

*本資料は、メーカーより提供されたペットフードサンプルについて、Alpha MOS（フランス）にて分析した結果に基づくものです。

目的

風味増強剤はペットフード製品に頻繁に使用されています。このような原料の品質は、最終製品に多大な影響を与えるため、ペットに好まれるフードとしての成功に繋がります。品質管理では、風味に寄与する化合物と好ましくない異臭化合物の検出と定量を行います。その目的のために、ガスクロマトグラフィーは最も一般的に利用されている手法の一つです。本アプリケーションノートは、ペットフード原料中の異臭成分を定量し、全体的な官能プロファイルと比較するために、迅速、高感度かつ信頼できる技術としての電子嗅覚システムの適用可能性を調査したものです。

装置

フラッシュ GC ノーズ HERACLES II

フラッシュ GC ノーズ HERACLES II (図 1)は超高速 GC の技術を基盤にしています。極性の異なる 2 種類のメタルカラム（微極性の MXT-5 と低/中極性の MXT-1701、長さ = 10m、内径 = 180 μ m）が並行に配置され、各々に水素炎イオン化検出器（FID）が接続されています。従って、同時に 2 つのクロマトグラムが得られ、化合物のより明確な絞り込みが可能となります。ヘッドスペース注入と液体注入の 2 つのモードから選択できます。また、ペルチェ式クーラー（0-260 $^{\circ}$ C）によって温度制御された固相吸着トラップが内蔵されているため、低分子の揮発性化合物の効果的な予備濃縮を実現し、優れた感度（pg オーダー）を示します。高速のカラム昇温速度（最大 600 $^{\circ}$ C/min）により、数分以内に結果が得られ、分析サイクルはおおよそ 5-8 分となります。



図 1: 超高速 GC 技術をベースにしたフラッシュ GC ノーズ HERACLES II

HERACLES II には、サンプリングと注入の自動化のために、オートサンプラ（HS100）が取り付けられています。装置は AlphaSoft という専用ソフトウェアで操作します。AlphaSoft は、標準的なクロマトグラフィーの機能に加え、サンプル間のフィンガープリント分析と比較、定性や定量モデル、品質管理手法のようなケモメトリクス解析のツールを提供します。

AroChemBase: 化合物のスクリーニングと官能的特徴づけのための保持指標ライブラリ

HERACLES II には、AlphaSoft 内で利用可能なモジュール、AroChemBase（アロケムベース）が追加されました。AroChemBase は化合物の名称、CAS 番号、分子量、保持指標、官能属性と関連する文献情報のライブラリで構成されています。

AroChembase を用いると、HERACLES II によって得られたクロマトグラムのピークを直接クリックすることで、化合物のスクリーニングと官能的特徴を知ることができます。

サンプルと分析条件

ペットフード 16 サンプル (S1-S16)をそれぞれ 3 本ずつ分析しました（表 1）。

AroChemBase を用いて化合物を推定するために、アルカン溶液（n-ヘキサン- n-ヘキサデカン）を分析し、保持時間を保持指標に変換しました。

関連する 4 種類の異臭化合物（ヘキサナール、p-クレゾール、イソ吉草酸、インドール）を定量するために、リファレンスとなるペットフードサンプル S1 に異臭化合物の標準溶液を添加し、検量線を作成しました。標準溶液として以下の純品を使用しました：ヘキサナール (Aldrich, ref 11.560-6), p-クレゾール (Acros, ref. 405740050), イソ吉草酸 (Acros, ref. 156690100)、インドール (Acros, ref. 122150100)

主な分析条件

表 1: ペットフードのにおい分析のための
HERACLES II パラメータ (ヘッドスペース注入)

パラメーター	設定値
サンプル量	1g / 20mL バイアル
ヘッドスペースジェネレーション温度	110°C
ヘッドスペース注入量	5000 µl
トラップ吸着温度	50°C
カラム温度	40°C (5 秒) to 270°C (21 秒) @200 °C/分
データ取得時間	95 秒
検出器温度	260°C
測定間隔	8 分

