～39%程度にまで達する。炭素源は植物の生育と次世代の繁栄（より多くの種子の生産）のために必須の栄養源であり、揮発性化合物という形で炭素源を環境中に放散するのは植物のエネルギー獲得戦略にとって明らかに不利である。このことから植物が環境中に放散する揮発性化合物群は植物の生育と次世代の繁栄に何らかのメリットをもたらしていることが予想できる。では、一体どのようなメリットなのだろうか。揮発性化合物が放散されると、それを受け取るのは基本的には放散者ではなく、他者である。植物が棲息する生態系には動物、微生物、それに他の植物と、様々な「他者」が存在する。生物と生物が相互作用すると、そこに生態系が生まれる。つまり、植物の揮発性化合物群は放散者としての植物が他の生物と生態系を確立することに寄与している。近年の揮発性化合物群分析技術の進展と、生物の生態学的相互作用を分子レベルで記述する概念の進展により、植物の放散する揮発性化合物群の生態学的な役割が次々と明らかになってきた。本講演ではその中で演者らが検討してきた「みどりの香り」と呼ばれる一群の揮発性化合物群の生態学的役割について最新の知見も踏まえて紹介したい。

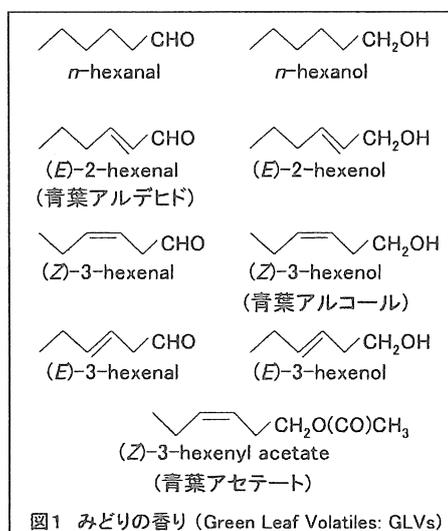
植物の中でも、花や果実の放散する揮発性化合物群の生態学的役割は比較的理解し易い。花の香りは受粉媒介者を誘引することに必須である。ミツバチのように様々な植物種の花を訪れる場合でも、ミツバチは花の色とともに香りをターゲットとしての確に蜜の多い花を見つけるように進化している。植物側としては花粉が成熟し、受粉準備が出来上がったときを見計らって花蜜を用意し、誘引のための揮発性化合物を生成、放散することで相利共生系を確立してきた。一部の植物は他の植物を「出し抜いて」より多くの花粉を同じ種の花に運んでもらうために特定の送粉者だけを誘引する揮発性化合物を放散する。その極端な例は絶対送粉共生系と呼ばれ、ある種のカンコノキとホソガのように特定の種だけに送粉を頼り切ってしまった例までもある。花の香りの主役はテルペン系、芳香族系であるが、特にテルペン系はその炭素骨格を多彩に変化させることができ、その花特有の香りブレンドを作り上げることができるため、かなり確実に送粉者をコントロールして花粉を仲間の花の雌しべに運んでもらっている。

一方果実の香りは種子散布者の誘引のためである。この場合も果実内の種子が完熟し、

動物の消化酵素を耐えて動物の体外へと排出されるようになった時点で果実の色を変え、同時に甘い香りを放散して動物達に果実を種子ごと食べてもらい、動物の移動先に種子を散布してもらう。もちろん香り化合物は二次代謝産物であるが、それらは一次代謝産物から派生的に生成されるため、動物はどのような香り化合物が放散されているのかを嗅ぎ分けることでどのような栄養分が多い果実なのかを判断している、という説もある。

一方、葉や根から放散される揮発性化合物群の生態学的役割はまだ不明な点が多い。ミントなどのハーブやトマトの葉の表面には分泌性葉毛（トライコーム）があり、特定の揮発性化合物を貯め込んでいる。これはいわば匂い爆弾のようなもので、草食動物が葉に触れたり、葉の上を歩いたりした時に壊れて、中身の揮発性化合物を放散する。ヒトがある程度離れたところからその匂いを嗅ぐとむしろ好ましい匂いとなるが、小さな虫などにとっては目の前で大きな匂い袋が壊れると息苦しいまでの匂い濃度となると予想され、虫達はあわてて逃げ去るに違いない。こうしたことから、植物の葉や根由来の揮発性化合物群は植物が生態系の中で「食う-食われる」の生存競争において何らかの役割を担っていると考えられる。

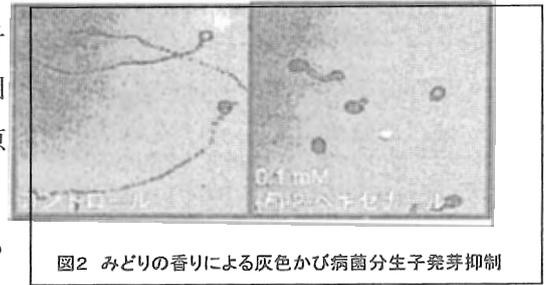
最近の研究の進捗に伴い、葉や根などの器官から放散される揮発性化合物群は、「直接防衛」、「間接防衛」、さらに「立ち聞き効果」といった生態学的役割を担っていることが明らかになってきた。演者らは葉の香り、特に炭素数が6つの化合物群、みどりの香り（図1）の生態学的役割についての検討を進め、その中でみどりの香りについても「直接防衛」、「間接防衛」、「立ち聞き効果」という生態学的役割が認められることを見いだした。



1、みどりの香りの直接防衛効果

無傷の葉のみどりの香り含量は極めて低いですが、アオムシのような咀嚼性昆虫の食害を受けると数秒以内に急激なみどりの香り生成が始まる。こうしたみどりの香りの生成は傷口に限定されており、傷口に隣接する組織ではほとんど生成されない。植物に感染する病原菌にとって食害や風雨などにより葉にできた傷口は格好の侵入口となり、様々な病原菌が傷口からの侵入を試みることになる。傷んだイチゴに良く発生する灰色のカビは灰色かび病菌(*Botrytis cinerea*)による病徴であるが、この菌も傷口を好んで侵入するタイプの病原菌である。こうしたことからみどりの香りは傷口の消毒に寄与していることが考えられた。そこで、遺伝子組換えによりみどりの香りを少ししか生成しないシロイヌナズナを作成し、灰色かび病菌への抵抗性を比較した。その結果、みどりの香り生成量の低い組換え体の抵

抗性は野生株より顕著に低かった。実際、灰色かび病菌に感染したシロイヌナズナで生成されるみどりの香りと同じ濃度で灰色かび病菌の分生子発芽試験を行うと、みどりの香りが分生子発芽を顕著に抑制することが明らかとなった（図2）。こうしたことからみどりの香りは傷口で病原菌の生育を阻止できる程度までに生成蓄積され、その「直接防衛効果」により傷口を消毒していることが明らかとなった。



2、みどりの香りの間接防衛効果

野外で採取できる草食昆虫の幼虫（イモムシ）の半数近くが寄生蜂に寄生されている。寄生蜂の成虫は体長2mm程度の小さな蜂だが、的確にイモムシを見つけ、その体内に卵を産みつける。卵はイモムシの体内で孵化し、幼虫となってイモムシの中から食べる。ある程度成長すると、ついにはイモムシの身体を破って外に出てきてサナギを経て成虫へと育つ。体長1.5-2mmのヒトでも葉の上のイモムシを見つけるのは骨の折れる仕事だが、寄生蜂のように小さな虫が的確に自らの産卵場所を見つけることができるのはどうしてだろう。実は、ここに植物が放散する揮発性化合物が関与する。前述のように無傷の葉はあまり匂わない。ところが、イモムシ達に食害を受けると直ちにみどりの香りを始めとする様々な揮発性化合物成分が生成、放散される。寄生蜂がこうした揮発性化合物を感じることであればその香りを頼りに飛ぶことでターゲットを容易に見つけることができる。面白いことにこうした揮発性化合物ブレンドは食害している虫の種類によって変化している。寄生蜂とその宿主は特異性が高く、寄生蜂の孵化、蛹化、羽化のタイミングと一致した宿主のみが選ばれる。イモムシによって香りが異なると寄生蜂は自分の宿主だけを効果的に見つけることができる。寄生蜂幼虫はイモムシの体内から這い出てきても植物を食べないので植物からすると自分を食べているイモムシを撃退してくれる頼もしいボディーガードと言える。そのため、植物は寄生蜂を誘引する香りブレンドをより強力なものにするように進化する。こうした防衛戦略を「間接防衛」という。

この間接防衛にみどりの香りが寄与しているかを明らかにするため先ほどの組換えシロイヌナズナを用いて寄生蜂の誘引試験を行った。何も食害を被っていないシロイヌナズナでは寄生蜂の誘因性に差が認められなかったが、あらかじめアオムシを乗せて食害させたシロイヌナズナを用いると、野生株に比べ、みどりの香り生成量の高い組換えシロイヌナズナではより高い頻度で、逆にみどりの香り生成量の低い組換えシロイヌナズナではより低い頻度で寄生蜂が誘引された（図3）。こうしたことからみどりの香りが「間接防衛効果」を有していることが証明された。ただし、みどりの香りはほぼ全ての植物が放散するため、

先述の寄生蜂の宿主特異性は説明できない。この特異性にはおそらくその他の食害特異的揮発性化合物が寄与していると思われるがまだ不明である。

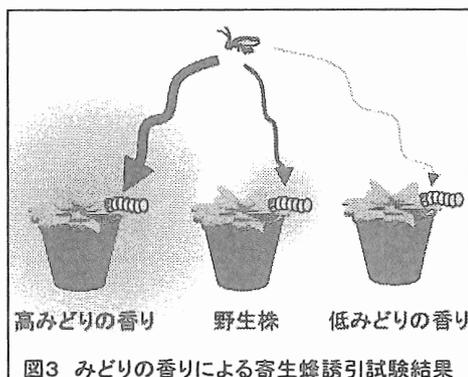
3、みどりの香りによる立ち聞き

20年ほど前にアメリカの研究者がガラス温室で植物の昆虫に対する誘導抵抗性の実験をしていた時に、実験に使っていない別の植物個体で昆虫抵抗性物質が蓄積していることを偶然見いだした。当初は

この結果は懐疑的に受け止められていたが、この10年ほどで精細な研究が進み、植物が食害を受けた時に放散される揮発性化合物群はその周囲の、まだ食害を受けていない植物に抵抗性反応を誘導することが明らかになってきた。この植物-植物相互作用において、揮発性化合物を放散する側には何らメリットがないため植物が会話している、という概念にはそぐわないため、「立ち聞き」という用語が使われる。

演者らもハスモンヨトウ食害を受けているトマトから放散される揮発性化合物群が隣接するトマトにハスモンヨトウへの抵抗性を誘導する現象を見いだした。この時、一体どのような抵抗性が誘導されているのかを明らかにするためマイクロアレイを用いたトランスクリプトーム解析と、LC-MS/MSを用いたメタボローム解析を実施した。メタボローム解析の結果、食害特異的揮発性化合物を「立ち聞き」したトマト植物で、ヘキセノール配糖体が顕著に蓄積していた。人工飼料にこの化合物を練り込んだ実験からこの化合物がハスモンヨトウ幼虫に毒性を示すことが明らかとなり、立ち聞き植物における抵抗性の一部はこの化合物の生成によって説明できた。面白いことに、この配糖体のアグリコン部はそのほとんどが曝露実験に用いた食害特異的揮発性化合物由来のみどりの香りの1種、ヘキセノールからなっていることが分かった。つまり、立ち聞き植物は隣接する食害植物が放散するみどりの香りを取り込んで毒性物質に変換し、自分の抵抗性度合いを引き上げている。

このようにみどりの香りは「直接防衛」、「間接防衛」、「立ち聞き」を担うことで植物の生態学的生き残り戦略に寄与している。今後、みどりの香りのこうした効果を引き起こす分子レベルでの仕組みを明らかにする必要がある。また、植物が放散する揮発性化合物はみどりの香り以外にも多岐にわたり、そうした化合物群の生態学的役割についても解明していかななくてはならない。



<技術講演>

1. 「ノンターゲット分析によるウイスキー中の硫黄酸化物のキャラクタリゼーション
(FEDHS-¹D/²D RTL GC-SCD/NCD/MS と主成分分析)」
(ゲステル (株)) 落合 伸夫・笹本 喜久男
2. 「フラッシュ GC ノーズを用いた迅速ノンターゲット分析」
(アルファ・モス・ジャパン (株)) 矢島 敏行
3. 「差異解析ソフト SIEVE を用いた GC-MS データの解析事例紹介」
(サーモフィッシャーサイエンティフィック (株)) 山本 五秋・羽田 三奈子
4. 「トラップ HS-GC/MS とスニッフィングシステムを組み合わせた
チーズのにおい分析」
(日本電子 (株)) 白田 志保
5. 「網羅的な分析に必要な前処理とは、MonoTrap を用いての検証
(最終製品仕様に至るまでの経緯も交えて)」
(ジーエルサイエンス (株)) 佐藤 睦・武田 まなみ

ノンターゲット分析によるウイスキー中の硫黄化合物のキャラクタリゼーション (FEDHS-¹D/²D RTL GC-SCD/NCD/MS と 主成分分析)

ゲステル株式会社 落合伸夫 (おちあいのぶお) 笹本喜久男 (ささもときくお)
(ex-Irish Distillers-Pernod Ricard) Kevin MacNamara

1. はじめに

ワイン、ビール、蒸留酒等のアルコール飲料中の硫黄化合物は、匂いの閾値が低く様々なキャラクターを持つものが多いため、詳細な組成が研究されている。これらの硫黄化合物は、水溶性が高く($\log K_{ow} < 2.0$)、低濃度(～ng/mL)で存在するものが多く、高濃度(～μg/mL)のアルコール、脂肪酸、エステル等と共存しているため、分析法としては、高感度かつ高選択的な手法が必要となる。著者らは、試料経路が極めて短い 3 軸ロボット型のダイナミックヘッドスペース(DHS)システムを用いて、水系試料 100 μL を HS バイアル内で完全に気化させながら、親水性成分を含む香り成分を均一に回収する Full Evaporation DHS (FEDHS)を開発した¹⁾。FEDHS では、水系試料中の親水性硫黄化合物(2-acetyl thiazole, 2-formyl thiophene)を含む幅広い香り成分($\log K_{ow}$: -0.31～4.39)について、84～103%の回収率が得られている(100 ng/mL 添加ミネラル水)。

