

DARTとLCMS-9030を用いた 食品中成分の迅速分析と構造解析

中園 純菜、合田 隆大、飯田 哲生

ユーザーベネフィット

- ◆ 気体、液体、固体いずれの形態の試料でも、前処理なしで分析可能です。
- ◆ 本ワークフローを用いて、高い質量精度で食品中成分の構造解析ができます。
- ◆ 解析ソフトウェアLabSolutions Insight Explore™を用いて組成推定、化合物探索、フラグメント帰属解析が可能です。

■はじめに

食品や飲料品を開発する上で、含有成分の情報を得ることは品質の維持向上のために重要です。しかし、通常、食品や飲料品中の特定成分を測定する場合、抽出などの煩雑な前処理が必要になることが多くあります。

DART® (Direct Analysis in Real Time) は、試料を直接イオン化することができる方法であり、気体、液体、固体いずれの形態の試料でも前処理なしで迅速に測定することができるため、簡便なスクリーニングに有効です。

本報告では、DARTと四重極飛行時間 (Q-TOF) 型質量分析計LCMS-9030を組み合わせ (図1)、ラー油を例に食品中成分の測定を行いました。取得したMS/MSスペクトル情報を基に解析ソフトウェアLabSolutions Insight Exploreを用いて、高い質量精度で試料中成分の構造解析を行いました。イオン源にはIonSense社のDART-OSを使用しました。

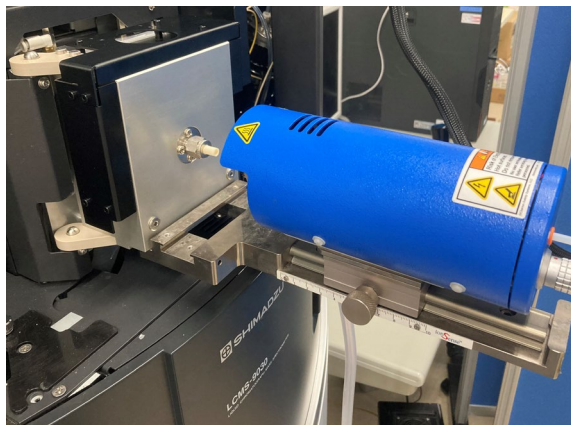


図1 DARTイオン源を接続したLCMS™-9030

■ラー油中成分の直接分析

市販のラー油をガラス棒に付着させ、DARTイオン源にかざして測定しました。分析条件を表1に示します。

ネガティブモード測定における測定時間 (横軸) とピーク強度 (縦軸) を図2に示します。試料をDARTにかざしている時間のみピークの盛り上がりが見られました。また、ネガティブモードのマススペクトルで検出されたイオンのうち、強度が大きい m/z で描いた抽出イオンクロマトグラム (EIC) を示します。

表1 分析条件

DART heater temp.	: 350 °C
Scan type	: m/z 50 - 1500 (Positive, Negative)
Nebulizing gas flow	: 0.5 L/min
Drying gas flow	: 5.0 L/min
DL temp.	: 250 °C
BH temp.	: 400 °C

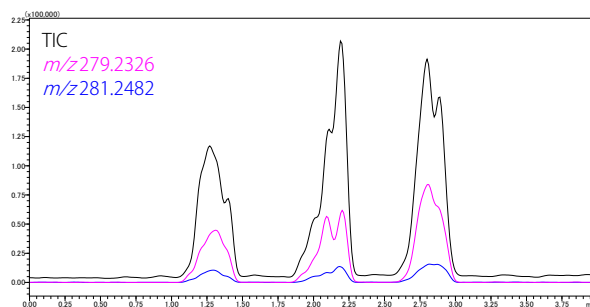


図2 ネガティブモード測定でのTICおよびEIC

ラー油をポジティブモード、ネガティブモードそれぞれで測定して得られたマススペクトルを図3に示します。各マススペクトルにおいて、ポジティブモードでは成分A (m/z 306.2060)、ネガティブモードでは成分B (m/z 279.2326)、および成分C (m/z 281.2482) が高いピーク強度を示しました。

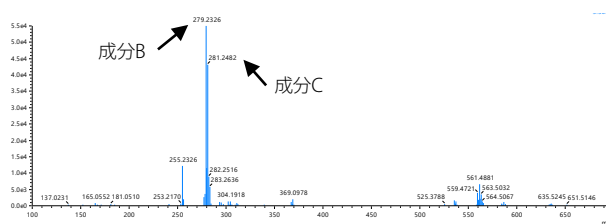
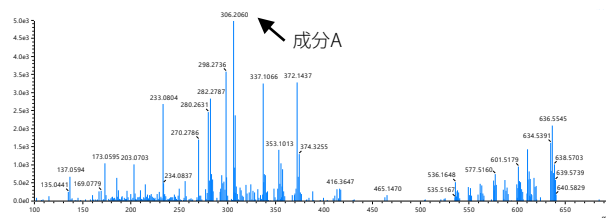


図3 ラー油中成分のマススペクトル
(上: ポジティブモード測定、下: ネガティブモード測定)

■ ラー油中成分の組成推定

得られたマスペクトル情報を基に、LabSolutions Insight Exploreを用いて組成推定を行いました。ここでは例として、成分A (m/z 306.2060) の組成推定結果を図4に示します。

成分Aの組成式候補として唯一 $C_{18}H_{27}NO_3$ が提示されました。同様に、成分B, Cの組成式はそれぞれ $C_{18}H_{32}O_2$, $C_{18}H_{34}O_2$ と推定されました。各成分について質量誤差1 mDa以内の高い質量精度で組成推定されました。

