

Application Note

Instrument: Pegasus BT® System



GC-TOFMSを用いた生活の中のさまざまな臭いの網羅的解析

LECOジャパン合同会社 質量分析営業部

キーワード： TOFMS、におい、オフフレーバー、飛行時間型、Mono Trap、質量分析

はじめに

生活空間にはさまざまなニオイが存在しており、発生源やその要因も多岐にわたっている。たとえば、寝室に漂う臭気要因としては、布団や枕やパジャマなどに染み付いた汗、体臭や口臭といった人から発せられる臭い、換気不足による部屋の湿気やカビによる臭い、ペットの臭いなどが考えられ、トイレに漂う臭気としては、排泄物や排泄時に飛び散ってしまった尿、カビなどが発生源として考えられる。臭気を抑制するためには、上記で挙げたような発生源を特定し、抑制していくことが最も効果的ではあるが、生活習慣上不可能な場合も多い。そのため、発生した臭気を効率よく捕集し、消臭または脱臭する手段が必要となる。手法としては、化学的消臭、物理的消臭、生物的消臭、感覚的消臭の4つに大別され、共通していることは対象となる臭気の構成成分を正確に把握しなければ、十分な消臭効果を発揮できないということである。現在、芳香消臭脱臭剤協議会の自主基準に基づく消臭剤または脱臭剤効果試験や日本電気工業会JEM 1467「家庭用空気清浄機」付属書1に基づいた脱臭性能試験等による消臭および脱臭の効果についての評価が行われている。しかしながら、誰かの家を訪問した際にその家特有のニオイを感じるように、住まいに漂うニオイは、生活習慣や家族構成、間取り等から影響を受ける可能性があり、それらが混ざり合っその家ならではの独特の匂いを構成していると考えられる。そこで本検討では、家族構成や生活習慣の異なる4家庭の室内のニオイを網羅的に分析する手法を用いて、居住環境の差異が臭気成分の種類や構成に影響を与えるのか、共通する部分と異なる部分に着目しながら検証を試みた。

実験

住居のニオイの捕集手法

捕集を実施した場所は、各家庭のリビングルーム中央で行い、捕集方法としてシリカモノリス構造を持ち高い捕集効率を有するモノトラップ(Mono Trap DCC18：GLサイエンス)を用いて室内空気中の成分を家族構成や生活環境の異なる4家庭で各n=3捕集を行った。

また、分析対象である各家庭のニオイの構成に影響すると考えられるいくつかの因子についてヒアリングした。①家族構成 ②間取り ③生活習慣(ペットの有無、喫煙環境、部屋干しの有無、調理の頻度) また、本捕集条件の確認用として臭い物質の濃度が高いと考えられるごみ箱、トイレ、洗濯槽内についても同様の手法により空気中成分の捕集を行った。

分析機器と分析条件

本検討では、分析手法としてより簡便な網羅的解析を目的とし、分析装置にはフルスペクトル取得での高感度分析を可能にするGC-TOFMSシステム(Pegasus BT：LECO、Fig.1)を用い、分離カラムには、Stabilwax-MS (RESTEK)30 mを使用した。室内空気を捕集したモノトラップは、加熱脱着導入を採用した。加熱脱着システムには、マルチショットパイロライザー(EGA/PY-3030D：フロンティア・ラボ)の熱脱着モードを使用し、50℃-30℃/min-250℃(2 min)で熱脱着を行った。



