

「”におい”とガスクロマトグラフィー」

(第 265 回ガスクロマトグラフィー研究懇談会 特別講演会)

於； 薬業健保会館

2004年12月8日

主催： (社)日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会

共催： 日本化学会, 日本薬学会

協賛： (株)化学物質評価研究機構、ジーエルサイエンス(株)、シグマアルドリッチジャパン(株)、(有)GC 技術研究所、(株)島津製作所、東京化成工業(株)、日本アナリスト(株)、(株)パーキンエルマージャパン、バリアンテクノロジーズジャパンリミテッド、(株)日立サイエンスシステムズ、(株)日立ハイテクノロジーズ、フロンティア・ラボ(株)、横河アナリティカルシステムズ(株) (五十音順)



「” におい” とガスクロマトグラフィー」

第 265 回ガスクロマトグラフィー研究懇談会 特別講演会 (2004 年 12 月 8 日)

主催： (社)日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会

於； 薬業健保会館

----- 目 次 -----

I. プログラム

II. 基調講演

1. 嗅覚メカニズムと香りの分析

(高砂香料工業(株) 総合研究所)

江村 誠 …… A-1

2. 悪臭公害の特徴とその対策

(東京都環境科学研究所)

上野 広行 …… A-7

III. 主題講演

1. 生活空間中の臭気成分の分析

(ライオン(株) 研究技術本部)

一ノ瀬 昇 …… B-1

2. 悪臭物質の測定

((株)環境管理センター 分析センター)

小坂 芳雄 …… B-17

3. 食品香気の研究 - 新しい GC 技術 “GC x GC” を中心に -

((財)サントリー生物有機科学研究所)

小村 啓 …… B-31

IV. 技術講演

1. GC と Sniffing 検出器

(ジーエルサイエンス(株))

武井 義之 …… C-1

2. 新しい悪臭物質濃縮・分析手法のご紹介

(信和化工(株))

小寺 健三 …… C-11

3. 大容量ヘッドスペース/GC による匂い成分の高感度分析

(西川計測(株))

小野由紀子 …… C-22

V. 広告

VI. 団体会員名簿、運営委員名簿

プログラム

<開会挨拶>

10:00- (研究懇談会会長、東京都立大学名誉教授) 保母 敏行

<基調講演>

10:10-11:05 (座長; 斉藤 壽)

1. 嗅覚メカニズムと香りの分析 (高砂香料工業(株) 総合研究所) 江村 誠

11:05-12:00 (座長; 渡辺 征夫)

2. 悪臭公害の特徴とその対策 (東京都環境科学研究所) 上野 広行

< 昼 食 >

<主題講演>

13:00-13:40 (座長; 山田 郁)

1. 生活空間中の臭気成分の分析 (ライオン(株) 研究技術本部) 一ノ瀬 昇

13:40-14:20 (座長; 前田 恒昭)

2. 悪臭物質の測定 ((株)環境管理センター 分析センター) 小坂 芳雄

14:20-15:00 (座長; 中釜 達朗)

3. 食品香気の分析 -新しいGC技術“GC x GC”を中心に-
(財)サントリー生物有機科学研究所) 小村 啓

< 休 憩 >

<技術講演> (座長; 代島 茂樹)

15:20-15:50

1. GCとSniffing検出器 (ジューエルサイエンス(株)) 武井 義之

15:50-16:20

2. 新しい悪臭物質濃縮・分析手法のご紹介 (信和化工(株)) 小寺 健三

16:20-16:50

3. 大容量ヘッドスペース/ GCによる匂い成分の高感度分析
(西川計測(株)) 小野由紀子

<閉会挨拶>

16:50-

< 移 動 >

<意見交換会>

17:20- (薬業健保会館 大会議室にて)

基調講演

1. 嗅覚メカニズムと香りの分析
(高砂香料工業(株) 総合研究所) 江村 誠
2. 悪臭公害の特徴とその対策
(東京都環境科学研究所) 上野 広行

嗅覚メカニズムと香りの分析

1992年 徳大 薫

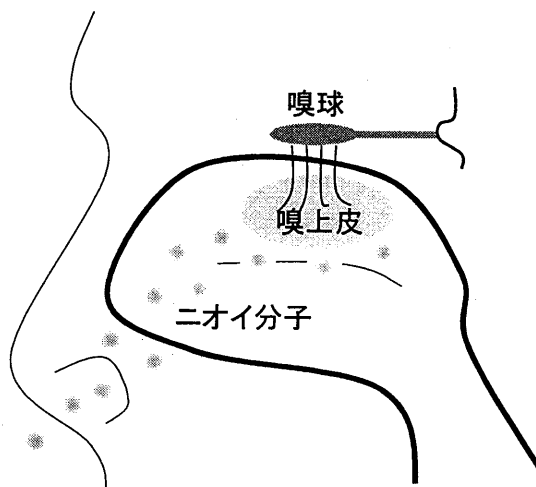
高砂香料工業株式会社 総合研究所
江村 誠、白井文晴

【嗅覚受容体とニオイ認識機構】

2004年のノーベル生理学医学賞は「嗅覚受容体と嗅覚システム」に対して、リチャード アクセル博士と、リンダ バック博士に贈られた。「視覚に関する科学的、生理学的発見」でグラニート博士、ハートライン博士、ウォールド博士らにノーベル生理学医学賞が与えられたのは1967年である。嗅覚の研究は、感覚器官における未解明のラストフィールドと言われている所以である。

動物の多くは、視覚、聴覚、味覚、嗅覚、触覚の5種の感覚を備え、外界の情報収集を行っている。ヒトは細部にわたって外界を認識しようとする場合には視覚を用いる。視覚においては、細部の色の三原色に対する受容細胞はそれぞれグリーン、レッド、ブルーの3種の光受容細胞があり、それぞれ1種類ずつ光受容蛋白質を持っていることが知られている。

嗅覚においては食物の雰囲気や自己の周囲に漂う空気から、ニオイの情報を収集し、本能的もしくは経験的に記憶された情報と照合することにより、嗜好性や危険性を判断している。食欲を刺激する食べ物の香り、甘く芳しい花の香り、腐敗した避けたいような匂い、数十万種類ともいわれるニオイ物質をいかに区別しているのだろうか？



ニオイを感じるということは、ニオイ分子が鼻腔から奥の受容体(センサー)に捉えられることに始まる。鼻腔の天井には、5平方センチほどの嗅上皮とよばれる部位がある。ここには5000万個ほどの嗅細胞があり、センサーはその先の繊毛

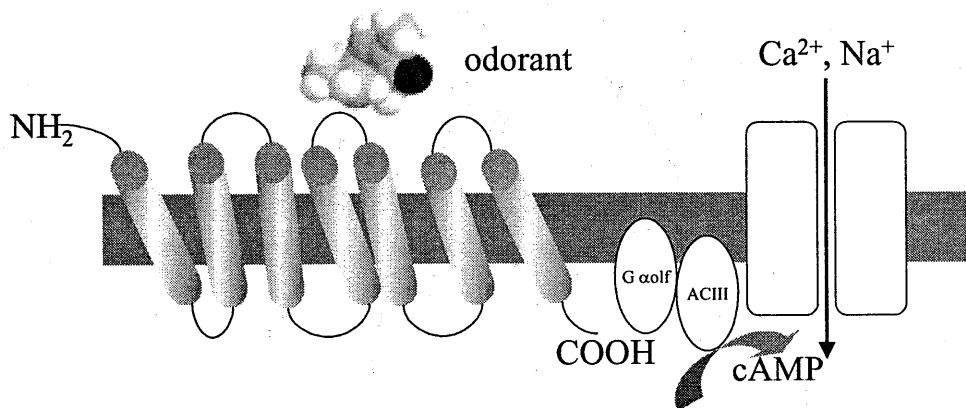
にならんでいる。センサーは鍵穴にたとえられ、鍵にあたる匂い分子がうまくはまり込むと電気信号を出す。センサーの数は1000種類くらいとされており、色のセンサーが、3原色に対応した、3種類しかないのに比べて非常に複雑である。嗅上皮から出た信号は神経繊維を伝わり、嗅球と呼ばれる最初の情報処理の場所に集まる。嗅球で処理された情報は脳のいろいろな場所に送られ、それによりわれわれの認識や行動をひきおこす。とはいえ、脳のどこでどのように、更なる情報処理がされ、それがどのような行動につながるのかということは、未だ明らかではないのが現状である。

さて、嗅上皮における嗅細胞において、ニオイ分子をどのように受容し、認識しているかという詳細な研究は最近10年間での最もブレイクスルーした成果である。

1991年にBuckとAxelらはネズミからはじめて推定上の嗅覚受容体のクローニングに成功している¹⁾。70年から80年にかけて、ニオイ刺激によるアデニル酸シクラーゼの活性化およびアデニル酸シクラーゼ依存性のイオンチャンネルの発見等から、嗅覚受容体はGタンパク質に共役する7回膜貫通型受容体ファミリーの一種である可能性を踏まえ、当時最先端の手法であったPCRの手法を用い、推定上の嗅覚受容体のクローニングに成功した。これはまたPCRによる遺伝子クローニングの先駆的な成果でもあるとされている。

ただし、当時はあくまでも嗅覚受容体である可能性が高いという結果であり、実際にクローニングした細胞が嗅覚受容体であることの実証はその後、7年以上を待たなければならなかった。Firestoneや東原らや佐藤とバックらのグループにおいて著しい成果があげられている²⁾⁻⁵⁾。

現在までのところ、嗅覚受容体はG蛋白質共役型の7回膜貫通型受容体であることが明らかになっている。



これまでにクローニングされた嗅覚受容体では膜貫通部分のうち第4、第5部分で相同性、保存性が低く、これらの部分がニオイを識別する部分と考えられると様々な構造を持つニオイ物質に対応するためと予測されている。

さて、嗅覚受容体は、水棲生物が陸上へとその生活基盤を変化させた際に、起

爆的にその多様性を身に付けたと考えられている。下記に示したように、全ゲノムが解読されたフグでは、他の陸棲生物と比べて、嗅覚受容体の占める割合が非常に低いとされている。

生物種	嗅覚受容体数	全遺伝子	嗅覚遺伝子占有率
ヒト	347(910)	35000	1%
マウス	873 (1296)	65000	1.3%
ショウジョウバエ	62	13600	0.5%
ハマガラカ	79	14000	0.6%
線虫	500 (843)	19000	2.6%
フグ	33	40000	0.08%

(偽遺伝子を含めた数)

またその遺伝子ファミリーは数百から 1000 個におよぶメンバーを持つとされ、活性化される受容体の組み合わせでニオイが識別されると考えられている。すなわち実際の嗅細胞の応答性を分子構造の類似したニオイ分子群を用いて調べた結果、ニオイと受容体は複数対複数の組み合わせによって対応付けられており、千種類を超える受容体の組み合わせで数十万種類のニオイ物質を識別していると考えられることが明らかになってきている。また、それぞれの一千種を超える受容体は異なった一定の閾値を持つと考えられ、同じ物質を嗅いでも、濃度の低い時に反応する受容体のパターンと高い時に反応するパターンが異なり、違う香調として知覚されると考えられている。

一方、ニオイ物質を混ぜると、どのように感じるのでしょうか？香り同士がお互いの嗅覚受容体の活性化をブロックする現象に関して、受容体活性をブロックする物質はアンタゴニストと呼ばれ、このような現象をアンタゴニズムと呼ぶ。嗅覚受容体のアンタゴニズムの面白い点は、匂い物質は、ある嗅覚受容体を活性化するアゴニストとなるが、別の受容体に対してはアンタゴニスト活性を有することになる。

さて、2種類の匂い物質を混ぜ合わせると、各々に対応する全ての嗅覚受容体の応答が予想される。しかし実際は、ニオイアンタゴニズム、すなわちあるニオイ物質に反応するはずの一部の受容体が他のニオイ物質にブロックされるという現象が起きると、匂い混合物の受容体コードは、二種類の受容体コードを足したのではなく、新たな受容体コードができあがることになる。

アンタゴニズムが起きた結果できあがった受容体コードが脳に伝わると、二種類のニオイ物質を混合した匂いは、それぞれが混ざったものではなく、全く別の匂いとして感じることになる。この現象は、匂い同士の相互作用 (odorant mixture interaction) と呼ばれ、心理学的には60年代から知られていた事実である。

あるニオイ物質を混ぜ合わせることによって、全く違う匂いになるといった現象や、香水のようにニオイ物質を混ぜて新たな匂いを作り出すこともできるといった現象に分子レベルでのメスが入った。数十年にわたって議論されてきた匂い同士の相互作用のなかでも、特に抑制がおきるときの分子機構の一端を 2004 年に東原らによって受容体レベルで明らかにされた。

この具体的応用面として、マスキング等へ技術の展開が期待される。例えば、悪臭の嗅覚受容体を単離して、その受容体に対するアンタゴニストを見出すことによって、悪臭のニオイを制御したりすることも可能になると考えられる。

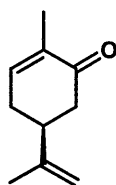
強い匂いでごまかしたりしてきた既存の消臭法に新たな視点を与えることになると思われる。また、食生活において、より良い香りを創出するために、受容体レベルでのアンタゴニズムを利用することも可能になると提唱されている。

【光学活性体の認識機構】

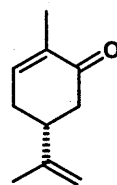
医薬品、生理活性物質やフェロモン等は光学活性体の鏡像異性体間で一方の光学活性体のみが作用する例や全く生理活性の異なる化合物があることは良く知られている。これらは一方の光学活性体を受容体に合致し、その鏡像異性体は、全く作用しないか、もしくは他の受容体に作用することによるとされている。

さて、ニオイ物質に関する鏡像体の認識機構に関してはどのようになっているのだろうか。

佐藤らはカルボンを用いた光学活性体の認識に関する検討を行っている。カルボンの光学異性体は嗅覚受容体の分子レベルあるいは嗅細胞の細胞レベルでの識別メカニズムに関する研究を行い、光学活性体で反応する受容体パターンとその鏡像異性体で反応するパターンとは異なることを報告している。



d-carvone



l-carvone

その手法はカルシウムイメージング法を用いて、カルボンの異性体の一方、あるいは両方に応答するマウス嗅細胞を特定単離し、single-cell RT-PCR により嗅覚受容体の膜貫通ドメイン 4 および 5 を含む領域をコードする遺伝子断片をクローニングに成功している。これまでに 18 種類の嗅覚受容体遺伝子断片がク

ローニングされ、アミノ酸配列が決定されているが、一次構造はループ領域のアミノ酸残基は比較的保存されていたが、膜貫通領域のアミノ酸残基は多様であった結果を得ている。

【光学活性体とその香気】

光学活性体を用いた受容体の認識機構の研究においては二種類の鏡像異性体混合物であるラセミ体を用いることは好ましくなく、また両鏡像体と反応する受容体を比較、精査することにより、受容メカニズムの解明につながるものであると考えられる。そのためにはどのような光学活性な化合物を選び、受容体のローニングにおいてもどのような光学活性な鏡像異性体を選ぶかという問題は非常に重要である。私どもは、これまでに種々の高純度な光学活性香料の開発を行ってきており、これらの光学活性香料を用いた受容メカニズムの解明に少しでも寄与させていただければと考えている。

幾つかの光学活性香料を用いた、共同研究として行ってきており、その一端を紹介させていただきたい。

【香りの分析】

言うまでもなく、本ガスクロマトグラフィー研究会での対象であるガスクロマトグラフィーは揮発性の香り成分を分析するのに最も有効な手段である。また、揮発性物質の多成分一斉分析が可能であるという特徴を有しており、この機器の恩恵により、香気成分の分析は50年間で著しい進歩を遂げてきた。

また、従来の量の多いものから成分組成を研究せざるを得なかった古典的な分析である quantity guided な研究から、近年になり香気貢献度の高い成分を見つけ出すという activity guided な研究へとシフトされてきており、GC-Olfactometry を中心とした技術の発展がなされてきた。

現在までに、種々のケミカルセンサー等も開発されてきているが、未だにヒトの嗅覚を凌駕する分析機器はないと言える。しかし、その技術革新のスピードも速く、今後は分離、検出器等の各技術自体の独自進化とそれらを統合するハイブネーテッド技術の総合的連携により、微量香気成分の解明、各キラリティーの解明、各化合物間でのニオイに及ぼす相互作用の解明がなされ、神の創造物である天然の香りを再現し、また理解できる日は遠くないと考えている。さらに、近い将来には必ず、嗅覚メカニズムの解明がなされ、そのメカニズムに導かれることによって、化粧品や食品香料の開発に従来とは逆のアプローチもなされ、大きな変革をもたらすものと信じている。

私どもが未だ闇の中、雲の中で模索している現状での検討結果に関してもご紹介させていただきたい。

【参考文献】

- 1) Buck L. and Axel R.; Cell, 65, 175 (1991)
- 2) Zhao H., Ivic L., Otaki J. M. et al.; Science, 279, 237 (1998)
- 3) Krautwurst D., Yau K. W. and Reed R.R.; Cell 95, 917 (1998)
- 4) Touhara K., Sengoku S., Inaki K. et al. ; Proc Natl. Acad. Sci. U.S.A., 96 4040 (1999)
- 5) Malnic B., Hirono J., Sato T. et al.; Cell 96, 713 (1999)
- 6) 渋谷達明、外池光雄編;アロマサイエンスシリーズ 21 Vol 1, (2002)
- 7) 堅田明子、東原和成;Aroma Research No14, 178 (2003)
- 8) 佐藤孝明、廣野順三、浜名洋、来住美和子;Aroma Research No16, 306 (2003)
- 9) Emura M. and Kanisawa T. 日本味と匂学会誌 Vol9, No1, 19, (2002)
- 10) Junzo Hirono, Hiroshi Hamana, Miwako Kizumi, Makoto Emura, Hiroyuki Matsuda, Kazuhiko Tokoro and Takaaki Sato, 味と匂学会、ISOT2004合同大会 (2004)
- 11) 廣野 順三、浜名 洋、来住 美和子、江村 誠、松田 洋幸、所 一彦、佐藤 孝明, 第27回日本神経科学大会 (2004)

お世話になっております。

自己PRするほどのものはないので略歴だけお送りします。

平成3年 東京工業大学大学院総合理工学研究科 修了

1991年

同年 東京都環境科学研究所に入所 大気部に所属

悪臭や固定発生源からの大気汚染に係る調査研究に従事

その後、三多摩地域廃棄物広域処分組合（多摩地域の埋立地）（H9-10）や、
県境保全局水質規制課（H11）、横浜市環境保全局交通環境対策課（H14）を経て

現在は、東京都環境科学研究所において悪臭、固定発生源、移動発生源に係る調査
研究に従事

1. 悪臭苦情の現状

悪臭苦情は通常地域の区市町村に持ち込まれるが、一般的に騒音に続いて多い。環境省¹⁾がまとめている苦情件数の経年変化を示した(図1)。

1972年度に20,000件を超える苦情件数を記録したが、その後、悪臭防止法や地方自治体の条例等による規制指導により1990年代には10,000件前後まで減少してきた。しかし、1997年頃から再度急激に上昇した。この原因は、野焼きや小型焼却炉に係る苦情が大幅に増加したことや、サービス業や個人住宅に由来するものと考えられる。

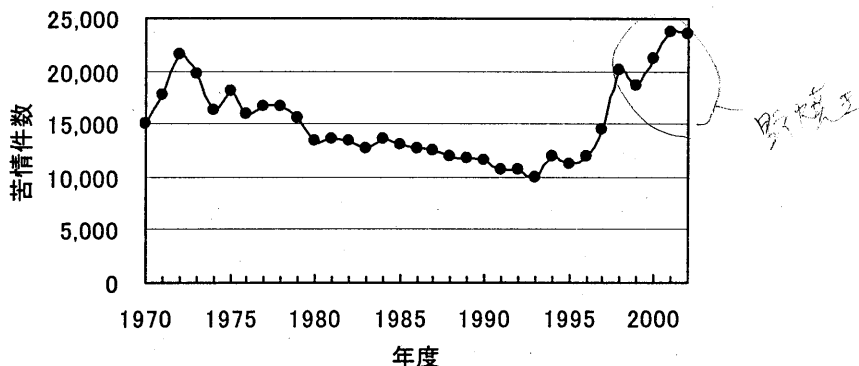


図1 悪臭に係る苦情件数の推移

図2に苦情件数の業種別割合¹⁾を示した。畜産農業や製造業などの典型的な悪臭発生源の割合は減少し、よりもサービス業・その他からのものが増加している。

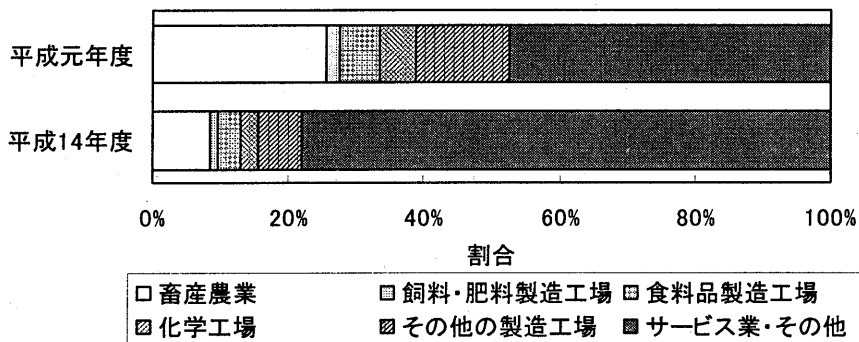


図2 業種別苦情件数

悪臭苦情の中には、パン・菓子製造工場やコーヒー製造工場など一般に良いにおいとされているものが含まれている。特に近年は飲食店からの苦情が増えている。良いにおいでも四六時中嗅がされると嫌悪感を抱くのである。

2. 臭気の特徴

悪臭公害を正しく評価し対策を講じるためには、以下に示す臭気の特徴を認識することが重要である。

- 感覚公害の代表的なもので、人間の嗅覚には個人差や慣れの影響があり、生活環境などでその感じ方も異なるため、客観的な評価が難しい。
- 臭気物質は低濃度でもにおう。永田ら²⁾は 223 物質について嗅覚閾値、すなわちにおいを感知する最小の濃度を測定しているが、半数近くは閾値が 10ppb 以下の物質である。また、最も閾値の低いメルカプタン類などは ppt オーダーであり、極低濃度でもにおいを感じる事がわかる。
- 現場臭気の多くは、多くの成分からなる混合気体である。多くの成分が混じり合って最終的にひとつのにおいになっている。
- 悪臭物質が混合すると、それらの成分間には相乗作用あるいは相殺作用がある。すなわち、単一物質としてはそれほど強くないにおいでも、混ぜると強く感じられたり、その反対の場合もある。
- においに対する人間の感覚量は、におい物質の濃度の対数に比例する（ウェーバー・フェヒナーの法則）。すなわち、物質濃度が 10 倍になっても人間の感覚量はおおよそ 2 倍程度にしか感じない。逆に 90%におい物質を除去しても、人間の感覚では半分程度にしか減少したように感じられない。

3. 悪臭防止法の制定

(1)概要

悪臭公害が全国的な問題になってきたのは 1960 年代で、クラフトパルプ工場や石油精製工場の大規模化や、市街地の拡大による養豚・養鶏場や化成場への住居の接近等によるものであった。国においては悪臭防止法の制定に取り組んでいたが、当時の最大の問題は、悪臭の測定法として人間の嗅覚を用いる嗅覚測定法と悪臭物質濃度を測定する機器分析法とのどちらを採用するかであった。結論としては、1972 年に施行された悪臭防止法においては、アンモニア、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、トリメチルアミンの 5 物質を指定し、その臭気物質濃度で規制する機器分析法が採用された。これは主に以下のような理由による。

- 規制基準値は物質濃度で定められるが、基準設定の段階においては人の嗅覚を用

いて臭気強度と物質濃度との相関関係を把握すること。

- 当時の嗅覚測定法としては、無臭室法、食塩水平衡法、注射器法等が行なわれていたが、精度を確保することが難しかったこと。
- 悪臭公害が問題になるのは、必ずしも原因物質の閾値付近ではなくその数十倍もしくは数百倍程度であり、これを測定することは技術的に可能であったこと。
- 悪臭の原因となっている物質を特定できるため、対策を立てやすいこと。
- 特定の悪臭物質の対策を行なうことで、それ以外の悪臭物質も合わせて除去することが期待できること。

以上のように悪臭防止法では機器分析法が採用されたが、機器分析法には次のような問題点があることは当時から指摘されていた。

- 単一物質以外の場合には、感覚量との相関関係は得られない。
- あるにおいに含まれる物質をすべて定性・定量するのは不可能な場合が多い。
- 主たる成分を除去しても、必ずしも悪臭公害の完全な防止にはつながらない。

その後、1976年にはアセトアルデヒド、スチレン、二硫化メチルの3物質が追加指定された。さらに、1989年にはプロピオン酸等低級脂肪酸4物質が、1993年にはトルエン等有機溶剤及びアルデヒド類計10物質が追加指定され、現在特定悪臭物質として22物質が指定されている（表2）。

(2)規制基準の設定

悪臭防止法では、規制基準値を悪臭の排出形態に応じ、以下の3種類について設定している。

- ①事業場敷地境界線における規制基準値（第1号規制基準）
- ②気体排出口における規制基準値（第2号規制基準）
- ③排出水中の特定悪臭物質に係る規制基準値（第3号規制基準）

事業場敷地境界線における規制基準値は、前述のように無臭室法によって6段階臭気強度（表1）と臭気物質濃度との相関関係（表2）を把握したうえで、臭気強度2.5から3.5に相当する特定悪臭物質濃度として定めることとなっている。

気体排出口における規制基準値は第1号規制基準を基に大気拡散式により設定されている。なお、第2号規制基準は排出口から拡散していく過程で、反応・分解などにより大気中で変化してしまう可能性があるため、一部の物質については基準値が設定されていない。

排出水中の悪臭物質の規制基準値については、拡散理論の適用が困難なことなどから悪臭防止法施行後長らく設定されていなかったが、硫黄系4物質について悪臭物質の排出水中の濃度と大気中の評価地点の濃度との関係を基に設定され、1995年から適用されている。

表1 6段階臭気強度表示法

5 : 強烈な臭い
4 : 強いにおい
3 : 楽に感知できるにおい
2 : 何のにおいであるかわかる弱いにおい (認知閾値)
1 : やっと感知できる臭い (検知閾値)
0 : 無臭

表2 各臭気強度に対応する特定悪臭物質の濃度 (ppm)

特定悪臭物質	6段階臭気強度表示				
	1	2	3	4	5
アンモニア	0.1	0.6	2	10	40
メチルメルカプタン	0.0001	0.0007	0.004	0.03	0.2
硫化水素	0.0005	0.006	0.06	0.7	8
硫化メチル	0.0001	0.002	0.05	0.8	20
二硫化メチル	0.0003	0.003	0.03	0.3	3
トリメチルアミン	0.0001	0.001	0.02	0.2	3
アセトアルデヒド	0.002	0.01	0.1	1	10
プロピオンアルデヒド	0.002	0.02	0.1	1	10
ノルマルブチルアルデヒド	0.0003	0.003	0.03	0.3	2
イソブチルアルデヒド	0.0009	0.008	0.07	0.6	5
ノルマルバレルアルデヒド	0.0007	0.004	0.02	0.1	0.6
イソバレルアルデヒド	0.0002	0.001	0.006	0.03	0.2
イソブタノール	0.01	0.2	4	70	1000
酢酸エチル	0.3	1	7	40	200
メチルイソブチルケトン	0.2	0.7	3	10	50
トルエン	0.9	5	30	100	700
スチレン	0.03	0.2	0.8	4	20
キシレン	0.1	0.5	2	10	50
プロピオン酸	0.002	0.01	0.07	0.4	2
ノルマル酪酸	0.00007	0.0004	0.02	0.02	0.09
ノルマル吉草酸	0.0001	0.0005	0.002	0.008	0.04
イソ吉草酸	0.00005	0.0004	0.004	0.03	0.3

027044
027044
027044
027044

4. 地方自治体の条例・指導要綱等における嗅覚測定法の採用

国は機器分析法を採用したが、複合臭を人間の感覚量と対応させて評価するためには、嗅覚測定法を用いる必要がある。嗅覚測定法による悪臭の評価手法としては、においの強さに基づく臭気強度表示法、嫌悪性に基づく快・不快度表示法、無臭に至るまでの希釈倍数を求める臭気濃度表示法がよく用いられる。この中で、臭気強度と快・不快度がにおいの程度を判断するのに対し、臭気濃度はにおいの有無のみを判断するため個人差が最も少ない。そのため、悪臭の規制基準としては臭気濃度が用いられる。

わが国で最も早く嗅覚測定法を規制に採用したのは宮城県で、魚腸骨処理場等からの悪臭に対応するため、1966年に食塩水平衡法を公害防止条例に採用した。これは、測定対象臭気を1%食塩水に平衡に達するまで曝気吸収させ、その資料を1%食塩水で希釈し、人間の嗅覚を用いて閾値に至るまでの希釈倍数を求めるものであった。宮城県ではその後、五点比較式臭袋法を開発して1983年から用いている。

東京都では1960年代から魚腸骨処理場等の悪臭が問題となり、悪臭物質の成分構成等の検討を行ったが、機器分析測定結果と住民の被害間のずれがあったことから、嗅覚測定法の検討を始めた。当初はアメリカで用いられていた注射器法（注射器により悪臭試料を希釈して鼻へ吹き込み臭気濃度を求める方法）により検討を行ったが、注射器への臭気物質の吸着や希釈誤差の大きさ等により精度的に問題があった。そこで、注射器法の欠点を改良するため、3Lのバッグを用いることで注射器の容量不足、吸着損失を改善し、トライアングルテストを導入することにより客観性を高めた三点比較式臭袋法³⁾を開発し、1973年から指導標準として指導を開始、1977年に条例化した。

三点比較式臭袋法による規制は、複合臭に対する苦情に的確に対応できること、未規制物質にも対応できること等の利点を持っていることから、1970年代後半から地方自治体の条例・指導要綱等に採用されてきた。嗅覚測定法による規制基準または指導基準を設定している地方自治体は、条例が12都県市、要綱等が37道県市である⁴⁾（平成11年3月31日現在）。

5. 悪臭防止法への臭気指数規制の導入

国においても、複合臭をトータルに評価できる嗅覚測定法の検討を1975年頃から行っていた。その結果、1978年に三点比較式臭袋法が行政的評価手法として優れているとして「昭和52年度官能試験調査報告書」を取りまとめ、その実施方法が示された。その後、全国の自治体による実態調査を踏まえ、三点比較式臭袋法による悪臭公害防止を図る場合の望ましい臭気濃度が「昭和56年度官能試験調査報告書」として示された。

1995年には、機器分析法による規制は一定の効果は挙げているものの複合臭への対

登録： 柳川 研二

応には限界があったこと、畜産農業や各種製造工場に係る悪臭苦情が減少し日常生活に伴う苦情の割合が増加する傾向にあったことから、法改正が行われ嗅覚測定法が導入された。嗅覚測定法による規制は、特定悪臭物質の機器分析では悪臭苦情を十分評価できない場合に適用することになっている。

法改正にあたり、規制基準値としては人間の感覚量に対応した尺度にするため臭気濃度を以下の式により変換した臭気指数が採用された。

$$\text{臭気指数} = 10 \times \log \text{臭気濃度}$$

臭気指数規制に係る規制基準は特定悪臭物質と同様に、敷地境界線、気体排出口、排出水の3種の規制基準を定めることができるとしているが、法改正時には敷地境界線の規制基準しか定められていなかった。気体排出口の基準が設定されたのは、1999年、排出水については2000年である。

敷地境界線における規制基準値は、臭気強度と臭気指数の関係を多くの実態調査結果から求め、臭気強度2.5～3.5に相当する臭気指数10～21としてその範囲が定められている。

気体排出口の規制基準については、排出口から拡散した臭気の地上面での最大着地濃度が敷地境界の規制基準値を超えないように定めることになっている。規制基準値は臭気排出強度（臭気強度×排出ガス流量）として算出するが、大気拡散モデルは周辺の建物影響を考慮した複雑なものであるため、パソコンを用いて専用のソフトにより計算される。なお、排出口高さが15m未満の場合については、排出ガス流量を測定することは困難なため、排出口口径に応じた係数を設定することにより、臭気指数の測定のみで規制する方法となっている。