アルコール飲料中の硫黄化合物の分析では、硫黄化合物に選択的な GC 検出器と GC-MS の併用や、これらの同時検出法が用いられる場合が多いが、夾雑成分の影響が高い試料においては、1 次元 GC による分離のみでは、質量スペクトルによる同定が困難な場合がある。その場合、2 次元 GC の適用が効果的であり、MacNamara らはハートカットタイプの 2 次元 GC-MS と化学発光硫黄検出器(SCD)、化学発光窒素検出器(NCD)による同時検出法を報告している²⁾。著者らは、1990 年代に発展した従来型の 2 次元 GC-MS の課題を克服するため、Low thermal mass (LTM)-GC を用いた「1 次元 2 次元切替 GC-MS (¹D/²D GC-MS)」を開発した³⁾。¹D/²D GC-MS では、1 次元 GC-MS と 2 次元 GC-MS において、装置構成を一切変えずに選択型検出器、及び GC-Olfactometry との同時検出を行うことが可能である。

本講演では、ノンターゲット分析的なアプローチとして、①FEDHS による中揮発性以上の硫黄化合物の網羅的抽出、②¹D/²D RTL GC-SCD/NCD/MS による微量硫黄化合物の選択的検出、③²D RTL-GC-SCD を用いた主成分分析による代表的な硫黄化合物の特定、等を組み合わせ、熟成前後のウイスキーの香りに寄与する硫黄化合物のキャラクタリゼーションを行った研究⁴⁾ について報告する。

2. 実験

2 種類の熟成前後のウイスキー試料(unaged A, aged A, unaged G, aged G) 100 μL を 10 mL HS バイアルに入れ、80°C で FEDHS を行い(GERSTEL DHS)、目的成分を Tenax TA チューブに捕集した。Tenax TA チューブは、加熱脱着装置(GERSTEL MPS2-TDU)に 30°C で挿入し、240°C まで昇温加熱を行い、揮発した成分全量を¹D/²D RTL GC-SCD/NCD/MS にて分析した(図 1)。1 次元目カラムは DB-1 (30 m x 0.25 mm i.d., 1.0 μm df)、2 次元目カラムには DB-Wax (30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 μm df)を用いた。²D RTL GC は、3-methyl-2-formyl thiophene の保持時間が 64.8 分となるようにした。MS は質量範囲 m/z 29-300 を 2.7 Hz にて測定した。定性は、MS ライブリー検索、Aroma Office ²D データベース(GERSTEL KK)を用いた RI 検索、MassWorks MS キャリブレーションソフトウェア(Cerno BioScience)を用いた組成式の推定から行った。定量は、試料中に存在しない 3-Acetyl thiophene を用い、1-200 ng/mL の標準添加を行い、²D RTL GC-SCD により行った。

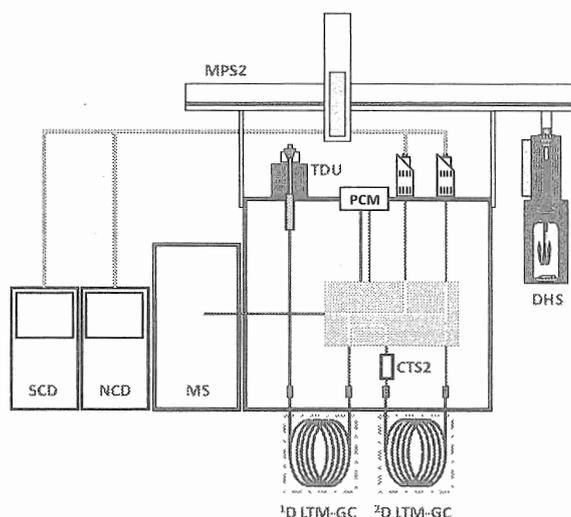


図 1 3 軸ロボット型 DHS システムと $^1\text{D}/^2\text{D}$ GC-SCD/NCD/MS システム

3. 結果と考察

3.1 ウイスキー中の硫黄化合物の検索

FEDHS- ^1D GC-SCD/NCD/MS により熟成前後のウイスキーを測定し、 ^1D GC-SCD クロマトグラム上に最も多くのピークを検出した Unaged A 中の硫黄化合物の同定を行った。 ^1D GC-SCD クロマトグラム上の硫黄化合物を 16 フラクションに選別し、これらを連続的に ^2D RTL GC-SCD/NCD/MS にて測定した。 ^2D SCD クロマトグラム上のピークから ^2D TIC 上の硫黄化合物を検索し、質量スペクトル、元素情報(硫黄/窒素)、 ^2D RI から含硫黄エステル類、チオフェン類、チアゾール類、メチオノール等、20 成分の硫黄化合物を同定した。さらに同定した化合物の組成式推定を MassWorks により行ったところ、質量ピーク確度は 98 以上、質量誤差は ± 10 mDa 以内となった。そこで、この値を基準として、未同定の硫黄化合物の組成式推定を試みたところ、さらに 8 成分の組成式が得られた。

3.2 ^2D RTL GC-SCD によるウイスキー中の硫黄化合物の主成分分析

クロマトグラムの多変量解析では保持時間の精度が重要なため、アプリケーションによっては全クロマトグラムのアライメントが必要となる。ウイスキー 100 μL の FEDHS では、 $\mu\text{g}/\text{mL}$ レベルの脂肪酸、エステル等もカラムに導入されるため、厚膜のカラムを使用している連続分析においては保持時間の微妙なシフトが懸念される。一方、 ^2D RTL GC では、夾雑成分による保持時間のシフトへの影響を大幅に低減し、測定日、測定装置の異なるクロマトグラムにおいても極めて高い保持時間の再現性が得られる。本研究では、 ^1D GC-SCD クロマトグラムから硫黄化合物 28 成分を含む 16 フラクションのハートカットを同時に行い、 ^2D RTL GC-SCD で得られたデータを用いて主成分分析を行った。図 2 に 2 種類の熟成前後のウイスキーの ^2D RTL GC-SCD クロマトグラムの比較を示した。熟成により 17 成分の硫黄化合物が大きく減少 (または未検出) した一方で、熟成前後でほとんど強度が変わらない成分や強度が増加した成分も見られた。主成分分析では、主成分(PC)1~3 で 99.98%の寄与率が得られ、PC1 ではウイスキーの熟成前後における硫黄化合物の増減が示され、PC2 では、熟成前における 2 種類のウイスキー間の特徴成分が示された。PC3 では、熟成後における 2 種類のウイスキー間の特徴成分が示され、PC2 と PC3 を用いたスコアプロットにより、全試料間の差が明確に示された。図 3 に PC2 と PC3 により作成したスコアプロットとローディングプロットを示した。熟成前後の成分の変化は、内面を加熱処理(Char)した木樽の Maillard 反応により生成した成分と炭化層による吸着の影響が大きいと言われており、今回 15 年の熟成後に増加した formyl thiophene 類(roasted spicy/fruity)や 2-acetyl thiazole(nutty, soy bean, popcorn)等は、熟成後の濃度が

9.1~28 ng/mL であり、ウイスキーの熟成香への貢献が推測された。

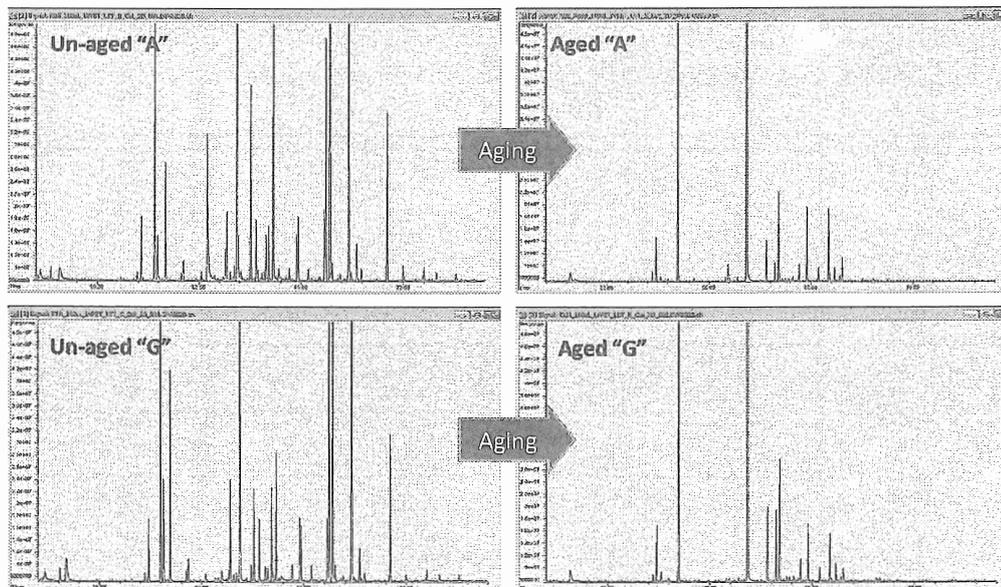


図2 熟成前後の2種類のウイスキーにおける²D RTL GC-SCDクロマトグラムの比較

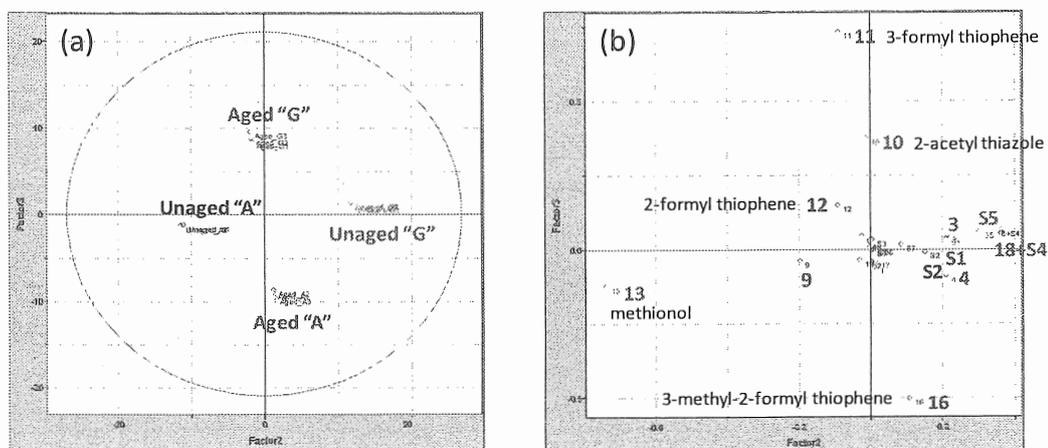


図3 PC2とPC3による (a) スコアプロットと (b) ローディングプロット

4. まとめ

FEDHS-¹D/²D RTL GC-SCD/NCD/MSでは、ウイスキー中のng/mLレベルの硫黄化合物の網羅的検索が可能であり、²D RTL GC-SCDクロマトグラムによる主成分分析では、熟成前後のウイスキーの香りに寄与する硫黄化合物のキャラクタリゼーションが可能であった。

文献

- 1) N. Ochiai, K. Sasamoto, A. Hoffmann, K. Okanoya, J. Chromatogr. A, 1240 (2012) 59.
- 2) K. MacNamara, R. Leardi, A. Hoffmann, LCGC Eur. (December) (2003) 14.
- 3) K. Sasamoto, N. Ochiai, J. Chromatogr. A, 1217 (2010) 2903.
- 4) N. Ochiai, K. Sasamoto, K. MacNamara, J. Chromatogr. A, in press.

フラッシュ GC ノーズを用いた迅速ノンターゲット分析

アルファ・モス・ジャパン株式会社 矢島敏行

1. 発表要旨

対象を限定しない、あるいは限定出来ないノンターゲット分析において、化合物の情報を得るために質量分析装置をはじめとした様々な分析装置が用いられており、これら装置は有用な物質の定性・定量情報を提供する一方で、結果が得られるまで一定の時間が必要であると同時に、データの解析に高度なスキルと経験を要する。

食品や化成品に限らず、様々な分野で製品のクレームや製造工程での不具合などが発生した場合、異常品とされた製品が基準品と異なっているかどうか、もし異なっているのなら、正常品と異なる点はどこか、という物質推定を含む「あたり」を短時間でつけることが必要とされる。また、原材料受け入れ時や製品の出荷時検査では、製品・原材料が、要求される水準に達しているかどうかを短時間で判定する必要がある。このような場面では、第一の評価法として官能評価が選択されることが多いが、パネルのスキルや感覚疲労、主観によるバイアス、安全性の面など様々な制約も内包しているため、官能評価を一部代替可能で、迅速かつ客観的な判断基準を与える機器分析手法が必要とされている。

フラッシュ GC ノーズ HeraclesII は、高速ガスクロマトグラフ装置をベースとして、多変量解析機能を有する AlphaSoft、保持指標を利用した AroChemBase 化合物ライブラリから構成されており、高速ガスクロマトグラフ装置で取得されたクロマトグラムデータを、パターン分析手法を用いて解析することで容易に総合的な「におい」を分類し、サンプル間の違いに寄与するピークを選別すると同時に、その保持指標からデータベースを用いて化合物名とその官能情報について短時間で検索することが可能である。従ってこのような特徴を持つ HeraclesII は、早期に「あたり」をつけることが必要なノンターゲット分析に有用な装置・解析手法であると考えられる。

