

Application News

No. C111

LC/MS
Liquid Chromatography Mass Spectrometry

DARTを用いた揮発性成分リアルタイム分析(その1) チョコレート様食品のフレーバーリリース分析

Direct Analysis of Volatiles in Real Time Using DART-MS (Part 1)
Direct Analysis of Flavor Release from Chocolate-like Model Foods

食品を咀嚼した際に放散される香り、フレーバーリリースは、美味しさや風味の構成要素として注目され、さまざまな評価方法が検討されています。咀嚼中に鼻から抜ける揮発性成分の挙動を連続的に測定することが試みられていますが、人間が媒体として加わるために手軽に何度も実施しにくいことや、データ収集間隔が長いなど課題がありました。試料を直接イオン化することができるDART (Direct Analysis in Real Time) を用い、揮発性成分をイオン源に効率よく導入できれば迅速に分析できます。本報では、チョコレート様モデル食品から、溶解時に放出される揮発性成分を連続的に測定した例をご紹介します。

K. Matsumoto

■チョコレート様食品の分析条件

Analytical Conditions of Chocolate-like Model Foods

質量分析装置にはLCMS-8030を用いました。イオン源にはDART-SVP (イオンセンス社, MA, USA) を用い、モデル食品からの揮発性成分を効率よく導入するために、揮発性成分分析用デバイス Volatimeship (バイオクロマト社) をイオン源と質量分析装置の間に接続しました (Fig. 1)。

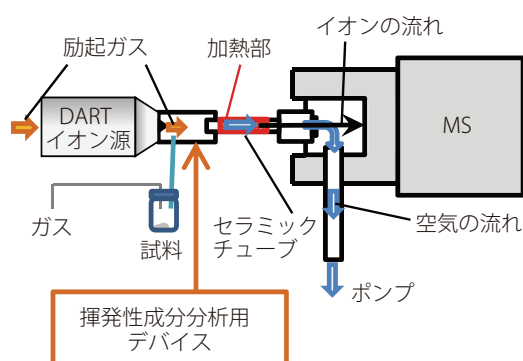
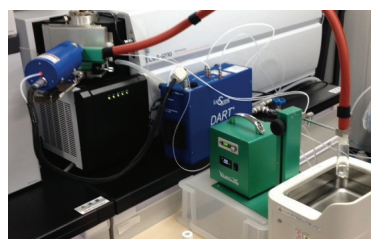


Fig. 1 測定システム
Analytical System

測定試料としては、チョコレートを意識した固形油脂品のベースに2種の揮発性成分 (L-carvone と D-limonene) を異なる濃度で添加したモデル食品を用いました (Table 1)。

各サンプル0.02 g と蒸留水1 mL をバイアルに入れ、測定システムに設置後、バイアル下部をウォーターバスにつけて加熱し、ヘッドスペースに放出された揮発成分を測定しました。サンプル油脂が溶解していく過程でのフレーバーリリースを確認するという目的で、バイアル内の水温変化が平衡状態になるまでの時間 (約2分) 分析を行いました。

ポジティブ、ネガティブのフルスキャンのほか、カルボンとリモネンについて、信頼性高く同定するために複数チャンネルでのMRM分析も行いました。LCMS-8030の超高速スキャン (最速15,000 u/sec)、超高速極性切り替え (15 msec) の両機能により、ポジティブ、ネガティブ同時スキャンと多チャンネルMRMの一斉分析を1秒以下のデータポイント間隔で行いました (Table 2)。

Table 1 チョコレート様食品の2種の揮発性成分組成
Two Volatile Compound Components of Chocolate-like Model Foods

サンプル No.	カルボン (%)	リモネン (%)
①	0.1	0
②	0.1	0.01
③	0.1	0.03
④	0.1	0.05
⑤	0	0.1

Table 2 分析条件
Analytical Conditions

DART Heater Temperature	: 300 °C
Scan Type	: Q3 scan m/z 50 – 1500 (Positive / Negative)
MRM Transition	: Carvone 151>109 他5チャンネル (Positive) Limonene 137>81 他12チャンネル (Positive)
Drying Gas Flow	: 5.0 L/min.
DL Temperature	: 250 °C
Block Heater Temperature	: 400 °C
Water Bath Temperature	: 65-70 °C

■チョコレート様食品の揮発性成分の分析

Analysis of Volatile Compounds of Chocolate-like Model Foods

Fig. 2にサンプル①～⑤のトータルイオンカレントクロマトグラム (TICC) を示します。いずれのサンプルについても、試料バイアルを装着 (Fig. 2中では試料装着と表示) 直後にピークの盛り上がりが見られます。試料装着の1分後に、バイアルをウォーターバスにつけて加熱した直後にさらに大きなピークの増加が見られます。加熱により、揮発性成分の揮発が促進されたためと思われる。

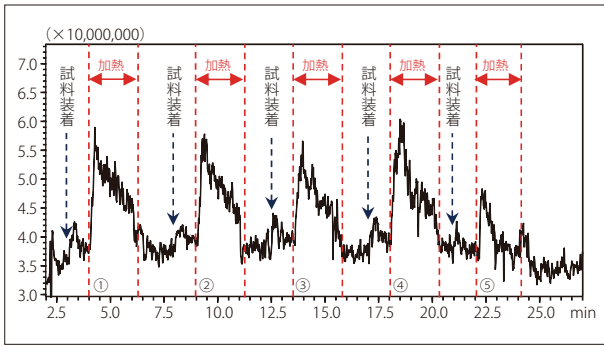


Fig. 2 チョコレート様食品分析時のTICクロマトグラム
Total Ion Current Chromatogram for Chocolate-like Model Foods