排出水の規制基準については、排出水の臭気指数と排出水の水面から1.5m上の臭気指数との関係を希釈度としてとらえ、1.5m上の臭気指数が敷地境界線の基準と等しくなるように設定されている。希釈度は実態調査の結果、16が適当であったため、規制基準値は臭気指数26～37の範囲に設定された。

なお、排出水の臭気指数測定については、三点比較式フラスコ法が採用されている。これは、三点比較式臭袋法の3リットルのバッグを300mlのフラスコに代えたもので、基本的な考え方は同じである。

以上のように臭気指数規制の法整備が進んだことから、近年は従来の物質濃度規制から臭気指数規制に変更する自治体も多くなってきた。ただし、気体排出口の規制基準値については、基準値の計算式が難解で入力するパラメータも多いため、東京都⁵⁾や松本市などではパラメータを地域の実情に応じて固定するなど簡易化を図っている。

6. 嗅覚測定法の精度の確保

人間の鼻を用いて測定する方法には果たして精度が確保できるのか、という疑問の声はいつも聞こえることである。しかし悪臭防止法には罰則規定もあり、嗅覚測定には正確性が要求される。そこで、1995年の法改正により、地方自治体が嗅覚測定を民間に委託する場合には、所定の試験・検査に合格した臭気判定士に委託することが義務付けられた。臭気判定士とは、三点比較式臭袋法において、パネルの選定、試料の採取、試験の実施、結果のまとめといった一連の作業を管理、統括する責任者である。2004年3月現在、国内に2224人の免状保持者がいる。

また2000年からは標準臭気を用いた精度評価試験が行われており、酢酸エチルを用いて全国規模で照合試験が行われている。

7. 海外の動向

欧米においては、1970年代にはアメリカで注射器法、セントメーター法などが使われていたが、その後臭気に関する取り組みの進展は近年まであまりなかったようである。

一方、ヨーロッパではこの20年間に臭気の定量的評価に関する国際的な取り組みがドイツ、オランダを中心に行われ、2003年には動的オルファクトメーター法による臭気の定量方法がヨーロッパ規格として制定された。この方法は、測定対象臭気試料を、フローメーター、マスフローコントローラー等を用いて連続的に希釈し、パネルに提供するものである。ヨーロッパ規格ではかなり厳しい精度管理が行われており、希釈装置としてのオルファクトメーターの精度試験について細かく規定されている。また、n-ブタノールパネルによるパネル選定試験では、個人の閾値の平均値が20~80ppbの範囲になければならず、その標準偏差による選定基準もあるため、一般の人の3~4割程度しか合格しないようである。

悪臭の規制についてはヨーロッパ内で統一されているわけではないが、一般的には、被害を受ける地域での臭気濃度の基準を定めて、拡散モデルにより発生源からの臭気排出強度の基準を設けることが行われている。また、ドイツのように臭気頻度（1年間に臭気を感じられる時間数の割合）を拡散モデルあるいはフィールド調査で求めて、これが10%以内あるいは15%以内という基準を設けている例⁶⁾もある。悪臭被害は必ずしも臭気強度に対応しているとは限らず、におうかにおわないかのみで決まる場合もあるため、一理ある規制方法といえよう。またさらに、臭気頻度に快・不快度を取り入れようという動きもある。

悪臭規制にも国際化の波が来ているようである。前述の測定法に関するヨーロッパ規格をISO規格へという動きがあれば、三点比較式臭袋法を公定法としているわが国

でもいやがおうにも影響を受けざるを得ない。悪臭問題は産業構造や食生活などかなり社会的・文化的な影響が大きいため、比較的状況の似ている韓国など東アジアの地域との連携も必要と考えられる。

参考文献

- 1) 環境省：悪臭防止法施行状況調査
- 2) 永田好男、竹内教文：三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果、日環セ所報、23、67-79 (1996)
- 3) 岩崎好陽ら：三点比較式臭袋法について、第13回大気汚染全国協議会大会講演要旨集、168 (1972)
- 4) 悪臭法令研究会編：四訂版ハンドブック悪臭防止法、ぎょうせい (2004)
- 5) 上野広行ら：東京都における2号規制基準設定の考え方、臭気の研究、33、2、15-21 (2002)
- 6) R.Both and E.Koch : Odor Regulation in Germany, Environmental Odour Management VDI-Berichte Nr.1850, 35-43(2004)

主題講演

1. 生活空間中の臭気成分の分析

(ライオン(株) 研究技術本部)

一ノ瀬 昇

2. 悪臭物質の測定

((株)環境管理センター 分析センター)

小坂 芳雄

3. 食品香気の分析 ー新しいGC技術 “GC x GC” を中心にー

((財)サントリー生物有機科学研究所)

小村 啓

生活空間中の臭気成分の分析

1976年

ライオン株式会社 研究技術本部
調香技術センター 一ノ瀬 昇

1. はじめに

人々の清潔志向を背景に、ニオイのケアに対する意識やニーズが高まっており、消臭や防臭をコンセプトとする製品が多く発売され需要も高まっている。生活空間には様々なニオイが存在するが、特にトイレ、生ゴミ、調理、台所や浴室の排水口、タバコ、ペットが不快なニオイの主な発生原因とされている。またこの他にも、冷蔵庫、洗濯物、物入れ、化粧品、体臭などもニオイの発生原因である場合もある¹⁾。

下水道の整備や住宅設備の機能向上など居住環境の改善によりニオイの発生が少なくなる傾向にあるが、一方では、居住空間の密閉性が向上したことで、室内にニオイがこもることが多くなり、より快適に暮らしたいという人々の潜在的なニーズに応えた、使い勝手のよい製品の開発が望まれている。

一般的に不快なニオイ物質は閾値が低く、極微量でもニオイを感じるので、このようなニオイ原因物質を見つけることはかなり困難なことである。これらのニオイ Key 成分（以下キーオーダーと示す）を追求するためには、ガスクロマトグラフ（GC）と質量分析器（MS）の組合せによる分析に加え、GC-Olfactometry（以下GC-Oと略す）のような官能面からの分析が必要である。

本講演では、GC-Oと機器分析を中心に、当社で試みた生活空間中のいくつかの場面におけるキーオーダーの分析研究事例について紹介する。

2. 研究事例

2-1. 部屋干し臭について^{1) 2)}

近年、女性の社会進出や住宅環境の変化に伴い、洗濯物を部屋に干す（部屋干し）機会が増加している。当社の調査によると84%の人が「部屋干しをしたことがある」と回答しており、その理由について尋ねると、悪天候の理由以外にも、外出する、花粉や大気汚染物質を避けるなど、洗濯物を外に干せない、もしくは干したくない理由が増え、家庭における部屋干しの日常化が伺われる。更に、部屋干しにおける問題点を尋ねると、64%の人が洗濯物の生乾きの嫌な臭いを気にしていることが判明した。

洗濯物を部屋干しした際、発生する生乾きの臭気について、当社独自の調査を行ったところ、「生臭い」「カビ臭い」「酸っぱい」「雑巾臭い」等の様々な回答が得られた。そこで、家庭から数多くの衣料を集め、部屋干しして臭気確認を繰り返したところ、各衣料に共通した「独特の酸っぱい汗っぽい臭気」が認められることを発見した。我々は、この特徴的な臭気を部屋干し臭のキーオーダーと捉え、機器分析による成分の解析を試みた。

分析方法は、部屋干し臭がある衣料（ジーンズ）を用いて、比較的沸点の低い臭気

成分は、①衣料から発生するガス成分を固相マイクロ抽出法(SUPELCO社製PDMS/DVB)で濃縮し、比較的沸点の高い臭気成分は、②衣料を高速溶媒抽出法(DIONEX社製ASE-200、クロロホルム/エタノール=1/1)で抽出・濃縮したものを機器分析した。

①の方法で得られたガス抽出物のガスクロマトグラムを図1に示した。高湿度条件下で乾燥させた衣料(部屋干し衣料)からは多くのピークが検出され、臭気成分が複雑な混合物からなることがわかった。一方、外干しした衣料の場合には、全体的にピーク強度が弱く、乾燥方法による顕著な差が認められた。そこで、部屋干し衣料から発生する臭気成分をGC-MSで分析したところ、Heptanal、Octanal、Nonanal、Decanal等の中鎖アルデヒド、Heptanol、Octanol、Nonanol、Decanol等の中鎖アルコール、6-Methyl-5-hepten-2-one、Geranylacetone等のメチルケトン類(図2)を同定した。また、ニオイの閾値が低い窒素化合物や硫黄化合物の存在をGC-AEDで確認したところ、窒素系検出器では低級アミンと推定されるブロードなピークが、硫黄系検出器では3~4本のピークが確認されたが、成分同定には至らなかった。

②の方法で得られた溶媒抽出物は部屋干し臭を再現していたので、GC-Oによりキーオーダーの分析を行い、約40種類の臭気の確認をした。カビ臭い臭気のエリアには中鎖アルデヒドやメチルケトンのピーク、酸っぱい臭気のエリアには、短鎖・中鎖脂肪酸のピークが存在し、特に、中鎖脂肪酸のエリアの一つにキーオーダーが含まれていることを発見した(図3)。このキーオーダーを同定するため、脂肪酸の特徴的なフラグメント($m/z=60$)を利用したMS解析を行ったところ、図4に示したように靴下や汗の臭気成分として知られるイソ吉草酸や、炭素鎖長2~18の脂肪酸の存在を確認した。この中で、特に注目されるキーオーダーは、GCのリテンションタイムと標準試料での臭気確認から、炭素数7~9の分岐・不飽和を含む脂肪酸の混合物であると推定した。これら分岐脂肪酸は汗の臭気にも含まれていることが知られている。

すなわち、部屋干し衣料から発生する臭気は、中鎖アルデヒド・中鎖アルコール・ケトン・短鎖脂肪酸・中鎖脂肪酸・窒素化合物・硫黄化合物から構成される複合臭であり、中でもC7~C10の中鎖脂肪酸がキーオーダーとなる構成成分であることがわかった。

2-2. エアコン分離カビのカビ臭について³⁾

室内の温湿度調節に使用されるエアコンに、カビ臭が感じられることがある。エアコン内部は、冷房運転時に高湿状態に保たれることから、カビの発育に好適な条件になる。エアコンから発生するカビ臭の発生原因を解明することを目的とし、使い古した実使用のエアコン内部から分離したカビの臭気について分析を行った。

一般家庭から回収した使い古したエアコン(6機)の熱交換機部分のカビ臭を官能評価した結果、回収したエアコン熱交換機の半数にカビ臭が認められた。そこで、熱交換機表面の一定面積(10×10cm)からふきとり法により試料を採取し、PDA培地、M4OY培地に接種して25℃で培養後、検出されたカビや菌を分離・同定

した。分離・同定された代表的なカビや菌は、放線菌、*Cladosporium sp.*、*Aspergillus niger*、*Aspergillus versicolor*、*Penicillium sp.*であった。カビ臭が認められた熱交換機3機のうち全てのサンプルから *Cladosporium sp.* が検出され、また、3機のうち2機に *Aspergillus niger* が検出された。これら分離したフローラをPDA培地で培養し、発生する臭気を官能評価したところ、*Aspergillus niger* にカビ臭を想起させるニオイが確認された(表1)。培養した *Aspergillus niger* の臭気を捕集しGC-MS、GC-Oによりカビ臭のキーオーダー分析を行った結果、1-Octen-3-one, 1-Octen-3-ol, 2-Methylisoborneol, 2,4,6-trichloroanisole がカビ臭の原因物質であることを確認した。また、カビ臭が認められたエアコン1機の臭気を Waters 社製 Sep-Pak PS Air を用いて捕集し、GC-MS、GC-Oによりキーオーダーの臭気分析を行った結果、Octanal, Nonanal, Isobornyl acetate, 2,4,6-trichloroanisole の他、成分未同定のコゲ臭、土臭を持つ臭気成分が認められた(図5)。

以上の結果から、エアコン由来のカビ臭の一因に、エアコン内部に繁殖した *Aspergillus niger* が関与している可能性が示唆された。

2-3. 腋臭の発生メカニズムと抑制効果^{4) 5)}

体臭の中でも特に腋臭については、身だしなみの一つという意識が高いこともあり、従来よりデオドラント技術として注目され多くの研究がなされている。体臭のもとになる汗は、ほぼ体表面全体に分布する「エクリン腺」と、腋などの特定の部位に分布する「アポクリン腺」から分泌され、皮膚の老廃物や皮脂とともに皮膚常在菌により分解され、不快な臭いを発生すると言われている。におい物質としては低級脂肪酸やアミン類、ステロイド類などが報告されているが、我々は腋臭に特徴的な金属臭があることに着目し、官能評価および機器分析を用いてヒトの腋臭について研究した。

腋臭をガーゼで採取しその臭気を官能評価して分類したところ、ミルク様、グリーン様、酸様、カビ様、クミン様(カレーのスパイスの一種)の5つのタイプに大別できた。各タイプの腋臭について成分的な違いを調べたが、GCピーク上ではほとんど同様のパターンであり、臭気の差は微量成分の違いによると考えられた。各タイプの腋臭より、特徴的で臭気の強かった4試料について、溶剤抽出及びヘッドスペースサンプリングによる前処理を施した後、機器分析を行った。文献等に記載されている 3-Methyl-2-hexenoic acid など約60成分を同定した。本研究において、最も注目すべきは、1-Octen-3-one (OEO), cis-1,5-Octadien-3-one (ODO) のビニルケトン類を腋臭から初めて検出したことである。

各タイプの腋臭を詳しく調べるためにGC-Oによる分析を行った結果、ガスクロマトグラム上の2ヶ所に、4試料の全ての腋臭から非常に特徴的で強い金属臭を感知し、これらが腋臭の新たなキーオーダーではないかと考えた(図6)。これらの成分についてGC-MSにより確認したところ、一方のピークをOEOと同定した(図7)。

もう一方の成分については、MSでは同定できなかったが、GC-Oにて極性の異なるカラムにおいても標品と同じリテンションタイムに臭いを感じたことにより、ODOである可能性がより高まった。OEO、ODOは、いずれも拡散性があり非常に強い金属臭を有する閾値の低い物質であり、GC-Oを用いた我々の最小検出濃度の検討においても、各々100ppb、10ppbと、非常に低い閾値であった。

これらの金属臭がどのようにして生成するのかを明らかにするため文献調査を行った結果、不飽和脂肪酸と遷移金属が関与していることが考えられた。そこでモデル実験として、リノール酸及びリノレン酸に生体内に最も多く存在する遷移金属の鉄を接触させたところ、鉄錆様の金属臭が発生し、GC-MS、GC-O分析によってそれぞれOEO、ODOが生成されることを確認した。また、リノール酸に作用させた鉄の価数によるOEOの生成量を調べた結果、3価の鉄よりも2価の鉄でOEOが多く生成しており、この反応が2価の鉄で優先的に進行していることが判った(図8)。更に、OEOの生成について鉄とリノール酸のどちらが大きく関与しているのかを確認するために、各々の量を変えて生成量を調べたところ、鉄の量は対数的に変化させてもOEOの生成量に大きな変化はなく、リノール酸の量が多いほどOEOが多く生成していた(図9)。このことからビニルケトンの生成は、基質である不飽和脂肪酸の量に依存し、鉄はむしろ触媒的に働いていると考えられた。

ビニルケトンの生成メカニズムは、鉄の酸素付加物が、 ω -6の1,4ジエン系や ω -3の1,4,7トリエン系の不飽和脂肪酸のメチレン基の水素を引き抜き、ヒドロパーオキシドを生成させる脂質過酸化反応のイニシエーターとして働き、OEO、ODOを生成させていると考えられる。

このビニルケトン類の生成抑制を目的に、各種植物エキスの抗酸化力をスクリーニングした結果、3種のエキスが特に高い抗酸化力を示し、モデル実験でOEOの生成抑制効果を調べたところ、クワエキスに顕著な効果が確認された(図10)。

2-4. 口臭における官能評価とPTR-MS分析の関連性について⁶⁾

歯周病と口臭の関係については、これまで揮発性硫黄化合物(以下VSCと略す)を中心に検討されてきた。口臭の測定は、一般に官能評価法とガスクロマトグラフまたはセンサーにより検出する口臭測定器などの機器的測定法が用いられている。我々は、VSCを含めた種々の揮発性有機化合物(以下VOCと略す)を同時に測定することができるプロトン移動反応質量分析計(以下PTR-MSと略す)を用いて口気(くちき)成分を分析し、口臭の官能評価との関連性を検討した。

被験者は職域歯科検診を受診した成人の中から、口臭採取に同意した66名(25~58歳、平均年齢41.6 \pm 8.9歳、男54名、女12名)を対象とし、検査前日の夕食以降の飲食を禁止した上で、翌日の午前8:00~11:00に鼻呼吸しながら1分間口を閉じた後、200mLのテドラーバッグ内に口気を吹き込み採取した。

採取した口気は専門パネラーによる6段階臭気強度表示法を用いた官能評価とPTR-MS(三友プラントサービス株)により、口臭に関与すると思われるVSC

とVOCである窒素化合物、低級脂肪酸など18成分について分析した。

被験者66名の口臭を官能評価した結果、臭気強度0, 1が0名(0%)、2が14名(21.2%)、3が33名(50.0%)、4が16名(24.2%)、5が3名(4.5%)であった(図11)。PTR-MS分析の結果、認知閾値以上の臭気強度を示した口臭成分は、メチルメルカプタン(24名:36.4%)、ジメチルスルフィド(37名:56.1%)、アセトアルデヒド(66名:100%)の3成分、また検知閾値以上で認知閾値未満の口臭成分ではトリメチルアミン(17名:25.8%)の1成分が確認された。揮発性硫黄化合物だけでなく悪臭防止法施行令一条の規定に指定されているアセトアルデヒドも口臭に関与する成分である可能性が示唆された(図12)。メチルメルカプタンとジメチルスルフィドの測定値を臭気強度に変換した総和値と官能評価の臭気強度は、正の相関が認められ、口臭の強度はVSCであるメチルメルカプタン、ジメチルスルフィドが関連していることを確認した。

PTR-MSによりVSC以外のVOCを同時に簡便に測定できることが示唆され、口臭を総合的に評価するのに有用と思われた。今後、VSCだけでなくそれ以外の成分がどのように歯周病に関与するかをPTR-MSを用いて検討していきたい。

3. 終わりに

人々の清潔志向は今後も続くと予想され、体臭をはじめ、リビングやトイレなどの空間、衣類やカーテンなどのリネンを含んだ広義のデオドラントコンセプトは必要不可欠になっていくと思われる。また、ニオイの対処方法についても、発生してしまったニオイのケアから、ニオイを発生させない予防へのケアへとシフトしており、ニオイ原因物質の分析研究に基づいたニオイ発生メカニズムの推察、予防方法の開発といった研究が益々活発になってくるであろう。今後もこれらの研究に基づいた、清潔で快適な暮らしを実現できる商品が数多く開発されることを期待したい。

<引用文献>

- 1) 園田明子 消費科学 44(3), 150-156 (2003)
- 2) 埴原鉦行 園田明子 香料 223, 109-116 (2004)
- 3) 大谷正彦 大関真 鈴木則行 田中賢介 氏家高志 李憲俊 日本防菌防黴学会第29回年次大会要旨集 p145 (2002)
- 4) 飯田悟 一ノ瀬昇 五味哲夫 染矢慶太 平野幸治 小倉実治 山崎定彦 櫻井和俊 日本化粧品技術者会誌 37(3), 195-201 (2003)
- 5) 一ノ瀬昇 飯田悟 五味哲夫 アロマリサーチ No. 14 4(3), 31-35 (2003)
- 6) 寺口明宏 吉村正紀 吉田文雄 山崎洋治 村越倫明 平山知子 常田文彦 日本歯周病学会会誌 秋季特別号 46, 180 (2004)

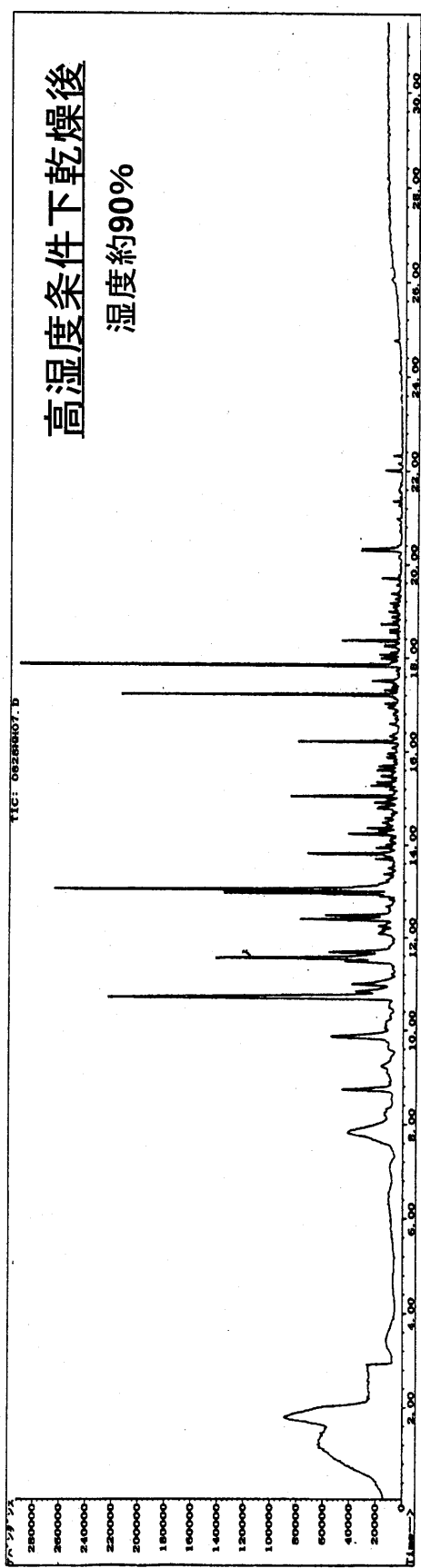
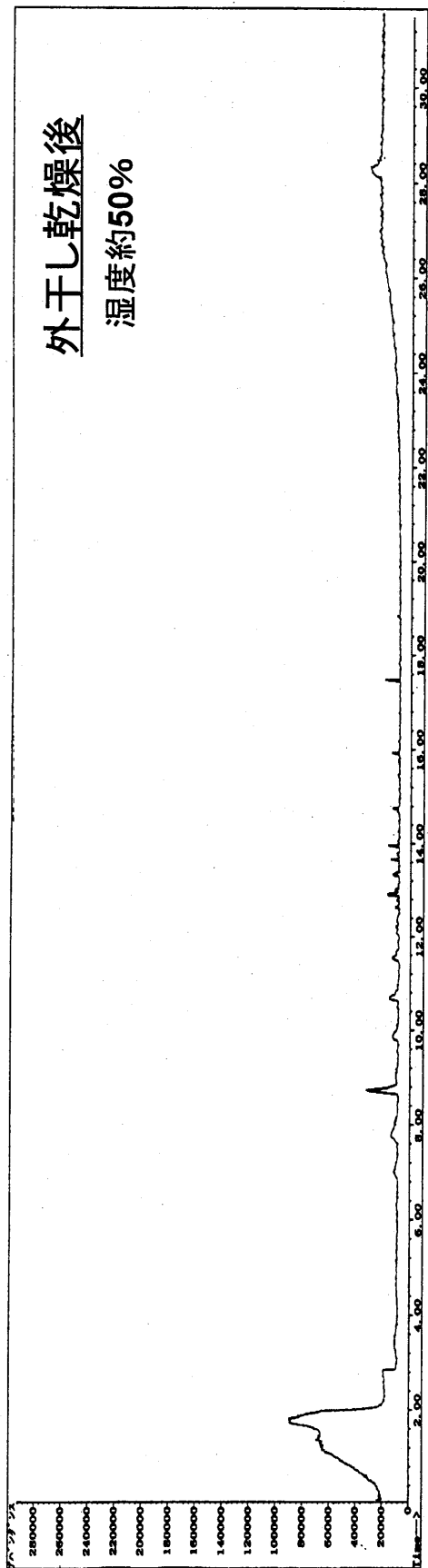