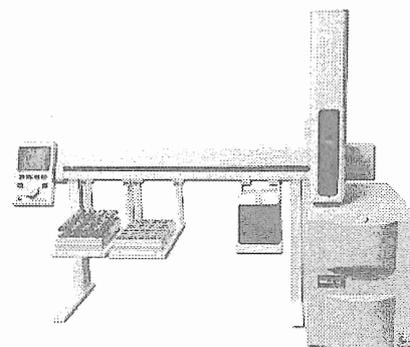
今回の発表では、機器およびその解析手法について事例を交えて紹介する。

2. 装置およびソフトウェアの紹介

フラッシュ GC ノーズ HeraclesII の特徴

HeraclesII は以下のような特徴を有する。

- ① 最大 10°C/秒の昇温速度で高速分離
- ② 異なる液相のカラムを 2 本内蔵
- ③ 冷却可能な Tenax 捕集剤を利用したページ & トラップ機構
- ④ ヘッドスペース、液体、SPME、サンプリングバッグ等の様々な注入方法に対応
- ⑤ クロマトグラムのパターン認識による「電子嗅覚」



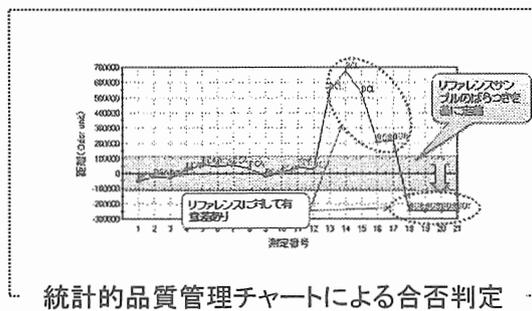
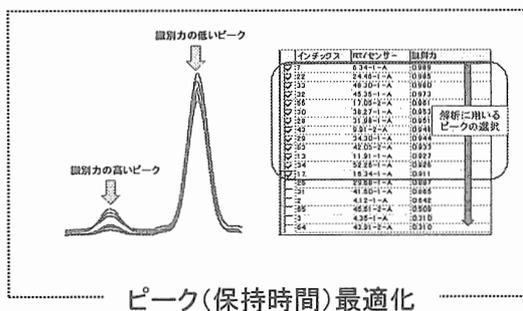
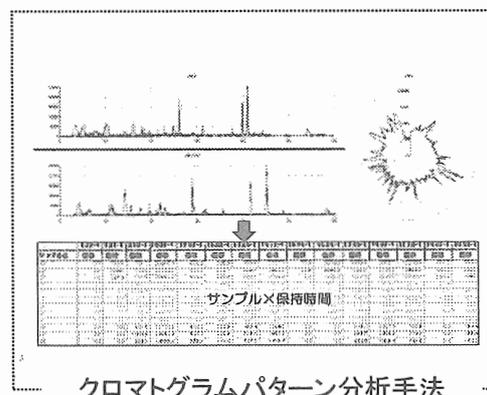
フラッシュ GC ノーズ
HeraclesII

システム」としての用途と、成分分析のための「GC」としての用途の1台2役

AlphaSoft の特徴

AlphaSoft は、装置の制御からデータの解析、消耗品の管理まですべて同一のソフトウェアで実施可能で、以下のような特徴を有する。

- ① クロマトグラムをパターン認識手法により、ピーク保持時間×面積値に変換し、主成分分析をはじめとした、多彩な多変量解析プログラムにより統計的に比較
- ② ピークは統計的に比較され、サンプル間の差異に重要（識別力の高い）なピークを選択（最適化）して解析可能
- ③ 統計的品質管理チャートにより、オンラインでサンプル合否を判定
- ④ PLS 回帰による官能評価予測モデル



AroChemBase ライブラリの特徴

約 44,200 成分の保持指標情報と 1900 成分のにおい記述子を含む化合物データベース

- ① 保持指標 (Kovats Index) を利用して化合物を検索
- ② 2 本のカラムを利用したクロスサーチによる同定精度の向上
- ③ 文献情報をもとにした、官能記述子 (におい情報)
- ④ におい、保持指標からの逆引き検索機能



差異解析ソフト SIEVE を用いた GC-MS データの解析事例紹介

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

CMD アプリケーション部 C&MS グループ

クロマトグラフィーチーム

山本 五秋、羽田 三奈子

はじめに

ノンターゲット分析では、測定対象を限定せずに行える限り網羅的な情報を得るためクロマトグラフィーと質量分析計を組み合わせた手法がよく用いられる。GC/MS はその代表的な手法の一つであり、多くの定性情報が得られるだけでなく高感度で再現性も良いため、メタボロミクスをはじめとしているような場面で用いられている。GC/MS の Full scan MS データは保持時間とマススペクトル情報の組み合わせにより膨大な情報を得ることができる一方で、目視による解析では多くの時間と労力を要するだけでなく解析では客観的な結果を得ることも難しくなる。そのため、最近ではこのような質量分析計のデータを効率よく解析するためのソフトウェアが数多く登場し、これらソフトウェアを用いてサンプル間の差異を解析するようなケースが見られるようになった。

そのようなソフトウェアのひとつである差異解析ソフト SIEVE は、質量分析計の Full scan MS データから保持時間と m/z でピーク抽出を行い、そのピーク強度を用いて統計的仮説検定により差異解析を行うソフトである。保持時間と m/z でピーク抽出を行うことで TIC ではピーク検出が困難な微量成分や他の成分が共溶出している成分の差異を検出することが可能となるため、ノンターゲット分析のように網羅的にサンプル情報を取得するような用途に適している。

本講演では、GC/MS 測定データと SIEVE を用いて差異解析を行った事例を紹介する。

SIEVE について

SIEVE では、まず Full scan MS データを m/z と保持時間で分割した「Frame」というものを作成する(図 1 中の赤枠部分)。その後、Frame ごとのシグナル積算強度を求め、その強度を用いてサンプル間で Frame ごとに t -検定による仮説検定を行う。この結果から各ピークごとにサンプル間の差異を把握することができる。

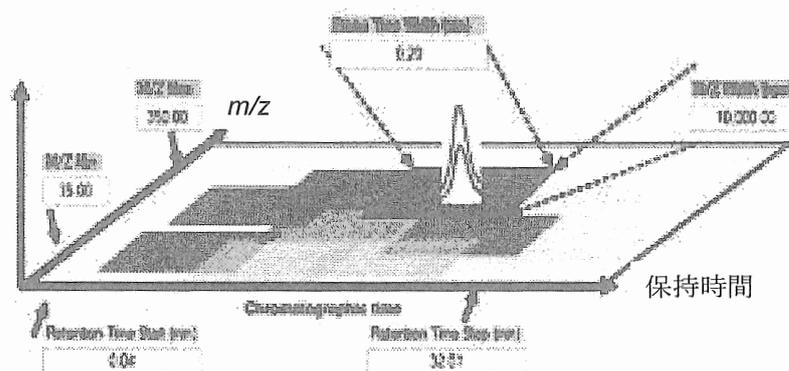


図 1. 「Frame」のイメージ

醤油製品間の差異解析

SPME-GC/MS を用いて醤油製品の Full scan MS 測定を行った際のクロマトグラムと検出された醤油成分を図 2 に示した。

二つの醤油製品のクロマトグラムには無数のピークが検出されており、そのパターンも類似したものであった。このように類似した Full scan MS データについて SIEVE を用いて差異解析を行ったところ、図 3 に示すような Volcano Plot が得られ、差異のあるピークの存在が確認された。

次に、醤油製品に含まれる成分の経時変化を調べるために同一醤油製品の開封直後、開封後 1 日経過、2 日経過の 3 種類のサンプルを SPME-GC/MS により測定して SIEVE を用いた解析を行った。その結果の一例を図 4 に示した。

図 4 は t-検定の結果から開封直後のサンプルと有意差が確認された Frame の例であるが、SIEVE 画面中表示された Frame のクロマトグラムと右図の強度比からもこの成分が経時的に減少しているのが明らかであると確認できる。この保持時間 (12.95 min.) の MS スペクトルを NIST MS Search でライブラリーサーチしたところ類似度 759 で 3-(Methylthio)propanoic acid ethyl ester がヒットした。

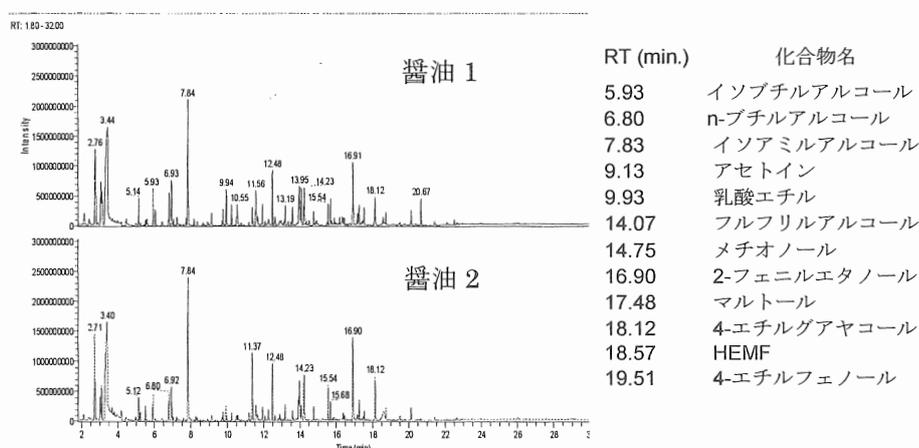


図 2 醤油製品サンプルを SPME-GC/MS で測定して得られたクロマトグラム

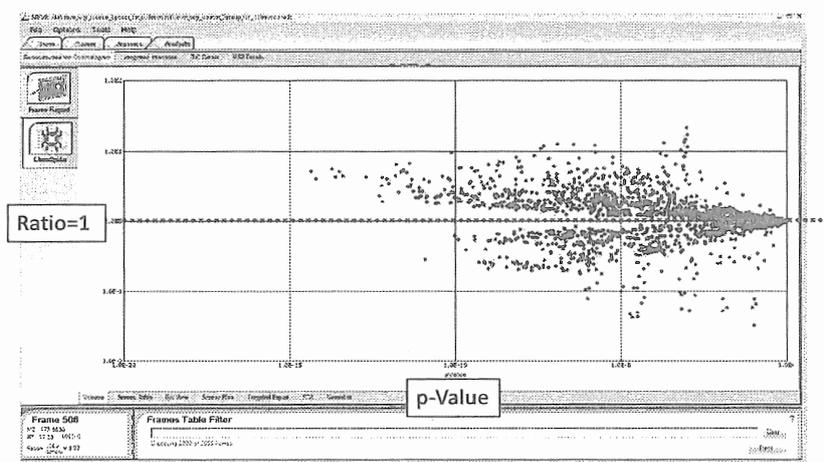


図 3 醤油 1 および 2 の差異解析結果 (Volcano Plot)

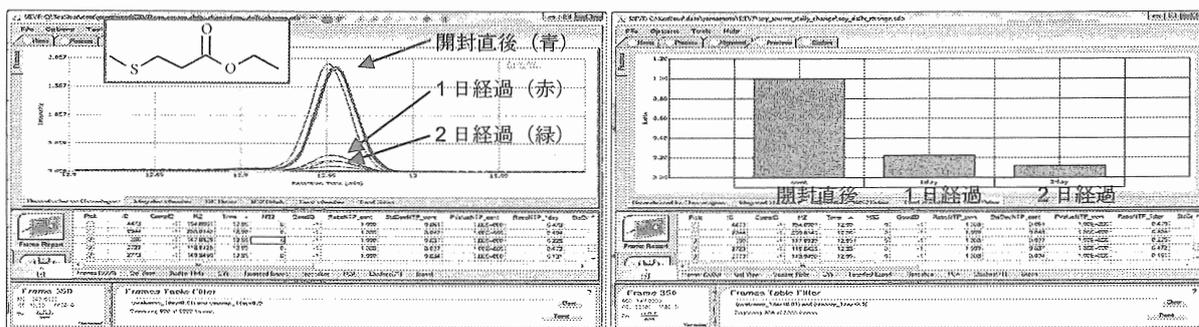


図4 醤油サンプル成分の経時変化を SIEVE で解析した例 (p -value<0.01)
 左図：開封直後との有意差が確認された Frame のクロマトグラム (Rt 12.95min., m/z 148)
 右図：左図と同じ Frame の積算強度比 (開封直後を 1 とした際の比率)

SIEVE により有意差ありで抽出された 12.95 min. のピークの近傍には有意差があった化合物 (m/z 148) とは別の化合物 (m/z 103) がほぼ同じ保持時間に溶出しており (図 5)、TIC の比較だけでは差異解析の結果に影響を及ぼす可能性があったが、SIEVE により m/z ごとの t -検定を行うことで容易かつ正確に差異を発見することができた。

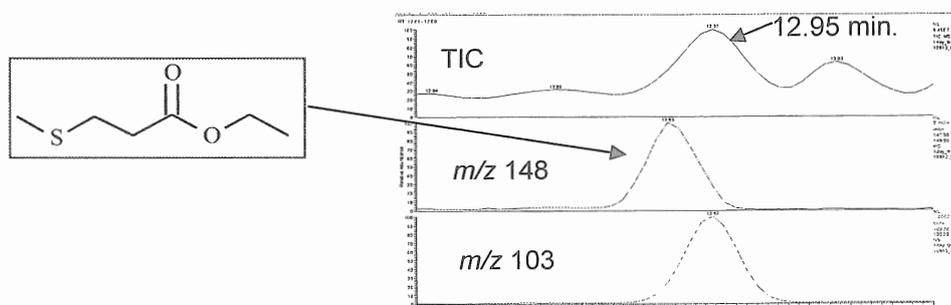


図5 保持時間 12.95 min. のマスクロマトグラム

包装フィルムアウトガスの差異解析 (イソシアネート類)

市販の加工食品の包装フィルムを加熱脱着 - GC/MS 測定したデータを SIEVE により解析した。加熱温度を変えることで包装フィルムから発生する成分が変化すると考えられたため、加熱温度の違いによる発生ガスの差異を SIEVE にて探索した。

図 6 に 180°C と 220°C で加熱脱着したデータの TIC と SIEVE にて解析した結果の一部を示した。このケースでは先の醤油のデータと同じように近傍に他成分の溶出があるだけでなく、TIC ではほとんどピークは検出されていない。このような場合でも m/z ごとにピーク抽出を行うことで図 6 の右図のクロマトグラムのようにサンプル間の差異を見つけ出すことができた。