結果: 異臭の定量

クロマトグラム

HERACLES II によって得られたクロマトグラムは、ヘキサナール、イソ吉草酸、p-クレゾール、インドールの明確な分離を示しました (図 2)。

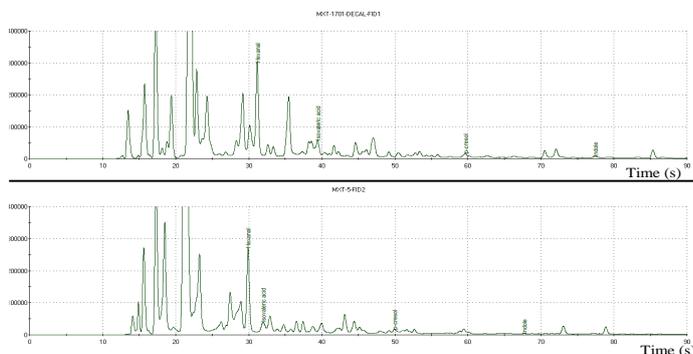


図 2: ペットフードサンプルの 2 種類のカラムのクロマトグラム

異臭成分の定量

サンプル S1 に異臭成分を段階希釈して添加していく標準添加法により、各化合物の検量線を構築しました (図 3)。

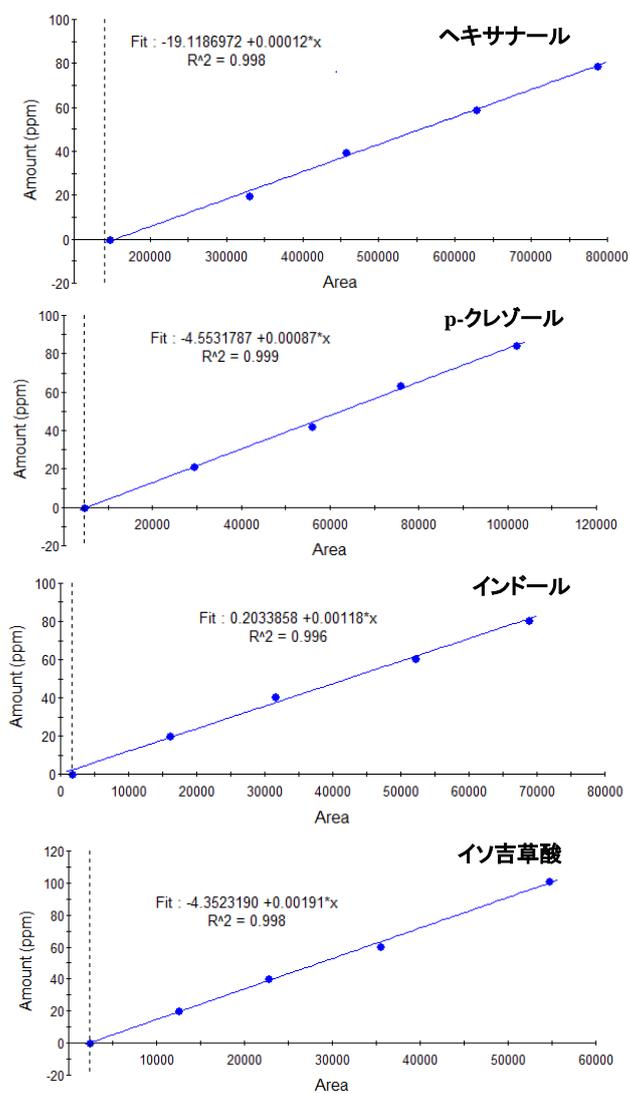


図 3: ヘキサナール、p-クレゾール、インドール、イソ吉草酸の検量線

全ての化合物について、0~100 µg/g の範囲における検量線の相関係数 R² は 0.996~0.999 を示し、高い直線性を示しました。これらの結果から、得られた検量線を用いて、ペットフード中の 4 種類の化合物の定量を行いました (表 2)。

サンプル	ヘキサナール	インドール	イソ吉草酸	p-クレゾール
S1	20	2,7	24	3,5
S2	7	7,5	55	2,6
S3	9	9,2	95	2,3
S4	14	0,0	38	2,1
S5	16	2,8	52	1,3
S6	5	3,3	37	1,8
S7	10	4,8	21	2,1
S8	34	5,7	182	8,5
S9	17	3,3	51	3,5
S10	30	5,0	162	3,6
S11	33	6,7	182	4,6
S12	16	4,0	93	4,6
S13	70	2,5	102	3,3
S14	77	2,7	135	2,1
S15	48	2,8	104	2,0
S16	137	2,9	208	2,7

表 2: 風味増強剤中の 4 種類の異臭成分の濃度
(単位: $\mu\text{g/g}$ or ppm)