図1 試料布のヘッドスペース成分のガスクロマトグラム

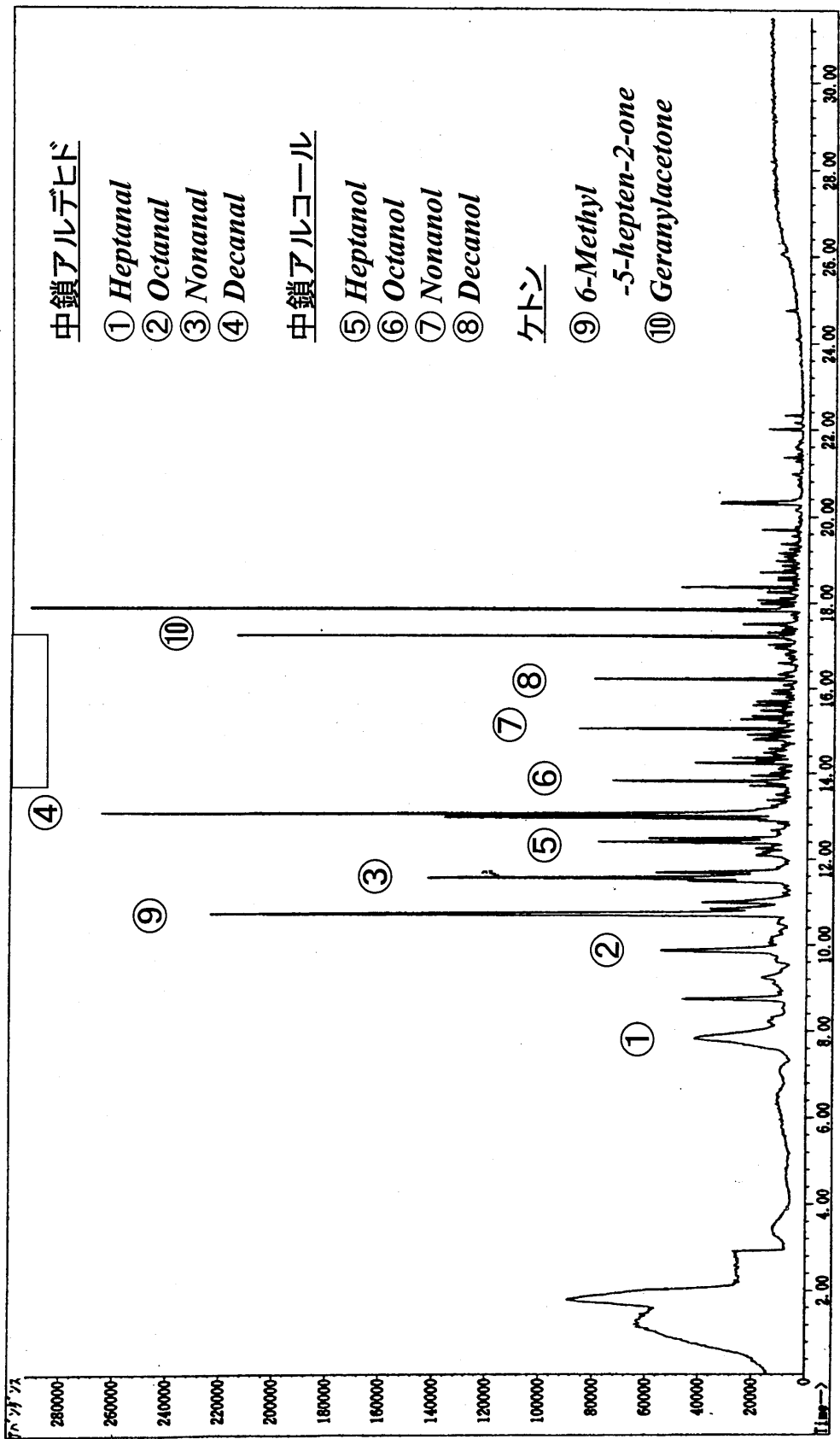


図2 GC-MSによる試料布のヘッドスペース成分の解析

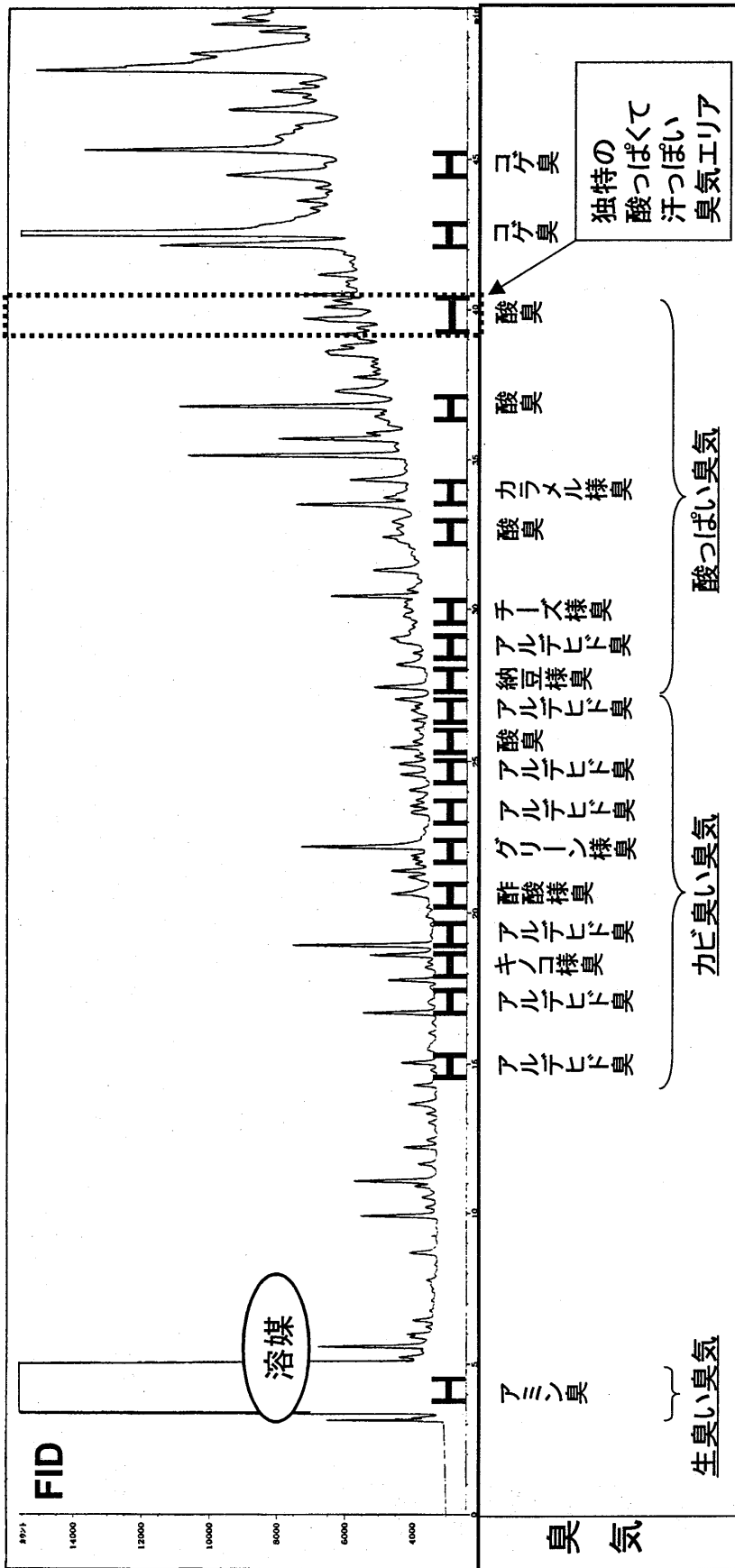


図3 GC-Oによる溶剤抽出物の官能分析

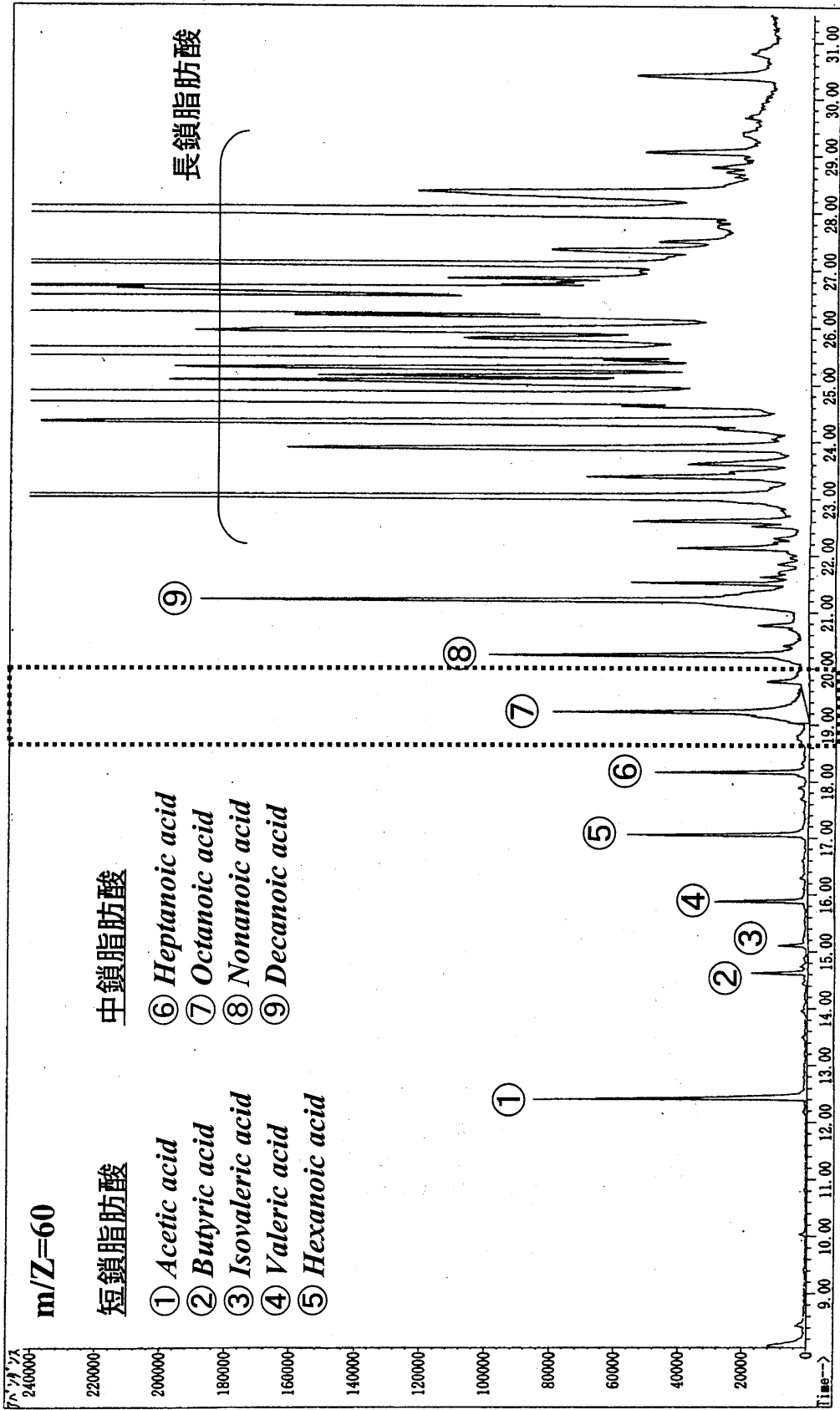
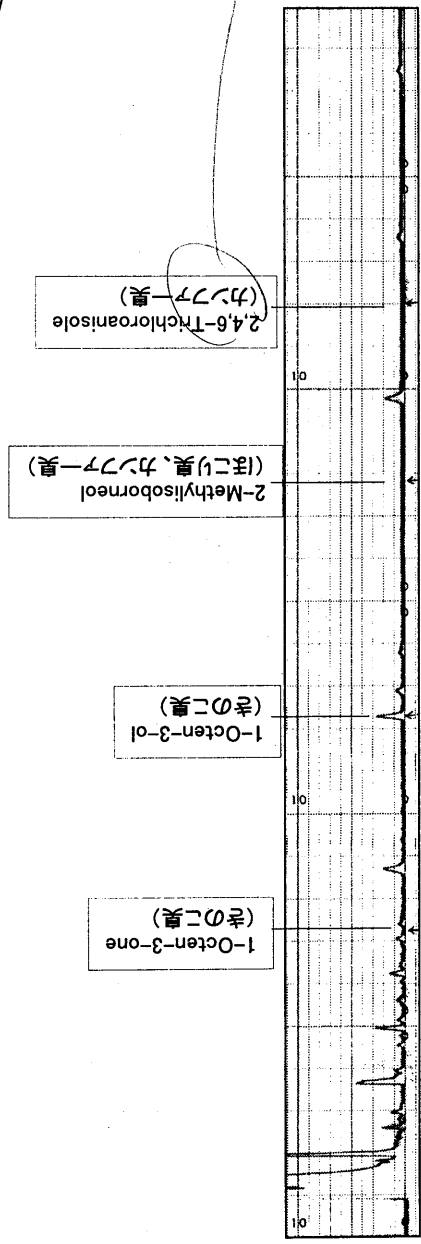


図4 GC-MSによる溶剤抽出物の解析

表1 エアコン分離株培養物の官能評価

放線菌	カビ臭は認められない
<i>Aspergillus niger</i>	やや青臭く、土臭さを伴うカビ臭が認められた
<i>Aspergillus versicolor</i>	カビ臭ではないが、穀物を蒸した時のようなやや強いニオイが認められた
<i>Cladosporium</i> sp.	カビ臭は認められない
<i>Penicillium</i> sp.	カビ臭は認められない

Aspergillus niger の臭気



エアコンの臭気

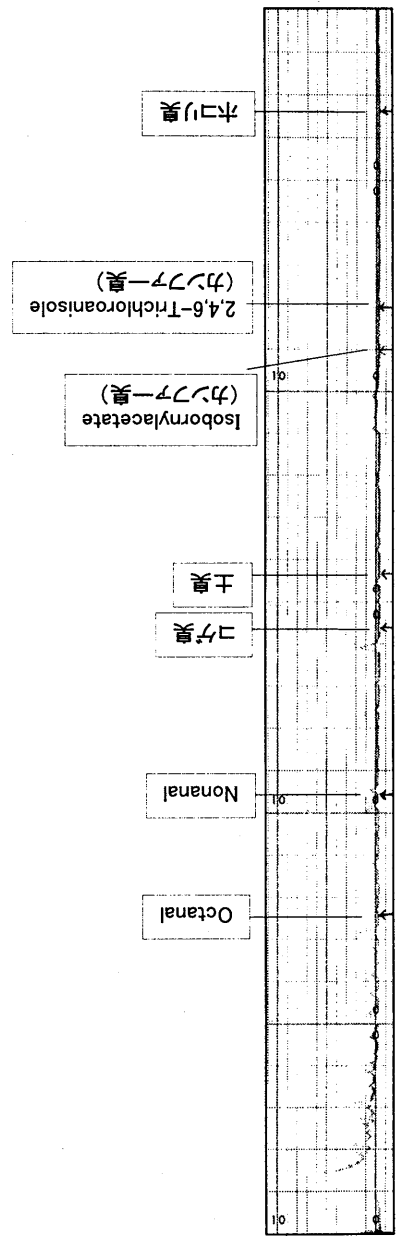


図5 カビ臭のGC-O分析

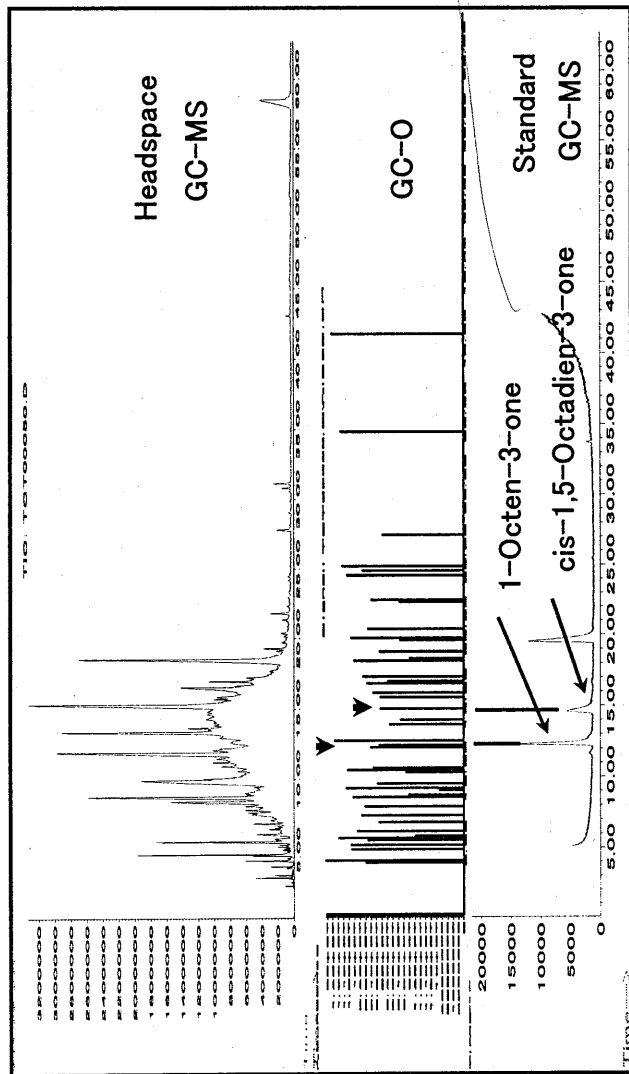


図6 腋臭のGC-O分析

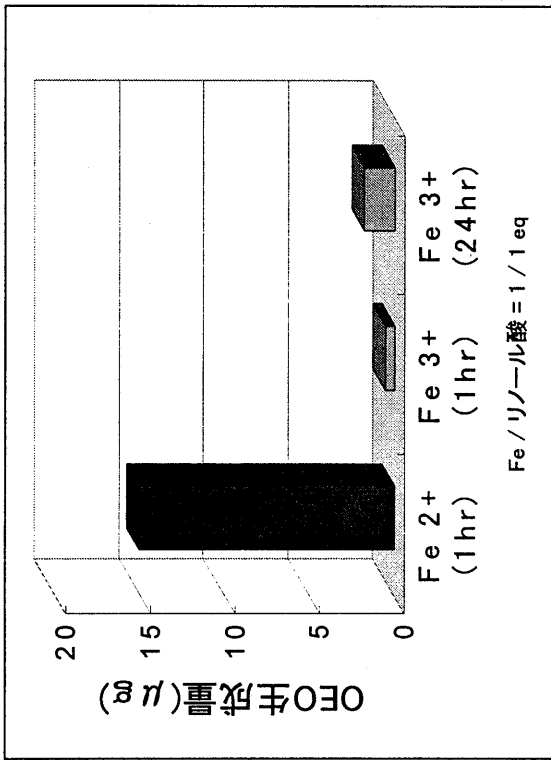


図8 鉄イオン価数とOEOの生成量

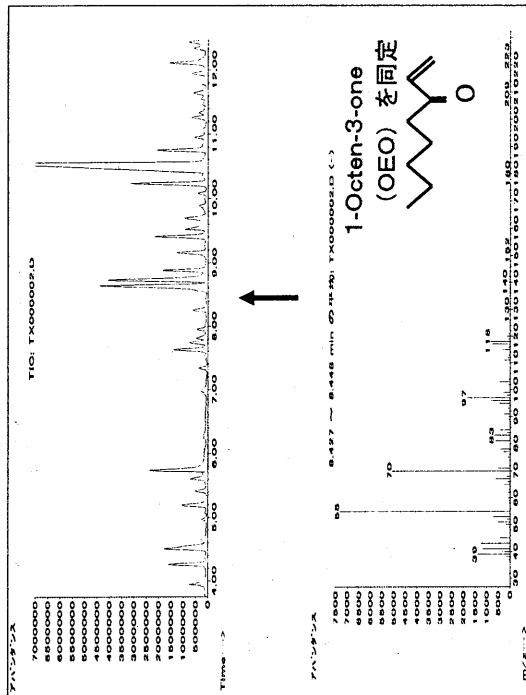


図7 OEOのマススペクトラム

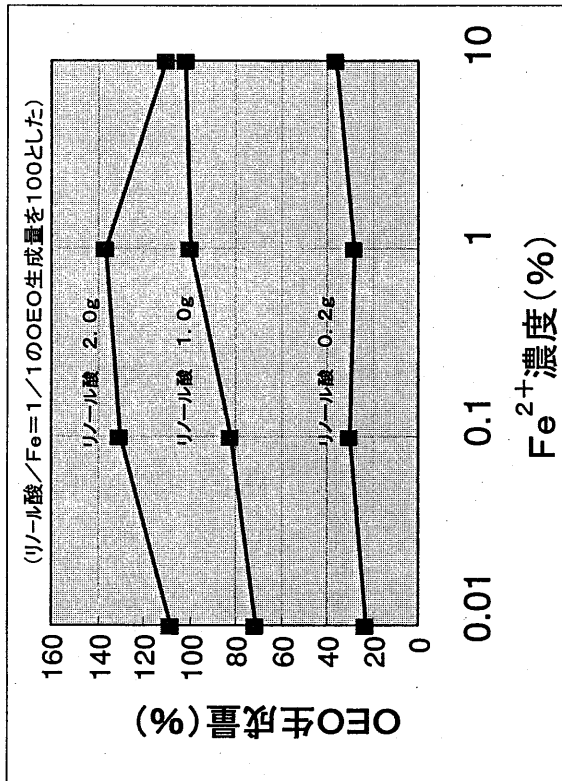


図9 不飽和脂肪酸と鉄の関係

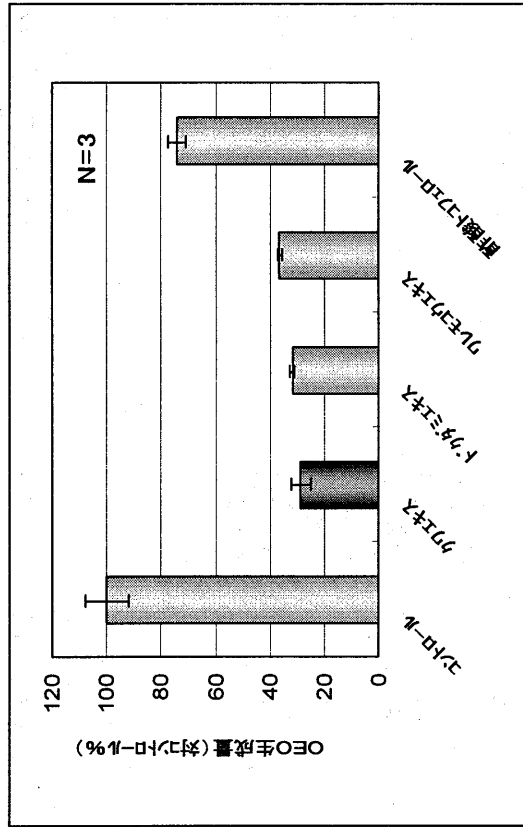
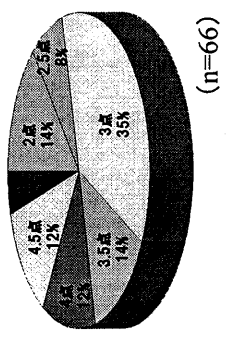


図10 植物抽出エキスによるOEO生成抑制

PTR-MS
PTR
Peter Wenzel Roeder

悪臭防止法より

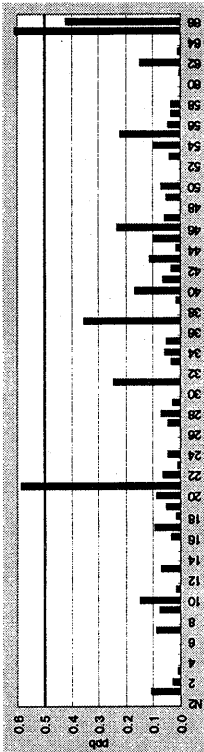
臭気強度	評価基準
0	無臭
1	やっと感知できるにおい
2	何のにおいであるかわかる弱いにおい (検知閾値濃度)
3	らくに感知できるにおい (認知閾値濃度)
4	強いにおい
5	強烈なにおい



特徴	特徴の詳細	推定物質
腐敗臭	野菜が腐ったようなにおい、たくあん様のにおい	Methyl mercaptan Dimethyl sulfide
生ぐさ臭	生臭いにおい、魚が腐ったようなにおい	Trimethylamine
酸臭	胃液のようなにおい、牛乳が腐ったようなにおい	低級脂肪酸
コゲ臭	焦げたようなにおい、ガサガサした質感のにおい	低級脂肪族アルデヒド Pyridine, Pyrazine

図11 口臭の官能評価結果

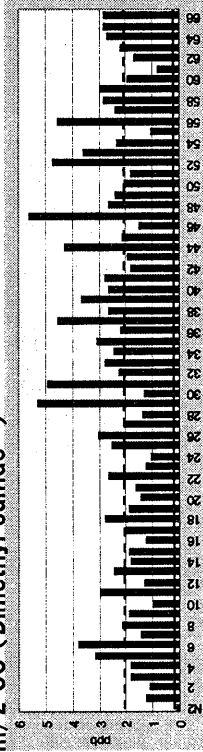
m/z 35 (Hydrogen sulfide*)



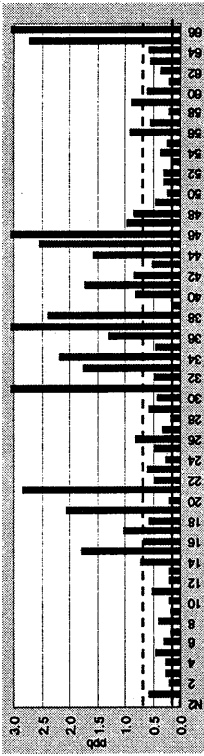
m/z 60 (Trimethylamine*)



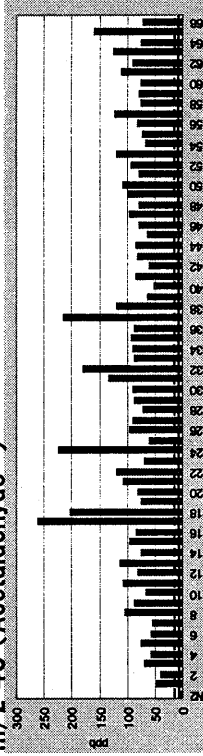
m/z 63 (Dimethyl sulfide*)



m/z 49 (Methyl mercaptan*)



m/z 45 (Acetaldehyde*)



(一)は 検知閾値 (···)は 認知閾値
 ※ 測定分子量による推定物質

他の 13成分の測定値はいずれも閾値以下

図12 PTR-MS分析結果

悪臭物質の測定

株式会社環境管理センター
分析センター 小坂芳雄

1. はじめに

悪臭の数値化の方法には、機器分析による悪臭物質の濃度表示方法と人間の嗅覚を用いた嗅覚測定法による臭気指数(臭気濃度)等の表示方法に大別できる。近年の悪臭苦情の産業型から飲食店等が由来の民生型への移行に対応するため、環境省では特定悪臭物質濃度規制に臭気指数規制も加えた。そのため地方自治体は臭気指数規制に移行しつつあるが、物質濃度規制を実施している自治体も多数ある。また、臭気物質濃度測定は脱臭装置の設計諸元を得るため等には不可欠であり、その必要性は大きい。

全ての環境分析において機器分析の精度確保は重要な事項であるが、その前段階として、目的に適合した試料採取が行われていなければ測定が無意味となってしまうこともある。特に悪臭測定では苦情の発生により調査を行うことが多いため、臭気が最も強く感じられる時に短時間で試料採取を行わなければならない等の制約が付随する。

そこで、特定悪臭物質のほぼ全項目の分析手法であるガスクロマトグラフ分析についての留意事項を説明するとともに、悪臭物質の規制体系や試料採取、悪臭物質濃度と嗅覚測定値との関連性について説明する。

2. 悪臭防止法の規制体系

2.1 規制項目

悪臭防止法による規制には特定悪臭物質濃度規制と臭気指数規制の 2 種類があり、地方自治体で地域の実状を考慮してどちらかを選択する。

規制項目は悪臭苦情発生件数の多い業種を対象として、その都度、悪臭物質が追加指定されて現在の 22 物質と臭気指数を加えた 23 項目に至っている。

2.2 規制基準

悪臭防止法の規制基準は規制対象物質に対する基準値ではなく、敷地境界線における規制基準の範囲(臭気強度 2.5~3.5)を設定していることが大きな特徴である。規制基準は臭気の排出形態別に次のように定められている。

(1)敷地境界線における規制基準(第 1 号規制基準)

表-1 に特定悪臭物質の規制基準の濃度範囲と主な発生源を示した。

第 1 号規制は事業場の敷地境界線から 10m 以内の距離で地上 2m 以内の高さの悪臭物質濃度で規制される。

なお、規制地域(住居・商業・準工・工業地域等)や規制基準値の設定は都道府県、政令指定都市、中核市及び特例市の長が行う。

表-1 特定悪臭物質の規制基準の濃度範囲と主な発生源

物質名	第1号規制基準の範囲			第4条 規制基準項目			指定された年	主な発生源
	2.5	3	3.5	1号	2号	3号		
アンモニア	1	2	5	○	○		昭和46年	畜産事業場、化製場、し尿処理場等
メチルメルカプタン	0.002	0.004	0.01	○		○	昭和46年	パルプ製造工場、化製場、し尿処理場等
硫化水素	0.02	0.06	0.2	○	○	○	昭和46年	畜産事業場、パルプ製造工場、し尿処理場等
硫化メチル	0.01	0.05	0.2	○		○	昭和46年	パルプ製造工場、化製場、し尿処理場等
二硫化メチル	0.009	0.03	0.1	○		○	昭和51年	パルプ製造工場、化製場、し尿処理場等
トリメチルアミン	0.005	0.02	0.07	○	○		昭和46年	畜産事業場、化製場、水産缶詰製造工場等
アセトアルデヒド	0.05	0.1	0.5	○			昭和51年	化学工場、魚腸骨処理場、タバコ製造工場等
プロピオンアルデヒド	0.05	0.1	0.5	○	○		平成5年	焼付け塗装工程を有する事業場等
ノルマルブチルアルデヒド	0.009	0.03	0.08	○	○		平成5年	焼付け塗装工程を有する事業場等
イソブチルアルデヒド	0.02	0.07	0.2	○	○		平成5年	焼付け塗装工程を有する事業場等
ノルマルパレルアルデヒド	0.009	0.02	0.05	○	○		平成5年	焼付け塗装工程を有する事業場等
イソパレルアルデヒド	0.003	0.006	0.01	○	○		平成5年	焼付け塗装工程を有する事業場等
イソブタノール	0.9	4	20	○	○		平成5年	塗装工程を有する事業場等
酢酸エチル	3	7	20	○	○		平成5年	塗装工程又は印刷工程を有する事業場等
メチルイソブチルケトン	1	3	6	○	○		平成5年	塗装工程又は印刷工程を有する事業場等
トルエン	10	30	60	○	○		平成5年	塗装工程又は印刷工程を有する事業場等
スチレン	0.4	0.8	2	○			昭和51年	化学工場、FRP製品製造工場等
キシレン	1	2	5	○	○		平成5年	塗装工程又は印刷工程を有する事業場等
プロピオン酸	0.03	0.07	0.2	○			平成元年	脂肪酸製造工場、染色工場等
ノルマル酪酸	0.001	0.002	0.006	○			平成元年	畜産事業場、化製場、でんぷん工場等
ノルマル吉草酸	0.0009	0.002	0.004	○			平成元年	畜産事業場、化製場、でんぷん工場等
イソ吉草酸	0.001	0.004	0.01	○			平成元年	畜産事業場、化製場、でんぷん工場等

単位：ppm

(2) 排出口における規制基準(第2号規制基準)

特定悪臭物質の排出流量は、気体排出口の高さ(有効煙突高さ)が5m以上の場合、表-1で示した13物質が規制される。ここで、有効煙突高さ(He)とは排出口の実高さ(Ho)に排出ガス流速や排出ガス温度を用いて算出される排ガスの到達高さをいい、排出基準値[m³N/h]は0.108×(He)²×(第1号規制基準値)で算出される。なお、特定悪臭物質の排出流量の算出は有効煙突高さ5m以上の排出口に対し、(特定悪臭物質の濃度)×(乾き排出ガス量)で表される。

また、有効煙突高さが5m未満の排出口については、悪臭物質による影響が当該事業場の敷地境界線の内側において最大となることが多いため適用されない。

なお、メチルメルカプタン等の9物質が規制対象外となっているのは、

現時点では大気中の拡散過程において生じる化学的変化についての知見が不足していること等による。

(3) 排出水の規制基準(第3号規制基準)

事業場から排出される水の敷地境界線付近の排水口で規制される特定悪臭物質は硫化水素等の4物質であり、表-2に示した規制基準値となる。これは(第1号規制基準値)に法で定められた係数を掛けた濃度である。

表-2 特定悪臭物質の第3号規制の規制基準値

排出水量 [m ³ /s]	≤0.001			0.001~0.1			0.1<		
	2.5	3	3.5	2.5	3	3.5	2.5	3	3.5
臭気強度の別	2.5	3	3.5	2.5	3	3.5	2.5	3	3.5
メチルメルカプタン	0.03	0.06	0.2	0.007	0.01	0.03	0.001	0.003	0.007
硫化水素	0.1	0.3	1	0.02	0.07	0.2	0.005	0.02	0.05
硫化メチル	0.3	2	6	0.07	0.3	1	0.01	0.07	0.3
二硫化メチル	0.6	2	6	0.1	0.4	1	0.03	0.09	0.3

単位：mg/L

3. 試料の採取

3.1 調査目的の明確化

臭気調査にあたっては、調査目的をよく理解し、その目的を達成するための臭気の採取・測定・評価方法を計画・立案することが大切である。一般的な調査目的を以下に示した。

(1) 発生源の監視

事業場の敷地境界線や排水口からの臭気について、規制基準の遵守状況を判断するための定期的な調査。

(2) 苦情等に関する周辺環境の臭気実態調査

事業場の敷地境界線を含む周辺環境での臭気の実態を客観的に把握するための調査。

(3) 脱臭装置の機能調査

脱臭装置の入口・出口で臭気を測定し、脱臭性能等を把握するための調査。

(4) 発生源の特性調査

臭気主因物質の探索、臭質や臭気発生時間などから操業状況と臭気との因果関係を把握するための調査。

(5) 臭気発生源の探索

工業団地のように臭気発生源と推定される工場が複数の場合、苦情対象の臭気を排出している工場を特定するための調査。

3.2 調査実施前の留意事項

調査に際しては、目的に合致した調査計画の立案と採取地点の確認などのために事前調査が必要であることが多い。

(1) 計画立案

現場調査では、当日の気象条件や発生源の状況などにより試料採取地点などが異なってくる。したがって、計画時には種々のケースを想定し、現場において柔軟に対処できる方法を検討しておくことが大切である。測定項目についても一概に特定悪臭物質 22 項目全てを測定する必要はなく、測定事業場の状況や目的を踏まえて選定すべきである。

(2) 事前調査

苦情に関する環境の実態を調査する場合には、事前に通常の臭気の強さを把握しておくなどの配慮が必要である。

臭気測定の対象となる発生源の種類は多種多様であり、しかも施設により試料採取口の位置、形状などが異なっている。したがって、調査場所の確認は実際の試料採取前に行う必要がある。

事前調査において確認すべき事項を以下に挙げる。

1) 施設の概要について

- ・発生源施設の種別
- ・原料や燃料の種類、性状及び使用量
- ・排ガス処理施設の有無、処理方法や除去効率
- ・施設の稼動状況の経時的把握及びその確認方法

2) 試料採取位置及び採取口の状況など

- ・ダクトの形状、寸法及び材質
- ・採取口の有無、位置及び寸法
- ・排ガスの組成、温度、流量、煙道内の圧力
- ・電源の有無、採取位置までの距離、電圧や容量
- ・器材搬入方法の確認

3) 安全対策

- ・足場の状況(広さ、安定性)
- ・防爆区域、火気使用及び立入り禁止区域の確認
- ・命綱、防毒マスクなどの安全器具の要否など
- ・雨水対策、風対策など

3.3 試料採取時の留意事項

特定悪臭 22 物質の試料採取方法はバック採取、吸収液採取及び固体反応管採取の 3 種類に分類できる。事業場の敷地境界線や排出口における試料

採取方法を表-3に示す。採取時間はバック採取法で6秒から30秒以内、吸収液と固体反応管採取法で5分間と定められている。

表-3 特定悪臭物質の試料採取方法

特定悪臭物質	試料採取法	採取量	採取時間
アンモニア	0.5%ホウ酸溶液吸収	50L(10L/min)	5分間
メチルメルカプタン	採取用バック捕集 (排出水はガラス製褐色瓶)	(10L~20L/min) (排出水は50mL~1L)	6~30秒
硫化水素			
硫化メチル			
二硫化メチル			
トリメチルアミン	N/10硫酸吸収液吸収	50L(10L/min)	5分間
アセトアルデヒド	DNPH-カートリッジ捕集	50L(10~20L/min)	5分間
プロピオンアルデヒド			
ノルマルブチルアルデヒド			
イソブチルアルデヒド			
ノルマルバレールアルデヒド			
イソバレールアルデヒド			
イソブタノール	採取用バック捕集	(10L~20L/min)	6~30秒
酢酸エチル			
メチルイソブチルケトン			
トルエン			
スチレン			
キシレン			
プロピオン酸	水酸化ストロンチウム 採取管捕集	25L(5L/min)	5分間
ノルマル酪酸			
ノルマル吉草酸			
イソ吉草酸			

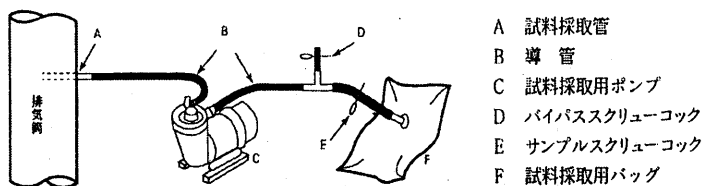
3.4 使用器材の準備

排出口(発生源)試料は、煙道やダクトなどに設けられた採取口に試料採取管を差し込み固定し、導管を通してバックや吸収液等に捕集する。試料採取管は四フッ化エチレン樹脂管やガラス管を用いることが多く、煙道やダクトの径などに合わせて、壁面から少なくとも20~30cm内側の試料を採取できる長さのものを準備すべきである。

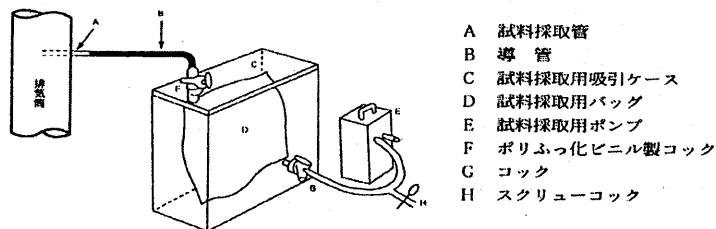
試料の採取に使用する導管、バックは無臭性が高く、かつ臭気物質の吸着が少ない材質のものを用いる。バック採取に際して、直接採取法ではポンプの汚染を考慮しなければならない。特に発生源と環境を調査する場合や複数の排出口を測定する場合には、複数のダイヤフラムポンプを準備する必要がある。このような場合には、直接採取法よりも試料採取用吸引ケースを利用する間接採取法が便利である。間接採取法は吸引ケース内部を減圧にすることによりバック内に試料を導入する方法であり、導管の交換のみで複数の排出口を1台のポンプで試料採取が可能であるとともに油回転

式のポンプの使用も可能となる。直接採取法と間接採取法の例を図・1、2に示した。

次に、現場で電源が確保できない場合にはバッテリーポンプの準備が必要不可欠である。バック採取の可能な測定項目の採取でバッテリーポンプより早く吸引したい場合には、ゴムボート用の空気入れを利用するとよい。空気入れの弁を逆に用いることにより、手動で吸引ケースを減圧にすることが可能であり、軽量で持ち運びが容易なため現場では便利である。