また、図 7 には図 6 とは別の部分で有意差のあったものの例を示した。図 7 で示した有意差ありのピークは MS スペクトルのライブラリーサーチ結果から Toluene diisocyanate 異性体と Isophorone diisocyanate 異性体であると推定された。

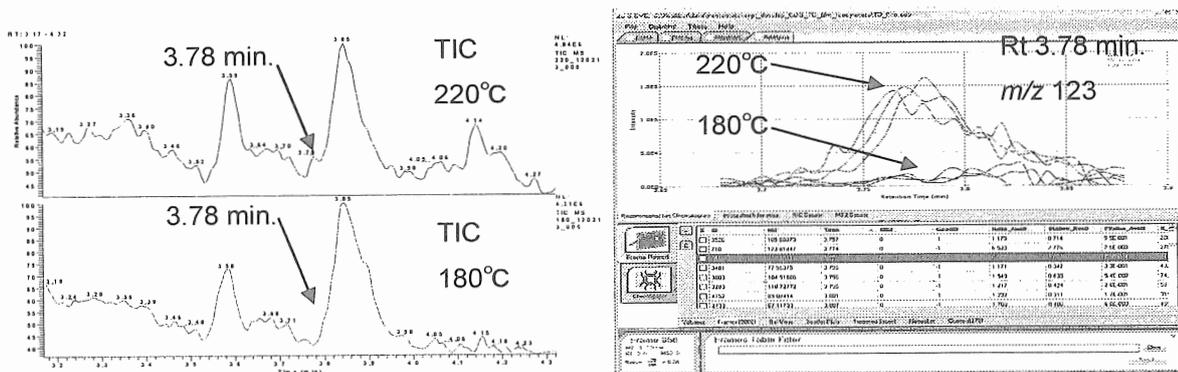


図6 包装フィルムの加熱脱着測定データ (TIC) とそれらを SIEVE により解析した結果の一例 (保持時間 3.78 min、 m/z 123 のピークで有意差あり。 p -value < 0.05)

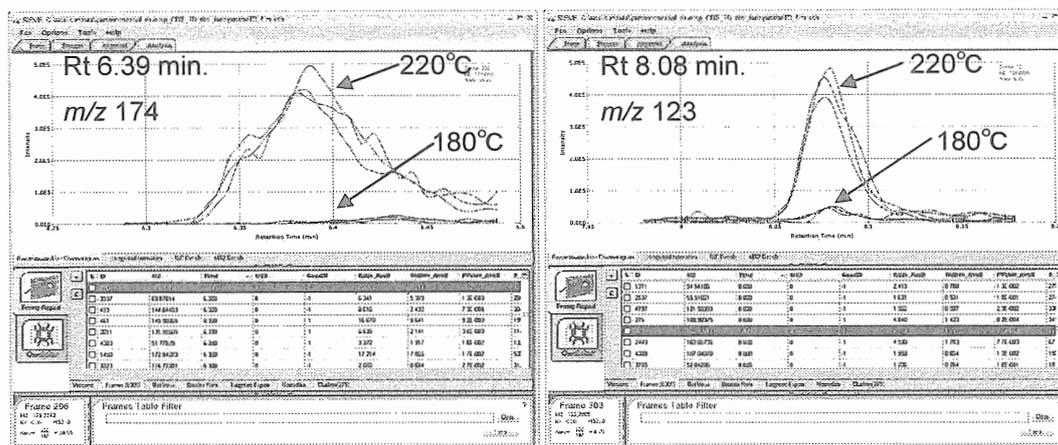


図7 220°Cの加熱脱着により発生したイソシアネート化合物の探索結果
 Tolylene diisocyanate 異性体 (左図、保持時間 6.39 min.、 p -value<0.05)
 Isophorone diisocyanate 異性体 (右図、保持時間 8.08 min.、 p -value<0.05)

今回検出されたイソシアネート化合物はフィルム貼り合わせにおいて使用されたと思われるポリウレタンベースの接着剤に含まれる硬化剤が残存していたもの、もしくは接着しているポリウレタンの熱分解生成物と思われる。

まとめ

差異解析ソフト SIEVE を使用することで膨大な情報量となる GC/MS データの差異解析を簡便かつ統計的に行うことができ、微小なサンプル間の差異も発見することができた。

クロマトグラフィー質量分析計を用いたノンターゲット分析では膨大なデータ量のため時間と労力が必要とされている。SIEVE は、ノンターゲット分析で重要である網羅的であるという点を維持しつつ、ハイスループットな解析を実現させるための有効なツールとなるとと思われる。

トラップ HS-GC/MS とスニッフィングシステムを組み合わせたチーズのにおい分析

日本電子株式会社 フィールドサービス本部 MSサポート 白田 志保 (しらた しほ)

1. はじめに

食品の味覚とにおいは密接な関係があることは知られているが、その味覚・においを特徴付けている化学物質を明確にするためには、感覚的な分析手法と化学分析の手法を組み合わせる必要がある。感覚的な指標をもとにした分析手法としては、におい識別センサーや味覚センサーなどが開発されているが、それらでは味覚・においを特徴付けている化学物質を特定することはできない。一方で、アミノ酸分析計や質量分析計に代表される化学分析手法では、化学物質の特定はできるものの、感覚的な指標との関連を議論することは困難である。今回、官能分析の一手法であるスニッフィングを化学分析手法である GC/MS を組み合わせた、スニッフィング-GC/MS を用いて、数種類の市販チーズをそれぞれ分析することにより、感覚的な指標とその背後にある化学物質の同定を試みた結果、いくつかの知見が得られたので以下に報告する。

2. 方法

GC/MS 条件を Table 1 に、HS 条件を Table 2 に示す。測定したチーズは、日本人が好んで食する 10 種類のナチュラルチーズ (3 か月以上の熟成チーズ 4 種類と非熟成チーズ 6 種類) と加工チーズである 4 種類のプロセスチーズの計 14 種類である (Table.3.)。

Table 1. GC/MS条件

カラム	ZB-WAX 60 m (Length), 0.25 mm (I.D.), 0.25 μm (d.f.)
昇温条件	40 °C (5 min) -5 °C/min-100 °C (0 min) -10 °C/min-250 °C (5 min)
カラム流量 (Mode)	1.0 mL/min (Constant Flow)
イオン化エネルギー	70 eV
イオン源温度	200 °C
GCITF 温度	210 °C
SCAN 範囲	m/z 29-300 (500 msec)

Table 2. HS条件

サンプリングモード	Trap
トラップの種類	GL Trap1
抽出回数(トラップモード)	3 回
MHEトラップ(再攪拌時間)	5 times (2 分)
ドライパージ時間	2.5 min
バイアル量	22 mL
試料量	5.2 g
サンプリング 温度	70 °C
Heating Time	10 min

Table.3. 測定したチーズ

チーズ種類	熟成期間	チーズ名
ナチュラル (非加工品)	熟成長い (3 か月以上)	ゴーダ
		チェダー
		エダム
		ブルー
	熟成短い (1 か月以下)	カマンベール
		クリーム
		カッテージ
		クワルク
		モッツレラ
		マスカルポーネ
プロセス (加工品)	加工品	A社プロセス
		B社プロセス
		C社プロセス
		D社プロセス

3. 結果および考察

3-1 アミノ酸分析とセンサーの多変量解析結果

アミノ酸分析と味覚・におい識別センサーにおける多変量解析を行った。Fig. 1 にそれぞれの結果を主成分解析した結果を示す。

Fig. 1 に示すように、アミノ酸分析結果では、アミノ酸含有量の多い、ブルーチーズに味の特徴があることがわかり、この結果は、味覚センサーと分類が類似していた。

また、味覚・におい識別センサーの結果から、プロセスチーズにおいては、メーカーに関わらず、同じような風味であることがわかった。

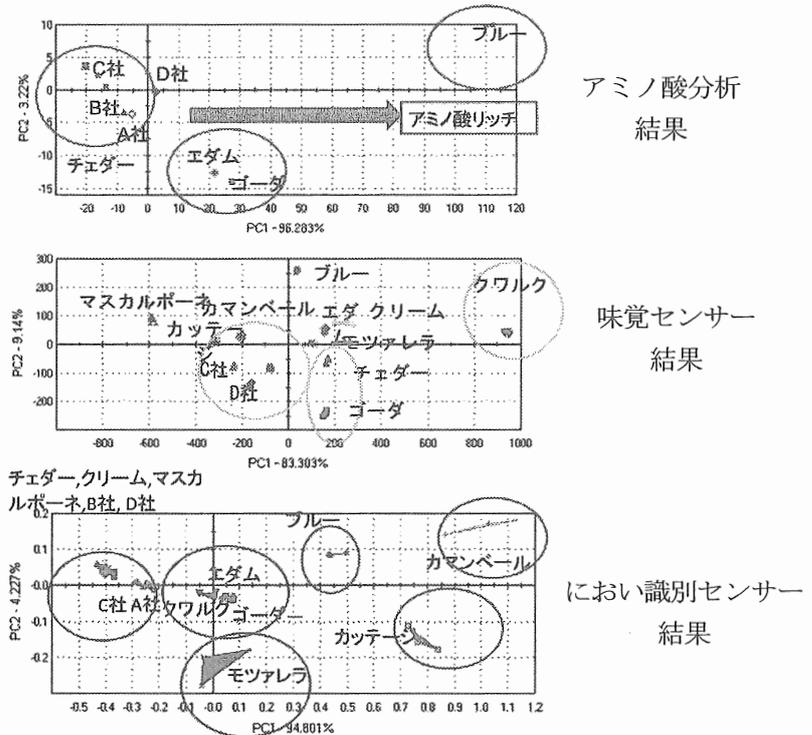


Fig. 1 チーズにおけるアミノ酸分析結果と味覚・におい識別センサーにおける多変量解析結果

3-2 チーズ 14 種類における多変量解析結果

GC/MS で測定したにおい成分を多変量解析した結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 に示すように、カマンベールとブルーとクワルクに特徴的なにおいがあることがわかった。

次にクラスター分析した結果、Fig. 3 に示すように、3 種類のプロセスチーズ (A、B、C) はゴーダとチェダーに類似しており、プロセスチーズの製法 (ゴーダとチェダーを用いて加工する) と妥当性があることを確認し、プロセスチーズをスニッフィングした結果においても、感覚的にゴーダとチェダーににおいが類似していた。

また、クワルクとプロセスチーズは離れた位置にあり、味覚センサーの傾向と相関があった。

ブルーチーズにおいては、アミノ酸分析結果および味覚・におい識別センサーによる主成分結果 (図 1) と類似していた。

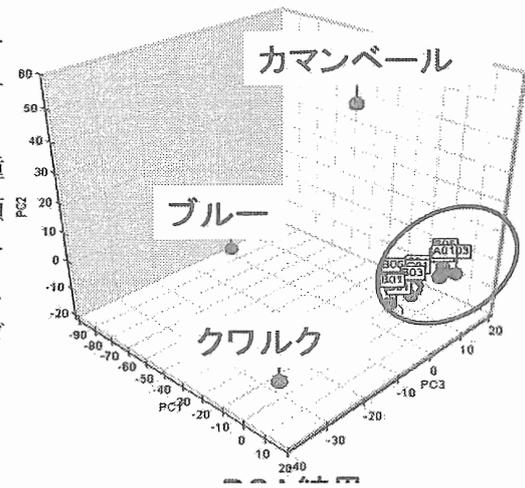


Fig. 2 GC/MS による主成分結果

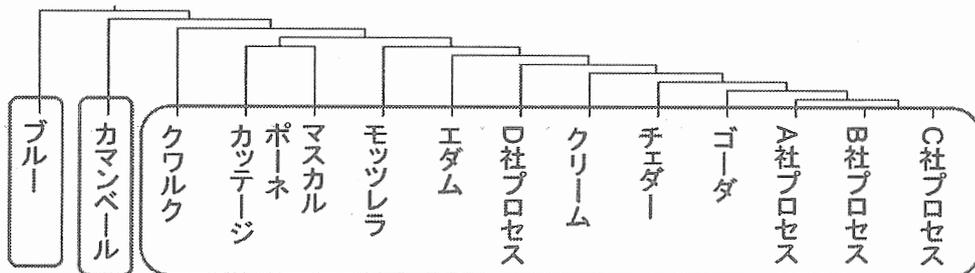


Fig.3 GC/MS によるクラスター分析結果

3-2 ナチュラルチーズを特徴づけるにおい化合物の検討

10種類のナチュラルチーズをスニッフィング-GC/MS測定し、それぞれのチーズの特徴であると識別したにおい化合物のピーク面積値を比較した。Table.4.にそれぞれのチーズを印象付けているにおい化合物を示す。

Table.4に示すように、ゴーダ、チェダー、エダムの熟成チーズは、ブタン酸、イソ吉草酸、カプロン酸等の有機酸、ブルーチーズにおいては、アルコール類やメチルケトン類であることがわかった。

熟成が短いナチュラルチーズのにおいは、それぞれのチーズに特徴のあることがわかった。

Table.4. ナチュラルチーズを印象付けるにおい化合物の一覧

熟成	チーズ名	印象付けるにおい化合物
熟成長い (3か月以上)	ゴーダ	Butanoic acid, Isovaleric acid, Caproic acid, Acetic Acid
	チェダー	
	エダム	
	ブルー	2-Pentanone, 2-Heptanone, Isopentyl alcohol, 2-Hexanol, 2-Octanone
熟成短い (1か月以内)	カマンベール	2-Pentanone, 2-Heptanone, 2-Hexanol, 2-Octanone
	モッツレラ	Isopentyl alcohol, Isobutyl alcohol, Dihydro-2-methyl-3(2H)-thiophenone Acetaldehyde, 2-Butanone (モッツレラのみN.D.)
	カッテージ	1-Hexanol, Dihydro-2-methyl-3(2H)-thiophenone, Acetaldehyde
	クリーム	Dihydro-2-methyl-3(2H)-thiophenone, 2,3-Butanone
	マスカルポーネ	Hexanal
	クワルク	Hexanal, 2,3-Pentanedione