再現性の確認

サンプル S1 を 10 回測定し、再現性を確認しました (表 3)。相対標準偏差 RSD は 5%未満であり、許容し得る再現性を示しました。

表 3: 風味増強剤の異臭成分定量における再現性の確認

	ヘキサナール	インドール	イソ吉草酸	p-クレゾール
測定回数	10	10	10	10
平均濃度(ppm)	19,9	2,74	23,5	3,53
標準偏差(ppm)	0,9	0,05	1,1	0,07
相対標準偏差 (%)	4,4	1,6	4,6	1,9

結果: においの品質管理

総合的なにおいのプロファイリング

HERACLES II のクロマトグラム上の主要な化合物のピークを選択して、総合的なにおいマップを構築しました (図 4)。

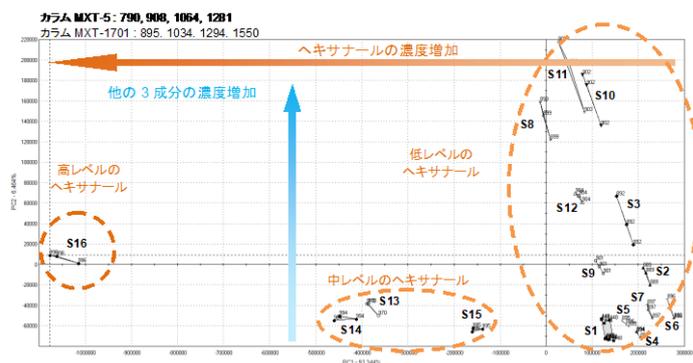


図 4: 主要な成分のピークを変数とした
風味増強剤の全体的なにおいのマップ (主成分分析)

マップの左側にヘキサナール濃度の最も高いサンプル、マップの右側にヘキサナール濃度が最も低いサンプルが位置しており、PC1 軸における識別は、主にヘキサナール濃度と関連していました。一方、PC2 軸の識別は、他の異臭成分の量と関連していました。

品質管理チャート

HERACLES II の測定データに基づき、風味増強剤の主要なピークを変数として選択し、サンプル S1 を品質の基準に設定した統計的品質管理 (SQC) モデルを構築しました (図 5)。

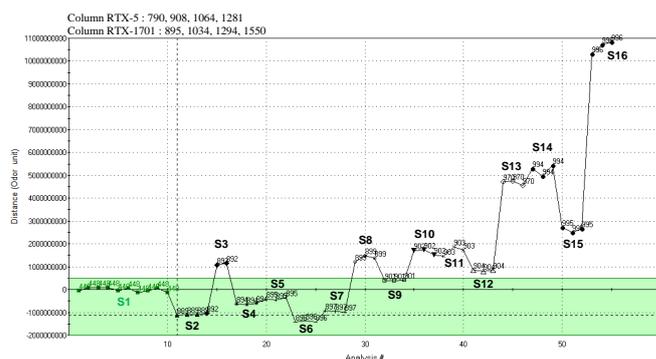


図 5: 風味増強剤の HERACLES データによる
統計的品質管理 (SQC) チャート (S1 を基準)

この品質管理チャートによって、S2、S4、S5、S6、S7 は、S1 のデータのばらつきを基に決定された品質の許容範囲内 (緑色) にプロットされ、その他の全てのサンプルは許容範囲外となりました。

揮発性化合物の推定と官能的な特徴づけ

風味増強剤のヘッドスペース中に検出される揮発性化合物の性質をピークの保持指標（表 4）と AroChemBase ライブラリを用いて調査しました。

推定された化合物のほとんどがアルデヒド類、ケトン類とアルコール類でした。ライブラリによる検索によって、官能属性が判明しました。

表 4： 保持指標に基づいて推定された風味増強剤のヘッドスペース中の化合物

保持指標 MXT-5	保持指標 MXT-1701	推定された 化合物	官能 属性
661	747	methyl butanal	
700	791	pentanal	アーモンド様
763	877	pentanol	青臭い
801	894	hexanal	青臭い
890	991	2-heptanone	チーズ様
902	997	heptanal	青臭い
964	1077	1-heptanol	新鮮
994	1037	psi-cumene	ハーブ様
1004	1096	octanal	腐敗臭
1040	1160	2-acetyl pyridine	ポップコーン
1040	1140	2-octenal	緑の葉
1102	1199	nonanal	青臭い

結論

本アプリケーションノートは、化学的かつ官能的な観点から、フラッシュ GC ノーズ HERACLES II がペットフード原料中の異臭を迅速に定量できることを示しました。HERACLES II は SPME によるガスクロマトグラフ分析と同等の感度と再現性を有しています。

また、本装置は、R&D 部門における官能的な特徴づけと製造部門におけるハイスループットな品質管理の双方での利用に適してい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。

2013 年 6 月