図・1 直接採取の例



図・2 間接採取の例

3.5 試料採取

(1)環境

一般に環境においては、一定の強さの臭気を比較的長時間感じることは少なく、風などの気象条件や建物の構造など種々の影響により、間欠的であることが多い。つまり、短い周期でにおったり、におわなかったりしていることが多い。したがって、どの地点でいつ試料採取を行うかを決めるのはかなり困難を伴う。通常は敷地境界を一周してみても対象臭気が強く感じられた地点を採取地点として選定する。

採取地点として敷地境界線で採取できない場合には境界線の内側あるいは外側に10m程度離れて採取することもある。また、風上側から他の臭気が強いと判断される場合には、操業状況や気象状況等を考慮しながら他の事業場から排出される臭気による影響の少ない場所・時期を選定して測定する必要がある。場合によっては、風上側と風下側で同時に採取することもある。

(2)排出口

採取場所が負圧の場合には、採取目的以外の空気が入り込まないように気密性などに注意する必要がある。また、高正圧状態のところもあり、測定口を不用意に開放すると高温のガスが勢いよく吹き出す場合があるので測定口の開放作業には十分注意する必要がある。

正圧負圧にかかわらず、試料を採取する場合には必ず導管内の空気を置換すると同時に、バック採取ではバック内壁への臭気の吸着等の影響を避けるため、一度捕集した試料ガスを追い出し、その後再度採取する。導管に肉厚が薄いシリコン管などを用いると、減圧により閉塞してしまう場合もあるので注意が必要である。

(3)排水

容量 0.5～1L の褐色ガラスビンに試料水を泡立てないように静かに採取し、気泡が残らないように満水にして密栓する。ビンはテフロンパッキン付きネジロビン又は共栓ガラスビンを使い、採取後は 0～5℃の冷暗所に保管する。

3.6 記録

試料採取時には必ず下記項目を記録しておく必要がある。

試料採取場所、試料採取時刻、操業状況、ガス温度、ガス流速、気象条件(気温、湿度、風向、風速)、臭質、臭気の強さ、においの頻度、周辺の状況(地形、主な建物)

3.7 その他

試料を採取したバックはコックが緩んでいないことを確認し、直射日光を避け、温度が高くなるように注意して運搬する。

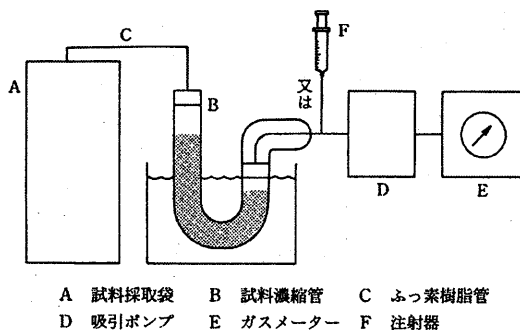
4. 分析方法

敷地境界線や排出口で採取した試料はできる限り速やかに分析に供する必要がある。特に反応性に富む試料や吸着の早い成分の分析は採取当日に実施すべきである。特定悪臭物質の分析方法を表-4に示す。

なお、分析方法は「悪臭物質の測定の方法」(平成12年3月28日改正環境庁告示第17号)に詳しく記載されているの参考にされたい。

(1)硫黄化合物(硫化水素等の硫化物4物質)

ポリエステルフィルム製の試料採取バックに試料ガスを採取し、これを液体酸素で冷却した試料濃縮管に低温濃縮する。この試料濃縮管を加熱して被検成分を炎光光度検出器(FPD)を備えたガスクロマトグラフに導入し分離・定量する。



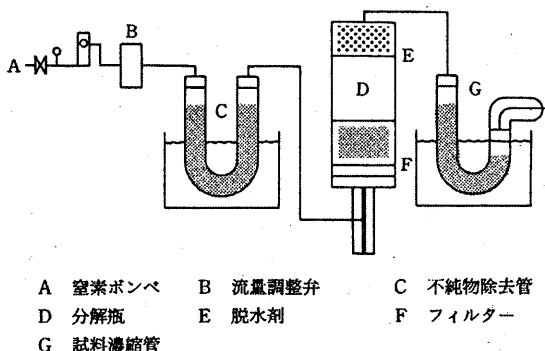
図・3 硫黄化合物濃縮操作の例

(2)排出水の硫化物

試料水 50mL をガラス製バイアルビンに分取して塩酸で pH3.0~4.0 に調整したのち密栓し、30℃の恒温水槽で 30 分静置して気相の一定量をシリンジで抜き取り、炎光光度検出器(FPD)を備えたガスクロマトグラフに注入し分離・定量する。

(3)トリメチルアミン

N/10 硫酸溶液に試料ガスを通気して吸収させる。この吸収液に飽和水酸化ナトリウム溶液を加えて遊離したトリメチルアミンを窒素ガスで追い出し、液体酸素で冷却した試料濃縮管に低温濃縮する。この試料濃縮管を加熱して被検成分を水素炎イオン化検出器(FID)を備えたガスクロマトグラフに導入してトリメチルアミンを分離・定量する。

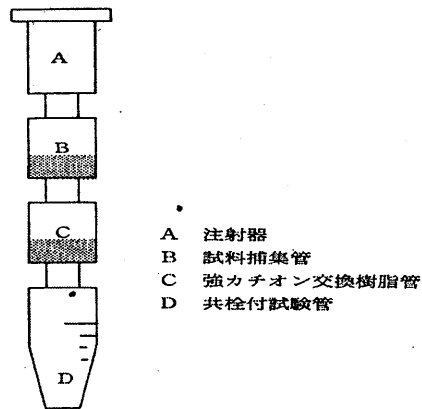


図・4 トリメチルアミン濃縮操作の例

(4)アルデヒド類(アセトアルデヒド等のアルデヒド 6 物質)

試料ガスを一度 50L のポリエステルフィルム製の試料採取バックに 5 分間で採取した後、2,4-DNPH 被服の試料捕集管に通気して採取する。アセトニトリルで溶出後、この溶液をアルカリ熱イオン化検出器(FTD)を備

えたガスクロマトグラフに導入して分離・定量する。



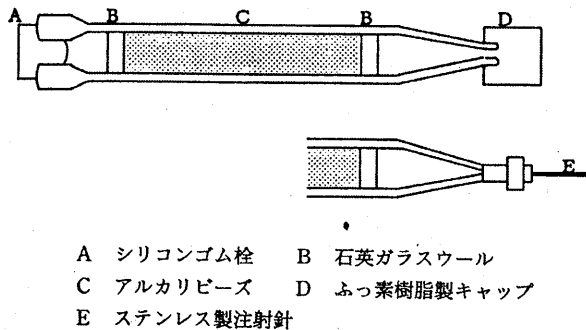
図・5 アルデヒドの溶出操作の例

(5) 溶剤類(トルエン等の有機溶剤 6 物質)

ポリエステル製の試料採取バックに試料ガスを採取し、液体酸素で冷却した試料濃縮管に低温濃縮する。この試料濃縮管を加熱して被検成分を水素炎イオン化検出器(FID)を備えたガスクロマトグラフに導入し分離・定量する。

(6) 低級脂肪酸類(プロピオン酸等の低級脂肪酸 4 物質)

水酸化ストロンチウムを塗布したガラスビーズを試料捕集管に充填し、この中に試料ガスを通気して低級脂肪酸を捕集する。この捕集管に蟻酸を加えて低級脂肪酸を遊離させ、加熱して被検成分を水素炎イオン化検出器(FID)を備えたガスクロマトグラフに導入し分離・定量する。



図・6 低級脂肪酸の試料捕集管の例

表-4 特定悪臭物質の分析方法

特定悪臭物質	濃縮・方法	分析方法
アンモニア	吸収液捕集	インドフェノール青吸光度法
メチルメルカプタン	低温濃縮・加熱導入法 (排水 ヘッドスペース法)	ガスクロマトグラフ (FPD) 法
硫化水素		
硫化メチル		
二硫化メチル		
トリメチルアミン	溶液捕集アルカリ分解 ・低温濃縮・加熱導入法	ガスクロマトグラフ (FID) 法
アセトアルデヒド	2, 4-DNPH捕集・試料調整	ガスクロマトグラフ (FTD) 法
プロピオンアルデヒド		
ノルマルブチルアルデヒド		
イソブチルアルデヒド		
ノルマルパレルアルデヒド		
イソパレルアルデヒド		
イソブタノール	常温吸着・加熱導入法	ガスクロマトグラフ質量分析法
酢酸エチル	低温濃縮・加熱導入法	ガスクロマトグラフ (FID) 法
メチルイソブチルケトン	常温吸着・加熱導入法	
トルエン	低温濃縮・加熱導入法 常温吸着・加熱導入法	ガスクロマトグラフ (FID) 法
スチレン		
キシレン		
プロピオン酸	アルカリビーズ捕集 ギ酸注入・加熱導入法	ガスクロマトグラフ (FID) 法
ノルマル酪酸		
ノルマル吉草酸		
イソ吉草酸		

5. 特定悪臭物質の採取・分析の留意点

- (1) 吸収液や固体反応管により試料を捕集する場合は被検成分の飽和量に注意を要する。たとえば、アンモニアやトリメチルアミンを吸収捕集する場合に、養鶏事業場のようなアンモニア濃度が高い排出口では被検成分が飽和して吸収液の pH がアルカリ性に変化してしまう場合もあるので排ガスの性状を考慮して吸引量を決定する必要がある。
- (2) 燃焼排ガスや処分場地下ガス等の試料ガスにはパーセントオーダーの二酸化炭素が含まれている場合があり、FID や FPD が消炎してしまう場合があるのでガス組成を考慮する必要がある。
- (3) 低温濃縮を行う場合、二酸化炭素が高濃度であると濃縮管内で試料ガスが凝固し閉塞してしまうことがあるので注意が必要である。
- (4) 低温濃縮を行う場合、濃縮管を浸す液体酸素の量により保持時間が変動するので注意が必要である。
- (5) 溶剤分析ではカラム充填剤の種類の選択に注意が必要である。

6. ガスクロマトグラフの精度管理

ガスクロマトグラフを安定した感度で精度よく使用するのには定期点検や日常点検等の実施が必要である。そこで、これらの自主点検例を記した。

6.1 定期点検

定期点検は年度の初めに定めた年間計画表に従い遅滞なく実施する。定期点検記録簿の一例を表-5に示した。

表-5 定期点検記録簿の一例

定期点検・校正記録簿 (ガスクロマトグラフ-FID) 管理ランク:A

管理番号	K341-06	製造業者名	島津製作所	型式	GC-14A
製造番号	81549SA		その他		
種別	定期・不定期	点検日	H15年10月8日	点検者	榎本
点検項目	点検基準		点検結果		判定
日常点検の実施状況	実施・記録されていること				良・否
日常点検項目	全て良好なこと				良・否
感度	トルエン(標準試料)のエリア カウント値が8万カウント以上		トルエン=128215カウント		良・否
再現性 エリアカウント	5回注入してエリアカウント値が CV値10%以下		CV(トルエン)=5.08%		良・否
保持時間	保持時間の再現性が5%以下		CV(RT)=0.39%		
配管のもれ	漏れていないこと				良・否
付属品・消耗品・ オプション・等の確認	取扱説明書・注入口セプタム・ インサート・Oリング他				良・否
付属品・消耗品・ オプション・等の確認					良・否
その他・所見対処等	なし				
[機器操作条件]			トルエン	RT	AREA
注入口温度: 230℃, 検出器温度: 250℃, オープン温度: 80℃				5.993	133901
カラム: 5%SP+1.75%ベントン34				6.009	129766
ガス流量: 40mL/min(N ₂)				5.988	134416
チェック用標準試料: トルエン10.6ppm				6.043	123271
注入量: 2mL(濃縮)				5.986	119722
			標準偏差	0.0237	6514.7
			平均値	6.0038	128215
			CV値	0.3948	5.0810
印	計量 管理者	製造 責任者	設備管理 責任者	点検者	

6.2 日常点検

日常点検はガスクロマトグラフ使用前に必ず実施する。設備日常点検記録簿(ガスクロマトグラフ)のチェック事項例を表-6に示した。

表-6 設備日常点検記録簿のチェック事項例

対象部分	点検基準	対象部分	点検基準
外観	汚れ・破損がない	保持時間	通常と同程度
電源	作動する	注入口パッキン	汚れ・漏れがない
注入口温度	設定温度になる	注入口インサート	汚れ・割れがない
オープン温度	設定温度になる	キャリアーガス圧	規定圧になる
検出器温度	設定温度になる	付属品・消耗品	付属品・消耗品がある
ゼロ点調整	調整が可能	シグナル	ピークが検出できる

また、ガスクロマトグラフ使用時に一定濃度の標準物質の保持時間とピーク面積のカウント数を記録しておくこと、オペレータが変わっても機器や標準濃度の異常等が判断でき、早期対応に有効である。保持時間とピーク面積カウント数の記録の例を表-7にまとめた。

表-7 保持時間とピーク面積カウント数の記録の例

項目	スチレン			酢酸エチル		
装置名	島津GC-14A			島津GC-14A		
検出器	FID(水素炎イオン化検出器)			FID(水素炎イオン化検出器)		
カラム	5%SP-1200+1.75%ペントン 3.2mmΦ×3.0m			0.3%FFAP+0.3%H ₃ PO ₄ 3.2mmΦ×1.0m		
温度条件	カラム温度：80℃ 注入口温度：230℃ 検出器温度：250℃			カラム温度：50℃(5min)-(7℃/min)-140℃ 注入口温度：230℃ 検出器温度：250℃		
キャリアガス	窒素40mL/min			窒素25mL/min		
結果	スチレン(0.0190 μL)			酢酸エチル(0.0343 μL)		
	測定日	RT	AREA	測定日	RT	AREA
	7月2日	15.357	113384	7月12日	5.675	45556
	8月3日	14.859	111087	8月3日	6.178	47864
	9月2日	15.333	112703	9月2日	6.113	48098
	10月1日	15.098	101394	10月1日	6.173	49415
	11月2日	15.223	114178	11月2日	6.15	50456
	標準偏差	0.2038	5242	標準偏差	0.2155	1847
	平均値	15.174	110549	平均値	6.0578	48277
CV値	1.3432	4.7426	CV値	3.5578	3.8263	

7. 物質濃度と臭気濃度(臭気指数)の関連性

臭気濃度とは試料臭気を無臭の清浄な空気希釈していった時に、丁度におわなくなった時の希釈倍数をいう。臭気濃度 1000 の空気とは丁度 1000 倍に無臭空気希釈した時にはじめてにおいが消えるような臭気のことである。臭気濃度と臭気指数の関係は(臭気指数) $=10\log(\text{臭気濃度})$ となる。

また、物質にはその物質ごとににおいを感じられる最低限の濃度(検知閾値濃度)がある。これが、表-8 に示した 6 段階臭気強度表示法の臭気強度 1 に相当する。従って、検出された物質の濃度をその物質の検知閾値濃度で除算すれば単一成分の臭気のおいが判らなくなる希釈倍数(閾希釈倍数)が算出できる。

すなわち、臭気濃度は混合臭気の閾値までの希釈倍数を表しているのに対して閾希釈倍数はその成分の閾値までの希釈倍数を表すため、ある単一成分の閾希釈倍数と実測した臭気濃度が一致した場合にはその成分が臭気の主成分であると判断できる。

表-8 6段階臭気強度表示方法

臭気強度	においの程度
0	無臭
1	やっと感知できるにおい(検知閾値濃度)
2	何のにおいであるかわかる弱いにおい(認知閾値濃度)
3	楽に感知できるにおい
4	強いにおい
5	強烈なにおい

一例としてダンボール紙から発生した異臭の調査事例を示す。ダンボール紙をポリエステルフィルム製バックの中で放置した時のバック内空気臭気濃度及び低級脂肪酸濃度を表-9 に示した。

表-9 ダンボール紙から発生した臭気の測定結果

測定項目	測定値	嗅覚閾値濃度*1	閾希釈倍数
臭気濃度	73	—	—
プロピオン酸	0.0070ppm	0.0057ppm	1
イソ酪酸	0.0068ppm	0.0015ppm	5
ノルマル酪酸	0.016ppm	0.00019ppm	84
イソ吉草酸	0.0002ppm	0.000078ppm	3
ノルマル吉草酸	0.0003ppm	0.000037ppm	8
臭質	弱い酸味様脂肪酸臭	—	—

実測の臭気濃度 73 に対してノルマル酪酸の閾希釈倍数は 84 でほぼ一致したためダンボールの異臭はノルマル酪酸によるものと判断した。

次に、トナー工場排ガスの脱臭対策立案のための臭気測定結果を表-10、11 に示した。

表-10 排出口 A の臭気測定結果

測定項目	測定値	嗅覚閾値濃度*1	閾希釈倍数
臭気濃度	3100	—	—
トルエン	820ppm	0.33ppm	2485
メチルイソブチルケトン	<0.1ppm	0.17ppm	—
メチルエチルケトン	22ppm	0.44ppm	50
臭質	溶剤臭	—	—

表-11 排出口 B の臭気測定結果

測定項目	測定値	嗅覚閾値濃度*1	閾希釈倍数
臭気濃度	740000	—	—
トルエン	2300ppm	0.33ppm	6970
メチルイソブチルケトン	900ppm	0.17ppm	5294
メチルエチルケトン	2800ppm	0.44ppm	6364
臭質	強い溶剤臭	—	—

*1 嗅覚閾値濃度は(財)日本環境衛生センターのデータを引用した。

排出口 A は臭質が溶剤臭であり実測臭気濃度 3100 とトルエンの閾希釈倍数 2485 がほぼ一致したため臭気の主成分はトルエンと判断した。

排出口 B では溶剤臭が感じられたのにも関わらず閾希釈倍数は実測臭気濃度の 100 分の 1 程度であった。したがって、これら 3 種類の溶剤を除去しても臭気濃度の低下が難しいことが示唆された。後日、再度調査を行いアルデヒド類も関与した複合臭であることが判明した。

溶剤類は物質濃度と臭気強度の関係の「傾き」が大きく(希釈倍数が増加するとにおいがすぐに判らなくなる)、アルデヒド類は小さい(希釈倍数が増加してもいつまでもにおいが感じられる)ことによるものと考えられた。

よって、物質濃度と臭気濃度の関連性をよく理解しておくことは臭気の評価に不可欠である。ただし、複合臭気については相乗性、相加性、相殺性等、今後の研究に期待される問題が多数残されているのも現実である。

8. おわりに

「悪臭苦情対策は現場で始まり現場で終わる」(社)におい・かおり環境協会顧問(故)石黒辰吉先生がよく仰っておられた言葉である。私たち臭気分析を行う者は正確な測定値を報告することは当然であるが、現場の状況を正しく理解し、適切な試料採取を行い、客観的な考察を提供することが求められている。

本報告が皆様に何らかの参考になれば幸いである。

参考文献

悪臭法令研究会：ハンドブック悪臭防止法四訂版

食品香気の分析 ー新しい GC 技術”GC x GC”を中心にー

(財) サントリー生物有機科学研究所 小村 啓

2020年
小村 啓

はじめに

食品においては「におい」は極めて重要な意味を持つ。その寄与が「味」以上である場合が多いのは、鼻が詰った時の食事の味けなさで容易に体験できる。従って、食品の揮発成分分析においては、何か特定の成分またはその変化を追跡する分析と同時に、特定の「におい」(以下、本講演会の案内のコメントを尊重し、「匂い」と「臭い」を使い分け、どちらの意図もない場合には極力「におい」と表記するように努力する)、中でも「良い匂い」や「悪い臭い」に寄与する成分の特定が自ずと重要になってくる。しかし一般的に「良い匂い」の追求の方が「悪い臭い」の場合より難しいことは、この種の分析を経験した方はお分かりだろうが、「良い」「悪い」が個人の「好み」と密接なつながりがあり、「悪い」=「いやな」もの場合は比較的コンセンサスが取りやすい事と関連しているだろう。なお、ここで言う「悪い臭い」の中には、いわゆる「異臭」ばかりでなく、商品の「イメージとは違う匂い」または「イメージを損なう可能性のある匂い」も含んでいる場合が多く、特にこのような場合、具体的にどの「におい」を指しているのかのコンセンサスがとり難い場合もあり、「良い匂い」と同様に本体を特定しにくい。本報告では、「におい」を意識した分析例を通して、サンプルの処理の方法と同時に新しい GC 技術の一つである GCxGC による分析を紹介する。

食品香気分析で私たちはこうしている

通常分析を行う際には明らかな目的があり、その目的にかなったデータを取る最適の方法があるはずである。しかし、分析目的に合わせて毎回実験方法を変えていると、異なった目的で行った過去の分析データを十分生かす事が難しくなる危険性が高くなる。そこで幾つかの実験方法のパターンを決めておき、通常はその何れかを当てはめる場合が多い。

最後まで議論が残るところだが我々に限って言えば、「におい」を追求する場合には、基本的には GC 分析を行うサンプルで「におい」の確認もする必要があるため、最低限目的の「におい」が「におい」ピークレベルで特定できるまでは、できる限り全量を一回の分析に使用してしまう SPME のような手法は避けている。従って、通常はサンプルを有機溶媒で抽出し、必要濃度が得られるまで濃縮し、これを分析サンプルとして官能評価も含む各種分析に用いる場合が多い。しかし食品の中には、例えば乳を含む食品や飲料など、脂溶性ながら沸点が極めて高く「におい」にはそれほど寄与しないが、GC 分析において極端に長い溶出時間を必要としたり、インサート中に残存し後々熱分解したりす

るような成分を含む場合もある。そのようなことが予想される場合には、できる限り対象サンプルを一度蒸溜して、揮発成分だけを回収する手間をかける様になっている。図1にその典型的な手順を示す。

醸造品はフレーバリングのみでできた製品とは異なり、

含量の違いこそあるが微量ながら多くの成分を含む場合が多い。そのような状況では、一種類の分析カラムを用いた一次元 GC 分析では一つのピークに幾つかの成分が重なって溶出されることも多々あるため、できる限り分離特性の異なった二種類のカラムを用いて分析するには心がけている。また、「におい」が指標となる場合には、分析を行ったのと完全に同じカラム、同じ条件で GC-Sniffing を行うと、クロマトグラムと「におい」ピークを関連付けやすい。この際、分離特性の異なったカラムを用いた GC-Sniffing まで行っておくと、目的の成分と重なって溶出される別成分の「におい」の影響を受けて「におい」ピークが成分単独の時の「におい」と異なった印象を与えている場合でも、別のカラムでは全く同じ成分が重なって溶出される可能性はほとんどなくなり、その「におい」ピークの印象の違いさえ認識できれば、成分の特定においても大いなる助けとなる。

食品、中でも天然の素材を多く含む食品では「におい」が複雑になる分、含まれる成分数も多くなる。従って、GC-Sniffing などを経て目標ピークが特定されても、そのピークの中には複数成分が共存する場合が多く、単純な GC-MS 分析のみでは成分の同定には至らない事もある。このような場合、保持時間指標が重要な情報にはなるが、ハートカット方式の二次元 GC(GC-GC または GC+GC)も有効な手段となる。この二次元 GC の効用は、ある特定の成分に着目した場合、一種類のカラムを用いた分離では分離し切れない共存成分があったとしても、その共存成分は分離特性の異なった別のカラムでは、目的成分と分離される可能性が極めて高いことに担保される。従って、一旦 GC-Sniffing などで着目ピークないしは領域が特定できれば、この領域を更に展開できる二次元 GC は目的ピーク成分の同定で有効な手段である[1,2]。しかしこの二次元 GC では、通常は一度のインジェクションではせいぜい数箇所の二次元展開が限度である。従って、多数のサンプルについて各種カラムを用いて分析データを集積しこれを多変量解析などで処理するような場合には、二次元展開ができない領域が生じる分、必ずしも適しているとは言えない。

飲料サンプル 200 mL
↓ 減圧蒸溜(10~15 mmHg、湯浴 40 °C)
溜液 約 150 mL
↓ 塩化メチレン抽出(150 mL、3 回)
↓ 無水硫酸ナトリウム乾燥
↓ 常圧濃縮
分析用サンプル 1 mL
(濃縮度不足の場合は、更に 0.2 mL まで濃縮)

図1. 典型的な分析サンプル調整手順

しかし、もし一回のインジェクションで全領域を二次元展開できる方法があれば、これはピークの解像度が大幅に向上したことと同義で、得られた分析値を比較するだけでもサンプル間の違いを見出させる可能性は高くなる。これを可能にしたのが Liuら[3]によって考案された GCxGC、正式には Comprehensive 2DGC で、これを紹介記事の中でそのまま「包括的 2DGC」[4]と訳した。この GCxGC では、一次元目のカラムから溶出された溶出物を一定の短時間の間一つの画分として捕集し、次にこの一画分を二次元目のカラムにパルス的に注入し、次の画分を捕集している間に二次元目の分析を終了する。この様にすることで、一次元目のカラムから溶出される全ての成分を二次元目のカラムで連続的に再分離できる。従って、データとしては多数の二次元目のクロマトグラムが繋がった状態で得られる為、このひも状データを、サンプルを二次元目のカラムに注入した周期毎に切り分け、短くなったひも状のデータを敷き詰めて平面を作ることにより、二次元展開されたクロマトグラムが得られる。この GCxGC [5-7]に関しては、後でまとめて述べるが、過去に本講演会[8]でも紹介されているので技術的な詳細は省略する。

食品の香気成分の場合、多くの成分が全体の「におい」を形成する要素になっているが、往々にして硫黄や窒素を含む化合物が微量ながら重要な役割を果たしていることがある。これは、例えば調理香気成分の生成には糖とアミノ酸、特に含硫アミノ酸が関与するメイラード反応が重要であることから推測される。従って、各種の選択的検出器、特に高感度検出器はこれら特定の成分の寄与を明らかにする上で重要な意味を持ち、我々も必要に応じて窒素選択的な NPD、硫黄選択的な SCD や FPD、またチューナブルな AED などを活用した。

醸造酒の「におい」分析

先にも述べたように「におい」のうちの好ましくない方を「臭い」と言うとしても、腐っているなど本来あるべきではない異臭と簡単に判断できる「臭い」以外は、たくさんある「におい」のうちどの「におい」をして「悪い臭い」と言っているのか判断しにくい場合が多く、このような時にはその「臭い」の共有化から始めねばならない。特に問題なのは、商品設計者が状況に応じて「この製品には好ましくない」と判断している「におい」で、分析を行う側はその「におい」を必ずしも直ぐに「悪い臭い」と認識できない点である。ここではこれに近い例を示す。

ある醸造原料酒開発の過程で、「実は試醸品に悪い臭いがあるので、原因物質を特定して、条件を検討しなおしたいのだが」との相談があった。早速、問題の試醸品の「におい」を嗅いで見るが一向にどの「におい」のことを指して「悪い臭い」と称しているのか分からない。いわゆる異臭はないし、酒らしい、美味しそうな「におい」なので、仕方なく「一体、どの臭いのことを言っているのでしょうか。私には問題が見えませんが」となっ

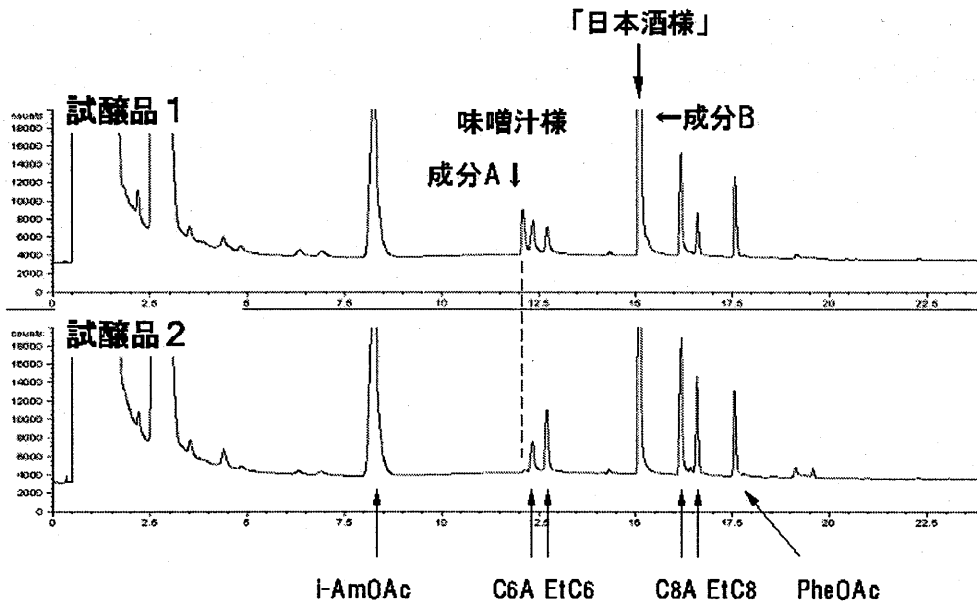


図2. DB-5 による試醸品 1 (検討対象)と試醸品 2 (コントロール)のクロマトグラムと GC-Sniffing 結果。「味噌汁様」(成分 A)と「日本酒様」(成分 B)の臭いピークが問題の「臭い」

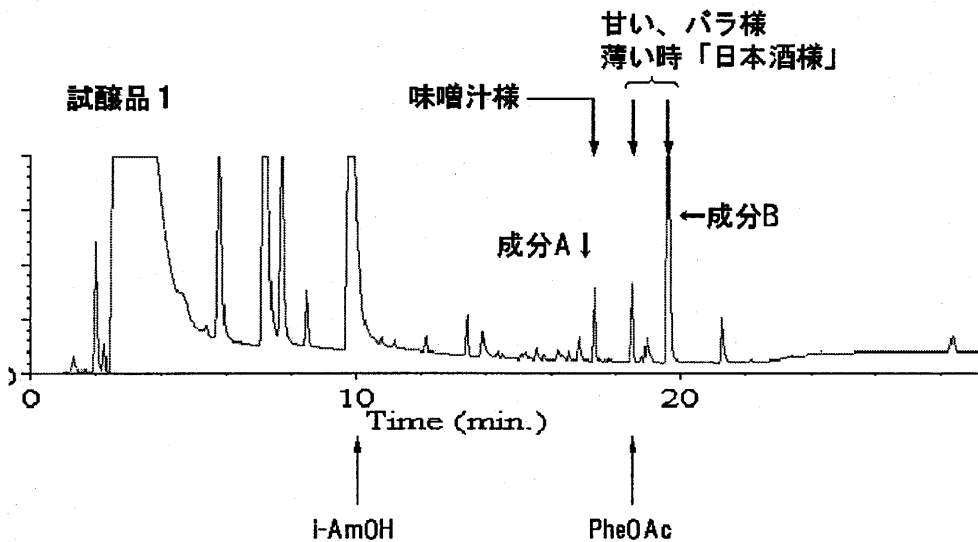


図3. DB-Wax による試醸品 1 (検討対象)のクロマトグラムと GC-Sniffing 結果。「味噌汁様」(成分 A)と「日本酒様」(成分 B)の臭いピークが問題の「臭い」

た。そして、問題の「臭い」をいくつかの言葉で表現してもらって、初めてどの「におい」が問題の「臭い」なのか判明した。試醸品があまりにも「酒臭い」「リッチ」で「重たい臭い」が

多い、と言うことであった。この様な場合は通常、どの酒にも含まれるあたり前の成分の内、どれが多く含まれていることによって、期待している香味になっていないことが多い。そこで早速問題の試醸品と目標品質にできるだけ近い試醸品の両者を、定法に従って減圧蒸溜、溶媒抽出、常圧濃縮し、その濃縮液をにおい紙で提示すると、間違いなく問題の「臭い」は濃縮液に回収されることが確認できた。そこで、図2及び3に示したように、低極性のDB-5及び極性のDB-Waxカラムを用いてGC-FID分析、さらに