Fig.1 ベンチトップ型GC-TOFMSシステム
Pegasus BT

GC-TOFMS Analytical Conditions	
Injection	Multi-Shot Pyrolyzer EGA/Py-3030D
Sampling	Mono Trap RGPS TD
Injection Volume	1.0 µL
Inlet Mode	Split 1/20
Inlet Temperature	240°C
Carrier Gas	Helium, 1.0 mL/min
Column	Stabilwax-MS, 30 m x 0.25 mm ID, 0.25 µm film thickness
Oven	40 °C (0.5 min) → 10°C/min → 240°C (10 min)
Transfer Line Temperature	240°C
Source Mode	EI
Source Temperature	230°C
Detector	LECO Pegasus BT Time-of-Flight Mass Spectrometer
Acquisition Rate	10 spectra/sec
Stored Mass Range	35 to 550 u
Data Processing	
Software	ChromaTOF ver.5.03
Peak Finding	Non-Target Deconvolution
Library	Wiley9, NIST14, FFNSC

Fig.2 分析条件

解析方法

ChromaTOF®ソフトウェア(LECO)に標準搭載されているデコンボリューション機能(Fig.3)による自動解析システムを用いて、共溶出成分を含む全ピークの変換、スペクトル抽出およびライブラリー照合を行った。近年注目が高まるデコンボリューションを正確に行うためには、スペクトル取得の速さや四重極型質量分析装置のようなスキューイングが起きないことから飛行時間型質量分析装置を用いることが重要である。高品質なマススペクトルを取得することができるPegasus BTシステムによる新しいデコンボリューション(Non-Target Deconvolution)は、ライブラリーとの照合率を向上させ、ノンターゲット分析において、より正確な化合物の定性を行うことを可能にする。

さらに、4家庭各n=3の計12データのアライメントを行い、検出された化合物について統計的解析手法により、検体間比較および共通する成分とそれぞれの家庭における特徴的な成分の抽出を行った。

【結果と考察】

包括的キャラクタリゼーション

LECO社製のChromaTOFソフトウェアの自動解析機能を用いて、各試料からSN100以上のピークが約100~500ピーク検出され室内空気中の複雑なピーク成分の詳細な定性分析を行うことができた。多くの共溶出ピークがデコンボリューションにより分離され、抽出した正確マススペクトルから高い精度でライブラリーによる定性を行うことが可能だった。また、本分析では使用していないが、におい嗅ぎ装置を使用した場合、目的とする臭いが1つの化合物によって特徴づけられているのか、いくつかの化合物による複数のにおい成分が重なり合った複合臭であるかを判別するために、デコンボリューションは必要不可欠となる。

さらに、フルスペクトル取得によるノンターゲット分析を行うことで、二オイ全体の構成を把握することが可能になる。二オイは、それらを構成する化合物の量的なバランスが変わってくると、印象(質)も変化し、バランスが悪くなり異臭/悪臭となって感じるようになる場合もある。このように二オイの分析において、構成される化合物の質と量およびそのバランスを分析することは非常に重要であり、従来ターゲット分析が主であるオフフレーバー(異臭)原因解析分野においても、全構成成分の組成比を把握し、化合物同士の相互