4. まとめ

においセンサー、味覚センサーで特徴が見いだせたチーズについてその特徴となる化学物質を特定することができた。

熟成期間が異なるナチュラルチーズと加工品であるプロセスチーズによる香気成分の違いをスニッフィング-GC/MSを用いて検討した結果、ナチュラルチーズにおいては、その種類により、特徴となるにおい成分があることを確認できた。

このように、スニッフィング-GC/MSシステムとトラップHSの組み合わせは、含有量が低く、においを感じる閾値レベルの成分であっても、トラップ機能による濃縮効果により、より高感度な検出が可能となり、微量のにおい成分分析に有効なツールとなることがわかった。

キーワード：トラップ-ヘッドスペース法、チーズ、スニッフィング

[連絡先] 〒190-0012 東京都立川市曙町 2-8-3 新鈴春ビル 11F 日本電子株式会社

データソリューション事業部 TEL 042-526-5076/FAX 042-526-5045 E-mail : nakagami@jeol.co.jp

網羅的な分析に必要な前処理とは、MonoTrap を用いての検証 (最終製品仕様に至るまでの経緯も交えて)

ジーエルサイエンス株式会社 ○佐藤 睦、武田まなみ

1.はじめに

香気とは、食品・花・果物・香粧品などから揮発して人間の鼻で「ニオイ」モノである。それは単一成分であることはほとんどなく、多くの成分が含まれている。例えば ppt レベルでも感じる事ができる閾値が低い成分や、ニオイへの貢献度が低くても、エンハンス効果によって全体を調和させたり、輪郭をはっきりさせる効果を持つ成分など、それぞれが多様な性格・役割を持って香気を構成している。化学種としても、悪臭として名高い N や S を含んだ成分をはじめとして、こちらもまた多岐におよんでいる。香気はヒトが生活する温度域で揮発して鼻に届くので、おおよそ沸点は 300℃に満たない成分が中心であり、香気成分分析は GC 分析が主である。

さて、分析する際に、いかにしてそのニオイを効率良く、万遍なく GC に導入できるか、その前処理の段階で多いに悩まされる場合が多い。前述のとおり、香気成分の構成メンバーの種類は様々で、特に天然物の未知成分すらも含まれる。更に人間の鼻の感度はとても優れており、クロマト上でピークとして検出するには濃縮が必要である。そこで求められる前処理は、そこに漂っている未知成分も含めた幅広い化合物を網羅的に、しかも濃縮できる事が必要とされる。GC×GC や多変量解析できる環境があっても、この前処理の段階で香気成分を取りこぼしてしまえば、本当に必要な情報を得られず、総合的な判断は出来ない。

前処理に関して、ガラスチューブに Tenax[®] などを充填しサンプリングポンプを用いて捕集する従来のアクティブ法に代わって、近年静置し吸着できる捕集材を用い、(MMSE、SPME、SBSE) 簡易な操作で高感度が得られる手法を採用した分析例が増えている。この新しい手法は、煩雑なポンプの持ち運びが不要であること、検出器 GCMS の検出感度の向上、捕集材から熱抽出により全量導入 (TD) するなど、簡易な前処理法でも高濃度で網羅的に検出できる、という理由から良いニオイから悪いニオイまで広く普及している。本題にある MonoTrap[®] (MMSE) も、簡易法のための捕集材の一つである。

ここでは MonoTrap[®] と加熱脱着装置 OPTIC-4 を用い香気成分の網羅的分析を試み検出成分数、またその構造に着目し報告する。また MonoTrap[®] は開発当初はモノリス構造体で ODS を官能基とするタイプだけであったが、香気成分分析に適した吸着剤とするため試行錯誤し吸着剤を含有した経緯も併せて発表にて報告する。

2. MonoTrap®について

MonoTrap®はシリカ母材をモノリス構造にすることで大きな表面積が得られ、さらにシリカ骨格内部には吸着剤（活性炭、グラファイトカーボン）を含有、シリカ表面部には ODS 基、また PDMS を結合させていることを

特徴とした吸着剤である。モノリス構造体はその連続孔によって流路抵抗が少ないという利点がある。これにより、吸着される試料や抽出媒体（有機溶媒・加熱ガス）は骨格内を容易に拡散し、ODS 基、吸着剤に効率的に接することができるため、試料は容易に保持されやすく、サンプリングや抽出に要する時間が非常に短くて済む。また、大きな表面積によって試料負荷量が大きいことも MonoTrap®の特徴である。

Fig.1 MonoTrap®の構造

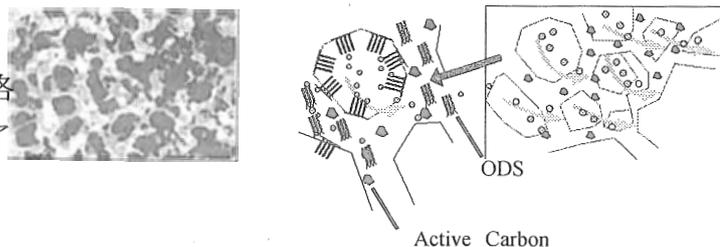


Fig.2 MonoTrap®の形状（左から DCC18,RCC18、RGPSTD）



Disk タイプ : 径 10mm × 厚さ 1mm

Rod タイプ(溶媒抽出用) : O.D.2.9 mm × I.D.1mm × 高さ 5mm

Rod タイプ(TD 用) : O.D.2.9 mm × I.D.1mm × 高さ 10mm

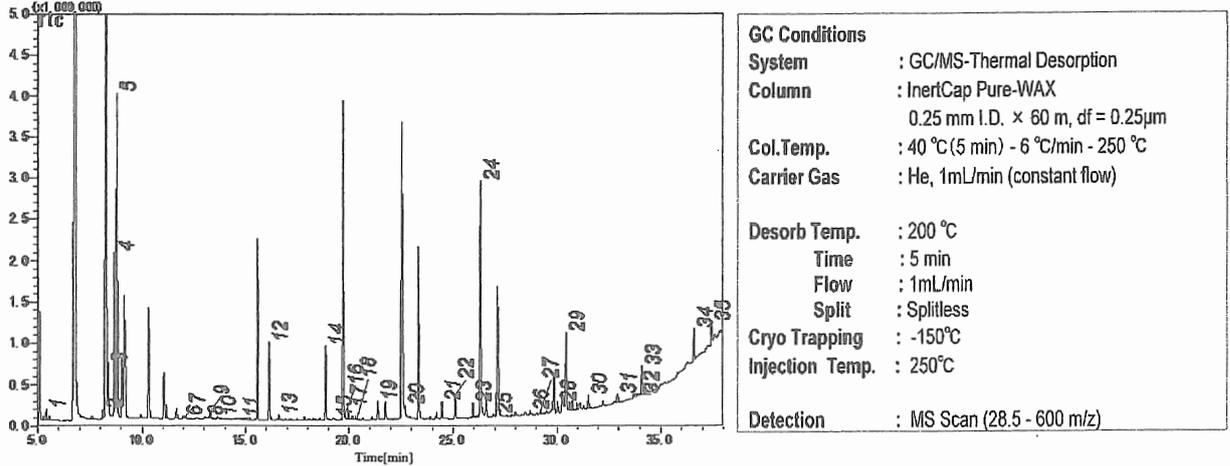
3. MonoTrap®を用いたアプリケーション～網羅的捕集例として～

MonoTrap®RGPS TD を使いパルメザンチーズの HS 分析を行った。

Barbieri らはパルメザンチーズの香気揮発性成分について HS 分析と SDE 法を用い揮発性化合物を分離し GC/MS で分析を行い報告しているが炭化水素類 23 成分、アルデヒド類 19 成分、ケトン類 19 成分、アルコール類 29 成分、その他エステル、脂肪酸、ラクトン、硫黄化合物、ピラジンなど合計 167 成分を報告している。(香りの百科事典、日本香料協会参照)

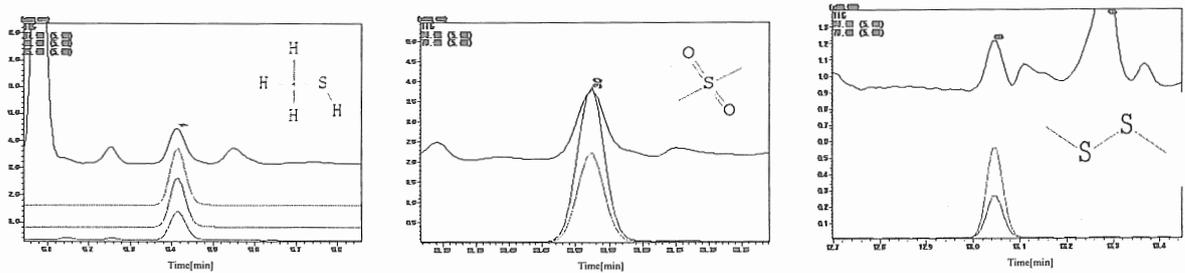
構造、特性も異なるそれらの成分を網羅的吸着するには、活性炭など吸着能力の高い吸着剤を使用するのが一般的であるが、活性炭自体吸着能力が強く TD の熱脱離の際、高温で脱離しなければならず、逆に成分の分解を促す場合もあり TD 用の吸着剤としては最適とは言い難い。そこで、MonoTrap®によりグラファイトカーボンを含有させた (MonoTrap®RGPS TD)。グラファイトカーボンは活性炭よりも保持がマイルドであり、TD の脱離温度は 200℃~250℃と、GC の注入口温度程度で脱離が可能となる。PDMS と吸着剤グラファイトカーボン、大きな表面積により、イオン化合物も検知が可能である。(代表的な成分だけ記述、詳細は発表時に報告)

Fig.3 MMSE-TD による、パルメザンチーズ香氣成分



1. Methanethiol , 2. Ethyl Acetate, 3. 2-Butanone, 4. 2-methylbutanal ,5. 3-methylbutanal,
 6. 1-Propanol , 7. Toluene , 8. Dimethyl disulphide, 9. Hexanal,10. 2-Pentenal ,11. 3-Penten-2-one,
 12. 2-Heptanone, 13. D-Limonene ,14. Acetoin,15. Acetol ,16. Dimethylpyrazine ,19. 2-Nonanone
 20. 2,5-Dimethyl-3-ethylpyrazine ,21. Benzaldehyde ,22. Isobutyric acid,23. 2-Undecanone,
 24. Butanoic acid, 25. 2-Furanmethanol,26. Acetamide ,27. 2-Tetradecanol,28. 2-Tridecanone
 29. Hexanoic acid,30. Dimethyl sulfone,31. δ-Octalactone ,32. 2-Pentadecanone,33. Octanoic acid
 34. δ-Decalactone ,35 .Decanoic acid

Fig.4 検出された S 化合物 (左から Methanethiol, Dimethyl sulfone, Dimethyl disulphide)



4.結果と考察

イオウ化合物を始めアルコール、炭化水素、ケトン、酸、その他の構造の物質を幅広く検出できている。発表時にはその他のアプリケーションも併せて報告する。

<カタログ展示企業一覧>

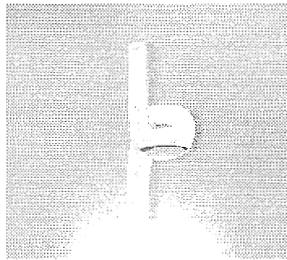
アジレント・テクノロジー (株)
アルファ・モス・ジャパン (株)
(株) ENVサイエンストレーディング
エーエムアール株式会社
エス・ジー・イー・ジャパン (株)
大塚製薬 (株)
ゲステル (株)
サーモフィッシャーサイエンティフィック (株)
ジーエルサイエンス (株)
東京化成工業 (株)
日本電子 (株)
LECO ジャパン合同会社

<広告掲載企業一覧>

(掲載順・順不同)

(株) アイスティサイエンス
信和化工 (株)
エス・ジー・イー・ジャパン (株)
ゲステル (株)
大陽日酸 (株)
サーモフィッシャーサイエンティフィック (株)

製品ラインアップ

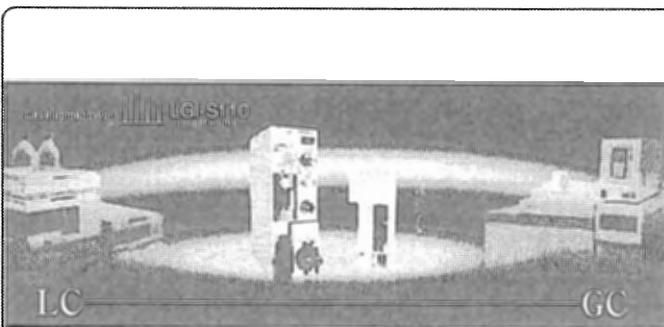


LVI-S200

GC 用大量注入口装置

独自開発の胃袋型インサートが可能にする迅速・高感度。

- 独自インサート形状により、大量注入が容易に可能
- 大幅な感度向上による低濃度試料の高感度分析
- 試料の少量化や濃縮操作の省略による前処理の迅速化

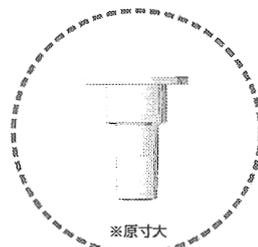
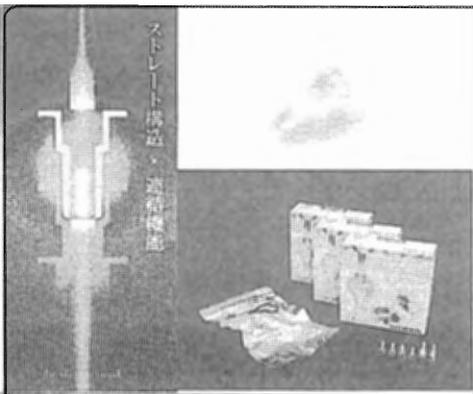