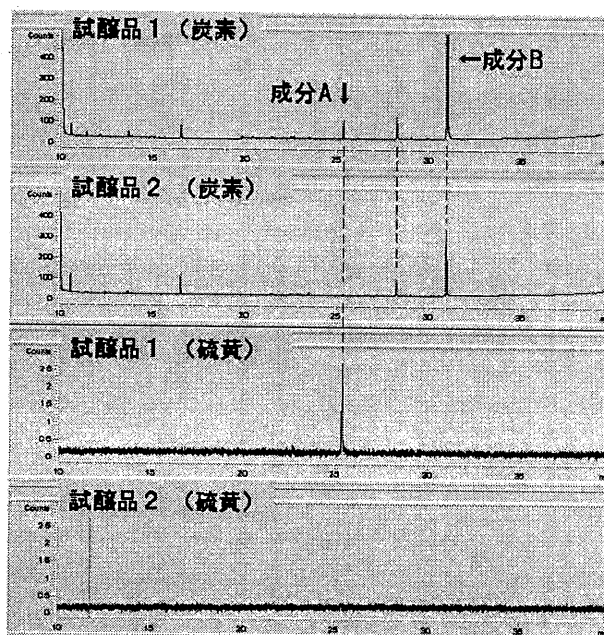


図4. DB-Wax による試醸品1(検討対象)と試醸品2(コントロール)のGC-AED分析結果。

GC-Sniffingを行い、両サンプルで「酒らしさ」に関係し、「臭い」の特徴に一致していると思しき「臭い」ピークを特定、GC-AEDの炭素+硫黄モード(図4)で分析することにより成分Aは含硫化合物であることも判明し、GC-MSによって原因物質をメチオノール(成分A)およびフェネチルアルコール(成分B)と同定した。

成分特定の過程では、GC-Sniffingの段階ですでに特徴的なこれらの「におい」から、成分をほぼ推定していた。しかし、これらの化合物はメチオニンおよびフェニルアラニンの代謝物で、どの醸造品にも含まれる基本的な成分であり、それだけに、結論を下すのに慎重である必要があった。そこでこの分析結果を基に、目標品質に近い試醸品に問題の試醸品に含まれているレベルになるようにこれらの化合物を添加したサンプルを作成した。このサンプルの官能評価の結果は、問題の試醸品に極めて近いコメントで、分析結果が正しかったことが確認できた。いくら普通に含まれる成分であっても、他の成分の量などとのバランスで、商品の「イメージと違う臭い」になってしまう可能性があるという一つの例である。

GCxGCの効果

先に示した試醸品の場合には、問題の「臭い」成分含量が比較的多くそれに対してピーク同定の妨害になるような成分がほとんど無かった為、問題は解決しやすかったが、食品の場合必ずしもこの様には行かない場合がある。一次元GCでは幾つもの成分が

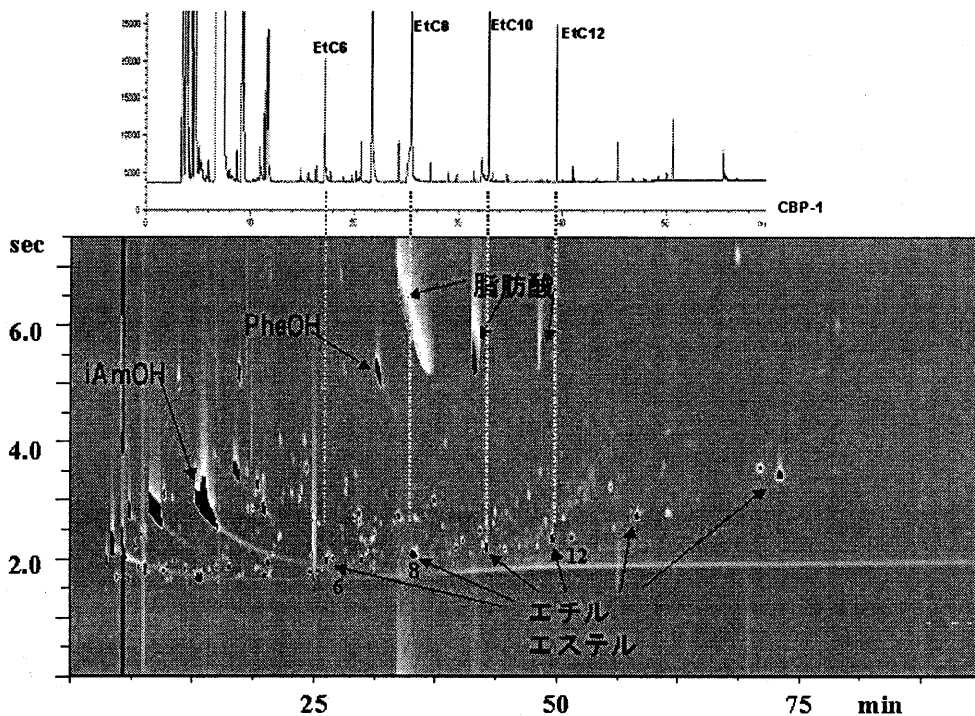


図5. 一次元 GC と GCxGC の比較。上段：CBP-1 カラムによる分析。下段：GCxGC による分析結果。横軸の位置はエチルエステルで合わせてある。
 使用サンプル：未貯蔵蒸溜酒(抽出、濃縮後)

表 1. GCxGC 装置と分析条件

GCxGC 本体: Agilent 製 GC-FID 6890A 型を Zoex 社にて改造
モジュレーター: KT2003 型
カラム
一次元目: SPB-1 (15 [m] x 0.25 [mm]内径 x 1.0 [μm]膜厚)
二次元目: Supelcowax-10 (0.7 [m] x 0.1 [mm]内径 x 0.1 [μm]膜厚)
クロマトグラフィー条件:
温度: 50 [°C](保持 5 [min]) - 4 [°/min] - 220 [°C](保持 50 [min])
キャリアガス: He
カラムヘッド圧: 138 [kPa](20.0 [psi]) (定圧)
検出器: FID, データ取込み間隔: 100[Hz]
モジュレーション条件:
熱パルス間隔(モジュレーション間隔): 7.5 [s]
熱パルスの長さ: 150 [ms](@ 500 [kPa])
熱パルス温度設定: 350 [°C]
冷風ガス流量: 5 [L/min](@ 300 [kPa])

一つのピークに重なって溶出される場合が多く見られる。図5に未貯蔵蒸溜酒の一次元 GC と同じサンプルを GCxGC で分析した例を示した。一次元 GC クロマトグラム上のピークの形状から、見るからにオクタン酸エチル(図5中の”EtC8”)にはブロードな成分が重なっており、また、イソアミルアルコール(図5中の”iAmOH”)の後で溶出される二群の

ピークは明らかに何本にも分かれている。GCxGC チャート上ではこれらに対応するように、相当する保持時間帯に多数のスポットが見られ、一次元 GC ではかなり多くの成分が重なって溶出されていたことが確認できる。

GCxGC は未だ発展中の技術で、特に二次元目は通常 10 秒以内という超高速 GC で分離を行っている関係上、全ての検出器が必ずしも十分には対応できないなどの制約がある。しかし、モジュレーション部分など GCxGC としての基本的な部分はほぼ完成したと考えられる。GCxGC では全領域を再展開している関係上単純に言うと解像度は二次元の解像度の積になり、当然ながらピーク成分同士の解像度が一次元 GC より極端に高くなるはずである。事実、後で述べるレモンフレーバー清涼飲料の分析では、一次元 GC を用いた分析では約 40 ピークを確認できたが、同じサンプルを GCxGC で分析した場合、容易に 60 スポットを拾うことができた。GCxGC が利用できない場合には、通常シリカゲルカラムなど何らかの手段で事前に分画を行うか、さもなければ更に分離段数の高いカラムを用いるなどの方法で、ピーク同士の解像度を上げる必要があった事を考えると、すばらしいことである。

GCxGC の特徴はこの高解像度ばかりでなく、一次元目に無極性カラム、二次元目に極性カラムを使用することにより、一次元目方向の溶出位置からは、無極性カラム上の溶出位置を主に制御する各成分の沸点情報が、また二次元目方向の溶出位置からは極性カラムとの相互作用の大きさである各成分の極性に関する情報が得られる点も重要である。従って実際の分析においては、未知成分であってもその溶出位置を既知の成分と比較することによりその成分のおよその極性を推測できる。この情報は GCxGC の現時点での最大の問題点である四重極 MS が使用できない点を補い、目的スポット成分の同定作業を行う上で大きな助けとなる。

図6に実際の直鎖脂肪族アルデヒド混合物を分離した例に炭化水素の出現位置を模式的に加えたチャートを示し、この時の GCxGC 装置及び測定条件を表 1 にまとめたが、今回報告の GCxGC 実験は基本的に全て同じ条件で行った。図6に示したように、一次元目に無極性、二次元目に極性カラムを用いている場合、炭素数の増加に伴って一次元目での保持時

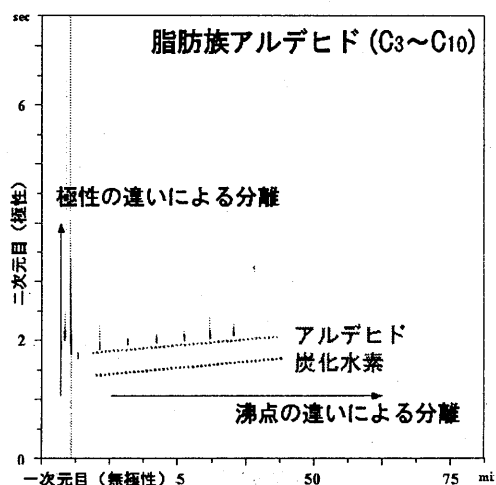


図 6. 脂肪族アルデヒドの溶出位置とそれに対する炭化水素の二次元方向の出現位置

間が長くなり、同属の成分では二次元目方向への変位はほとんど見られない。一旦この様に同属の成分が横軸に平行に展開される分析条件が設定できれば、二次元目の展開には一次元目を主に支配する沸点要素が影響しなくなり、二次元目カラムの沸点以外の支配因子である極性が主に分離に寄与するようになる[9]。従って、適切な二次元目方向の指標成分と比較することにより、二次元目方向の相対的溶出位置からその成分の相対的な極性のある程度推測できる。但し、二次元目の分離がモジュレーション間隔内に終わらない場合には、一周又は二周遅れで極性とは無関係な位置にスポットが出現することになるが、二次元目方向に長く伸びたスポットの形状からこのことはある程度推測できる。例えば、図5に示した未貯蔵蒸溜酒の GCxGC チャートで、脂肪酸と横のフェネチルアルコール(図5中の”PheOH”)のスポットと比較しても明らかなように、脂肪酸はその出現位置の割には長いピーク形状を示しており、この事から脂肪酸はモジュレーション時間を超えて溶出されたと推測できる。

市販レモンフレーバー清涼飲料の比較分析[10,11]

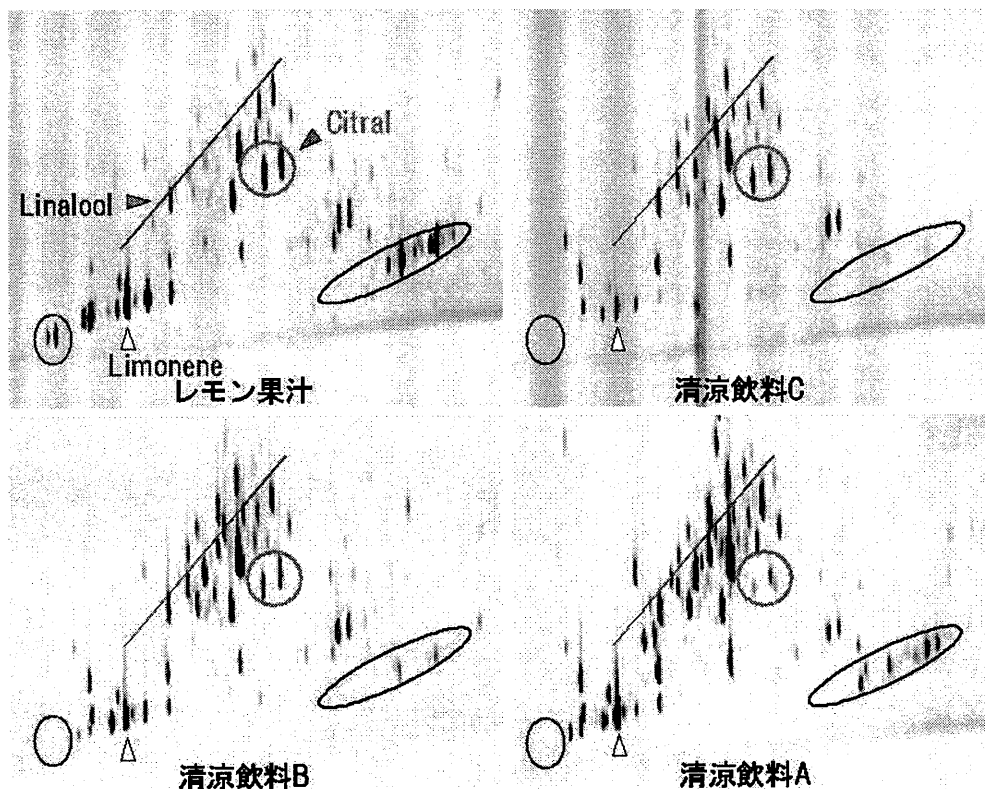


図7. レモン果汁及び市販レモンフレーバー清涼飲料の香り成分のモノテルペン領域。リナロールの上を通る線より上方の(より極性の高い)成分にレモン果汁と清涼飲料全体に違いが見られる。

GCxGC を使って市販レモンフレーバー清涼飲料中の香気成分の分析を試みた。市場で購入した製品 200mL から、図1に示した典型的な前処理手順に従って約 150mL を減圧蒸溜で回収し、これを塩化メチレンで抽出、1mL まで濃縮して分析サンプルとした。また、新鮮レモン果も搾汁して同様に処理、分析用サンプルとした。分析の結果、何れの製品も図7に拡大して示した様にモノテルペン領域のスポットの状況が極めて類似しており、新鮮果汁に存在するリモネンの左の円内成分が何れの清涼飲料からも見出されなかった。これに対して、リナロールの上方に引いた斜めの線の周辺、新鮮レモン果汁ではスポットの存在が顕著ではない領域に、比較的極性が高い事からモノテルペンアルコール類と推測される成分群が多数出現しているのが特徴であった。

ここでレモンの重要成分であるリモネン、シトラールに限って見ると、これら成分の量は製品によりまちまちで、清涼飲料 A の様に全般に分量が多いにも関わらずシトラール量が極端に少ないなど、各製品の特徴も見出しやすい。これらの事実を総合してみると、新鮮果汁にはない多数の極性成分スポットの存在は、モノテルペン炭化水素やシトラール等の劣化と関連している可能性が期待される。

これら主要成分群の特徴に加えて、特定の商品にしか見られない特異的なスポットも見出され、GCxGC を用いるとサンプル同士の比較において視覚的な異同ならびに類似性の判別が容易になることを改めて確認できた。

レモンフレーバー低アルコール飲料の熱による成分変化〔11〕

GCxGC がサンプル間の違いを視覚的に把握するのに適していることは、先の清涼飲料製品の比較でも明らかだが、同様に同一サンプルの経時による成分変化を視覚化する場合にも便利である。ここでは、市販レモンフレーバー低アルコール飲料(RTD)を例に、加熱による成分変化を追跡した。その結果を図8に示したが、加熱によってリナロール(Linalool)とリモネン(Limonene)が減少し、代わりに糖やアスコルビン酸の劣化で生じるフルフラール(FF)及び 5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)、テルペン類の劣化で生じる μ -シメン-8-オール(CO)及び 1,8-テルペンハイドレート(TH)が増加することが視覚的にも良く分かる。これらのほかにも加熱中に含量に変化が見られる成分スポットが多数見出されているが、それらスポットの MS データが得られず同定には至っていない。なお、この RTD 製品では先に示したレモンフレーバー清涼飲料とほとんど同じスポットパターンを示したが、一つの大きな特徴は、加熱前にもシトラールに対応するスポットは見出されず、これと呼応するように加熱後もシトラールの劣化で生じる異臭成分の一つである μ -メチルアセトフェンが見られない事である。一般にシトラールはリモネンと並んでレモン系飲料の重要な「匂い」成分とされているが、市販飲料の状態では容易に環化反応、酸化反応などによって異臭成分を生成する。従って、それら劣化成分、中でも異臭

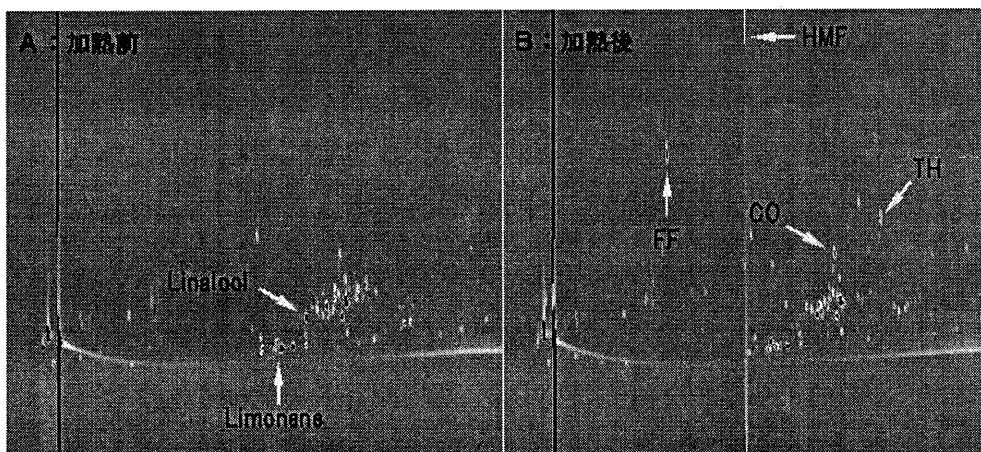


図8. レモンフレーバー低アルコール飲料(RTD)の加熱前後における成分スポットの変化。A：加熱前(矢印は減少成分)、B：加熱後(矢印は増加成分)

成分の特定と、その生成経路、生成機構の把握は、より良いレモンフレーバー飲料の開発に大きく貢献すると考えられる。

終わりに

このように、食品香気成分の分析を「におい」を切口にまとめたが、分析はあくまで手段であって、得られた分析結果からどのような結論を導くかは目的によって個々異なるだろう。問題を解決する為に新しい技術を開発、導入する事は極めて重要であるが、技術が進歩して問題解決手段が豊富になり複雑化してくると、技術を使うことがいつのまにか目的の様になりかねない。この点を自戒も含めて強調したい。

最後に、夢である「こんなこと、できたら良いな!」。各種の更に新しい前処理技術にも期待するが、こんなのはいかが?

- 1) GC-Sniffing をやらないで分析値だけでオルファクトグラムが書けたら。
GC-Sniffing を頻繁にやる方なら GC-Sniffing が如何に重要だが大変な「作業」であるか、十分ご承知と思う。補助的な目的でもこれができたら、スゴイ! すでにソフトを作っている人がいるそうだが……。
- 2) 「におい」物質選択的検出器があったら。
元素や官能基特異的な検出器はすでにあるが、やはり GC-Sniffing の代わりになる検出器があったらスゴイ! 私も、机上の空論で「できるかな?」と思ってやりかけていることもあるが、なかなかドッコイ、そううまくは行きそうも無い。それでも、今でも「できるかも」と、甘い夢を捨ててはいない。

参考文献

- [1] N. Ochiai, T. Akioka, K. Umamo, T. Ieda, K. Sasamoto, H. Kanda, and H. Komura, *2nd International Symposium on Comprehensive Multidimensional Gas Chromatography*, Atlanta, GA USA, Aug. 31 – Sept. 3, 2004, Abstract p. 8
- [2] 増田、小村、醸造協会誌, **88**, 115(1993)
- [3] Z. Liu, J.B. Phillips, *J. Chromatogr. Sci.*, **29**, 227(1991)
- [4] 小村, ぶんせき, 568(1997)
- [5] P.J. Marriott, P.D. Morrison, R.A. Shellie, M.S. Dunn, E. Sari, and D. Ryan, *LC·GC Europe*, December 2003, 2(2003)
- [6] J.V. Hinshaw, *LC·GC Europe*, February 2004, 2(2004)
- [7] P.J. Marriott, “*Multidimensional Chromatography*”, eds., L. Mondello, A.C. Lewis, and K.D. Bartle, John Wiley & Sons Ltd., 2002, p. 77
- [8] 神田、第 260 回ガスクロマトグラフィー研究会特別講演会、東京、2003 年 12 月 5 日
- [9] J. Beens, R. Tijssen, and J. Blomberg, *J. Chromatogr., A*, **822**, 233(1998)
- [10] 小村、河村、日本食品化学学会第9回学術大会、東京、2003 年 6 月 13-14 日
- [11] H. Komura and M. Kawamura, *Eleventh International Flavor Conference*, Samos, Greece, June 29 – July 2, 2004, Abstract p. 20

各種食品香気成分分析例としては、最近の香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会講演要旨集にも参考になる報告が多い。特に、本年度の第 48 回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会では高田香料(株)の馬野克己氏が「食品香気に寄与する成分の機器分析」と題して GCxGC の例も含めて依頼講演を行っている。

著者連絡先: 618-8503 大阪府三島郡島本町若山台 1-1-1
hajime_komura@suntory.co.jp

MEMO

技術講演

GC と Sniffing 検出器

(ジーエルサイエンス(株))

武井 義之

新しい悪臭物質濃縮・分析手法のご紹介

(信和化工(株))

小寺 健三

大容量ヘッドスペース／GCによる匂い成分の高感度分析

(西川計測(株))

小野由紀子

GC と Sniffing 検出器

(ジーエルサイエンス株式会社) 武井 義之

1. はじめに

ニオイ嗅ぎGC (Sniffing-GC) とは、カラム出口を分岐して一方をGC検出器に接続し、もう一方を人間の嗅覚 (鼻) でニオイを検出するシステムのことで、GC-Olfactometry (GC-O) とも呼ばれています。この手法は、食品香料・化粧品香料などの香気成分分析や工業製品中の異臭の原因物質特定にも利用されています。本法は、GCによる科学的分析データ (クロマトグラファー) と人間の脳中で発現する感覚意識 (フレーバリスト, パフューマー) を関連づけるという目的が達成されなければなりません。GCとヒトの感覚を結びつける試みとして、Grosch¹⁾ らのAEDA法 (Aroma Extract Dilution Analysis) と Acree²⁾ らのCharm Analysisがあります。これらにより、通常のGCと比較することで香気への実際の寄与を表現することができます。(図1) 詳細は、それぞれの提唱者による解説があります。^{3) 4)}

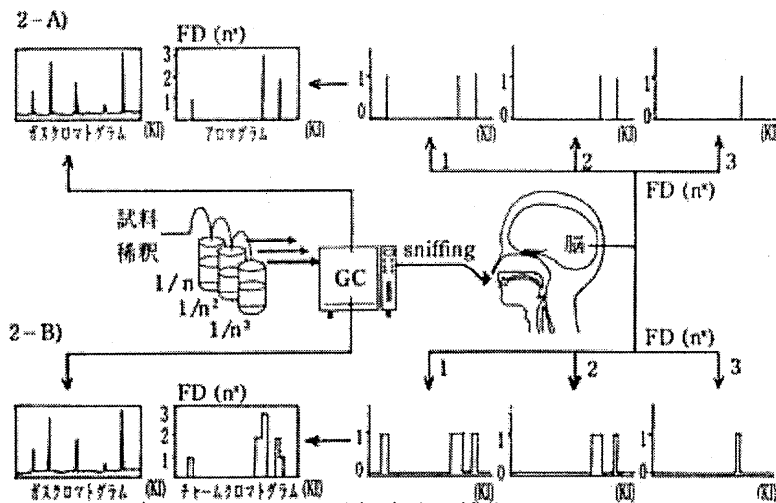


図1⁵⁾ GC-Oによる香気成分の検出

a, 希釈法によるアロマトグラム; b, チャームクロマトグラフ

今年のノーベル賞 (医学生理学賞) は、匂いを感じる仕組みを解明した研究に対するものでした。この研究は、1991年に発表されました。弊社は、1981年頃から「ニオイ嗅ぎスプリッター」なるものを販売開始し、現在もSniffing-GC分野で分析ツールの供給を行っております。

今回、「スニフingポート OP275」として装置を一新しましたので紹介させていただきます。

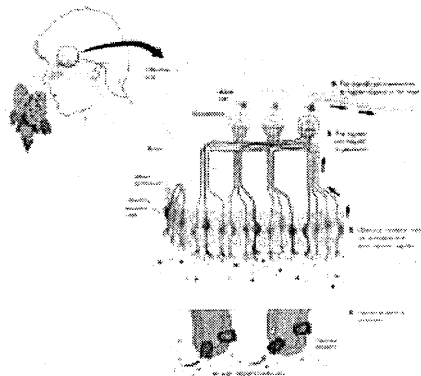


図2⁶⁾ Odorant Receptors and the Organization of the Olfactory System

2. 弊社 Sniffing システムの変遷

(1) ニオイ嗅ぎスプリッター

スニフingポートは、GCで分離された成分を「鼻に滞留なしに届ける」、という非常に単純な性能が要求されます。弊社では、1981年当時日立GC163, 663, 島津GC7A, 弊社GC302用として図2のようなタイプのものを販売しました。それぞれの検出器に合ったスプリッターを検出器に取り付けました。スプリッターのみの供給であり、分岐ラインから「鼻」までの流路については、装置化されていませんでした。

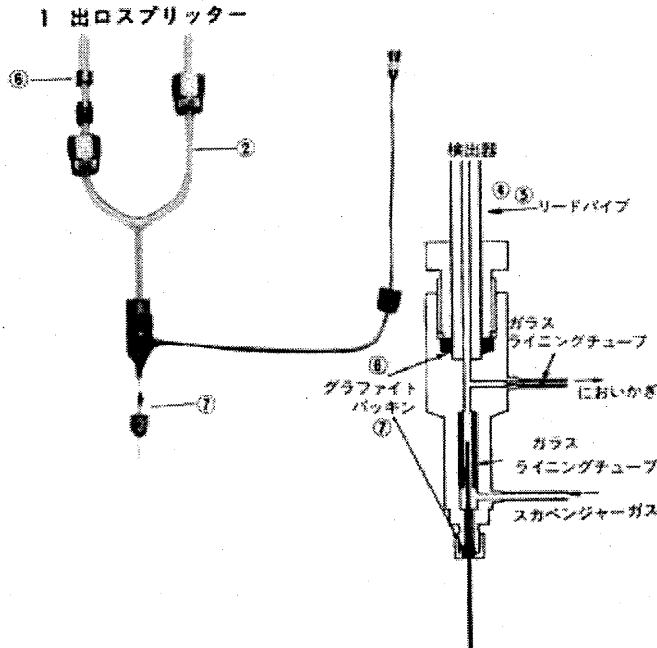


図2 ニオイ嗅ぎスプリッター

(2) アウトレットスプリッター (Outlet Splitter)

このT型バルブは、GCカラムからの溶出成分を検出器やニオイ嗅ぎポートなどへスプリットさせる場合に使用します。スプリット比の中が5:1~1000:1程度までスプリット比を可変することができます。

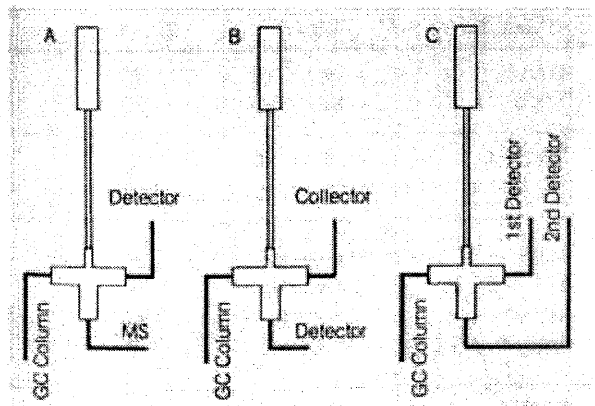
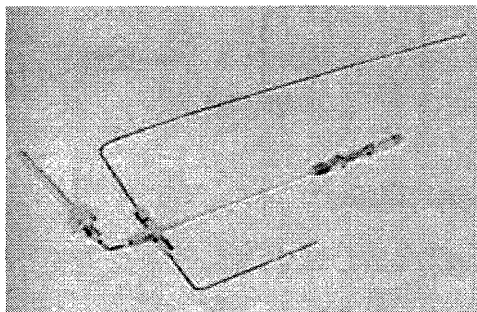


図3 アウトレットスプリッターシステム

(3) ニオイ嗅ぎアダプター

1990年頃から①ノーズコーン、②湿潤空気供給システム、③鼻までの保温機構といった装備を付加させた「スニффィングポート」を販売しました。(図4) 湿った空気を供給することで、鼻粘膜を乾燥から守り、スニッフィング状態の長期持続を可能にしました。FIDなどの検出器と同時検出するときは、インナーシールYコネクター(図5)で分析カラム出口を2方に分岐します。

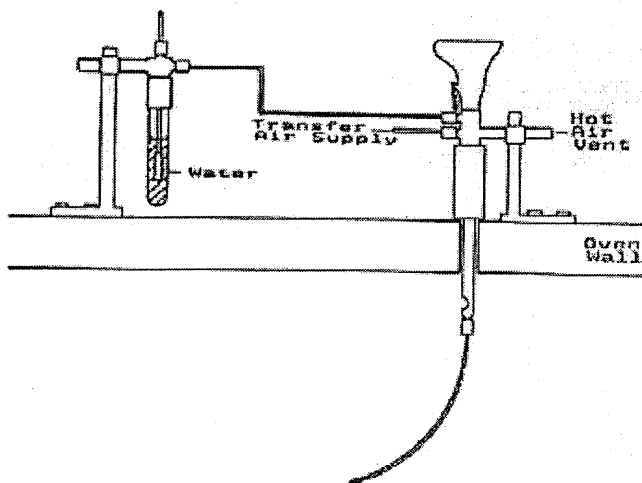
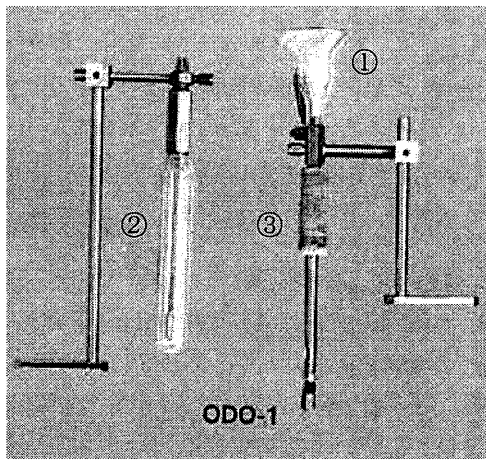
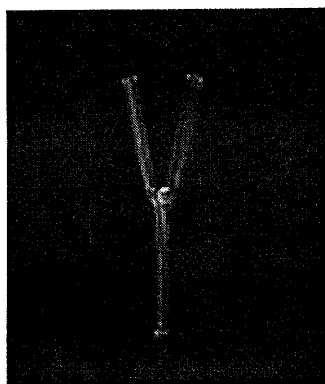


図4 ニオイ嗅ぎアダプター ODO-1 (Olfactory Detector Outlet)



インナーシールYコネクターの材質は不活性度に優れた石英製で、試料の吸着や分解が起こりません。確実に接続するためにGCオープンで250℃、1時間加熱を行うとキャピラリーチューブ表面のポリイミドが溶着し、シール性を高めます。

図5 インナーシールYコネクター

(4) スニффイングポート OP275 (Olfactory Port)

2004年分析機器展において、これまでGC-Sniffingに関するパーツ、システムの販売を通じて、浮き彫りになった様々な問題点、それに対する改良点を集約し装置化した、スニッフイングポート OP275 を発表しました。今まで難しかった高沸点サンプルに対しても、独自技術で開発・製造した加熱トランスファーラインを使用し、サンプルが再液化することはありません。これにより、臭気成分ピークの微妙な香りの違いや強弱を容易に嗅ぎ分けることができます。

