

異臭（オフフレーバー）の分析について

はじめに

異常品の存在は、消費者に製品への外来物質の混入を懸念させるとともに、原料調達から製造・流通・販売のどこかで不適切な衛生管理がなされているのではないかといった印象を抱かせることとなります。さらに、最悪の場合、有症被害や商品回収を引き起こす事態も生じかねず、他の製品や企業全体のイメージにまで悪影響が及びます。このような背景から、今日、日常的に異常品に対して科学的な検査（異常品検査）が実施され、混入または原因となる物質を特定した上で発生要因を突き止め、適切な CCP（重要管理点）を設定することにより、再発を防止する取り組みが行われています。

異臭品に関する一般的な検査手法としては、複数のパネラーによりおいを評価する官能検査と、客観的なデータが得られる機器分析が行われます。前者は直接ヒトが評価を行うため、ヒトの感じ方の観点から正確な評価が得られ、原因物質を予想することが可能で、後者はどのような物質がにおいに関連しているかを特定することができます。そこで本稿では、これら 2 つの手法を組み合わせて実施される異臭の原因物質を特定する分析（以下異臭分析とする）について概説します。

においの感じ方

においがするという事は空気中を漂う物質がヒトの鼻に存在する臭細胞の嗅覚受容体に結合する現象ですが¹⁾、においの感じ方は物質の構造のわずかな違いにより大きく変わります。

一例として、図-1 にバニリンと、メトキシ基がエトキシ基に置き代わったエチルバニリン、アルデヒド基が脱離したグアヤコールを示しました。バニリンは言うまでもなくバニラビーンズに含まれるバニラのにおいの元となる物質です。エチルバニリンはバニリンと同様のにおいを有する合成香料ですが、バニリンよりもにおいは強くなります。一方、バニリンが微生物等により分解されることで生成するグアヤコールは、消毒薬様あるいはクレオソート様の薬品臭を有し、バニリンを含有する食品の異臭原因になることがあります。

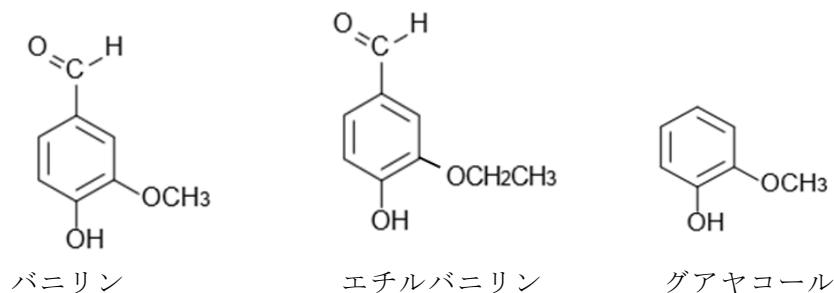


図-1 類似構造物質の一例

異臭の分析法

においの元となる物質＝揮発性物質を測定するため、異臭分析は基本的にガスクロマトグラフ（GC）を利用します。また、検出器は、感度に優れマススペクトルにより物質を定性することができる質量分析計（MS）が広く用いられています。GC/MSは、においの有無に関わらず気化したほとんどの物質を検出の対象とすることから、サンプルの全イオン電流（TIC）クロマトグラム上には数多くのピークが確認されます。それらのピークのうちの1本もしくは複数本が、異臭の原因物質である可能性が考えられます。しかしながら、その1本1本のピークが、どのような物質かを調べる解析作業は膨大なものとなるため、一般的には解析の対象とするピークをあらかじめ絞り込まなければなりません。

ヒトの嗅覚と検知される物質の量には対数比例の関係（ウェーバー・フェヒナーの法則）が存在するといわれ²⁾、異臭の原因物質は、異臭品中に、異臭の確認されない対照品（正常品）の数倍以上含まれていなければならないとされます。そこで異臭分析の場合は、正常品についても同じ手法及び同じ条件下で測定を行い、異臭品と正常品のクロマトグラムを比較することで、異臭品だけに認められる、あるいは異臭品で明らかに大きいピークを洗い出します。

つぎに、選別されたピークがどのような物質かを、マススペクトルによるライブラリ検索を利用して調べ、候補とします。においのする物質は構造が類似しているものが多いため、さらに対象ピークが、候補となる既知物質の保持時間と一致することを確認した上で、検索対象ピークの由来物質を同定していきます。

最後に、同定された物質そのものにおいを嗅いで確認し、異臭との相関性を官能的に評価して、原因物質を特定します。

先に異臭原因物質の事例として述べたバニリンからグアヤコールが生成したケースを示します³⁾。図-2のクロマトグラムでは異臭品のみでグアヤコールが検出し、図-3のクロマトグラムでは異臭品のバニリンのピークが正常品のそれに比べて小さくなっている事象が確認されます。したがって、異臭品では、含有するバニリンの一部がグアヤコールに変換したものと推察することができます。