LGI-S110

LC-GCインターフェース

逆相HPLCから分取し、GC分析までを自動オンライン化。

- LC-GC のインターフェースに固相抽出法 (SPE) を取り入れることで逆相HPLCからの分取液を、GCへ注入可能な少量の溶媒へ転送することが可能
- 逆相HPLCを前処理に用いることで、汚い試料でも非常に優れたクリーンアップ効果を発揮
- 前処理の自動化・簡易化・省略化が図れ、迅速な分析法として有効
- 機器による精度管理や保証にも最適なシステム



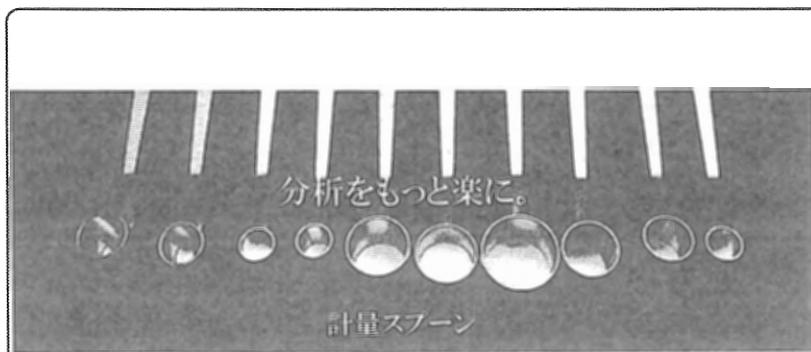
※原寸大
Smart-SPE

Smart-SPE

固相ミニカートリッジ

従来の問題点を飛躍的に改善。固相カートリッジの進化系。

- 試料や溶液がスムーズに流れる直線の構造
- 吸引または押し出し乾燥による水分除去が早い
- デッドボリュームが小さい
- 容易に連結できる
- 注射器なども直接つなげられる

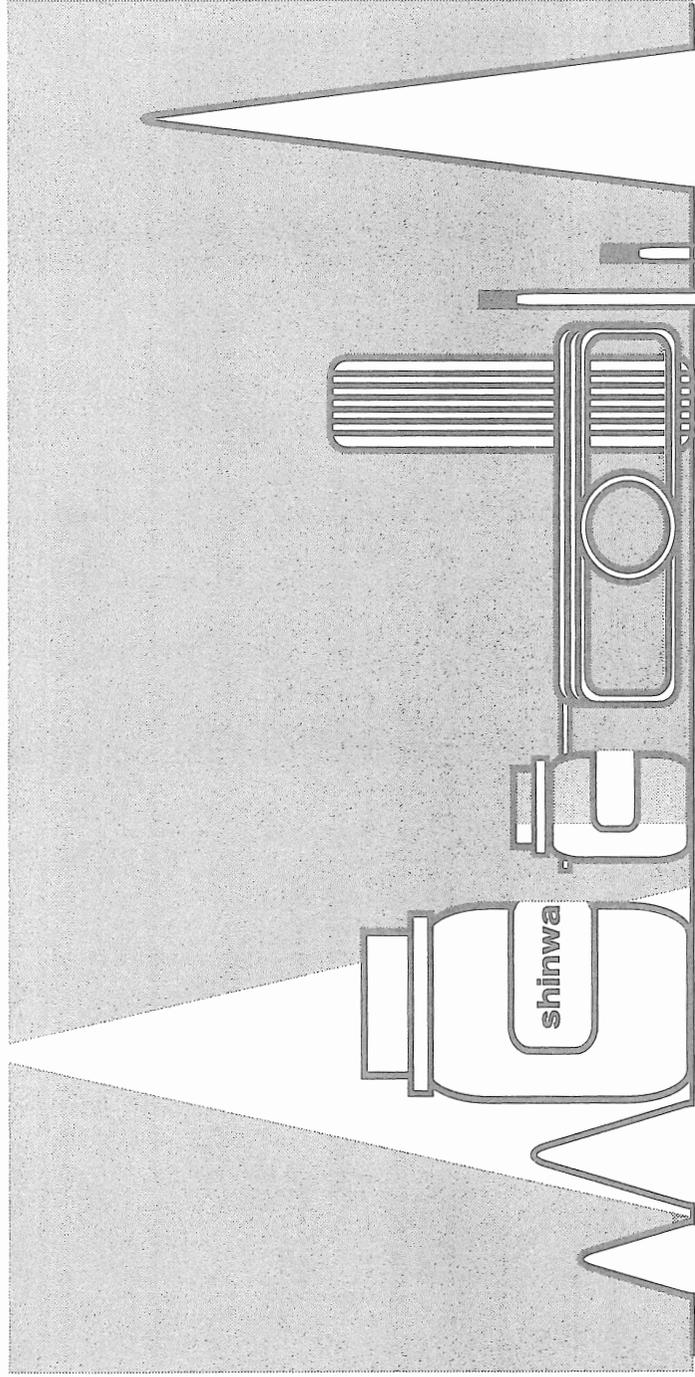


計量スプーン

添加試薬計量用

分析をもっと楽に。

- 電子天秤を用意する必要なし
- 必要な量をそのまま容器へ
- 何度も計り直す必要なし
- 簡単で手間なし!



NOVEMBER 2012

New release!!

全く新しいガスクロマトグラフィー用多孔質シリカ担体

Shinwasorb

For Gas Chromatography



the feature of Shinwasorb

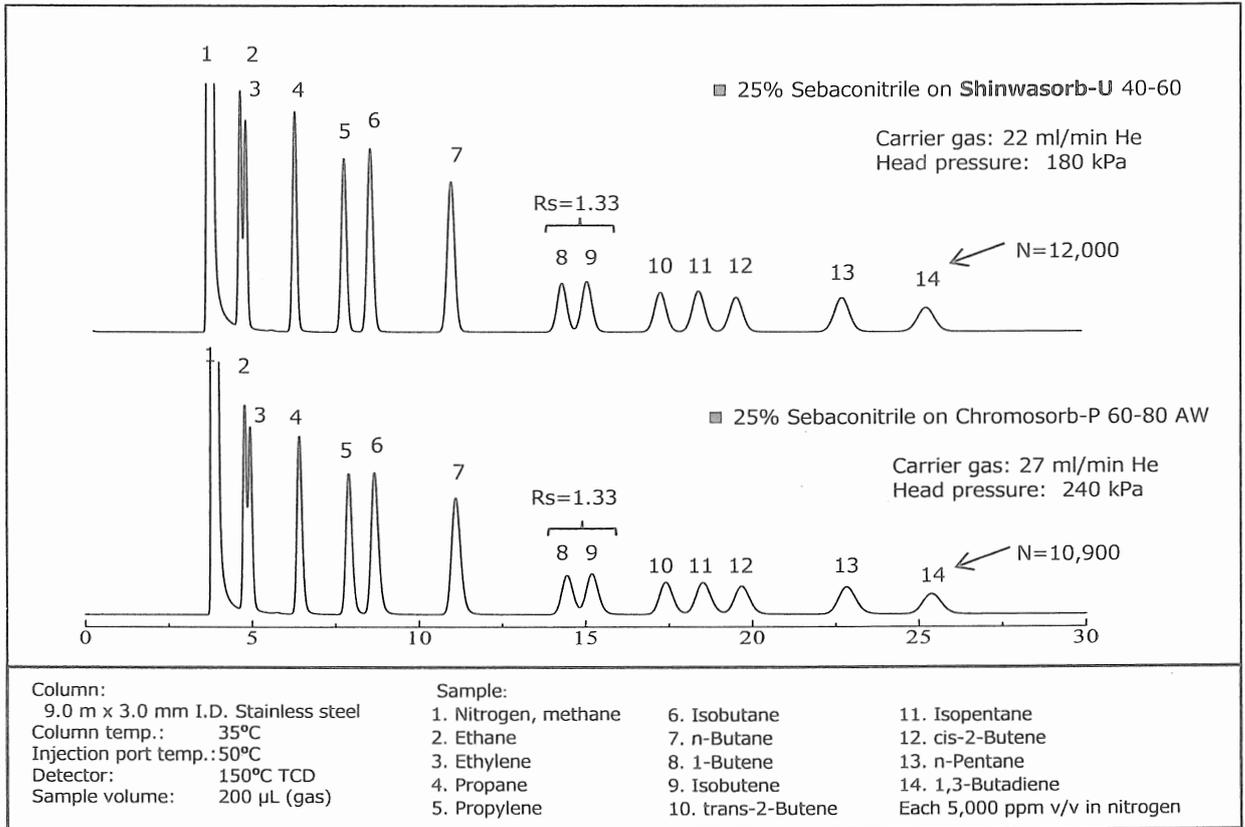
- 化学合成品担体のため、ロット間のばらつきがありません。
- 微細胞が非常に少なく、成分の吸着がほぼ皆無です。
- 吸着、分解の原因となる重金属等を含みません。
- 物理強度に優れ、微粉の発生がほとんどありません。
- 比表面積は珪藻土担体と同等以上です。
- Shinwasorb は液相濃度 25% 以上をコーディングすることが可能です。
- 多種の液相をコーディングできます。
- 白色珪藻土担体に近い外観と色調です。



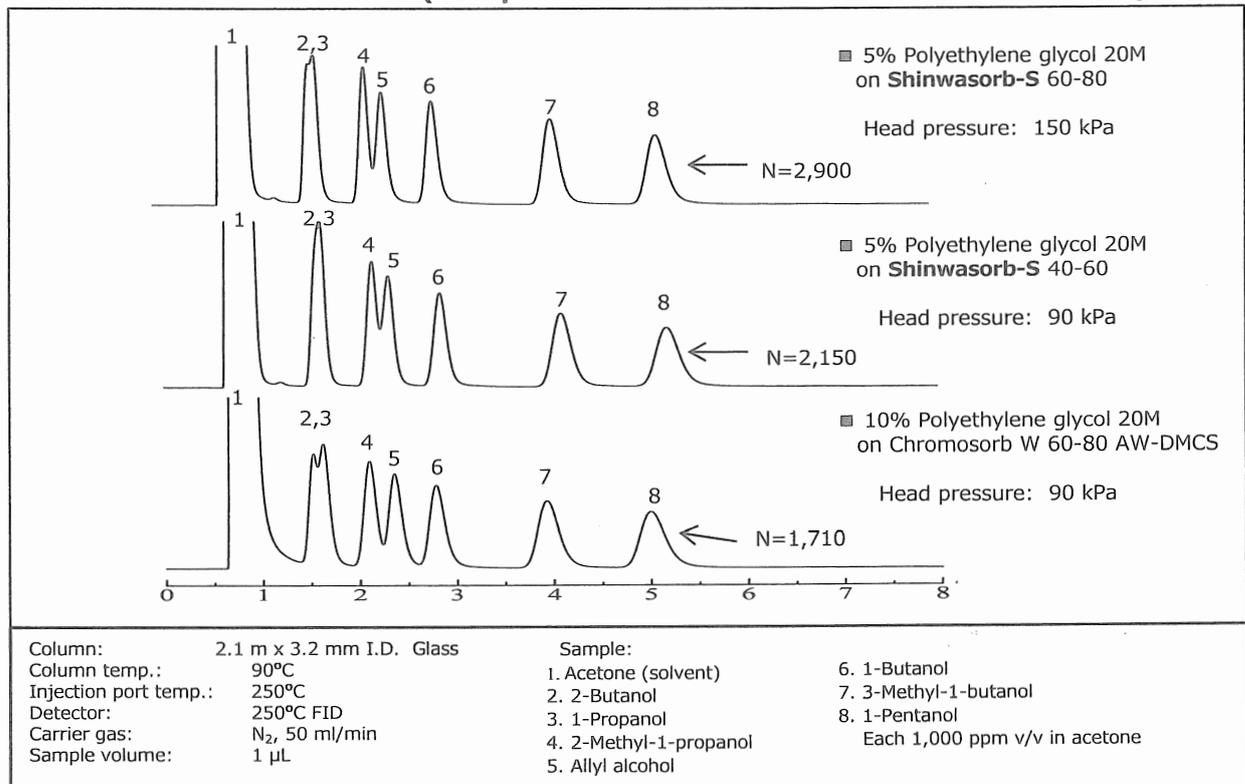
New possibility of chromatography

※詳細についてはお問い合わせください。

Liquefied Petroleum Gases (Comparison of Shinwasorb and Chromosorb P)

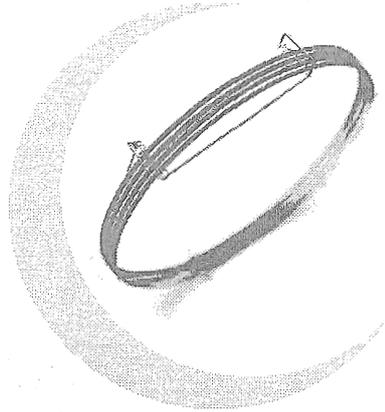


Short Chain Alcohols (Comparison of Shinwasorb and Chromosorb W)



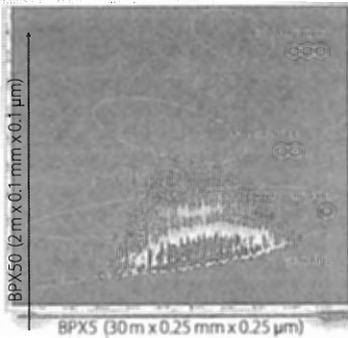
信和化工株式会社

京都市伏見区景勝町50番地2
 TEL 075-621-2360 FAX 075-602-2660
 E-mail: info@shinwa-cpc.co.jp
 URL: http://shinwa-cpc.co.jp/



- ◆ 1stカラムと2ndカラム、モジュレーター用不活性フューズドシリカチューブの3本を予め接続
- ◆ リークフリー
(製品出荷時に高温/高圧下でリークを検査)
- ◆ 小さく軽いコネクター (μ-ユニオンで接続)
- ◆ 2ndカラム別に2種類のラインナップ
(5%フェニル + 50%フェニル), (5%フェニル + Wax)
- ◆ 全てのカラムがMSグレード (高耐熱性)

