

※本資料は、Alpha MOS(フランス)にて分析した結果に基づくものです。

要約

本アプリケーションノートは、洗浄水中の発酵臭の迅速かつ高感度な分析方法を示しています。フラッシュGCノーズHERACLES II は、水のヘッドスペースに含まれる揮発性化合物を90秒以内に分離することができ、化合物ライブラリAroChemBase（オプション）を利用することで、水の異臭と関連する短鎖のアルコールや酸を推定することができます。優れた直線性と3%以下の再現性を確認した後、上記の異臭に関連する揮発性化合物の定量を行いました。

目的

多くの食品の製造工程において、洗浄やすすぎに水が利用されています。生産量によっては大量の水を必要とするため、洗浄工程において水の再利用も行われます。しかし、交換せずに何度も同じ水を使用すると、異臭成分が洗浄水中で濃縮され、製品に移香する可能性があります。水の交換頻度を決定するためには、臭気発生をモニタリングする必要がありますが、そうした用途にフラッシュGCノーズHERACLES II を利用することができます。

分析条件

フラッシュGCノーズHERACLES II は、2種類のカラム（微極性のMXT-5と低／中極性のMXT-1701）と2つの水素炎イオン化検出器（FID）を内蔵した超高速GCで、オートサンプラHS100を取り付けて使用しました。本システムの特徴である2種類のカラムのクロマトグラムが同時に得られることにより、一方のカラムで共溶出する化合物でも、他方のカラムで分離し、化合物の推定を行うことができます。また、高速の昇温率（最大5℃/秒）によって、測定時間は1～3分と非常に短く、7分間隔での分析が可能です。カラムの前にはTenaxトラップが搭載されており、注入されたヘッドスペースを濃縮し、高感度の分析が可能です。

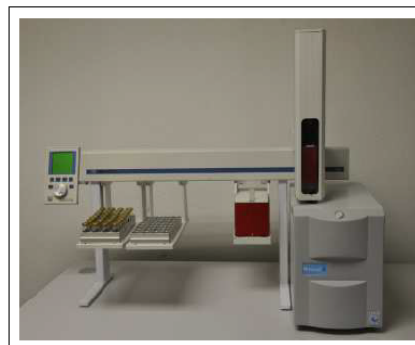


図1：HS100オートサンプラとフラッシュGCノーズ HERACLES II

サンプルを入れた50mLバイアル（図2）を加温された専用トレイ上で加熱し、そのヘッドスペースを採取、分析しました。この分析は、20mLバイアルで行うこともできます。その場合、HS100オートサンプラに付属するオーブンで加熱を行います。



図2：50mLバイアル用8ポジショントレイセット

分析条件を表1に示しました。

表1：HERACLES IIパラメータ

パラメータ	設定値
サンプル量	5mL
バイアルサイズ	50mL
ジェネレーション温度	50℃（加温されたトレイ上で）
ヘッドスペース注入量	5mL
トラップ吸着温度	40℃
トラップ脱離温度	240℃
カラム圧	80kPa(0秒)→140kPa@1kPa/秒
カラム昇温条件	40℃（2秒）→280℃（88秒）@3℃/秒
データ取得時間	90秒
測定間隔	7分

化合物ライブラリAroChemBaseを用いて、揮発性化合物を推定しました。このデータベースは、各種カラムの保持指標情報を持つ44,000個の化合物から構成されています。このデータベースのうち、2,200成分については、化合物のにおい同定に有用な官能記述子が含まれており、クロマトグラムに検出された化合物の性質の調査にも用いることができます。

サンプルと標準物質

ポテトの製造ラインの洗浄工程で使用された水のサンプル（表2）を試験しました。

表2：サンプル内容

使用時間	においレベル
新鮮な水（0時間）	弱
4時間	弱
10時間	弱
19時間	中間
48時間	強い異臭
50時間	強い異臭
54時間	強い異臭

エタノールに溶解したアルカン混合物（n-ヘプタンからn-ヘプタデカン）を分析し、クロマトグラムのピークの保持時間を保持指標に変換しました。推定された化合物の中から、butan-1-ol（Fluka, ref. 19417）、3-methyl butan-1-ol（Sigma, ref.19392）について、それぞれ0、0.5、1.0、1.5、2.0mg/Lになるように脱イオン水で希釈した溶液を用いて検量線を作成しました。

結果と考察

リンス工程中の水の中で生成する揮発性化合物を、わずか90秒で高感度に検出することができました（図3、図4）。MXT-1701において共溶出していた幾つかの化合物がMXT-5では分離され、その逆の結果（MXT-5で共溶出、MXT-1701で分離）も観察されました。

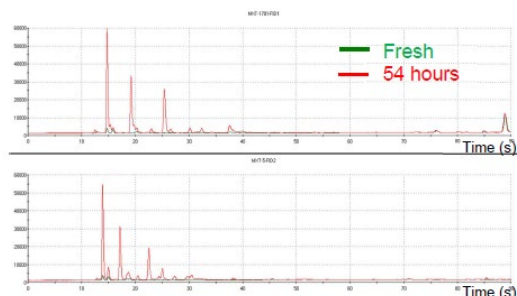


図3：新鮮な水と異臭のする水の揮発性化合物のプロファイル



図4：図3のクロマトグラムのレーダーチャートによる表現

水サンプルの揮発性化合物のデータに対して、統計処理を行いました。主成分分析により、使用時間の増加に伴って異臭レベルが明らかに増加することが示されました（図5）。



図5：水サンプルの揮発性化合物プロファイルの主成分分析結果

この異臭の変化は、統計的品質管理チャート（図6）によってモニタリングすることができます。チャートを分析メソッドとリンクすることで、オンラインで結果を出力することもできます。