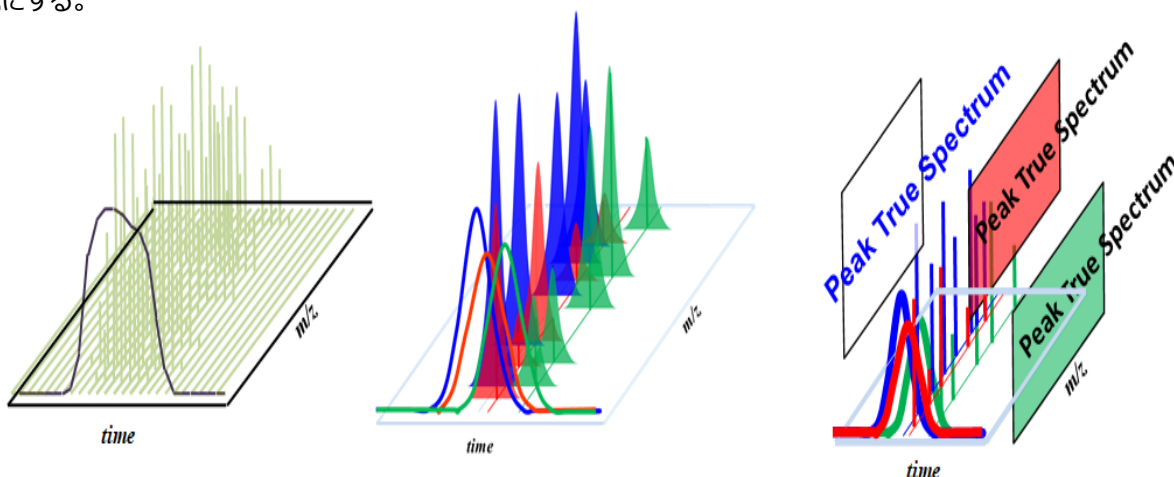


Fig.3 デコンボリューションの仕組み

Application Note

Instrument: Pegasus BT® System



作用を解析することへの重要性が高まっている。ChromaTOFソフトウェアでは、デコンボリューション後のTICによるエリア値算出も可能であり、ニオイに含まれる全化合物のエリア値比較による組成比を簡単に算出することは、ニオイ全体の構成を捉えるために非常に有用である。

本検討で使用したPegasus BT TOFMSシステムは、Fig.4で示すように一般的な四重極型MSのSIMモードと同等の感度でフル質量スペクトルの取得が可能であり、異臭やアレルゲン物質などのターゲット分析とノンターゲット分析による試料全体の詳細な組成解析を1回の分析で完了することができ、「ニオイは異なっているけれども、スクリーニング化合物の強度には違いがない」といった場合にも豊富な情報から原因を明らかにすることが可能である。

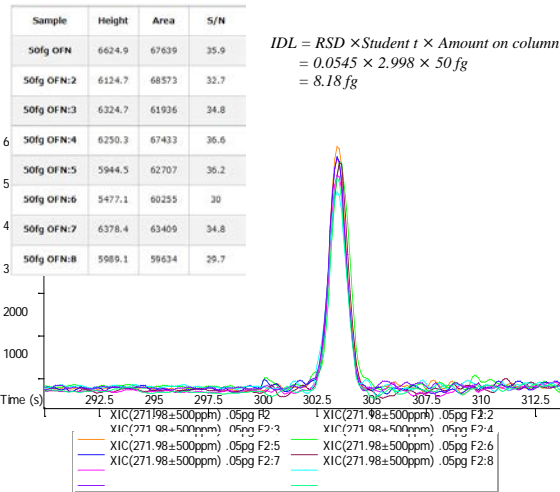


Fig.4 Pegasus BT GC-TOFMSの感度

ゴミ箱内の空気を捕集したサンプルからは、約400ピークが検出された。このゴミ箱には、生ごみ、生活ごみ以外にタバコの吸い殻1本がビニール袋に入れ封をした状態で捨ててあり、デコンボリューションによりタバコ由来成分であるニコチンの検出も確認された。