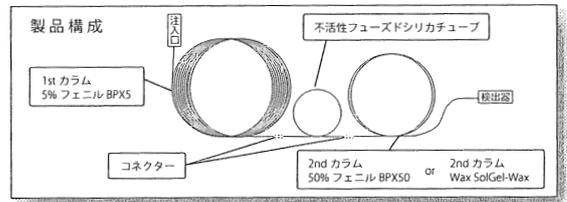
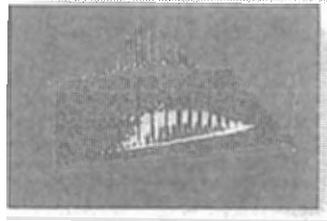
アプリケーション



GC x GC-FIDによる軽油分析例*

*GERSTEL K.K. Application Lab.にて測定

System Agilent 7890A GC
ZOEEX KT2006 GC x GC
Sample 軽油 0.2μL
Injection Split 100:1
GC Oven 50°C(2min)-2°C/min-300°C
Modulation period 5.5 sec



製品リスト

BPX5-FST-BPX50 GCxGC カラム 定価 ¥115,000

P/N : 055100

1st : BPX5 0.25 mmID x 30 m, 0.25 μm thickness

FST : Deactivated FS tubing 0.1 mmID x 1.5 m

2nd : BPX50 0.1 mmID x 2 m, 0.1 μm thickness

BPX5-FST-SOLGEL-WAX GCxGC カラム 定価 ¥115,000

P/N : 055110

1st : BPX5 0.25 mmID x 30 m, 0.25 μm thickness

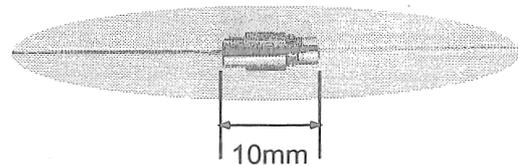
FST : Deactivated FS tubing 0.1 mmID x 1.5 m

2nd : SolGel-Wax 0.1 mmID x 1 m, 0.1 μm thickness

μ-ユニオン

次世代型キャピラリーカラムコネクター

- ◆ 小型/軽量
- ◆ ガラスコネクターよりも確かなシール性
- ◆ 治具を使って簡単インストール
- ◆ 金属フェラルで増し締め不要
- ◆ 異型のキャピラリー接続も対応
- ◆ 低デッドボリューム
- ◆ 経路内部表面は不活性処理済み
- ◆ 低コスト



製品リスト

P/N	品名	定価
073560	SilTite ユニオンキット 0.4 to 0.4 *	¥16,000
073561	SilTite ユニオンキット 0.4 to 0.5 *	¥16,000
073563	SilTite ユニオンキット 0.5 to 0.5 *	¥16,000
073562	SilTite ユニオンキット 0.4 to 0.8 *	¥16,000
073564	SilTite ユニオンキット 0.5 to 0.8 *	¥16,000
073565	SilTite ユニオンキット 0.8 to 0.8 *	¥16,000

*キットには、フェルール5個、ユニオン2組、取付用治具、取り扱い説明書が含まれます。

**製品名の最後に付いている0.4・0.5・0.8の数字は、対応するフェラルの内径(mm)を表します。

0.4 : 0.1-0.25mmID (0.32-0.363mmOD)のキャピラリーチューブを接続する仕様です。

0.5 : 0.12mmID (0.45mmOD)のキャピラリーチューブを接続する仕様です。

0.8 : 0.53mmID (0.68mmOD)のキャピラリーチューブを接続する仕様です。

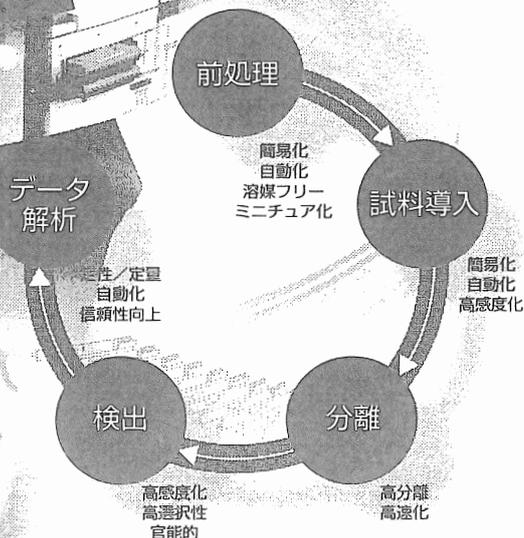
各製品の詳しい仕様、価格につきましてはエス・ジー・イー・ジャパンへお問い合わせください。

GERSTEL



ゲステルの におい分析

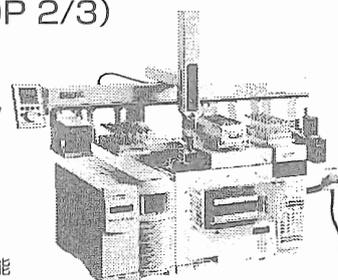
目的に合わせ、前処理からデータ解析までの技術を自在に組み合わせたソリューションを提供します。



- **前処理** ゲステル前処理装置と組み合わせて、
- **試料導入** より高感度に!
 - GERSTEL TDS/TDU 加熱脱着システム
 - GERSTEL MPS2-xt 多機能オートサンブラ
 - GERSTEL DHS ダイナミックヘッドスペース
 - GERSTEL Twister スターパー抽出
- **分離** 最新のハートカット2次元GC-MS技術 1D/2D-GC-O/MS
- **検出** ゲステルにおい嗅ぎシステム(GERSTEL ODP 2/3)
 これまでのODP2に加えてODP3が登場。
 ODP3では高沸点成分の香り成分におい嗅ぎにも対応が可能。
- **データ解析** 未知成分の同定に威力を発揮するソフトウェア
 - MassWorks ~精密質量キャリブレーションソフトウェア~
 四重極MSから精密質量を算出。
 精密質量スペクトルと同位体比補正による組成式の推定。
 - AromaOffice 2D ~2次元GC-MS用香り成分データベース~
 1次元目カラム、2次元目カラムのRIよりクロスサーチが可能
 世界トップクラスの圧倒的データベース(72,120件 2012/1現在)



▲ GERSTEL DHS



▲ ハートカット2次元GC-MSにおい嗅ぎシステム

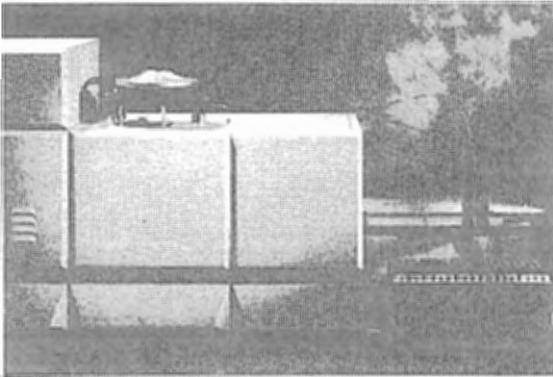
ニーズに応える、ゲステルの先進ソリューション。

GERSTEL

ゲステル株式会社 / GERSTEL K.K. 〒152-0031 東京都目黒区中根1-3-1 三井住友銀行都立大学駅前ビル4F
 TEL: 03-5731-5321 / Mail: info@gerstel.co.jp

www.gerstel.co.jp

全自動窒素炭素同位体比質量分析計 (ANCA-GSL)



ANCA-GSLは、生体試料中の ^2H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{18}O 、 ^{34}S の同位体比測定を目的に開発された高精度CONTINUOUS FLOW定磁場型質量分析計です。

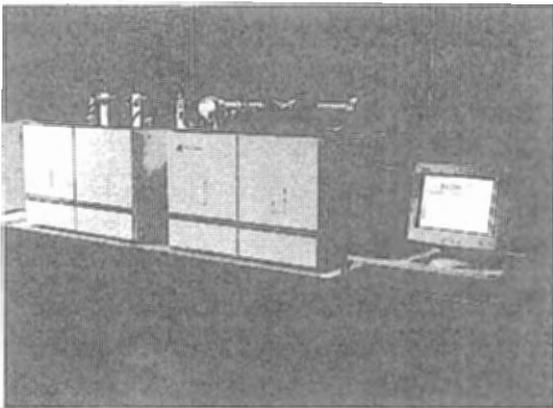
〈特長〉

- CONTINUOUS FLOW方式により高速分析を実現しました。
- トリプルコレクタ付120°広角磁場型および真空引き二系列化により高精度分析を可能としました。
- 同一サンプルから ^{13}C 、 ^{15}N の同時分析を高精度で分析可能としました。
- WINDOWS対応全自動分析ソフトを開発しました。

〈仕様〉

- 質量範囲：2~66amu
- 精度(再現性)0.15‰ (^{13}C) 0.15‰ (^{15}N)

高精度同位体比質量分析計 (GEO20-20)



GEO20-20は、ガスサンプル中の ^2H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{18}O 、 ^{34}S などの安定同位体比を高精度、高感度で分析できるDual-Inlet定磁場型質量分析計です。

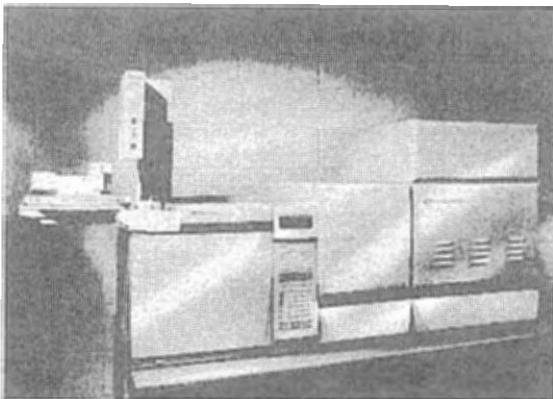
〈特長〉

- DUAL-INLET方式により微量の試料で高精度、高感度分析を可能にしました。
- 独自開発したPenta Blocにより、分析系内のdead volumeを最小限にしました。
- トリプルコレクタ付120°広角磁場型および真空引き二系列化により高精度分析を可能としました。
- WINDOWS対応全自動分析ソフトを開発しました。

〈仕様〉

- 質量範囲：2~66amu
- 精度(再現性)0.15‰ (^2H) 0.01‰ (^{13}C) 0.01‰ (^{15}N) 0.015‰ (^{18}O) 0.015‰ (^{34}S)

ガスクロマトグラフ分離燃焼分析計 (ANCA-ORCHID)



ANCA-ORCHIDは、GCで分離可能な生体サンプルの中の ^{13}C 、 ^{15}N を高精度で測定できる定磁場型質量分析計です。

〈特長〉

- サンプル中の目的構成成分の ^{13}C 、 ^{15}N の同位体比を測定できます。
- 少量サンプルの分析を可能としました。
- WINDOWS対応全自動分析ソフトを開発しました。

〈仕様〉

- 検出限界：0.5ngC 10ngN
- 精度(再現性)0.2‰ (^{13}C) 0.5‰ (^{15}N)

製造元



総販売元



大陽日酸
The Gas Professionals

大陽日酸株式会社
メディカル事業本部
SI事業部

〒142-8558 東京都品川区小山1-3-26 東洋Bldg.
TEL. 03-5788-8550 FAX. 03-5788-8710

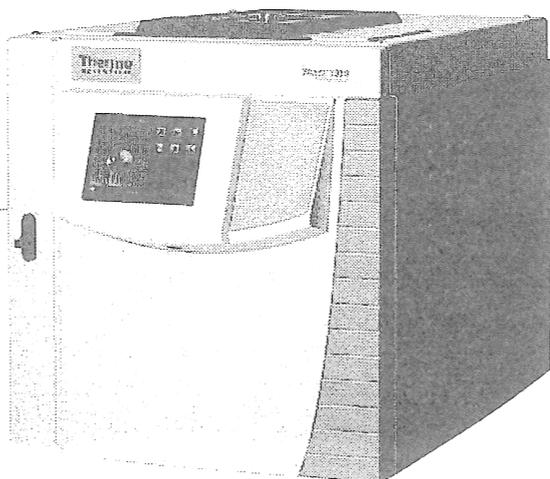
● 資料のご請求は、大陽日酸(株)までお気軽にご用命下さい。
メールアドレス Isotope.TNS@tn.sanso.co.jp
ホームページアドレス <http://stableisotope.tn-sanso.co.jp>

innovating routine analysis

Thermo Scientific TRACE 1300 シリーズ GC は、たいへん斬新な発想で設計されたガスクロマトグラフです。小型化された注入口と検出器は、ユーザーサイドで簡単に交換できる、今までに例を見ない「プラグイン」タイプ。ルーチンかつハイスループレットのラボで、メンテナンスの時間を省き、測定したい時に測定したいシステムで即分析、この GC 1台で不可能が可能になります。新しいTRACE™ 1300シリーズ GC システムで、画期的なパフォーマンスをご体験ください。

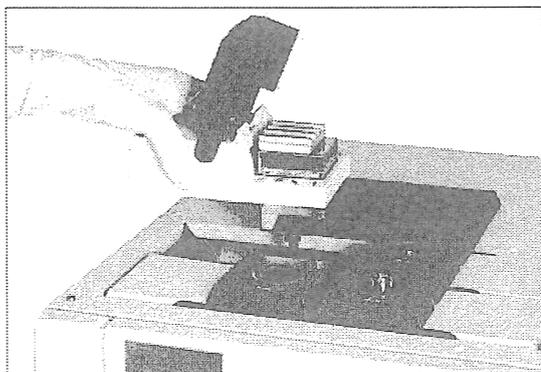
redefining GC usability

● 最高のGC選びなら<http://www.thermoscientific.jp/gc-gcms>をご覧ください。



TRACE 1300 シリーズ GC 分析者の強力なパートナー

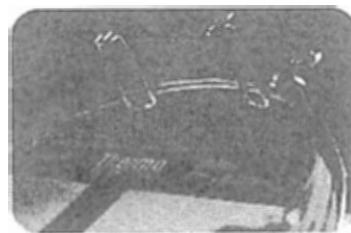
- プラグインタイプの注入口と検出器
- 簡単なメソッド作成
- 高い堅牢性の注入口
- 秀でた検出感度
- Chromeleon™ CDSでコントロール可能