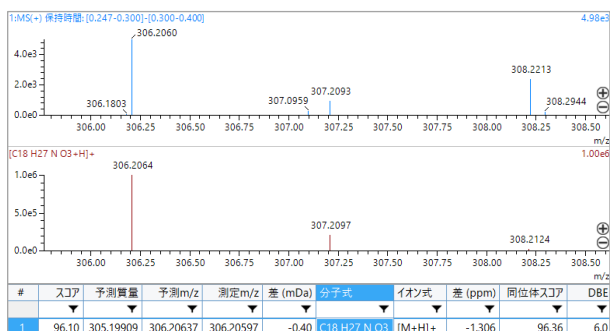


図4 成分Aの組成推定結果
(上：測定マスペクトル、中：理論マスペクトル、下：組成式候補)

■ 化合物探索とフラグメント帰属

さらに成分Aの構造推定を行うために、LabSolutions Insight Exploreのアサイン機能を用いました。まず、ChemSpiderデータベースに基づくオンライン検索により組成式と合致する化合物がリストアップされます。つぎに、得られた化合物についてアサインを実行することで、フラグメント予測で得られたプロダクトイオンと測定されたMS/MSスペクトルに観察されるプロダクトイオンの一致度(アサインスコア)が計算されます。

成分Aの組成式 $C_{18}H_{27}NO_3$ についてオンライン検索を行った結果、8,363の化合物が提示されました。さらに、成分AのMS/MSスペクトルについてアサインを実行した結果、アサインスコアおよびChemSpiderでのReference数(#Reference)上位1位の化合物としてcapsaicin (ChemSpider ID 1265957) が提示されました(図5)。このようにInsight Exploreのアサイン機能を用いることで、多くの候補化合物の中から構造式および化合物名の絞り込みが可能です。

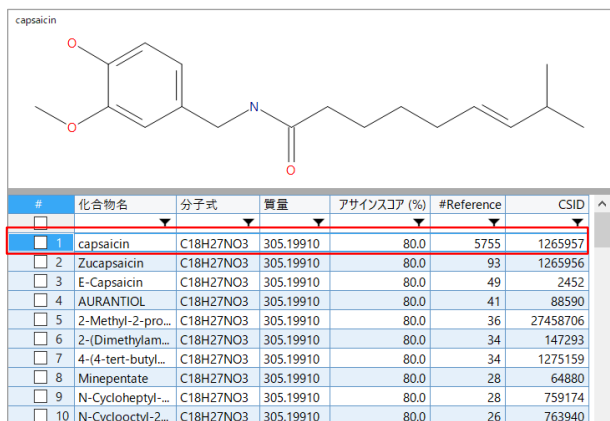


図5 組成式 $C_{18}H_{27}NO_3$ のオンライン検索 (ChemSpider) 結果

LCMSおよびLabSolutions Insight Exploreは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00236-JP 初版発行：2021年 9月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。

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。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>

会員情報サービス Shim-Solutions Clubにご登録いただけますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2021

続いて、アサイン機能によりフラグメントイオンを自動帰属した例を図6に示します。

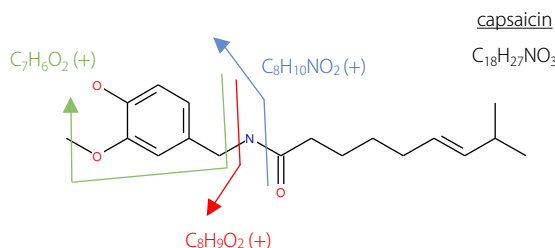
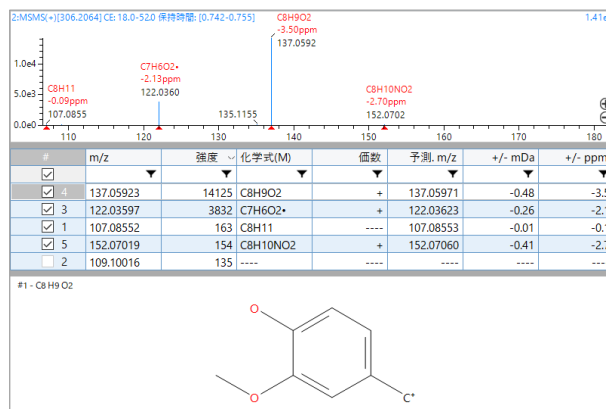


図6 成分Aのフラグメント帰属結果

最後に、各成分の解析結果を表2に示します。成分B, Cについても、それぞれ遊離脂肪酸のリノール酸、オレイン酸と分かりました。成分A, B, Cについて、理論質量値と比較して質量誤差1 mDa以内の高い質量精度で測定できました。

表2 ラー油中成分A, B, Cの質量精度

成分	化合物名	組成推定結果	スコア	イオン種	理論m/z	測定m/z	誤差 (mDa)
A	カプサイシン	$C_{18}H_{27}NO_3$	96.10	[M+H] ⁺	306.2064	306.2060	-0.4
B	リノール酸	$C_{18}H_{32}O_2$	97.19	[M-H] ⁻	279.2330	279.2326	-0.4
C	オレイン酸	$C_{18}H_{34}O_2$	97.14	[M-H] ⁻	281.2486	281.2482	-0.4

■ まとめ

DARTと四重極飛行時間型液体クロマトグラフ質量分析計LCMS-9030を組み合わせることで、試料の前処理なしで迅速な直接分析が可能です。さらに、解析ソフトウェアLabSolutions Insight Exploreを用いることにより、測定成分の構造解析ができます。本ワークフローは、化学合成品や医薬品など他分野における製品中成分分析にも応用可能です。