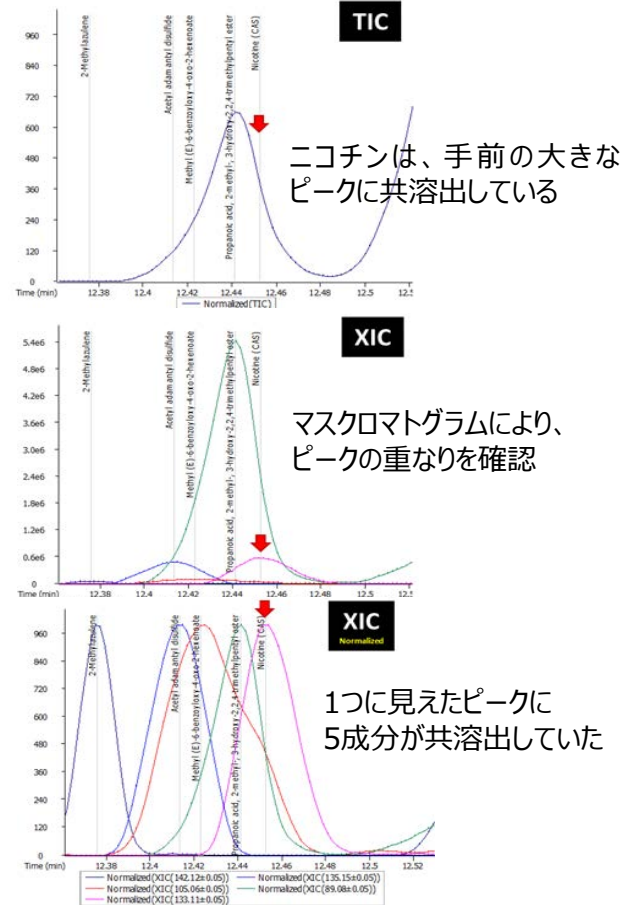


Fig.5 ニコチン検出位置のTICと共溶出ピーク

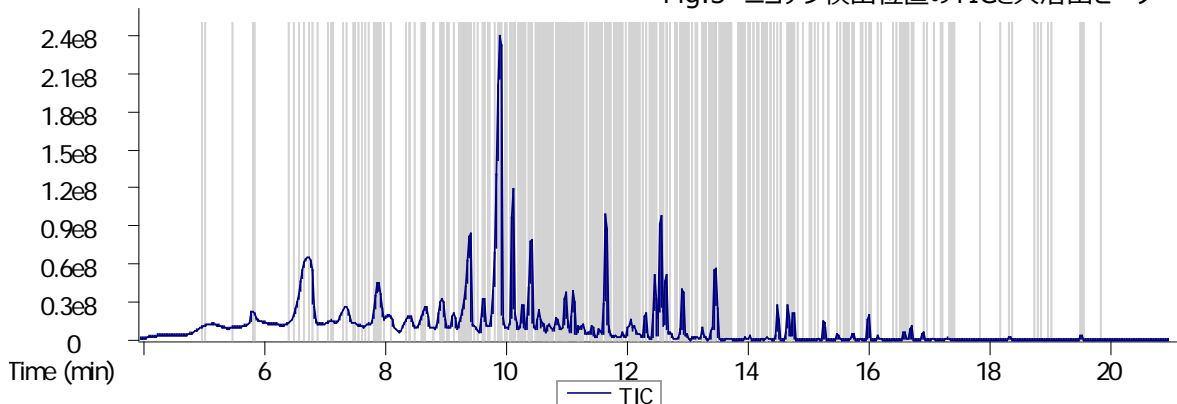
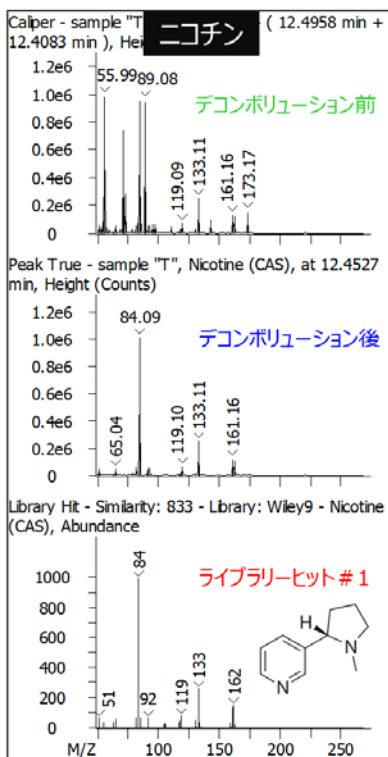
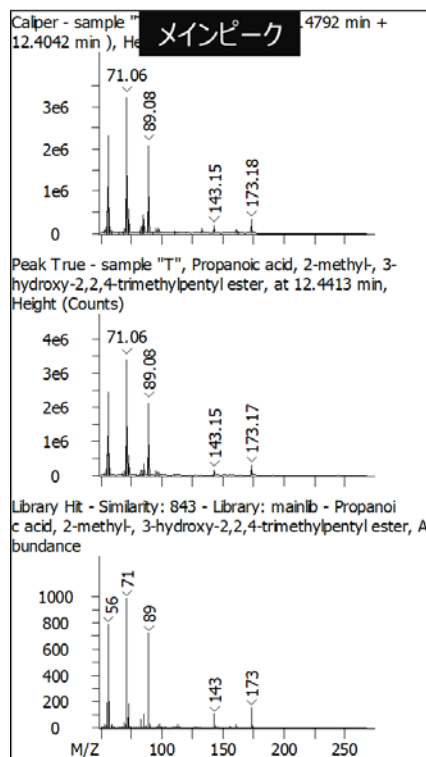