リモネンとカルボンについて、選択性を上げて高感度検出するとともに、夾雑成分の影響を避けるため、MRMモードにて分析を行いました。Fig. 3にサンプル①～⑤を分析した時のリモネンとカルボンそれぞれの代表的なトランジションのMRMクロマトグラムを示します。

Table 1に示したとおり、カルボンはサンプル①～④は同濃度、サンプル⑤が無添加ですが、MRMクロマトグラムにおいても、カルボンのトランジションであるQ1/Q3=151/109において、サンプル①から④ではピーク強度が同等で、サンプル⑤では未検出という結果が得られました。一方リモネンについては、サンプル①から⑤にかけて添加濃度が段階的に高濃度になっていますが、MRMクロマトグラムにおいても、サンプル①から⑤にかけてリモネンのトランジションのシグナル強度が段階的に強くなっており、添加濃度とシグナル強度に相関のある結果が得られました。

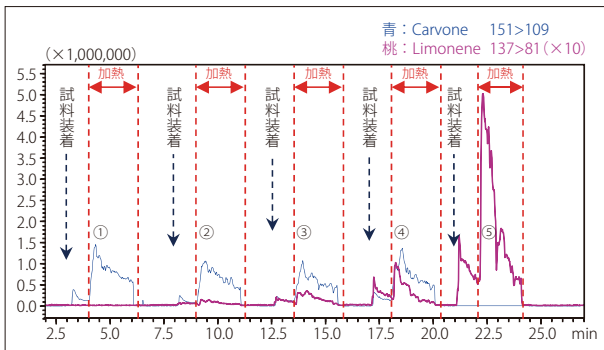


Fig. 3 チョコレート様食品分析時のMRMクロマトグラム
MRM Chromatograms for Chocolate-like Model Foods

サンプルを入れたバイアル内の温度変化を確認するために、サンプルの代わりに水を入れ、その水温の経時変化を調べました。Fig. 4にその結果を示します。加熱から約20秒で50℃まで上昇することが確認できます。

Fig. 5に、サンプル④の加熱から20秒後までのMRMクロマトグラムの拡大図を示します。カルボンのトランジションは加熱直後からイオン強度の増加が確認できました。この挙動はFig. 4の水温の挙動とほぼ同様であることがわかります。一方、リモネンのトランジションはカルボンから遅れてシグナル強度が増加しており、加熱から約15秒程度で最高強度に達したのち減少しました。

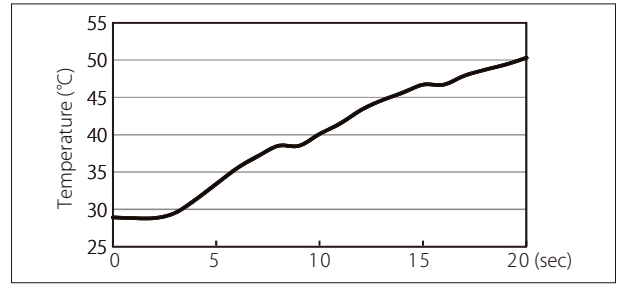


Fig. 4 バイアル内の水温
Water Temperature in Sample Vial

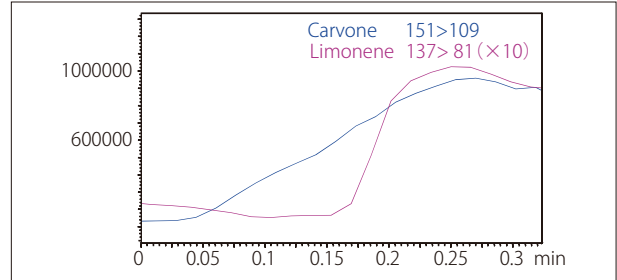


Fig. 5 サンプル④MRMクロマトグラム
MRM Chromatograms for Sample ④

各サンプルについて、繰り返し3回測定しました。サンプル③、④のMRMクロマトグラムをFig. 6に示します。Fig. 5で見られた挙動について再現性を確認することができました。

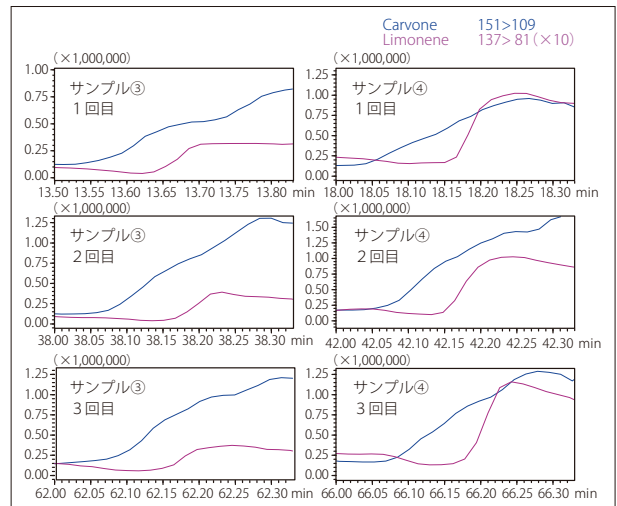


Fig. 6 サンプル③④MRMクロマトグラム (n=3)
MRM Chromatograms for Sample ③④ (n=3)

今回の分析では、1秒以下の短い単位時間でのデータ収集により、揮発性成分の短時間での挙動の違いを明確にすることができました。これはフレーバリリース現象を測定できる可能性が示唆されたものと考えられます。

エスピー食品株式会社の佐川岳人様に、データをご提供、データの解析にご協力いただきました。

[参考文献]

佐川岳人など, Direct Analysis in Real Time Mass spectrometry を用いた食品フレーバリリースのリアルタイム連続分析システムの開発, 日本食品科学工学会誌 62 (7), 335-340, 2015