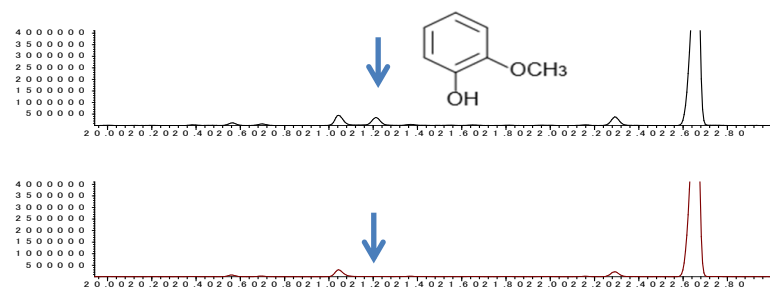


図-2 異臭品（上）と正常品（下）のTICクロマトグラム例（グアヤコール）

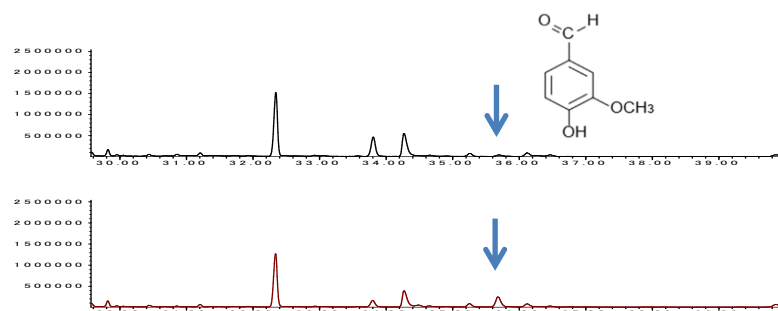


図-3 異臭品（上）と正常品（下）のTICクロマトグラム例（バニリン）

においの分析の問題点

ヒトの嗅覚により検知可能な濃度レベル（嗅覚閾値という）が極めて低い物質では、においがしても機器で検出できないという事態が生じます。また、GC/MSは、においの有無に関係なく揮発性物質を検出してしまうため、異臭原因物質のピークが、サンプル成分に由来する他の夾雑成分ピークに隠れてしまうケースもしばしば見られます。

揮発性物質の濃縮

これらの問題に対応し、異臭の原因物質を見つけ出すためには、ヒトの嗅覚閾値よりも低い濃度帯での高感度測定を行う必要があります。一般的には揮発性物質を濃縮することにより検出感を向上する方向で試験が行われます。古くから揮発性物質の濃縮には連続蒸留等の実験操作が用いられてきましたが、近年では吸着コーティング相により濃縮を行うことで、さらに高感度の分析が可能な固相マイクロ抽出法（SPME；Solid Phase Micro Extraction）やスターバー抽出法（SBSE；Stir Bar Sorptive Extraction）が多用されています。

一方で濃縮操作を行うことで、クロマトグラム上には異臭に無関係なピークがより多く認められるようになるため、ピークの絞り込みにはさらに工夫が必要となります。

においによる原因物質の絞り込み

表-1に示したように、異臭の分析者はにおいの質から原因物質を予想します。具体的には、異臭品のにおいを官能的に吟味することにより、異臭原因物質として可能性が考えられる物質をターゲットとして絞り込むことができます。また、ガスクロマトグラフィーにより分離したピークのにおいを直接ヒトの鼻で確認することができるにおいかぎ検出器（写真-1）を用いることにより、クロマトグラム上のどの位置に異臭に関する物質が存在するかを判定することもできます。



写真-1 におい嗅ぎ検出器付 GC/MS
丸の部分がロート型のにおい嗅ぎ検出器のポート

においに敏感なヒトとあまり鼻が利かないヒトでは、その感受性に 100 倍以上の違いが認められることは珍しくありません。その上、ヒトにより、カビ臭ならば容易に識別できるが、腐敗臭は感じにくいというように、においの質による感受性の違いもあります。さらに、食品本来のにおいに異臭が混在している状態での異臭原因物質の嗅ぎわけにはトレーニングも必要です。このように、異臭のにおいから官能により原因物質を予想する技術は、分析者とにおいの相性により精度が異なるため、弊財団では熟練者や感度の良いパネラーを複数名揃えて、異臭の嗅ぎ分けを行っています。このような背景から、においを嗅いでも異臭が感じられないサンプルでは、原因物質が特定される可能性は大きく下がります。

表-1 おおいの表現と原因物質の例

においの表現	原因物質の一例
塩素臭, カルキ臭	クロロフェノール類, ブロモフェノール類
薬品臭	フェノール類, アルコール, グアヤコール, クレゾール
石油臭	灯油, 石油, ガソリン等に含まれる芳香族化合物の一種
カビ臭	2-メチルイソボルネオール, ジオスミン 2,4,6-トリクロロアニソール, 2,4,6-トリブロモアニソール
防虫剤臭	<i>p</i> -ジクロロベンゼン, ナフタレン
腐敗臭	トリメチルアミン, ジアセチル, 硫化水素
酸敗臭	低級脂肪酸類(プロピオン酸, 酪酸, 吉草酸等)
酸化・劣化臭	アルデヒド類(ヘキサナール, デカジエナール等), 脂肪酸類
糞便臭	スカトール, インドール
溶剤臭	トルエン, キシレン, 酢酸エチル, スチレン等

おわりに

においを持つ物質は多種多様なため、サンプルや異臭の種類により、原因物質を特定する難易度は大きく変わります。そのため、分析者はこれまでに述べた様々な手法を駆使して、原因物質の特定に努めています。弊財団では、試験室直通の電話回線を設置し、異臭等に関する分析のお問い合わせに試験担当者が直接対応しております。においの分析に関するご質問、不明点等がございましたら、ぜひ活用ください。

参考文献

- 1) 香りのメカニズムとその測定・分析, 評価技術, p3-14, (技術情報協会), (1999)
- 2) 川崎通昭, 堀内哲嗣郎: 臭覚とにおい物質, p24-26, (臭気対策研究協会), (1998)
- 3) 食品の臭気対策 第2集 異臭問題の予防・解決の実務手順と実際, p99-100 (サイエンスフォーラム), (2011)