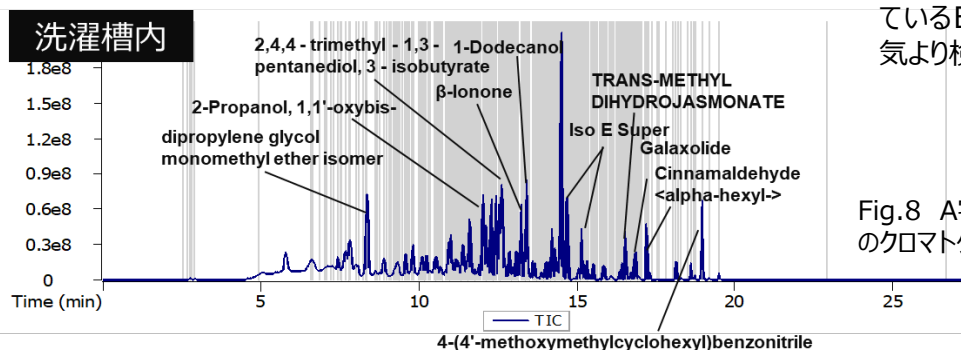
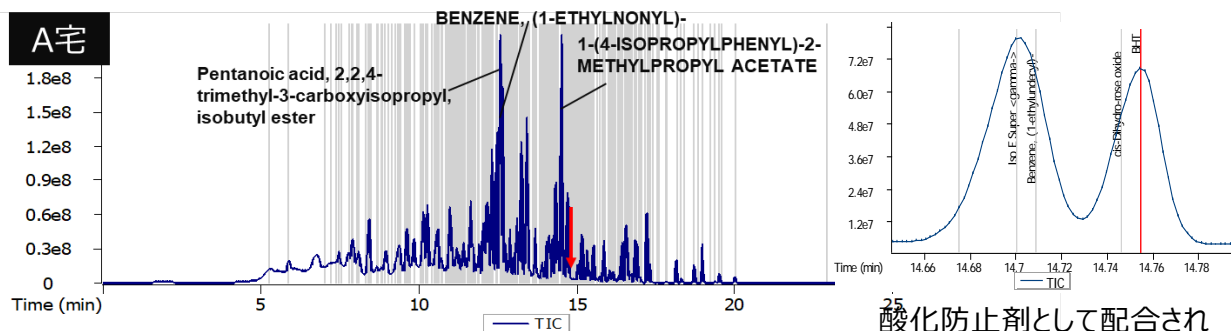
Fig.6 ゴミ箱内の臭いTIC



デコンボリューション前のマススペクトルには、手前に共溶出しているPropanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl esterのピークが持つm/z 71, 89, 173などの影響が多く表れていますが、デコンボリューション後にはそれらは除かれ、高い一致率でNicotineを同定することができた。

Fig.7 デコンボリューション前とデコンボリューション後のマススペクトル

また、A宅では、香料入り洗濯洗剤および柔軟剤を使用しており、ほぼ毎日の頻度で洗濯、部屋干しを行っていた。結果、捕集された室内空気のカロマトグラムは、洗濯槽内の捕集空気のカロマトグラムパターンと類似度が高く、洗濯洗剤や柔軟剤の香料成分の影響が顕著に表れていた。