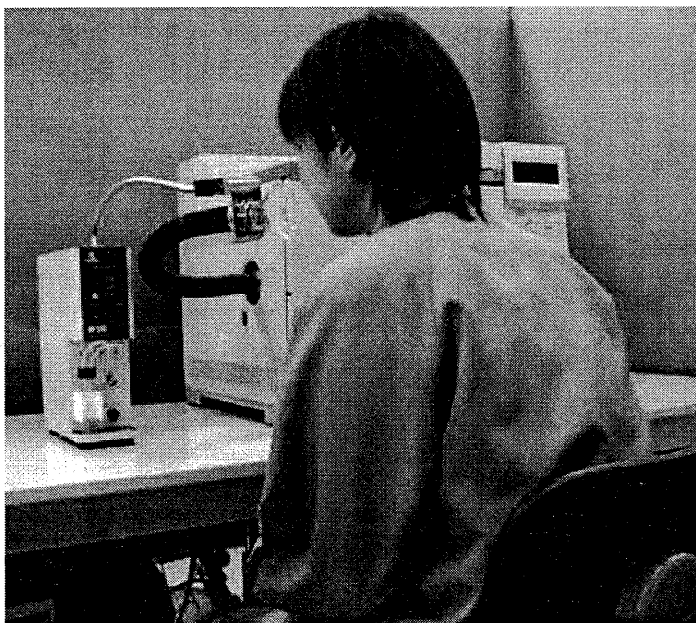


図6 OP275を使用したスニッフイング状態

①トランスファーライン

クーリングポイントが無いように、トランスファーラインを設計しました。最高300℃まで温度の任意設定が可能で、高沸点サンプルに対しても残留がありません。また、トランスファーラインは、フレキシブルに動かせます。オペレーターは、座ったままの状態(図6)でスニッフングを行え、長時間の作業によるストレスから開放されます。また、トランスファーラインを実験台などへ固定する必要がありません。実験台スペースを有効に活用することができます。

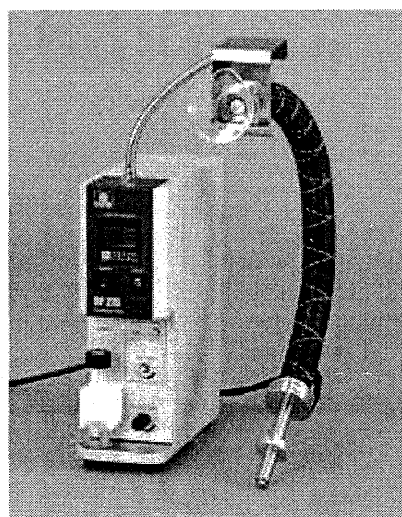


図7 OP275外観

②オペレーターの鼻粘膜を乾燥から保護

加湿ボトルでバブリングさせた湿潤エアをノーズコーン部からブローさせ、オペレーターの鼻の粘膜を乾燥から保護することができます。湿潤エアブローは、ノーズコーンを外した状態でも使用することができます。

③ノーズコーン (図8)

ノーズコーンは円錐形をしているため「ニオイが籠もる」という意見があります。この構造は、溶出したニオイが鼻方向のみに拡散するからです。ノーズコーン外部にニオイ成分の排出が促進されるようにスリットを入れたタイプもあります。(図9)

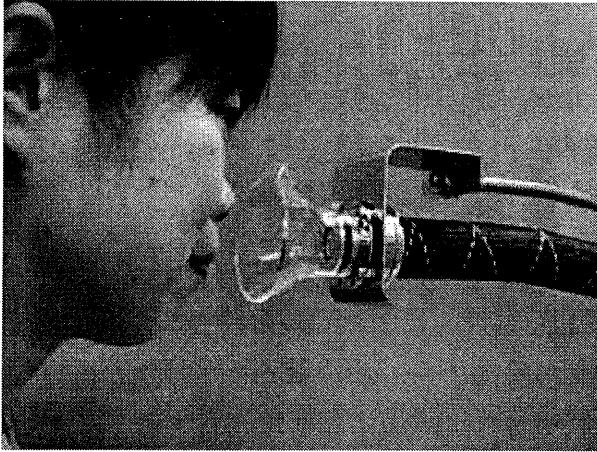


図8 ノーズコーン

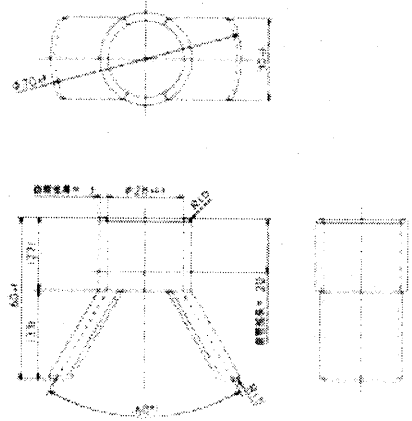


図9 スリット入りノーズコーン

④スプリッター

スプリッターのキャピラリーチューブ接続口には、フェラル除去用スリットがあり、面倒なグラファイトフェラルの除去・交換作業が簡単に行えます。

また、スプリッターの設置も専用スタンドをGCオープン内に置くだけ、GCオープン内でビス固定などする必要はありません。

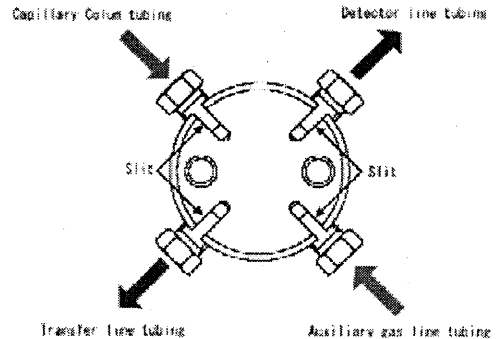
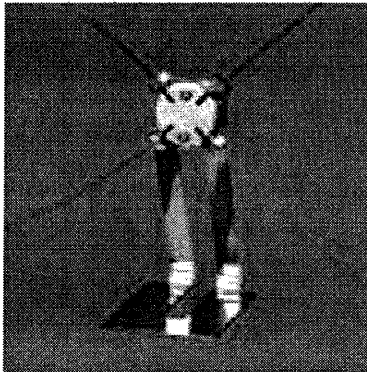


図10 スプリッター

⑤省スペース設計

コントローラーは、幅 96mm×高さ 300mm×奥行 230mm のコンパクト設計です。少ないスペースでも設置が可能です。

⑥各メーカーのGCに設置可能

本システム単独ですべての機能を動作可能です。トランスファーラインは、15mm以上の取り付け穴のあるGCオープンであれば取り付け可能です。

3. Sniffing-GC シミュレーションソフト

図11にスニッフィングGCの概略図を示します。従来、分離カラムを分岐して検出器側とスニッフィングポート側へ伸ばすキャピラリーチューブの内径と長さは、それぞれの出口で流出するキャリアガス流量を測定しながら「Try and Error」, 「経験的なもの」で決定していました。このことは、分析カラム交換などシステム立ち上げの際の不確実要素であり、使い勝手の悪さとして指摘されております。

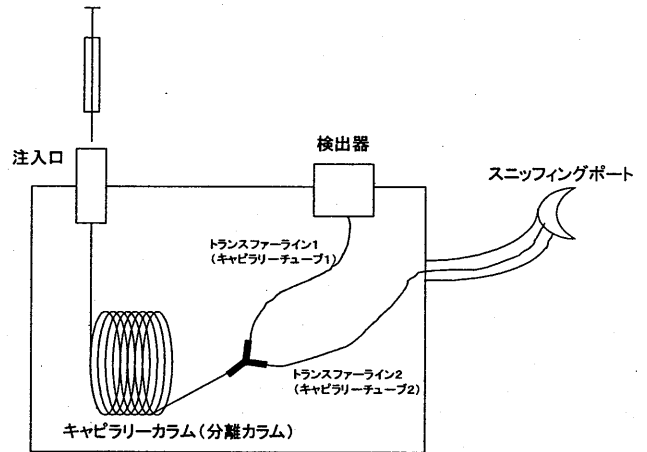


図11 Sniffing-GC フロー

この問題を解決するために、「Sniffing-GC シミュレーションソフト」(図12)を作成しました。PC モニター上に表示された画面に、数値入力することで、様々なSniffing-GCの状況をシミュレーションできます。このソフトを利用することで、システム立ち上げ時の試行錯誤の煩わしさを解決しました。

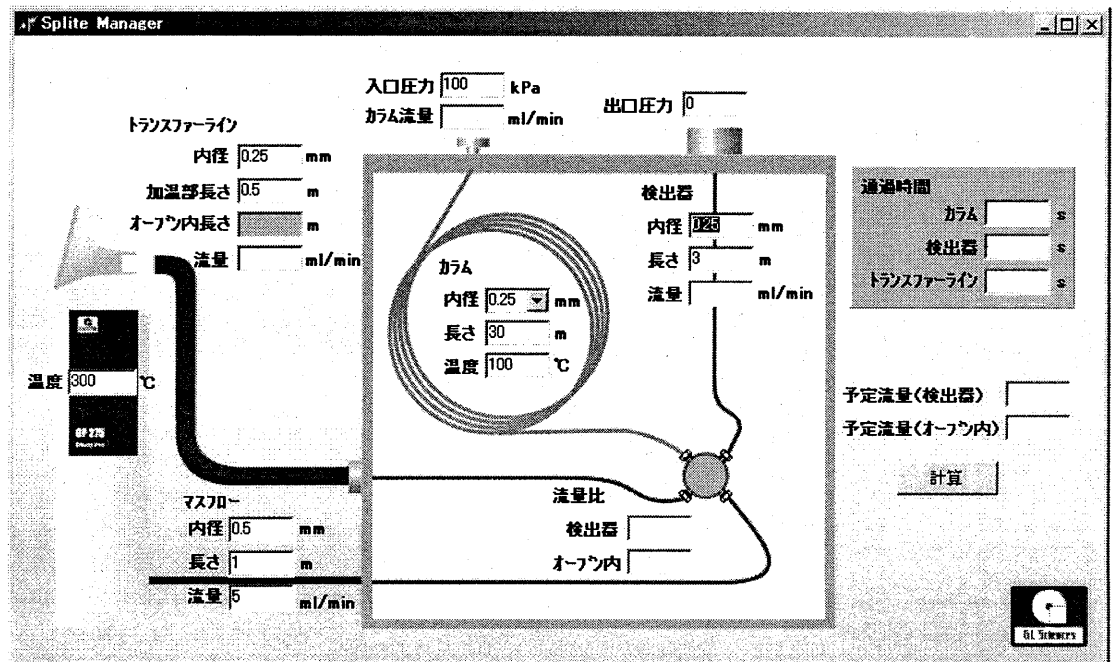


図12 Sniffing-GC シミュレーションソフト

4. Sniffing-GC実施例⁷⁾

過去に、演者が関わって文献発表された内容に関して紹介させていただきます。タイトルは、「Identification of green note compounds in malt whisky using multidimensional gas chromatography」で、FLAVOUR AND FRAGRANCE JOURNAL,17, 2007-2011(2002)に記載されております。

図13に示した、2次元 GC/MS にスニフイングポートを搭載したシステムで、GC/MS 測定とスニフイングによる評価を行いました。

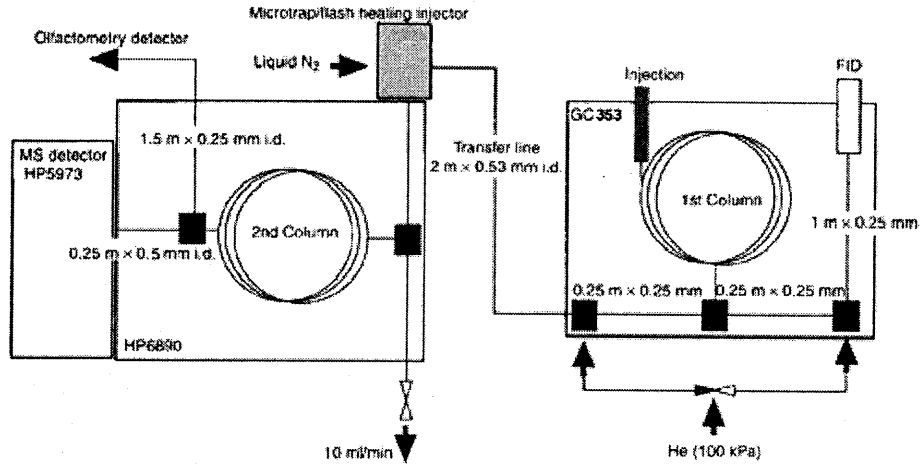


図13 2次元 GC-MS-Sniffing システム

本システムは、1stカラムから溶出した成分をDeans Switching方式⁸⁾でハートカットし、2ndカラム方向に導入します。2ndカラム入り口手前には、クライオフォーカス機能を備えているので、微量な1stカラムからの分離成分を繰り返しコールドトラップすることが可能です。

このシステムにおいてもシミュレーションソフト(図14)を駆使し、条件検討を行いシステムの最適化をしました。

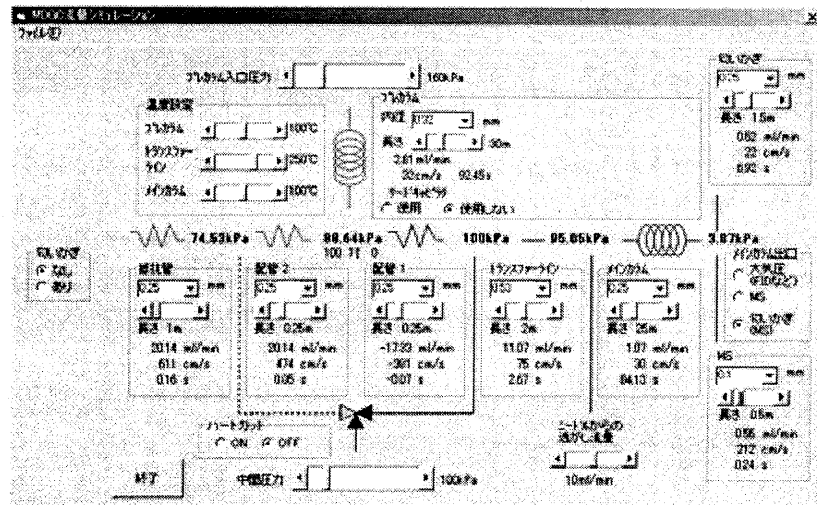


図14 MDGC-Sniffing用シミュレーションソフト

GC-MS-Sniffing

で分析した、モルトウイスキー抽出エキスのトータルイオンクロマトグラムを図15に示します。ピーク上の数字と、Table 1 に示したスニッフィング結果は対応しています。

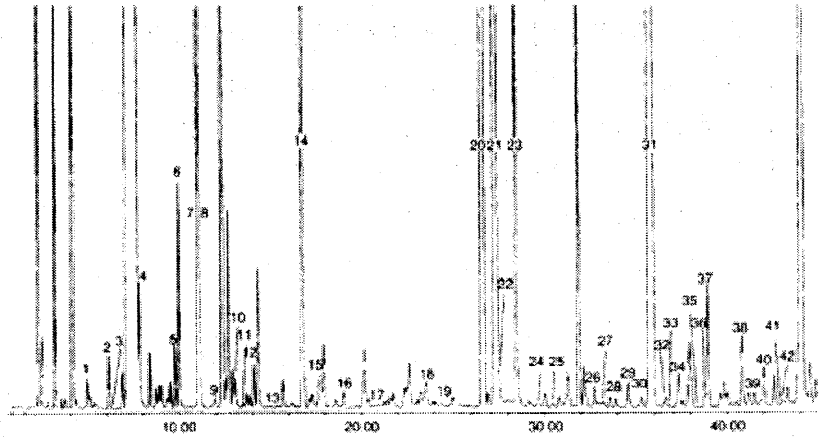


図15 モルトウイスキー抽出エキスのトータルイオンクロマトグラム

Table 1. Description of GC-O of the extract from malt whisky

Peak number	Description
1	Fusel
2	Green, fruity
3	Fruity, tropical
4	Fruity, green
5	Ester
6	Fruity
7	Nut
8	Pear
9	Fruity
10	Leather, green
11	Leather, green
12	Leather, ester
13	Leather
14	Leather, ester
15	Mushroom, metallic
16	Feint
17	Nut
18	Insect, green
19	Nut, phenolic
20	Ester
21	Flower
22	Cucumber, flower
23	Fish
24	Nut
25	Flower
26	Phenolic, straw
27	Straw
28	Phenolic
29	Sweet
30	Mushroom, ester
31	Ester
32	Burn
33	Soap
34	Oily
35	Metallic
36	Mushroom
37	Sweet
38	Coconut
39	Acid
40	Herb
41	Sweet
42	Sweet

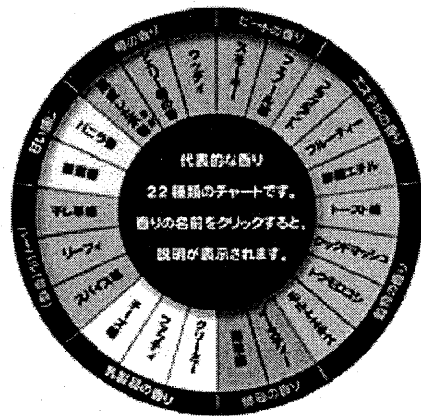


図15⁹⁾ ウイスキーの代表的な香り

Table 2⁹⁾ 香りの表現

樽の香り	ウッディ	アーモンドやココナッツを連想させる香りやシェリー樽、バーボン樽を連想させる木香の総称
	シェリー樽の香	シェリー酒の香りに加えてややゴムを連想させるような重い香りの混ざった香り
	成熟した木香	古樽貯蔵した原酒によくあるおだやかで、バランスのとれた木香
甘い感じ	バニラ香	バニラエッセンス様の甘くて美味しいような香り
	蜂蜜香	蜂蜜にみられる重く甘い芳香
	ハーバル(草様)	乾燥した干し草を連想させる快い香り
乳製品の香り	干し草様	乾燥した干し草を連想させる快い香り
	リース様	芝を刈った時の青臭い感じの香り
	スパイス様	胡椒を連想させるやや刺激的な香り
酵母の香り	チーズ様	チーズにみられる酪酸を主体とした香り
	ファッティ	石鹸の高級脂肪酸、ろうそく、沸点の高い油やラードの香り
	クリーミー	生クリームの穏やかな香り
穀物の香り	海藻様	青海苔や昆布などを連想させる香り
	イースティ	ビタミン剤を連想させる香りや、味噌・醤油などの醸造食品を連想させる香り
	トウモロコシ	麦汁にみられる甘い感じの香り
エステル	クワッドマッシュ	ゆでたてのトウモロコシを連想させる豊かな香り
	トースト様	穀物やジャガイモなどをゆでた感じの香り
	フルーティ	りんごやバナナなど果実を連想させる甘く華やかな香り
ビートの香り	フラグラント	華やかさのある芳香でバラやカーネーションなどの花を連想させる香り
	フェノール様	消毒液を連想させるシャープな感じのスモーキー
	スモーキー	ビートを燃やした時の香りや、スモークサーモンなどの燻製を連想させる快い

ウイスキーに関しては、ブレンダーが利酒し、何百種類という香りをかぎ分けて、どの原酒をどのようにブレンドするかを決定していきます。この微妙な違いを正確に伝えるため、ブレンダーたちは香りを表現する共通の語彙があるということです。(図15, Table 2)

次に、1stカラムで17.2~17.4分に溶出する成分をハートカット(a)し、クライオフォーカスにて再濃縮し、2ndカラムに導入したところ、11ピークが再分離しました。

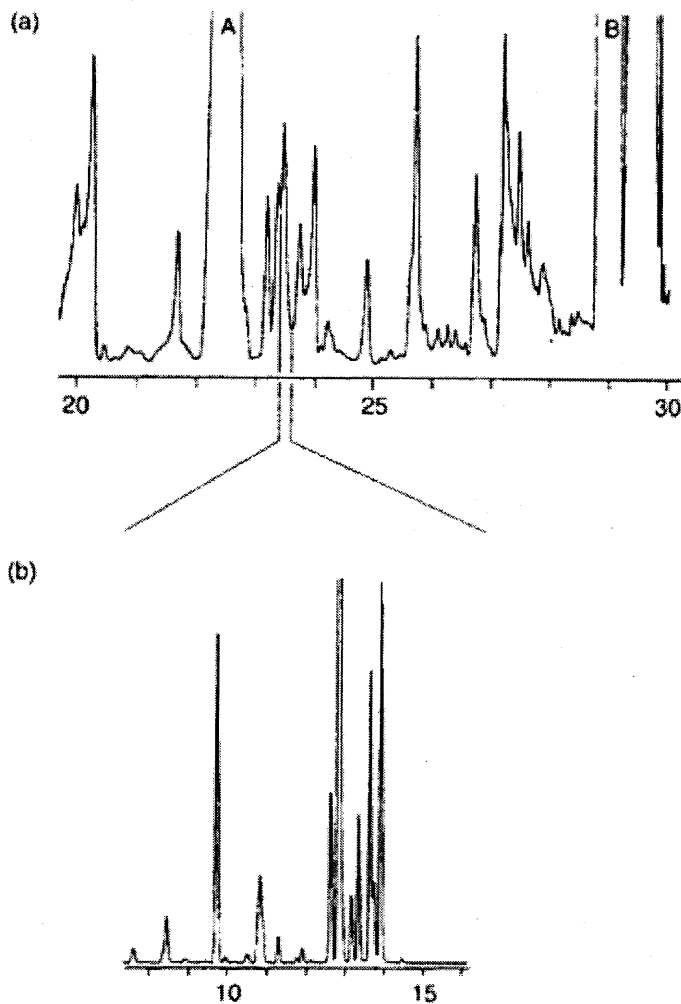


図16 1stカラムで17.2~17.4分に溶出する成分をハートカット(a)し、2ndカラムに導入したときのトータルイオンクロマトグラム(b)

MDGC-MS-Sniffingにより、大量に含まれる成分Aの影響を受けることなく、微量成分の高分離とスニフイング結果、さらにマススペクトルデータの収集が行えました。

参考文献

- 1) Ullrich, F. and Grosch, W.: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 184, 277 (1987)
- 2) Acree, T.A., Bernard, J. and Cummigham, D.: *Food Chem.*, 14, 273 (1984)
- 3) Grosch, W.: *Trends in Food Science and Technology*, 4, 68 (1993)
- 4) Acree, T.E.: *Flavor Measurement*, Ho, C-T. and Manley, C.H., ed (Marcel Dekker Inc., New York), p.77 (1993)
- 5) 小林彰夫, 日本食品科学工学誌, 第44巻, 第3, 1997年, 3月
- 6) <http://nobelprize.org/medicine/laureates/2004/press.html> Press Release : The 2004 Nobel Prize in Physiology or Medicine
- 7) Akira Wanikawa, Kenji Hosoi, Taro Kato and Kei-ichi Nakagawa, *FLAVOUR AND FRAGRANCE JOURNAL*, 17, 207-211 (2002)
- 8) Deans, : *Chromatographia*, 1, 18 (1968)
- 9) <http://www.suntory.co.jp/whisky/museum/know/blend/jiten.html>

1 はじめに

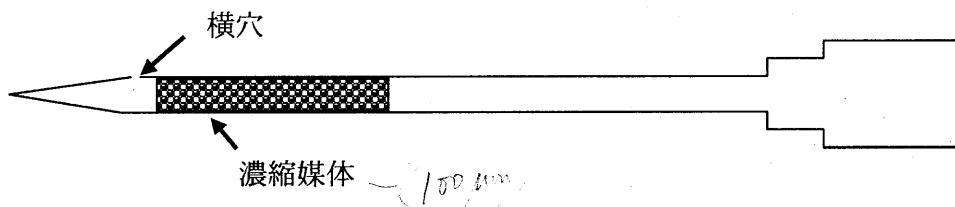
従来、悪臭分析や作業環境測定においては、分析対象物質を濃縮するために、液体酸素等による低温濃縮法や TENAX、活性炭、シリカゲルなどによる捕集法が用いられているが、操作が煩雑であり、また専用の付加装置が必要である。

この度、当社で開発した試料濃縮用注射針 NeedleEx はガス採取器に接続して一定量の試料ガスを常温で吸引した後、ガスクロマトグラフの注入口に挿入して加熱脱着した試料を直接分離カラムに導入するものである。

NeedleEx の中には目的試料専用の濃縮媒体が充填されており、ガス採取器で吸引された試料ガスがこの媒体を通過する時に、分析対象物質が完全に捕集される。次に、NeedleEx を小容量のガスタイトシリンジに付け替え、別に準備した窒素ガスを満たしたテドラーバッグから 0.5 mL ~ 1 mL の窒素ガスを吸引してからガスクロマトグラフの注入口に挿入し、シリンジ内の窒素ガスを注入する。注入口の熱で媒体から脱着した試料は窒素ガスと共に分離カラムに導入されて分離、分析される。

2 NeedleEx の形状および仕様

NeedleEx は図 1 に示すルアーロック式横穴針である。



内径：0.5 mm 外径：0.7 mm 長さ：85 mm
濃縮媒体の充填量：横穴より後約 30 mm

図 1 NeedleEx の構造

濃縮媒体の種類は対象物質によって現在次の 3 種類がある。

○有機溶剤用

酢酸エチル、イソブタノール、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、スチレン等の極性溶剤から非極性溶剤までの一般溶剤を吸着する。

○トリメチルアミン用

トリメチルアミン等の低級アミンを選択的に吸着する。アミン以外の物質は吸着しない。

○脂肪酸用

悪臭物質に指定されているプロピオン酸、イソ酪酸、ノルマル酪酸、イソ吉草酸用である。このポリマーは高い耐熱性を（280℃）を有しているので、上記の有機溶剤用ポリマーでは脱着が困難な沸点が200℃以上の高沸点化合物の濃縮にも適している。

3 濃縮の原理

有機溶剤用のNeedlExでは内部に充填されたポリマーは、そのすき間を通過する試料ガスとの間で平衡の原理によって有機溶剤を吸着する。針先側のポリマーから接触するため、当然、針先側のポリマーから順に飽和した部分の長さが伸びていく。充填されたポリマー全体が飽和すると破過に達する。破過容量は有機溶剤の種類によってことなるが、絶対量ではなく、ある濃度（ほとんどの溶剤では100 ng/mL）以下では吸引量による。

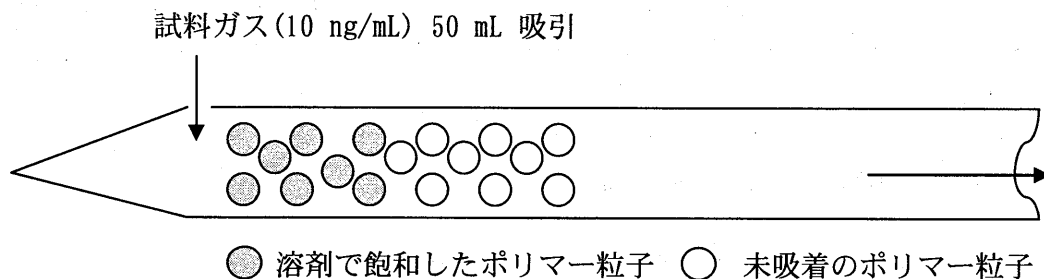


図 2 薄い溶剤ガスを吸着した針内部のポリマーの状態

試料ガスの吸引量に比例して飽和したポリマーの部分が長くなる。ポリマー全体が飽和すると破過に達する。

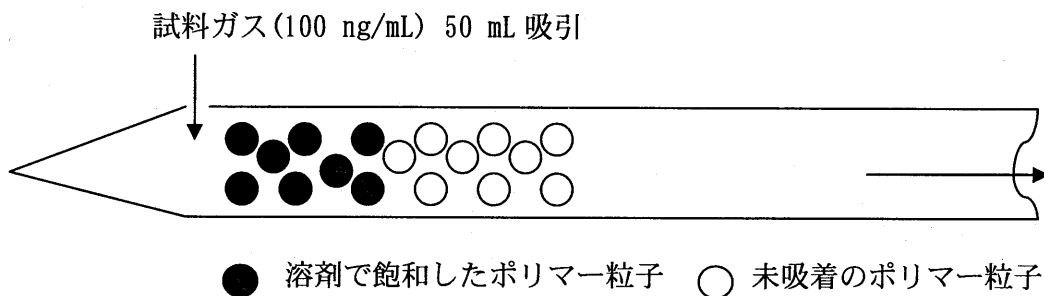


図 3 濃い溶剤ガスを吸着した針内部のポリマーの状態

試料ガス濃度が増加しても平衡の原理により、ポリマーの吸着量も増加するた

め、飽和したポリマーの部分は吸引量に比例する。しかし、ポリマーの吸着量にも限界があるため、極端に高濃度の場合は、破過に達する吸引量は減少する。

有機溶剤の種類により平衡定数が異なるため、同じ吸引量でも飽和したポリマーの比率、つまり破過容量も異なる。一般的には沸点の高い溶剤ほど破過容量は大きくなる。また、共存する溶媒がある場合、その溶媒の濃度が 100 ng/mL 以下であれば、ほとんど破過容量に影響を与えない。しかし、湿度の高い空気の場合は 20,000 ~ 30,000 ng/mL の水が含まれているため、沸点が 100 °C 以下の溶媒では破過容量が大幅に減少することがある。

図 4 は窒素中の各濃度のアセトンに有機溶剤用の NeedleEx で吸引した時の各吸引量における回収率*を示している。その濃度が 10 ng/mL と 100 ng/mL では、その曲線はほとんど同じで破過容量は 50 mL であることを示しているが、その濃度が 1,000 ng/mL の場合は破過容量は 20 mL と大幅に減少する。

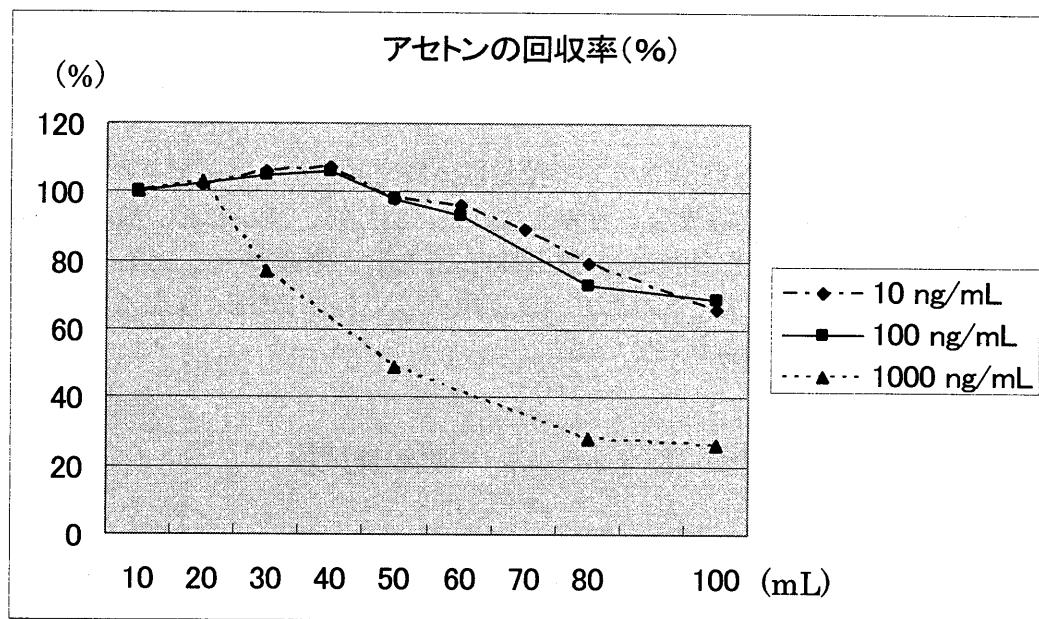


図 4 窒素中の各濃度、各吸引量におけるアセトンの回収率

図 5 は同じく窒素中の 2-プロパノールについて試験したものである。破過容量は、その濃度が 10 ng/mL および 100 ng/mL では 100 mL であるが、1,000 ng/mL では 40 mL となる。2-プロパノールはアセトンと分子量が近く、また、いずれも水溶性の極性溶媒であるが、その沸点は 82.4 °C とアセトンの沸点 56.3 °C より 26 °C 高いため破過容量は約 2 倍となる。