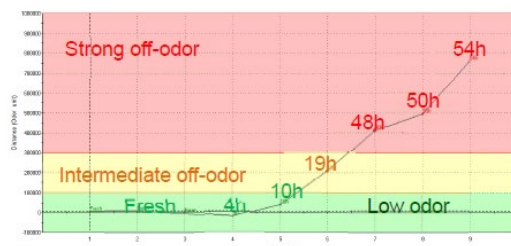


図6：水サンプルのにおいの統計的品質管理チャート

主要なピークの保持指標をもとに、AroChemBaseを用いて揮発性化合物の性質を調べました（表3）。ほとんどの化合物がアルコール類であることがわかり、推定された化合物のいくつかは、標準物質を分析することで確認しました。

表3 AroChemBaseによって推定された主な揮発性化合物

RT MXT-5	RT MXT-1701	推定された 化合物	におい 記述子
13.9	14.8	ethanol	アルコール
15.0	15.8	acetone	接着剤
17.6	19.2	propan-1-ol	プラスチック
18.6	20.2	butan-2-ol	ワイン様
22.5	25.4	butan-1-ol *	発酵した
24.4	26.6	pentan-2-ol *	刺激のある
25.0	25.4	pentanal	ハーブ様の
27.3	30.2	3-methyl butan-1-ol *	チーズ
29.7	37.6	2-methyl propionic acid *	チーズ

* 異臭に関連する化合物

これらの化合物のうち、butan-1-olと3-methyl butan-1-olは、洗浄水の異臭に深く関与していると考えられます。水にこれらの揮発性化合物を添加した標準溶液を用いて検量線の作成を試みました（図7と図8）。2種類の化合物の検量線は、0～2mg/Lの範囲で良好な直線性を示しました。

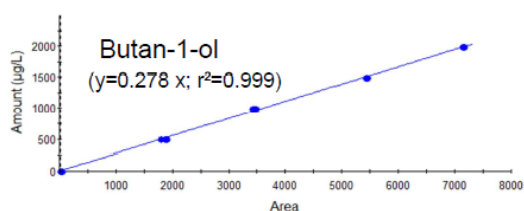


図7：MXT-5カラムにおけるbutan-1-olの検量線

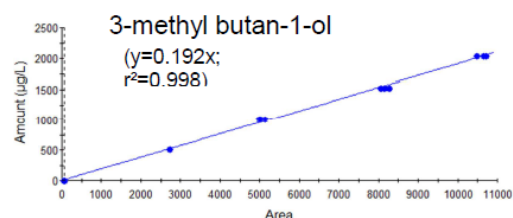


図8：MXT-5カラムにおける3-methyl butan-1-olの検量線

54時間使用後の水サンプルの再現性に関するデータを表4に示しました。低濃度の範囲においても、相対標準偏差（%RSD）は3%未満を示し、優れた再現性を示しました。

表4 54時間使用サンプルの定量再現性

	Butan-1-ol	3-methyl butan-1-ol
繰り返し分析回数	5	5
平均濃度 (mg/L)	1.905	0.198
標準偏差 (mg/L)	0.009	0.005
RSD (%)	0.5	2.5

これら2種類の化合物の定量限界は、0.1mg/Lと推定されました。

これらの2種類の化合物について、各サンプルの定量を行いました（図9）。これらの化合物は、使用時間に伴って濃度が増加し、検知された異臭の強度と高い相関を示しました。

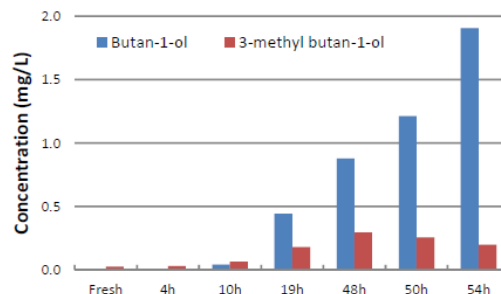


図9：水サンプルのbutan-1-olと3-methyl butan-1-olの濃度

結論

HERACLES II によって、わずか数分で高感度かつ優れた再現性を持って、水の異臭を分析することができました。また、AroChemBaseデータベースを利用することで、butan-1-ol、pentan-2-ol、3-methyl butan-1-olのようなアルコール類と3-methyl propanoic acidが推定され、これらが異臭に関与していると推測されました。

これらの化合物は、統計的品質管理チャートや検量線による定量によってモニタリングすることができます。butan-1-olと3-methyl butan-1-olの定量に関して、検量線は優れた直線性を示し、0～2mg/Lの濃度範囲における相対標準偏差は2.5%を下回り、優れた再現性を示しました。また、今回の試験方法では、定量限界0.1mg/Lの高い感度を示しました。

本アプリケーションノートの試験によって、フラッシュGCノーズHERACLES IIIは、洗浄水のおい品質を迅速に評価することができ、洗浄水交換のタイミングの意思決定に応用できることが示されました。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

2012年7月