酸化防止剤として配合されているBHTもA宅の捕集空気より検出された。

Fig.8 A宅と洗濯槽内の捕集空気のカロマトグラムと主な検出化合物

データアライメント～統計的解析手法

デコンボリューション機能による自動ピーク検出、およびライブラリーによる定性を行った4家庭各n=3の合計12データについて、検体間比較を行うStatistical Compareソフトウェア(LECO)によるデータアライメントおよび全検出化合物の分散比に基づくFisher Ratio値の算出を行った。さらにFisher Ratio値上位300化合物を用いた多変量解結果から、4家庭間で共通して検出された化合物や各家庭に特徴的な化合物の抽出を容易に行うことが可能だった。家庭におけるおきの構成成分は、アルデヒド類や脂肪酸類などの共通する化合物も確認したが、4家庭それぞれに異なっており、各家庭における特徴的な成分は、家族構成や生活習慣が大いに影響していると考えられた。

	家族構成	調理頻度	洗濯	洗剤
A	女性1 子供1	ほぼ毎日	部屋干し	香料入り
B	男性1 女性1	ほぼ毎日	部屋干し	無香料
C	男性1 女性1	ほぼ毎日	洗濯乾燥機	無香料
D	男性1	時々	部屋干し	香料入り

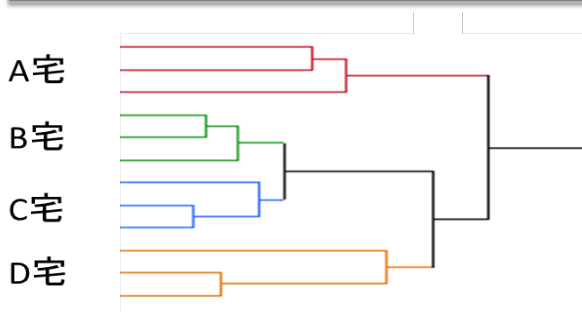


Fig.8 各家庭の生活環境と分析結果のクラスター解析による系統樹

まとめ

すべての家庭から検出された化合物としては、アルデヒド類が多く、これらは人体由来の皮脂や調理時の油の酸化から生じていると推定できた。次いで、脂肪酸類も共通して多く検出されており、

これらも人体由来や生ごみなどが原因と考えられた。D宅では、脂肪酸類のピーク強度が他のピークと比較して少なかったが、要因として捕集期間中のほとんどが不在であったことが考えられた。各家庭に特徴的な成分としては、A宅ではエステル類が多く、これらは前述したように洗濯洗剤および柔軟剤から生じていることが示唆された。またD宅においてもいくつかの香料成分が確認されており、これらも同様に洗濯洗剤や消臭剤由来成分であると考えられた。

今回の捕集方法では、捕集場所の体積を考慮に入れてなかったため、4家庭での捕集成分濃度に差がみられた。しかしながら、家庭における空気をモントラップで捕集し、GC-TOFMS分析を行うという手法は、非常に簡便でありながら4家庭それぞれの特徴を捉えることが可能であり、悪臭原因の追究はもちろんのこと、ニオイを構成するすべての成分を網羅的に把握することは、より消臭効果の高い消臭剤や脱臭剤の開発にも有用であると考えられる。また、本検討で用いたPegasus BT GC-TOFMSのデコンボリューション機能は、家庭のニオイを構成する多種多様な共溶出した成分を分離、検出するために非常に重要であり、正確に構成全体を把握するために必要不可欠であった。本ワークフローは、生活におけるさまざまな場所やモノのニオイについて応用が可能であり、成分を特定せずニオイ全体にアプローチすることができるため、新たなニオイ成分の発見も期待できる。