* 回収率は試料ガス 1 mL を直接 GC に注入した時のピーク面積と各吸引量における加熱脱着時のピーク面積から計算した。

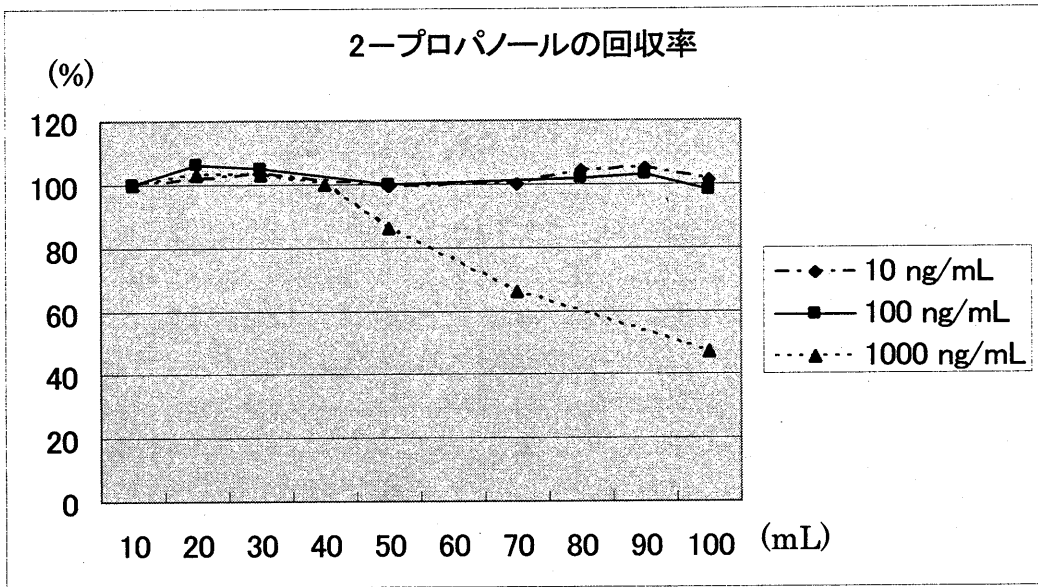


図5 窒素中の各濃度、各吸引量における2-プロパノールの回収率

脂肪酸用 NeedleEx に充填されている濃縮媒体は塩基性ポリマーであるため、吸着の機構は有機溶剤用とは異なると考えられる。図6は、プロピオン酸、イソ酪酸、ノルマル酪酸、イソ吉草酸それぞれ 200 ppb を含む窒素ガスを 100~500 mL 吸引した後、加熱脱着して得られたピーク面積を示すものである。少なくとも 500 mL の吸引まで直線性が得られている。

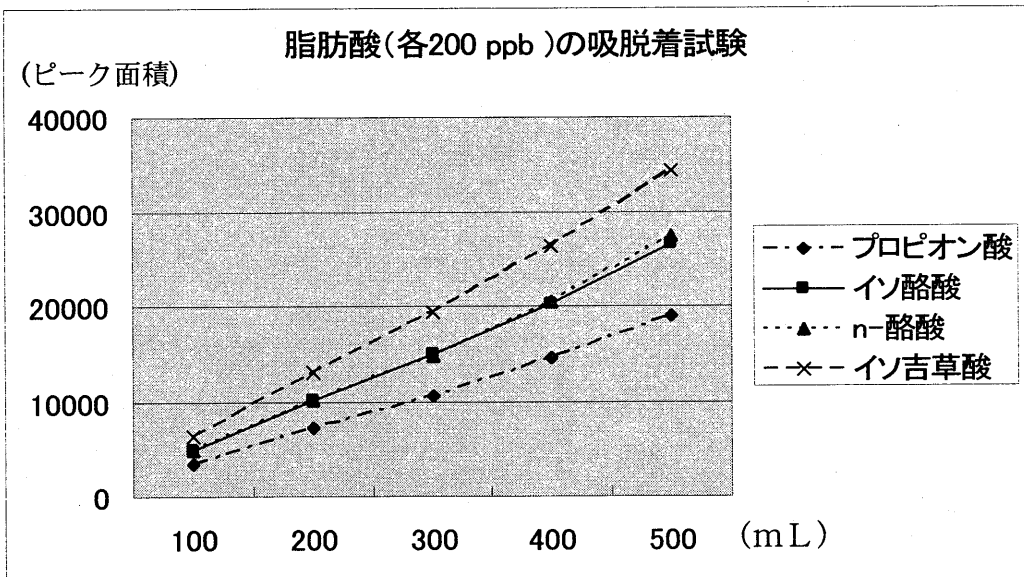


図6 窒素中の脂肪酸の吸引量とピーク面積

トリメチルアミン用 NeedleEx に充填されている濃縮媒体は酸性の分配剤であるため、吸着の機構はイオン結合的なものと考えられる。アミン以外の中性あるいは酸性物質は全く吸着しないため、低温濃縮で良く問題になる低級炭化水素等の妨害ピークは検出されない。図7は250 ppb のトリメチルアミンを含む窒素ガスを100~700 mL 吸引した後、加熱脱着して得られたピーク面積を示すものである。300 mL の吸引まで直線性が得られている。

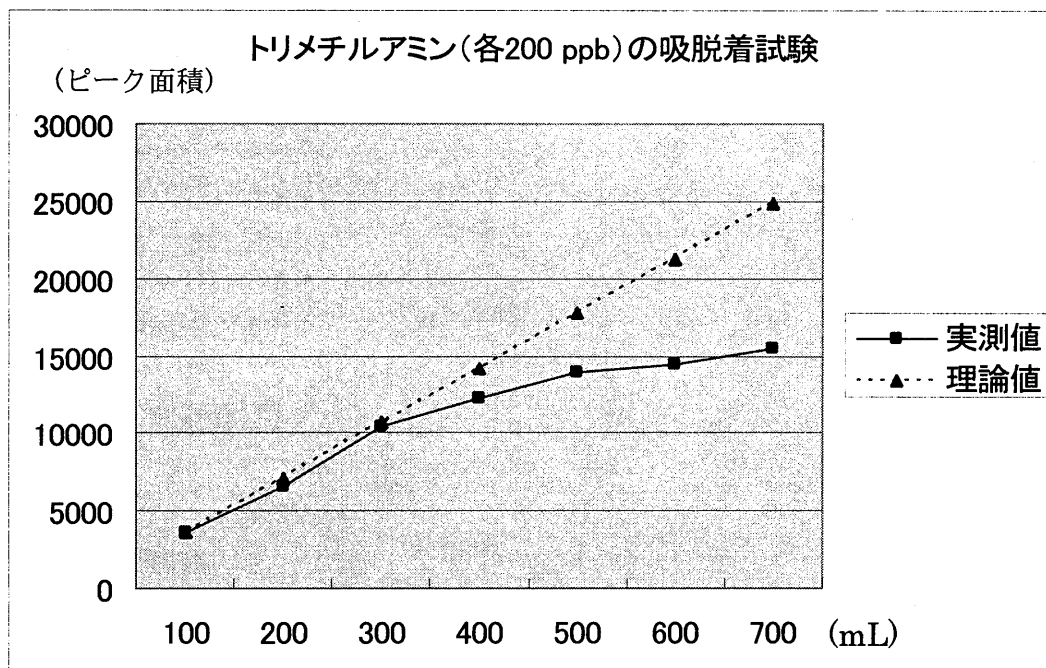


図7 窒素中のトリメチルアミンの吸引量とピーク面積

4 NeedleEx を用いた吸脱着試験

4.1 有機溶剤用 NeedleEx

悪臭物質に指定されている有機溶剤である酢酸エチル、イソブタノール、メチルエチルケトン、トルエン、m-キシレン、o-キシレン、およびスチレンを含む窒素ガスを満たしたテドラーバッグから NeedleEx を接続した真空式ガス採取器で20 mL を吸引した。針をガスタイトシリンジに付替えて、別に準備した純窒素ガスを満たしたテドラーバッグから1 mL の窒素ガスを吸引した。針をガスクロマトグラフの注入口に挿入し、注入口の熱が針内部の濃縮媒体を加熱する時間(約10秒)をおいてから、シリンジ内の窒素ガスを注入した。濃縮媒体から加熱脱着された溶剤成分は窒素ガスと共に分離カラムに導入される。図8は、テドラーバッグ内の試料ガス1 mL を直接注入のクロマトグラムと NeedleEx により20倍に濃縮されたクロマトグラムを比較したものである。また、表1はピーク面積と濃

縮倍率を示したものである。

分析条件

カラム：SBS-120 12% SHINCARBON A 3.1 m x 3.2 mm

カラム温度：120 °C

注入口温度：200 °C

検出器温度：200 °C (FID)

キャリアーガス：N₂, 50 mL/min

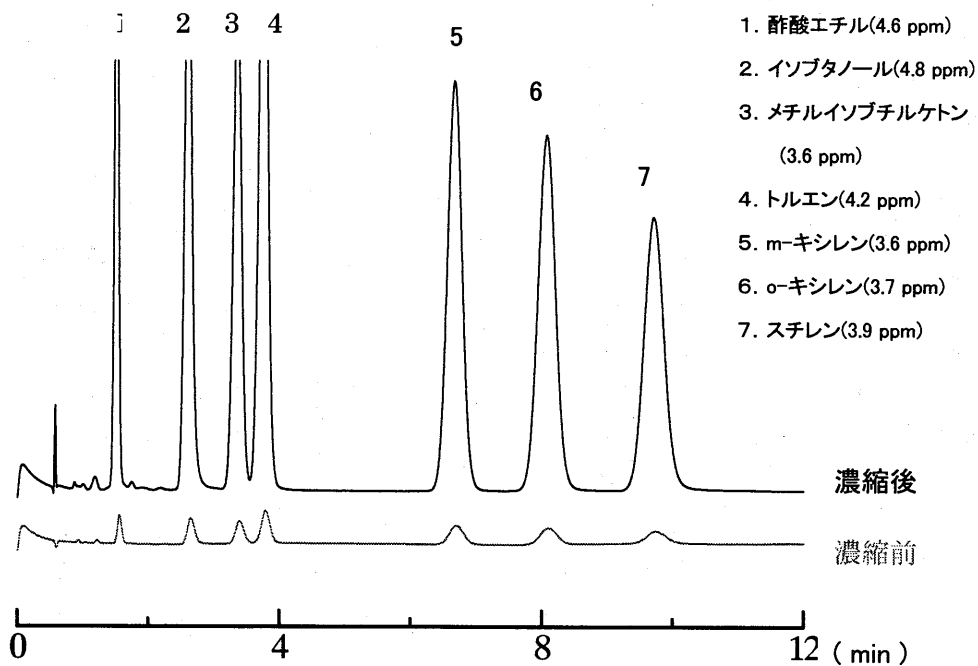


図8 有機溶剤の濃縮前後のクロマトグラム

表1 濃縮前後のピーク面積および濃縮倍率

成分名	濃縮前のピーク面積	濃縮後のピーク面積	濃縮倍率
酢酸エチル	5873	133335	22.7
イソブタノール	9715	217474	22.4
メチルイソブチルケトン	9376	201866	21.5
トルエン	15100	315345	20.9
m-キシレン	13474	299383	22.2
o-キシレン	14580	305031	20.9
スチレン	12565	277204	22.1

4.2 脂肪酸用 NeedleEx

プロピオン酸ナトリウム、イソ酪酸ナトリウム、ノルマル酪酸ナトリウム、イソ吉草酸ナトリウムを溶解した水溶液にリン酸を加えて調整した遊離脂肪酸水溶液を窒素ガスを満たしたテドラーバッグに注入、気化させて、各脂肪酸 200 ppb を含む試料ガスを調製した。前述の有機溶剤の場合と同様に、このテドラーバッグから脂肪酸用 NeedleEx を装着した真空式ガス採取器で 100 mL を吸引、針をガスタイトシリンジに付替え、ガスクロマトグラフに注入した。図 9 はテドラーバッグ内の試料ガス 1 mL を直接分析したクロマトグラムであるが、その濃度が 200 ppb とあまりにも希薄なため、ピークは検出されていない。図 10 は NeedleEx により 100 倍に濃縮されたクロマトグラムである。

分析条件

カラム：Thermon-3000 5% SHINCARBONA 1.6 m x 3.2 mm

カラム温度：130 °C

注入口温度：250 °C

検出器温度：250 °C (FID)

キャリアーガス：N₂, 60 mL/min

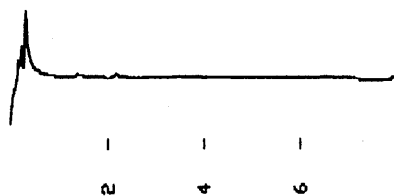


図 9 試料ガスのクロマトグラム

- 1 プロピオン酸
- 2 イソ酪酸
- 3 ノルマル酪酸
- 4 イソ吉草酸

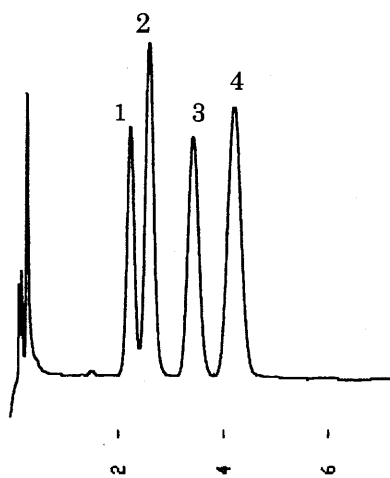


図 10 試料ガス 100 mL 吸引後の加熱脱着のクロマトグラム

4.3 トリメチルアミン用 NeedleEx

窒素ガスを満たしたテドラーバッグにトリメチルアミン水溶液、エタノール、およびブタンを計算量注入し、トリメチルアミン 250 ppb、エタノール 40 ppm、ブタン 40 ppm の試料ガスを調製した。このテドラーバッグからトリメチルアミン用 NeedleEx を装着した真空式ガス採取器で 100 mL を 3 回（合計 300 mL）吸引、針をガスタイトシリンジに付替え、ガスクロマトグラフに注入した。図 11 はテドラーバッグ内の試料ガス 1 mL を直接ガスクロマトグラフに注入したクロマトグラムで、ブタン、エタノールは検出されているが、トリメチルアミンは微量のため検出されていない。図 12 は NeedleEx により 300 倍に濃縮されたクロマトグラムである。トリメチルアミンのピークは大きく検出されているが、ブタン、エタノールのピークは全く検出されていない。これは、トリメチルアミン用 NeedleEx に充填されている濃縮媒体は選択性があり、アミン以外の物質を吸着しない性質を有しているためである。

分析条件

カラム：Thermon-3000 + KOH (5 + 1) % 2.1m x 3.2 mm

カラム温度：120 °C

注入口温度：250 °C

検出器温度：250 °C (FID)

キャリアーガス：N₂, 50 mL/min

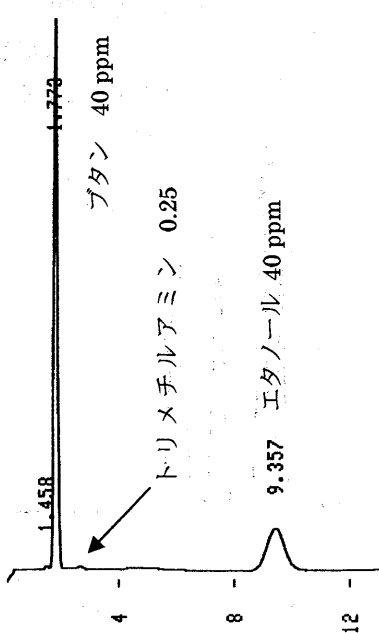


図 11 濃縮前のトリエチルアミンのクロマトグラム

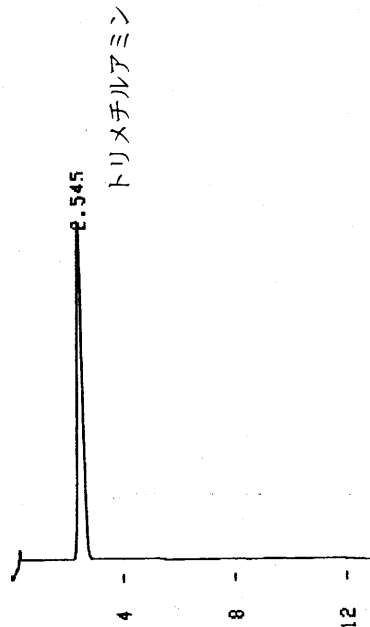


図 12 300 倍濃縮後ノリエチルアミンのクロマトグラム

→ 濃縮
2.545 分にはトリメチルアミンのピークが検出されている
ブタン、エタノールのピークは検出されていない

5 分析例

実サンプルの分析例として、図 13 に銀杏果肉ヘッドスペースガス中の短鎖脂肪酸および図 14 に乾燥鶏糞ヘッドスペースガス中のトリメチルアミンのクロマトグラムを下記に示す。

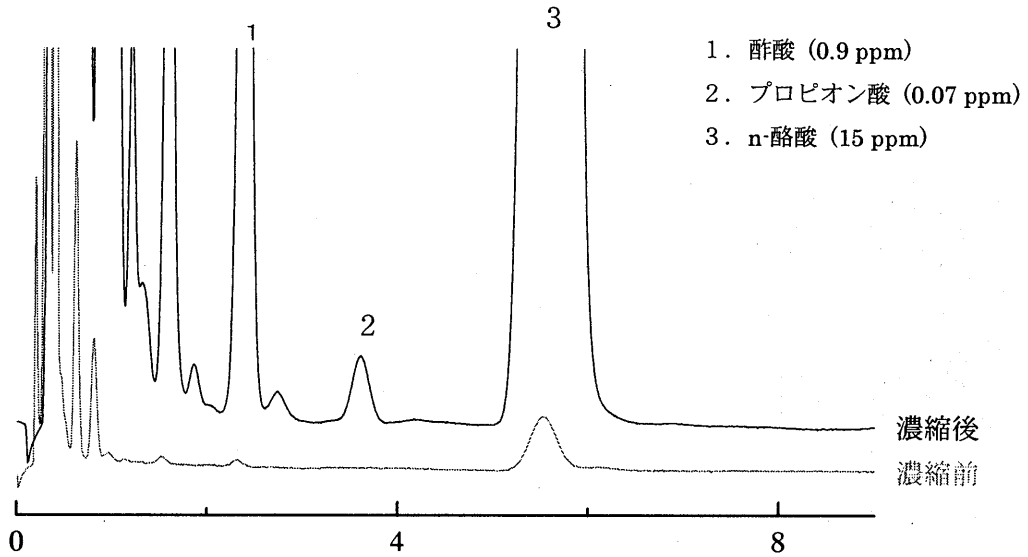


図 13 銀杏果肉ヘッドスペースガス中の短鎖脂肪酸 (100 mL 吸引)
分析条件は図 10 に同じ

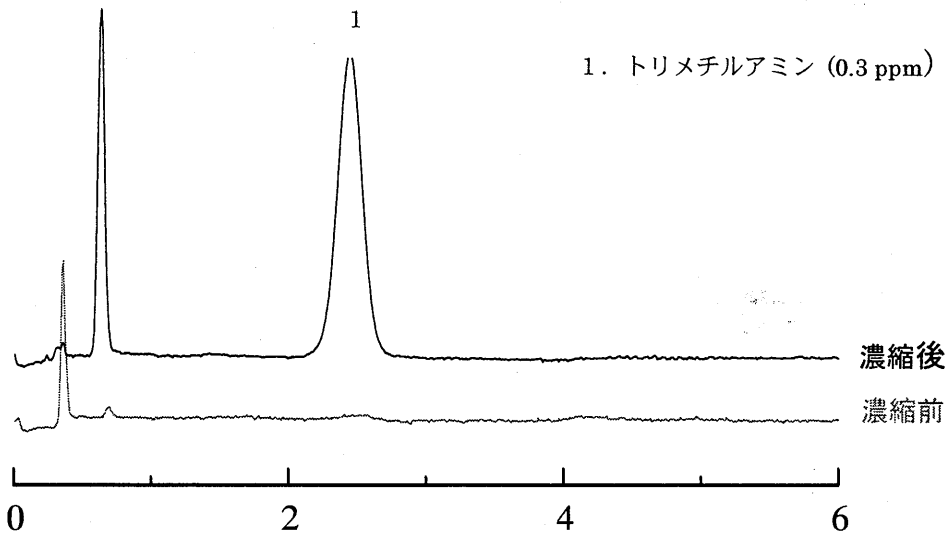


図 14 乾燥鶏糞ヘッドスペースガス中のトリメチルアミン (100 mL 吸引)
分析条件は図 12 に同じ

6 NeedlEx の特長

- 操作方法が簡単で、再現性に優れている。
ガス採取器に装着し、常温で試料ガスを吸引することによって、正確に目的物質を濃縮することができる。試料ガス採取は安全カバーを付けた状態で行なう。

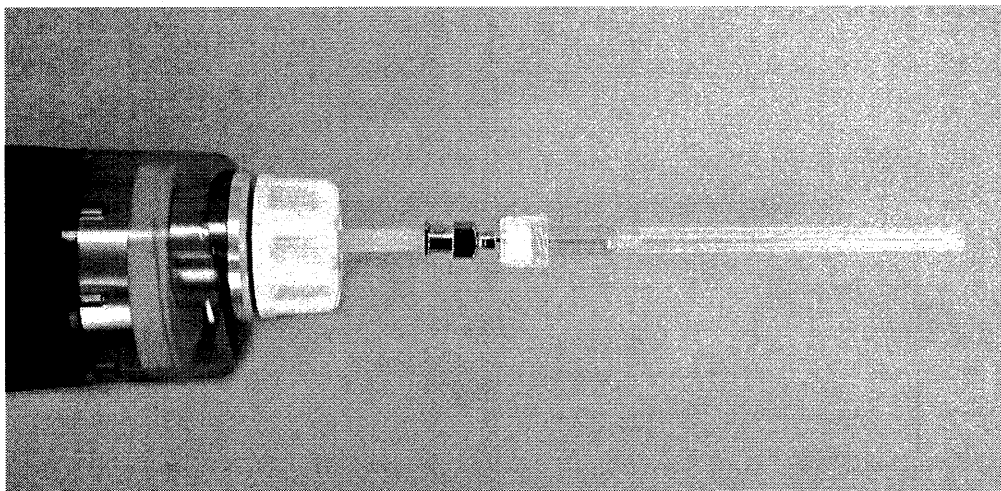


図 15 ガス採取器に装着された NeedlEx の写真

- 濃縮した試料の保存性がある。
試料採取後、針の両端にテフロン栓をすることによって、常温で約 10 日間の保存が可能である。

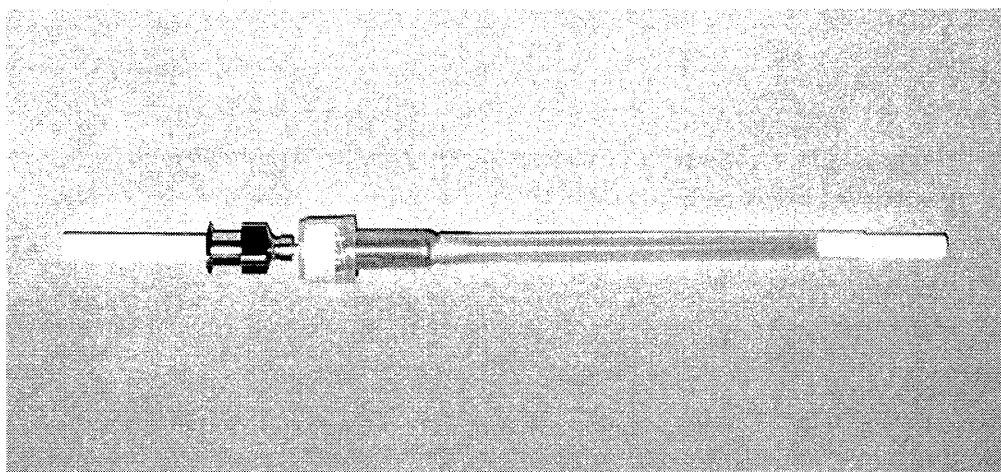


図 16 両端にテフロン栓をした NeedlEx の写真

- 加熱脱着に特別な付加装置は不要である。
濃縮した試料の脱着には、ガスクロマトグラフ試料注入口の熱を利用する。
針を 1 mL のルアーロック式の高圧シリンジに付替えて、0.5 ~ 1.0 mL の窒素ガスを吸引する。針を試料注入口に挿入し、10 秒後のシリンジ内の窒素ガスを注入する。

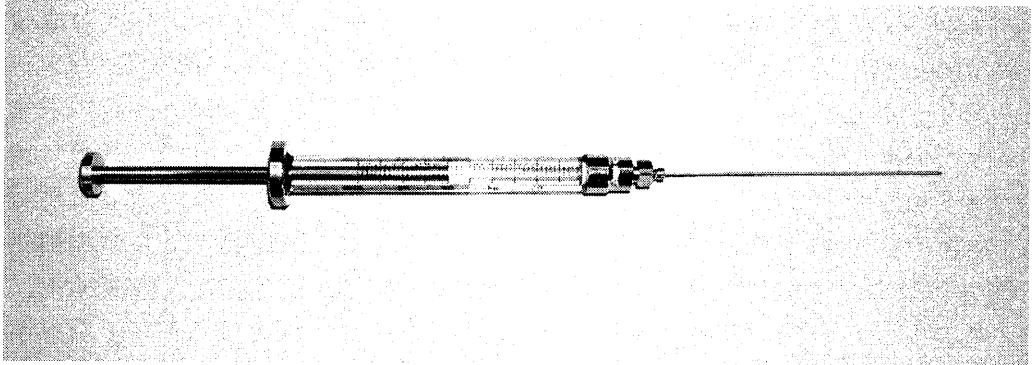


図 17 ガスタイトシリンジに装着された NeedlEx の写真

- 繰り返し使用が可能である。
短時間のコンディショニングで残留成分を追い出すことにより、25 ~ 30 回の使用ができる。

7 まとめ

NeedlEx は悪臭物質を、煩雑な操作や付加装置を使わずに簡便な方法で濃縮することを目的に開発した製品であるが、さらに多くの濃縮媒体を開発することにより、この方式がより広範囲の物質の濃縮に利用できることが期待される。例えば、吸着力の強い吸着剤であれば気体成分、加熱脱着が容易な分配剤であれば高沸点の香気成分や石油類の濃縮が可能となる。

はじめに

“レモンの匂い” “バラの匂い” 人間が臭覚で感じる匂いは一般に多数の成分で構成されている。匂いによっては数百または数千もの異なる成分が複雑に組合わさってひとつの匂いを形成しているものもある。しかし必ずしもすべての成分が匂いに寄与しているわけではなく、むしろごく少数の成分による影響が大きい。これら匂いの特徴となる成分を明らかにするため GC、GC-MS およびさまざまな周辺機器が開発されている。とりわけ食品香気においては臭気閾値が非常に低い成分がその匂いに強く寄与している場合が多く、匂い成分の微量での検出が望まれる。通常 GC や GC-MS で微量分析を行う場合、抽出や濃縮など何らかの前処理が必要とされる。一般に匂い成分分析の前処理として水蒸気蒸留、液液抽出、吸着管への捕集、ヘッドスペース法、パージ&トラップ法、SPME、SBSE などがあげられる。なかでも人間が実際に感じる匂いに成分組成がもっとも近い手法にヘッドスペース法があるが、従来この手法は導入できる量に制限があり高感度での分析が困難とされていた。

今回紹介する大容量ヘッドスペース (Large Volume Static Headspace : LVSH) は、米国 Entech Instruments 社の Entech7100A 自動濃縮装置により大容量のヘッドスペースガスを低温濃縮し、なおかつクライオフォーカシングをかけることによりその全量を GC や GC-MS へ導入できるところが特徴である。さらに 3 ステージトラップ濃縮技術により今までは困難とされていた水や二酸化炭素を含むヘッドスペースガスであっても大量に導入することが可能となった。

濃縮装置は従来比較的極性の低い揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOCs) の分析に活用されてきたが、近年 Entech 社が独自に開発したフューズドシリカによる不活性コーティング (Silonite™) 技術と組み合わせることにより硫黄化合物に代表されるようにより極性の高い VOCs への応用が可能となった。ここでは Entech7100A 自動濃縮装置の原理と特徴、および大容量ヘッドスペースを用いた匂い成分分析への応用例を紹介する。

原理

Entech7100A 自動濃縮装置では 3 ステージトラップを搭載し濃縮の工程で匂い成分である VOCs を保持しつつ共存する水と二酸化炭素を効率よく除去する。図-1 に示したように Entech7100A 自動濃縮装置ではモジュールと呼ばれるトラップを 3 種類搭載し、U 字の形をした 2 つのトラップにはそれぞれ充填剤が詰められている。さらに 3 段目のモジュールとしてクライオフォーカストラップが並ん

でいる。

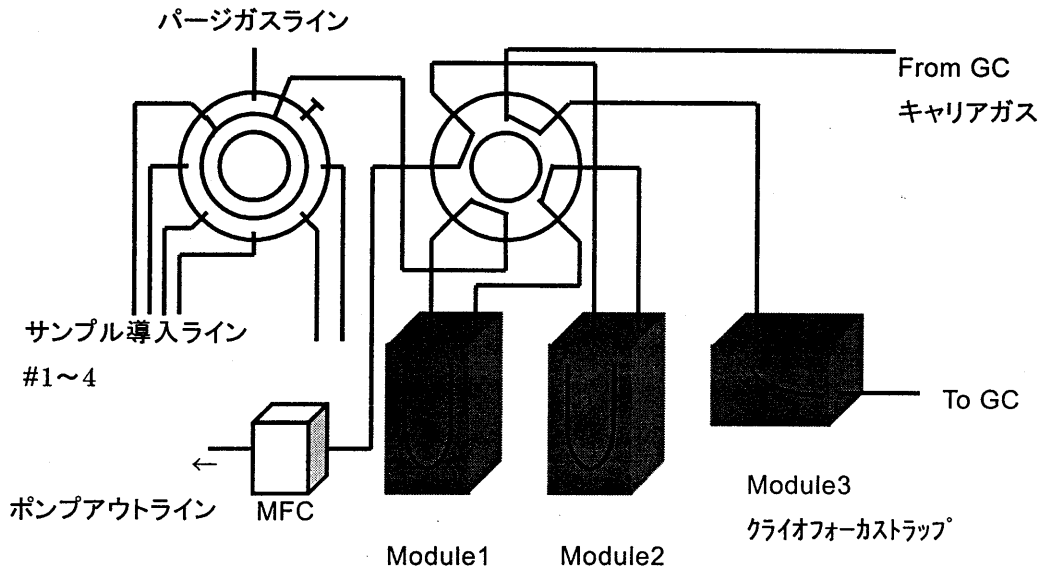


図-1 Entech7100A 自動濃縮装置流路図

水中の VOCs 分析に用いられているパージ&トラップ法の原理をマイクロスケール化し、さらに低温濃縮部分をマルチステージ化することにより、ヘッドスペースガスに含まれる水と二酸化炭素を効率よく除去することが可能となった。低温濃縮部の1段目のトラップにはガラスビーズトラップ、2段目には Tenax トラップがそれぞれ取り付けられる。この2つのトラップ間でマイクロスケールパージ&トラップを行う。図-2に濃縮のプロセスを示す。最初のステップではガラスビーズトラップを極低温(-130℃)に冷却し、窒素、酸素、アルゴンなど空気中の成分を除くすべての成分 (VOCs、水、二酸化炭素) をガラスビーズの表面に保持させる。その次のステップで、ガラスビーズトラップを室温程度に加熱し、2段目の Tenax トラップを冷却する。ガラスビーズの表面に凝固した水分 (約 10ul) は氷から水へと変わりその融解された水から VOCs がトラップ内の気相へと揮発する。その際少量のパージガスを流すことにより、水はガラスビーズ表面に残し、揮発してきた VOCs および二酸化炭素を Tenax トラップへ移動させることができる。この際 Tenax トラップの冷却温度は二酸化炭素が破過する温度に設定しているため、VOCs のみを Tenax トラップへ吸着させることができる。このプロセスにより従来困難とされていた超揮発性有機化合物 (Very Volatile Organic Compounds : VVOCs), VOCs, 極性 VOCs の一斉分析が可能とされる。さらに3番目のステップでは Tenax トラップから VOCs を加熱脱離ならびにクライオ