ユーザーサイドで注入口や検出器を交換



Chromeleon 7はインテリジェントで多様な特徴と簡便な操作性を持っています。



Thermo Scientificのカラム及び消耗品は高い品質で、お客様の新しいGCシステムに高い生産性をもたらします。

Thermo
SCIENTIFIC

© 2012 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

☎ 0120-753-670 FAX.0120-753-671
〒221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3-9 C棟2F
www.thermoscientific.jp info-jp@thermofisher.com

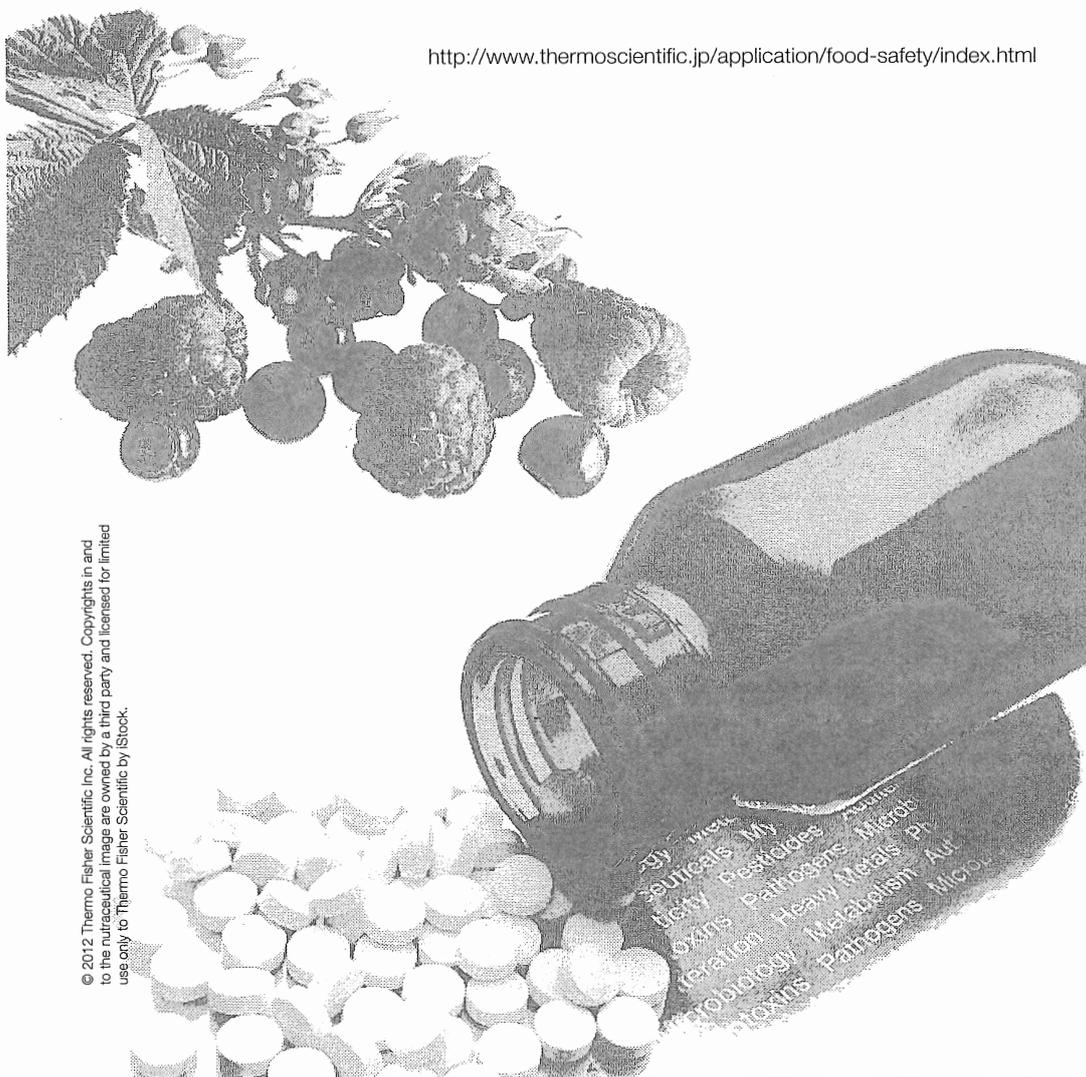
食に安全を…

近年の傾向として、一般消費者の多くは自然派志向になってきています。そして、製品が有害物質に汚染されていないこと、機能性成分の特性が記載されていることなどを望んでいます。

サーモフィッシャーサイエンティフィックは、食品などの製品提供者が消費者の要求に応えるための、分析機器やラボ関連製品を取りそろえています。病原菌検出、サンプル前処理、クロマトグラフィー、質量分析、元素分析、更にはデータ管理まで、食品検査において一貫したシステムをおとどけします。

…そして、安心も。

<http://www.thermoscientific.jp/application/food-safety/index.html>



© 2012 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. Copyrights in and to the nutraceutical image are owned by a third party and licensed for limited use only to Thermo Fisher Scientific by iStock.



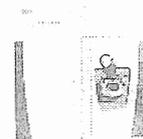
微生物検査用培地
粉末培地とサブリメント



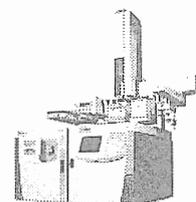
HPLC
荷電化粒子検出器 Corona ultra RS



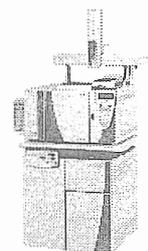
ICP 質量分析装置
ICAP Q



フーリエ変換質量分析計
Exactive Plus



トリプル四重極 GC-MS/MS
TSQ 8000



安定同位体比質量分析計
DELTA V

抽出、定量、

植物から得られる機能性成分や生薬などは自然の賜物です。われわれは、この分野において今後さらに薬物や代謝物、毒物について多く研究を続けていく必要があります。

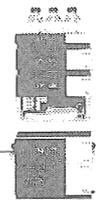
そのためには、すぐれたクロマトグラフィーや質量分析の技術と、効率の良い抽出システムが必要不可欠です。サーモフィッシャーサイエンティフィックの提供するシステムで、抽出、定量、同定のすべてにおいて目覚ましい結果が得られることをご期待ください。

そして、同定まで。

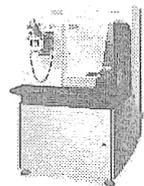
◆ <http://www.thermoscientific.jp/application/food-safety/index.html>



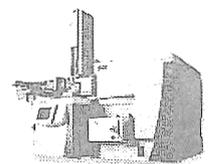
ASE-350
高速溶媒抽出装置



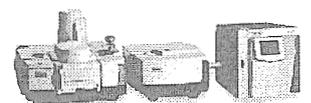
Corona ultra RS
HPLC 荷電化粒子検出器



Orbitrap Elite
フーリエ変換質量分析計



TSQ Quantum XLS Ultra
トリプル四重極 GC-MS/MS



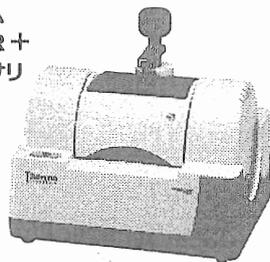
Nicolet i550
GC-IR システム



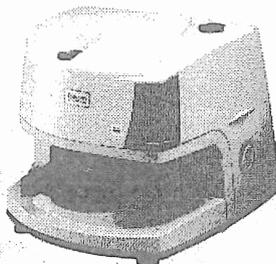
© 2012 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. Copyrights in and/or to the chemical image are owned by a third party and licensed to Thermo Fisher Scientific Inc. by Stock.

異物混入の防止改善は、まず異物の特定からはじまります。
製造ライン・食品中の異物分析、クレーン分析に多数実績あり!

簡易分析システム
Nicolet iS5 FT-IR +
iD5 ATR アクセサリ



微小異物分析システム
Nicolet iN 10



Nicolet iS5 FT-IR フーリエ変換赤外分光装置
Nicolet iN 10 IR Microscope 顕微赤外システム

赤外分光装置 (FT-IR) は非破壊で迅速な異物分析装置です。
数センチ~ミクロンオーダーの異物を秒単位で測定、専用データベース
で瞬時に同定。混入経路の特定に威力を発揮します。

応用例

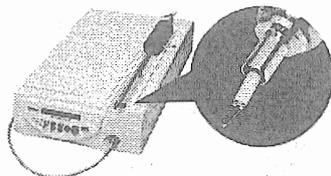
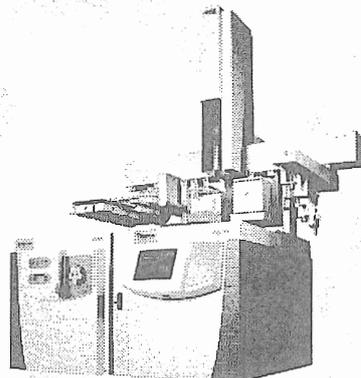
- プラスチック容器、包装材の破片、飲料中の浮遊物
- ゴムパッキン、シールド材の破片、塗膜
- 合成繊維、天然繊維、紙、セメント、接着剤
- 毛髪、骨、ふけ、かび、皮膚、歯冠材など

豊富なスペクトルライブラリと多機能解析ソフトウェア

- 食品添加剤、プラスチック、合成繊維、ゴム、無機物など
- アドバンスドATR補正、データベース管理など
- 多成分同時検索機能 (オプション)

食品・飲料のにおい、包装材や容器、未知化合物の同定、残留農薬、
などの分析ならGC-MSが便利!

TSQ 8000 GC-MS/MSシステム
TriPlus RSH 多機能オートサンプラー



固体・液体の微量サンプルでのスペクトル取得が可能な
直接試料導入オプション

TSQ 8000 トリプル四重極 GC-MS/MS
TSQ Quantum XLS Ultra トリプル四重極 GC-MS/MS
ITQ 1100 イオントラップ GC-MS[®]

“食品のGC-MS分析”といっても、目的によって手法はさまざま。
効率よく、質の高いデータを得るために最適なシステムをご提案し続ける
GC-MSメーカー、それがサーモフィッシャーです。

応用例

- 食品、飲料のにおい
- トランス脂肪酸
- 包装材、容器
- 残留農薬
- 食品原料、植物などの成分

搭載システム

- シリンジ式ヘッドスペース
- SPME
- 熱分解
- 加熱脱着
- スニッフング

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

〒221-0022 横浜市神奈川区守屋町3-9 C棟2F TEL.0120-753-670

Email: analyze.jp@thermofisher.com URL: www.thermoscientific.jp

Part of Thermo Fisher Scientific

Thermo
SCIENTIFIC

GC 研究懇談会 運営委員名簿

委員長	前田 恒昭	(独) 産業技術総合研究所
副委員長	代島 茂樹	アジレント・テクノロジー (株)
副委員長	和田 豊仁	(株) 島津製作所
	相川 浩之	(株) 島津製作所
	秋山 賢一	(一財) 日本自動車研究所
書記	安藤 晶	ジーエルサイエンス (株)
	大川 真	日本電子 (株)
庶務・展示	大橋 眞	エス・ジー・イー・ジャパン (株)
地方委員 (九州)	門上 希和夫	北九州市立大学
会計	金子 広之	東京化成工業 (株)
	金丸 新	ケイサイエンス株式会社
庶務・展示	神田 広興	ゲステル (株)
地方委員 (東北)	栗田 信二	(株) 日立ハイテクノロジーズ
地方委員 (関西)	小村 啓	(公財) サントリー生命科学財団
	齋藤 壽	元 (株) 島津製作所
地方委員 (関西)	佐々野 僚一	(株) アイスティサイエンス
地方委員 (九州)	佐藤 博	長崎国際大学・薬学部
	杉田 和俊	(株) 三菱化学アナリテック
地方委員 (関西)	世古 民雄	元 パーキンエルマー・ジャパン
	瀬戸 康雄	警察庁科学警察研究所
講習会・記念事業担当	竹内 正博	(有) GC技術研究所
	谷村 健太郎	(株) 島津ジーエルシー
地方委員 (中部)	津田 孝雄	(有) ピコデバイス
	中釜 達朗	日本大学
庶務・記念事業	中里 正光	ジーエルサイエンス (株)
	中村 貞夫	アジレント・テクノロジー (株)
HP	西島 功	日本電子 (株)
	野口 政明	テクノインターナショナル (株)
地方委員 (関西)	羽田 三奈子	サーモフィッシャーサイエンティフィック (株)
	藤峰 慶徳	大塚製薬 (株)
地方委員 (関西)	藤村 耕治	信和化工 (株)
	藤本 一馬	(一財) 化学物質評価研究機構
地方委員 (関西)	古川 雅直	(株) 島津製作所
	古野 正浩	ジーエルサイエンス (株)
最高顧問・信頼性委員長	保母 敏行	東京都立大学大学院
	本田 俊哉	(株) 日立製作所
地方委員 (関西)	森川 正己	エスアンドエー・ラボ (株)
HP	山上 仰	西川計測 (株)
	鰐川 彰	アサヒグループホールディングス (株)
顧問、記念事業・アーカイブ担当	渡辺 征夫	埼玉工業大学・工学部
地方委員 (東北)	渡辺 忠一	フロンティア・ラボ (株)
事務局	田中 久光	(公社) 日本分析化学会

2012年10月1日現在

「ノンターゲット分析～最新の話題から未知化合物探索まで～」
(ガスクロマトグラフィー研究懇談会 第 322 回特別講演会 講演要旨集) 定価 2,000 円

2012 年 12 月 5 日 初版第 1 刷

編集兼発行人 社団法人 日本分析化学会
発 行 所 〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2
五反田サンハイツ 304 号
社団法人 日本分析化学会
電話 : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572

©2012, The Japan Society for Analytical Chemistry

本研究懇談会のホームページ(<http://www.jsac.or.jp/~gc/menu/solicitation.html>)では、
研究会のご案内や入会などに関する情報がご覧いただけます。