フォーカスを行い、最後のステップでクライオフォーカストラップを急速加熱し VOCsをキャリアガスで GC へ全量導入する。

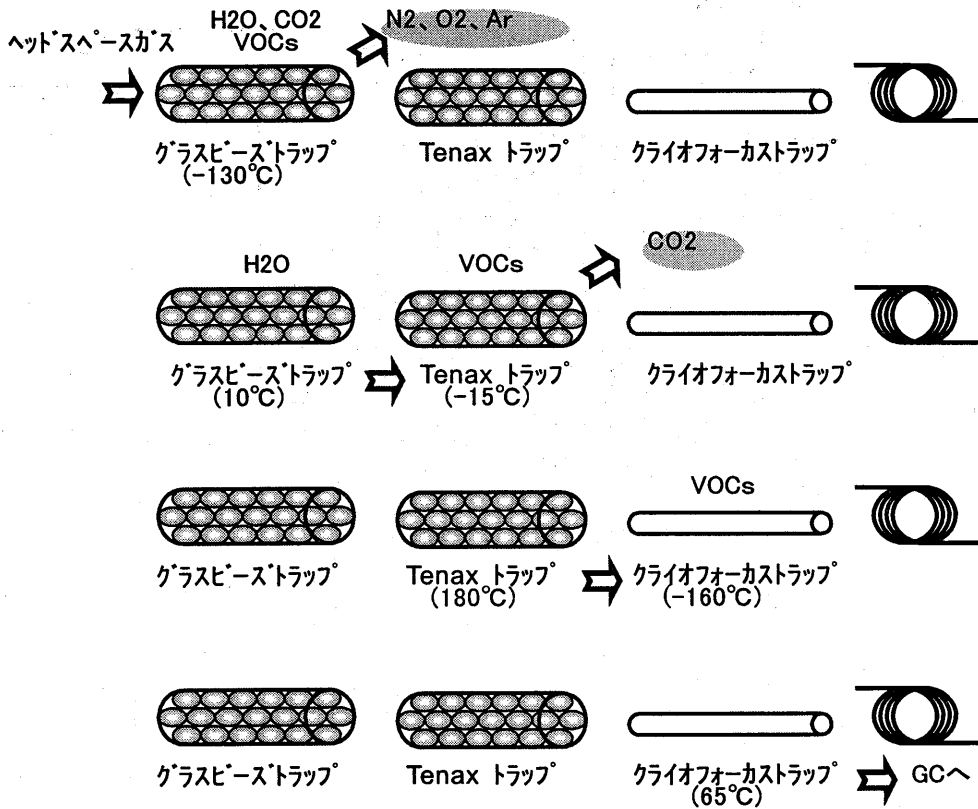


図-2 Entech7100A 濃縮のプロセス

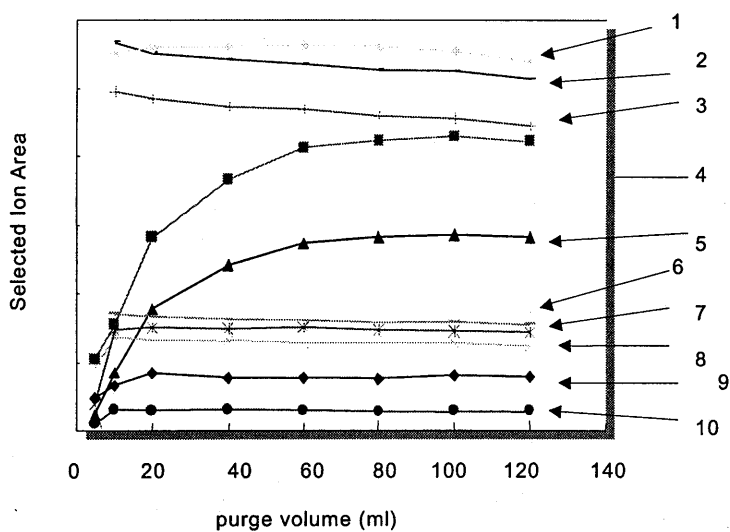
マイクロスケールパージ&トラップ

ここでは前述のマイクロスケールパージ&トラップの原理について述べる。表-1に示すように 25°Cにおける水と VOCs の蒸気圧はほぼ近似している。そのため室温付近では水と VOCs の気相への移行は同程度に起こると思われる。従ってマイクロスケールパージ&トラップにおけるグラスビーズトラップ内部においても低温濃縮により凝固した多量の水は室温に加熱されることにより融解するが、そのほとんどはグラスビーズの表面に残り気相へ移行する量は VOCs と同程度となる。このマイクロスケール化されたパージ&トラップにおける VOCs の気相への移行には 40-80ml のパージガスが必要とする。図-3にはパージボリュームとレスポンスの関係を示す。パージガス量 40-80ml 付近で安定していることがわかる。また、イソプロピルアルコール、1-プロパノールなどアルコールあるいはアクリロニトリルのような極性成分についても Tenax トラップへの移行が確認できている。

表-1 25°Cにおける水と VOCs の蒸気圧

蒸気圧 (25°C)	
水	24mmHg
塩化ビニル	3316mmHg
クロロホルム	192mmHg
ベンゼン	95mmHg
トルエン	95mmHg
m-キシレン	10mmHg
エタノール	58mmHg
アセトン	221mmHg
アクリロニトリル	110mmHg

760mmHg=101.3kPa



1:トリクロロベンゼン、2:フロン 114、3:フロン 12、4:イソプロプルアルコール、
 5:1-プロパノール、6:塩化ビニル、7:アクリロニトリル、8:アセトン、9:エタノール、
 10:エチルアセテート

図-3 パージボリュームとレスポンスの関係 ¹⁾

不活性化コーティング技術 Silonite™

Entech7100A 自動濃縮装置の配管内面、継手、バルブおよび大容量ヘッドスペース jar の蓋は Entech 社が独自に開発した、フューズドシリカを超薄膜状にコーティングする技術 (Silonite™) により極めて吸着の少ない不活性化処理が施されている。従来のシリカコーティングやフッ素樹脂などによる表面処理に比べ吸着を抑える性能が飛躍的に向上したことにより、匂い成分に多く見られる硫黄化合物をはじめ含酸素化合物や含窒素化合物など吸着性の高い成分のシステム内でのロスを低減することができる。

図-5、6 は Silonite™ コーティングと従来のフューズドシリカコーティングの表面写真を示す。Silonite™ はより滑らかに表面処理されておりサンプルと接触する表面積を極力減らすことができる。

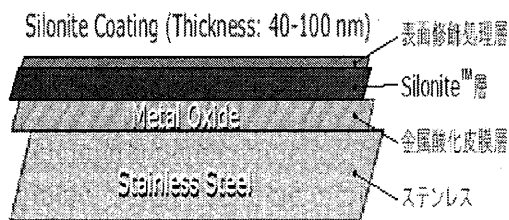


図-4 Silonite™ コーティング模式図

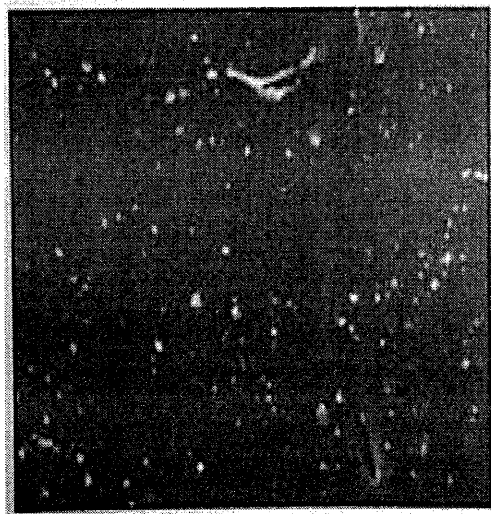


図-5 Silonite™ コーティングによる表面

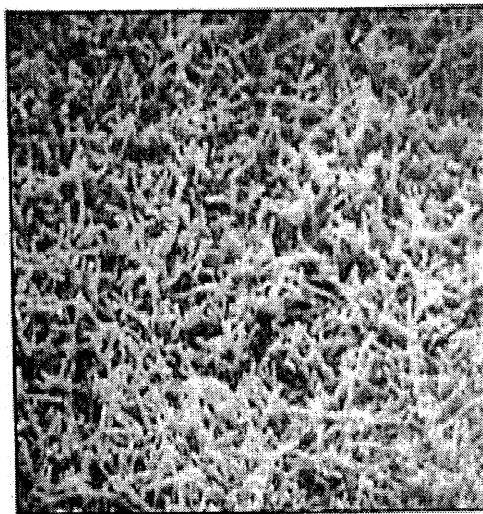


図-6 従来のフューズドシリカによる表面

大容量ヘッドスペース

従来の静的ヘッドスペース法

(Static Headspace : SH) では一般に容量 10-20ml のバイアルを用いることが多い。また全量導入が難しく匂い成分の微量での検出は困難とされている。今回紹介する大容量ヘッドスペースでは容量 375ml および 500ml のガラス製容器 : jar にプラットホームと呼ばれる金属製の蓋をして密閉する。プラットホームには O-リングが付いており密閉するのに工具などは必要としない。またこれらのサンプリングデバイスは水洗



図-7 大容量ヘッドスペース jar と
プラットホーム

いして繰り返し使うことが可能である。図-7 に大容量ヘッドスペース jar とプラットホームを示す。従来のヘッドスペースバイアルに比べ容量はかなり大きいいため、花や果実などを丸ごと入れることも可能である。また大容量ヘッドスペース jar からは 10-100ml のヘッドスペースガスをサンプリングすることが可能である。さらにプラットホームは Silonite™ コーティングがされているため反応性の高い匂い成分の金属表面への吸着を防ぐことができる。

応用例

Entech7100A 自動濃縮装置では 4 種類の U 字管トラップが用意されている。モジュール 1、2 の組み合わせを変えることにより多様なアプリケーションに対応できる。

MPT モード : ミドル-ベースノートの匂い成分をターゲットとする場合

モジュール 1 : グラスビーズトラップ

モジュール 2 : Tenax トラップ

モジュール 3 : クライオフォーカストラップ

CTD モード : トップノートの匂い成分をターゲットとする場合

二酸化炭素含量の高い試料の場合

モジュール 1 : ブランクトラップ

モジュール 2 : Tenax トラップ

モジュール 3 : クライオフォーカストラップ

DualTenax モード : ミドル-ベースノートの匂い成分をターゲットとする場合

アルコール含量の高い試料の場合

モジュール 1 : グラスビーズ/ Tenax トラップ

モジュール 2 : Tenax トラップ

モジュール 3 : クライオフォーカストラップ

前項で述べた大容量ヘッドスペースサンプリングと Entech7100A 自動濃縮装置を用いた匂い成分分析のアプリケーション例を以下に示す。

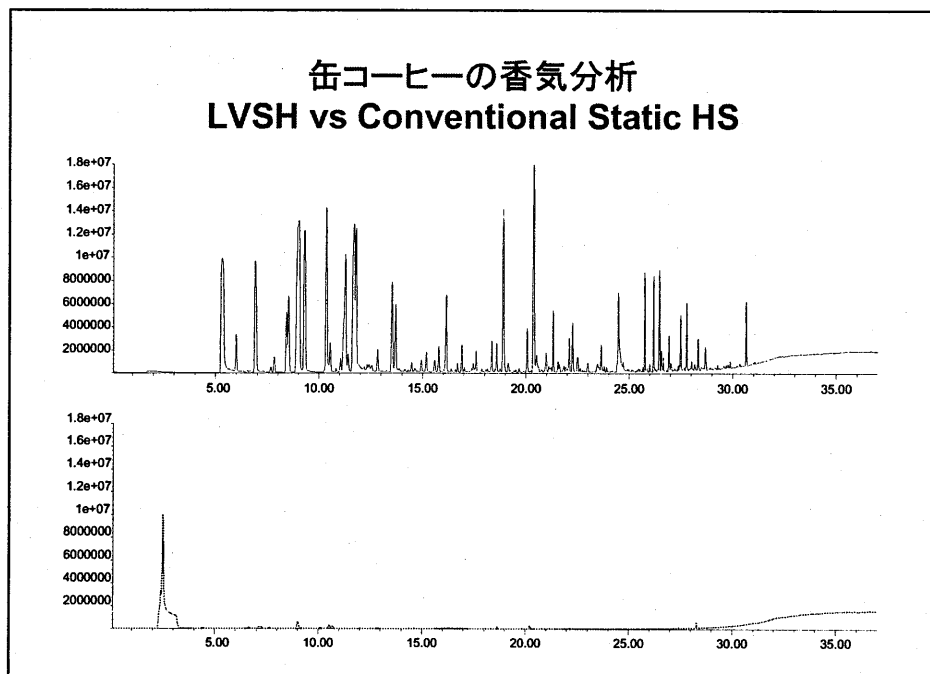


図-8 缶コーヒーの匂い成分分析例

MPT モードによる缶コーヒーの匂い成分分析例を示す (図-8)。クロマトグラムの上段は LVSH を用いて 500ml の jar にコーヒー試料 100 g を入れ、60°C で 15 分平衡化させた後そのヘッドスペースガス 100ml を濃縮し全量を GC-MS へ導入した結果である。下段は通常の 20ml バイアルを用いてコーヒー試料 15g さらに NaCl を入れ、60°C で 15 分平衡化させた後従来のヘッドスペースサンプラーを使用して 3ml ループへ導入し、スプリット比 15 : 1 で GC-MS へ導入した結果である。同スケール表示から LVSH により匂い成分が高感度に検出できていることがわかる。また、共存する水や二酸化炭素が効率よく除去されていることがわかる。

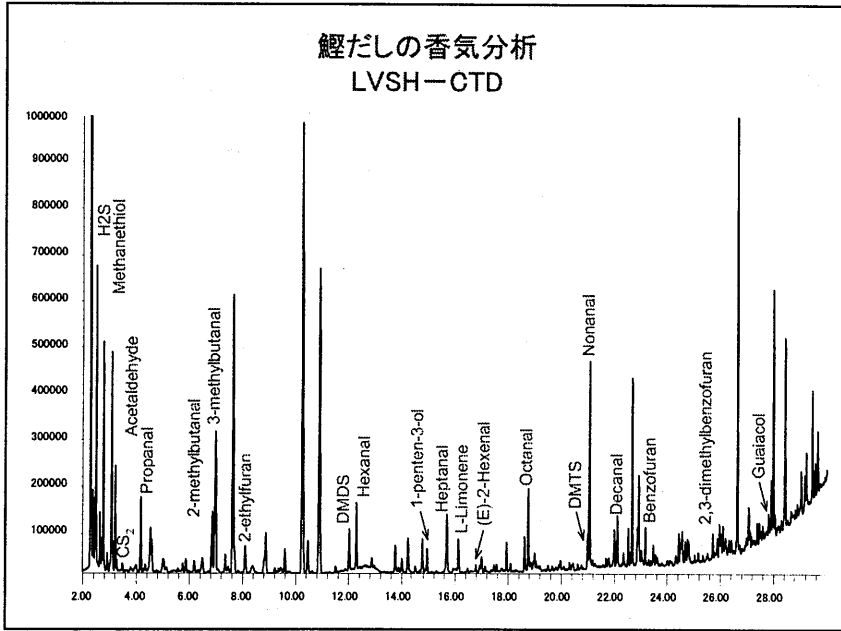


図-9 鰹だしの匂い成分分析例

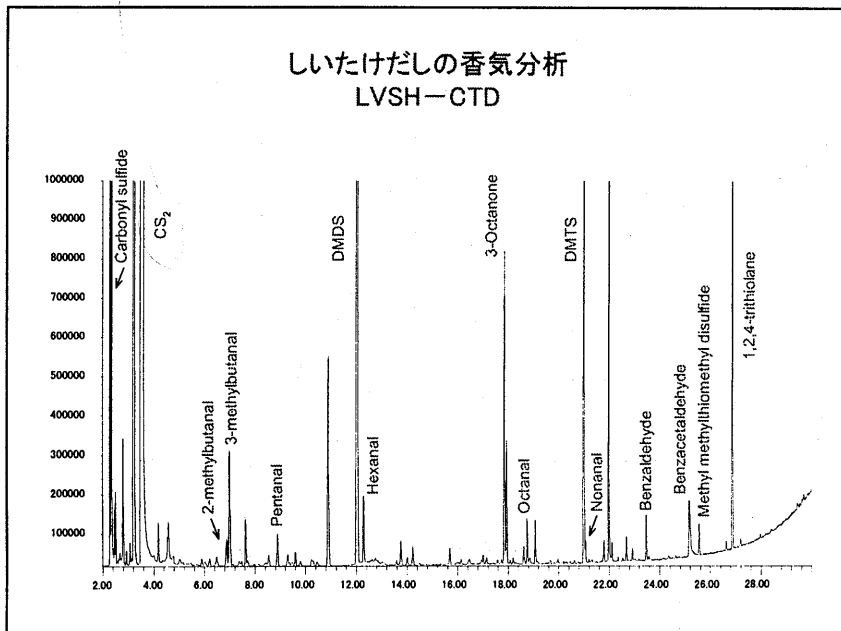


図-10 しいたけだしの匂い成分分析例

CTDモードによる鰹だし・しいたけだしの匂い成分分析例を示す(図-9、10)。CTDモードでは-20℃に冷却したモジュール1:ブランクトラップにおいて水およ

びエタノールなどを凝縮させ、同時に-65℃に冷却したモジュール 2 : Tenax トラップにおいて VOCs をトラップする。CTD モードではモジュール 1 と 2 が直列につながっているためモジュール 1 で凝縮しない成分は Tenax トラップに保持される。このとき Tenax トラップでは二酸化炭素の除去を行っており、Tenax トラップの冷却温度は二酸化炭素が破過する温度に設定しているため、VOCs のみを Tenax トラップへ保持させることができる。その後 Tenax トラップから VOCs を加熱脱離し冷却したクライオフォーカストラップでバンド幅を縮め、急速加熱し VOCs を GC、GC・MS へ導入する。

図-8、9は LVSH を用いて 500ml の jar にだし汁試料 300 g を入れ、60℃で 15 分平衡化させた後そのヘッドスペースガス 100ml を濃縮し全量を GC・MS へ導入した結果である。CTD モードではトップノートの匂い成分の回収がよく、硫化水素や硫化カルボニルなどが高感度に検出されている。

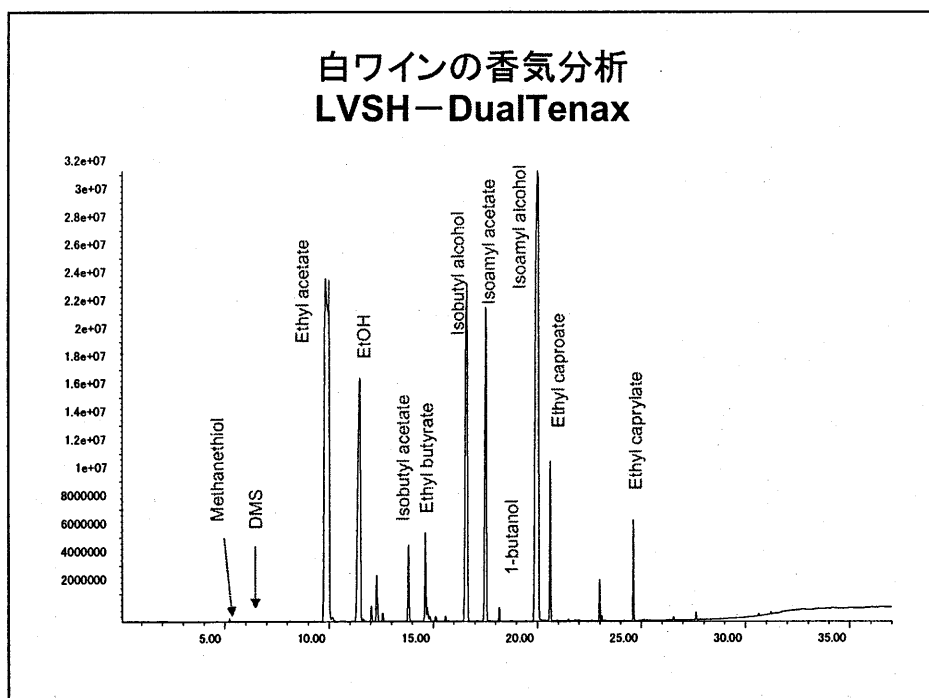


図-11 白ワインの香気分析例

Dual-Tenax モードによる白ワインの匂い成分分析例を示す (図-11)。Dual-Tenax モードではモジュール 1 : グラスビーズ/Tenax トラップでエタノール以降の VOCs をトラップさせながら水、エタノールの除去を行う。そのためエタノールより前に溶出する VOCs についてはエタノールと同様に破過してしまうためミドルベースノートの匂い成分分析に適している。図-10 は LVSH を用いて

500ml の jar に白ワイン試料 100 g を入れ、室温で 15 分平衡化させた後そのヘッドスペースガス 100ml を濃縮し全量を GC-MS へ導入した結果である。

まとめ

大容量ヘッドスペースサンプリングと Entech7100A 自動濃縮装置を組み合わせることにより人間が感じる匂いにもっとも近い成分組成で匂い成分の高感度分析が可能となる。また低温濃縮の際に問題となる共存する水や二酸化炭素の除去はマイクロスケール化されたパージ&トラップにより効率よく行うことができる。さらにモジュール 1 および 2 のトラップの組み合わせを変えることにより異なる夾雑成分の除去を効率よく行えるため、匂い成分分析において多くのアプリケーションに対応できると考える。

References

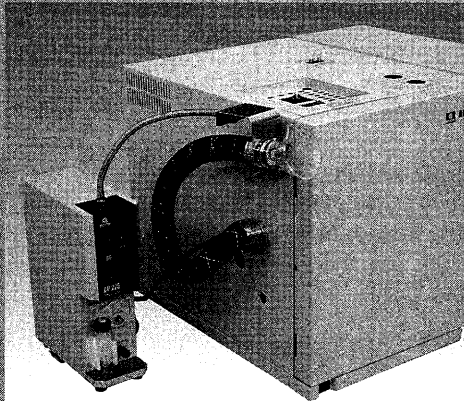
- 1) N.Ochiai, A.Tsuji, N.Nakamura, S.Daishima, D.B.Cardin, J. Environ. Monit., First published as an advanced article on the web (2002).

MEMO

広告

ジーエルサイエンス株式会社

日本アナリスト株式会社



GC-4000+OP275の搭載例

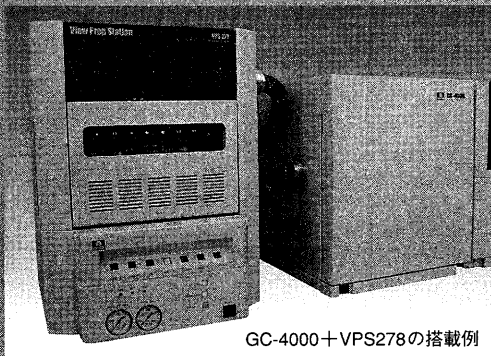
GCで分離し、さらに臭いでも判別する スニフィンクポート OP275

GCで検出された香気成分ピークをオペレータの臭覚により効率よく同定します。
温度ムラが少ないため、臭いが残りません!



ガスクロマトグラフ GC-4000

ガスクロマトグラフでここまでできるようになりました。

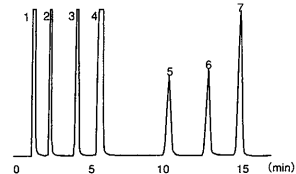


GC-4000+VPS278の搭載例

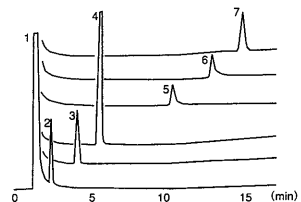
GCで分離し、目的成分を分画精製する 自動GC分取装置 VPS278 View Prep Station

目視で容易に試料の液化状態を確認できます。
独自の流路を採用しているため、精度の高い分画が行えます。

Silicone OV-101 10% Chromosorb WAW DMCS
Glass Col. I.D.3φ × 3M Sample Conc.(20%each)



原液のクロマトグラム



分取後の各クロマトグラム

他サンプルのコンタミを低減できます。

※詳しい資料をご希望の方は下記問い合わせ先まで請求してください。資料請求No. GC0001



ジーエルサイエンス株式会社

本社 営業企画課

〒163-1130 東京都新宿区西新宿6丁目22番1号 新宿スクエアタワー30F

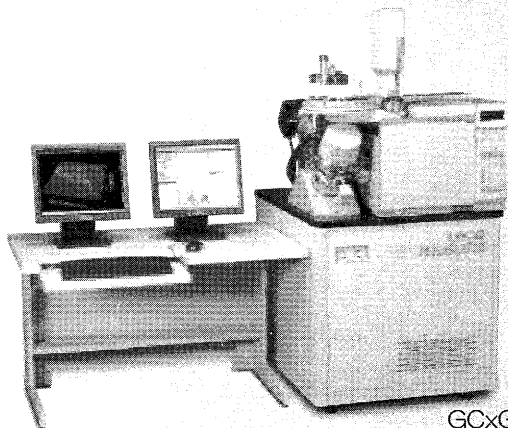
電話 03(5323)6611 FAX03(5323)6622

webページ: <http://www.gls.co.jp/> E-mail: info@glsc.co.jp

PEGASUS

飛行時間型質量分析装置 GCxGC TOFMS

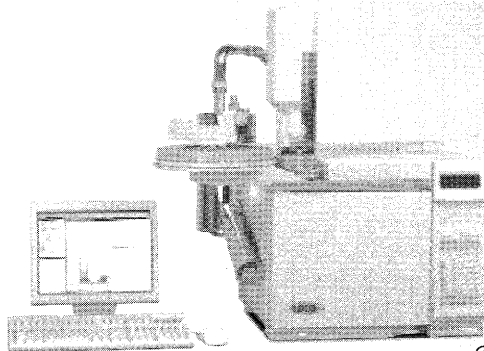
GC-TOFMS”ペガサス”は、TOF質量分析技術とLECO社が独自で開発したChromaTOFソフトウェアを統合して設計された最新の飛行時間型質量分析装置です。最大500スペクトル/秒の高速取込を世界で初めて実現しました。特にGCxGC MSの分析では、この高速取込みは欠かすことの出来ない機能です。



GCxGC TOFMS

包括的二次元ガスクロマトグラフ GCxGC FID

自動ピーク検出とマスペクトルのデコンボリューションで定評のあるChromaTOFソフトウェアを基本に開発されたGCxGC FIDシステムです。熱モジュールを介して極性の異なる二種類の固定相を接続することにより、比類のない分離能力を発揮します。



GCxGC FID

日本アナリスト株式会社

LECO

■ 本社 〒141-0031 東京都品川区西五反田3丁目9番23号
Tel:03-3493-7281 Fax:03-5496-7935
大阪(支) Tel:06-6849-7466 Fax:06-6842-2260
九州(営) Tel:093-884-0309 Fax:093-873-1190

米国LECO社製
GC-TOFMS
ペガサス

団体会員名簿・運営委員名簿

(2004年11月現在)

ガスクロマトグラフィー研究懇談会団体会員名簿(五十音順、2004年11月現在)

団体名	郵便番号	住所
味の素(株)ライフサイエンス研究所	210-8681	神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1
(財)岡山県環境保全事業団環境調査部	701-0212	岡山県岡山市内尾665-1
小川香料(株)素材研究所	279-0032	千葉県浦安市千鳥15-7
(財)化学物質評価研究機構東京事業所	345-0043	埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600
関西ペイント(株)技術本部技術研究所	254-8562	神奈川県平塚市東八幡4-17-1
関東化学(株)草加工場	340-0003	埼玉県草加市稲荷町1-7-1
キリンビバレッジ(株)開発研究所	230-8628	横浜市鶴見区生麦1-17-1テクノビレッジセンター3階
三共(株)研究本部製品開発研究所	254-0014	神奈川県平塚市四之宮1-12-1
ジーエルサイエンス(株)武蔵工場	358-0032	入間市狭山ヶ原237-2
シグマアルドリッチジャパン(株)	140-0002	東京都品川区東品川2-2-24天王洲セントラルタワー4階
(株)島津製作所技術研究本部技術推進部	604-8442	京都府京都市中京区西ノ京桑原町1
信越化学工業(株)直江津工場	942-8601	新潟県中頸城郡頸城村西福島28-1
新日本石油(株)研究開発本部中央技術研究所	231-0815	神奈川県横浜市中区千鳥町8
住友金属鉱山(株)中央研究所	272-0835	千葉県市川市中国分3-18-5
(株)ゼオン分析センター	210-9507	神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1
大陽東洋酸素(株)川崎技術研究所	210-0866	神奈川県川崎市川崎区水江町3-3
東京ガスケミカル(株)ファインケミカルセンター	235-0017	神奈川県横浜市磯子区新磯子町30-7
東京化成工業(株)クロマト事業部	114-0003	東京都北区豊島6-15-9
(株)東レリサーチセンター	520-8567	滋賀県大津市園山3-3-7
日化テクノサービス(株)技術部分析・試験センター	317-8555	茨城県日立市東町4-13-1
ニチバン(株)メディカル研究所	350-1293	埼玉県日高市大谷沢西原100
(株)日京クワイエット食品衛生・安全推進室	245-0053	横浜市戸塚区上矢部町2289
日本化学工業(株)	136-0071	東京都江東区亀戸9-15-1
日本電子(株)分析機器技術本部	196-0021	東京都昭島市武蔵野3-1-2
日本分析工業(株)	190-1213	東京都西多摩郡瑞穂町武蔵208
日本ミリポア(株)	108-0073	東京都港区三田1-4-28三田国際ビル
(株)パーキンエルマー・ジャパン分析機器事業部	220-0004	横浜市西区北幸2-8-4横浜西口NKビル12階
バリアンテクノロジーズジャパンリミテッド	108-0023	東京都港区芝浦 4-16-36住友芝浦ビル8階
(株)日立サイエンスシステムズ	312-0033	茨城県ひたちなか市市毛1040
(株)日立ハイテクノロジーズライフサイエンス事業統括本部	105-8717	東京都港区西新橋1-24-14
(株)ブリヂストン研究開発第1本部	187-8531	東京都小平市小川東町3-1-1
フロンティア・ラボ(株)	963-8862	福島県郡山市菜根1-8-14
(株)化学分析コンサルタント	174-0041	東京都板橋区舟渡1-7-3
(株)三菱化学科学技術研究センター	330-0332	茨城県稲敷郡阿見町中央8-3-1
横河アナリティカルシステムズ(株)	192-0033	東京都八王子市高倉町9-1

ガスクロマトグラフィー研究懇談会運営委員名簿(2004年11月現在)

委員長	保母 敏行	東京都立大学名誉教授
副委員長	水石 和子	都立健康安全研究センター
	前田 恒昭	(独)産業技術総合研究所
委員	秋山 賢一	(財)日本自動車研究所
	臼倉 浩一	(株)パーキンエルマー・ジャパン
	金子 広之	東京化成工業(株)
	栗田 信二	(株)日立サイエンスシステムズ
	斉藤 壽	(株)島津製作所
	代島 茂樹	横河アナリティカルシステムズ(株)
	竹内 正博	(有)GC技術研究所
	竹田 一郎	元 物質工学工業技術研究所
	中釜 達朗	東京都立大学大学院
	中里 正光	ジーエルサイエンス(株)
	古野 正浩	ジーエルサイエンス(株)
	本田 俊哉	(株)日立ハイテクノロジーズ
	山上 仰	西川計測(株)
	山田 郁	ライオン(株)
	和田 豊仁	(株)島津製作所
	渡辺 征夫	国立保健医療科学院
	渡辺 忠一	フロンティア・ラボ(株)
事務局	田中一二三	(社)日本分析化学会

○本研究懇談会のホームページ(<http://bunseki.apchem.metro-u.ac.jp/index.html>)では、研究会のご案内、入会などに関する情報がご覧いただけます。

○事務局住所:

〒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)日本分析化学会 ガスクロマトグラフィー研究懇談会事務局

TEL: 03-3490-3351, FAX: 03-3490-3572

「” におい” とガスクロマトグラフィー」

(第 265 回ガスクロマトグラフィー研究懇談会 特別講演会資料) ¥2,000 円

2004 年 12 月 8 日 初版第 1 刷

編 者 中釜達朗

発 行 (社)日本分析化学会

ガスクロマトグラフィー研究懇談会

住 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

電 話 03-3490-3351、FAX 03-3490-3572

ISBN: *****

