

## DARTと四重極飛行時間型質量分析計を用いた食品中成分の定性分析

中園 純菜、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、前処理なしで分析できます。
- ◆ ポジティブ/ネガティブモードの極性切替測定において、内部標準による補正なしで高い質量精度が得られます。
- ◆ 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

食品や飲料品の開発において、製品中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。中でもにおい成分は風味の指標として着目されています。しかし、食品や飲料品中の特定成分を測定するには、通常、抽出などの前処理が必要になることがあります。

直接イオン化法であるDART® (Direct Analysis in Real Time) は、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、有機化合物の簡便なスクリーニングに有効です。本報告では、IonSense社のDART-OSと四重極飛行時間 (Q-TOF) 型質量分析計 LCMS-9050を用いて、チョコレート中成分の測定を行いました (図1)。LCMS-9050では1回の測定でポジティブ/ネガティブモードの極性切替をしながら、内部標準による補正なしで分析できます。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。

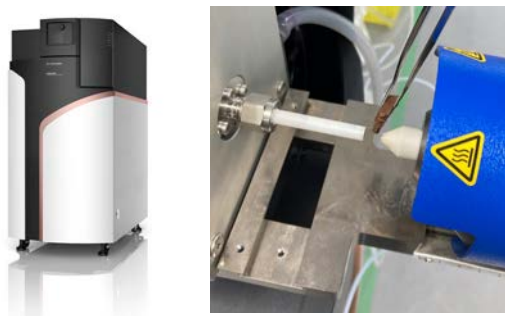


図1 LCMS™-9050の外観 (左図) と測定の様子 (右図)

### ■チョコレート中成分の直接分析

市販のチョコレートをピンセットでつまみ、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。イオン化にはヘリウムガスを使用しました。

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にかざす行為に反応してピークが観察されました。

表1 分析条件

DART heater temp.	: 350 °C
DL temp.	: 250 °C
BH temp.	: 400 °C
MS scan range	: $m/z$ 100 - 1500 (Positive, Negative)
MS/MS scan range	: $m/z$ 10 - 1500 (Positive, Negative)
Collision energy	: 35 V
Collision energy spread (±)	: 17 V

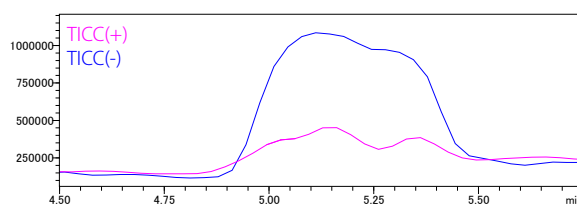


図2 ポジティブ/ネガティブモード同時測定における測定時間 (横軸) とピーク強度 (縦軸)

チョコレートをポジネガ切替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 ( $m/z$  181.0720) および成分B ( $m/z$  195.0876)、ネガティブモードでは成分C ( $m/z$  151.0396)、成分D ( $m/z$  255.2326) および成分E ( $m/z$  281.2482) のピークが検出されました。

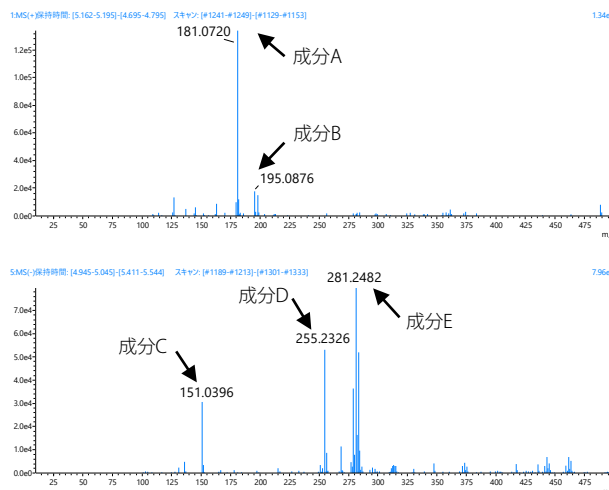


図3 チョコレート中成分のマススペクトル (上: ポジティブモード測定、下: ネガティブモード測定)

### ■組成推定

得られたマス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、ネガティブモード測定で検出された成分C ( $m/z$  151.0396) の組成推定結果を図4に示します。

成分Cの分子式候補として $C_8H_8O_3$ が提示されました。同様に、成分A, B, D, Eの分子式はそれぞれ $C_7H_8N_4O_2$ ,  $C_8H_{10}N_4O_2$ ,  $C_{16}H_{32}O_2$ ,  $C_{18}H_{34}O_2$ 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。

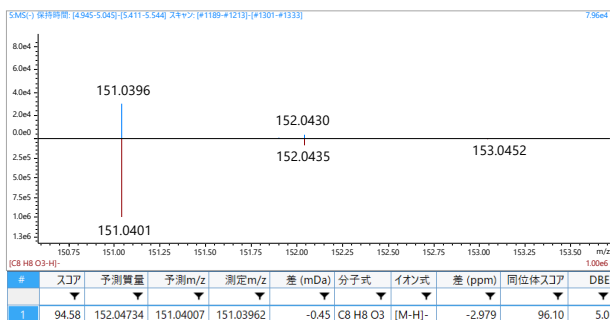


図4 成分Cの組成推定結果  
(上：測定マススペクトル、中：理論マススペクトル、下：分子式候補)

## ■ 化合物探索とフラグメント帰属

さらに成分Cの構造推定を行うために、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分子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Cの分子式 $C_8H_8O_3$ についてオンライン検索を行った結果、750の化合物が提示されました。さらに、成分C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、菓子などの香料に用いられるVanillin (ChemSpider ID 13860434) が提示されました（図5）。このように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。

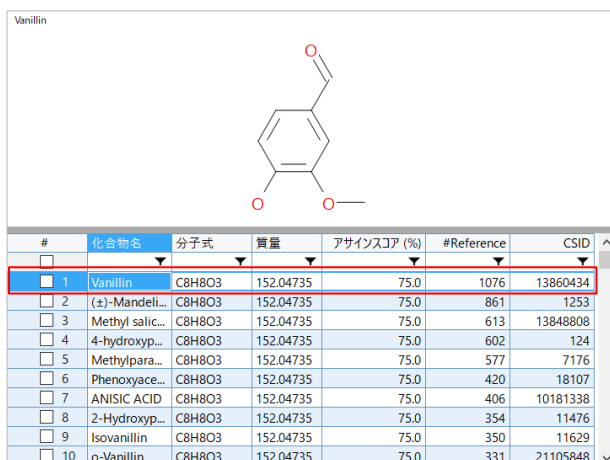


図5 分子式 $C_8H_8O_3$ のオンライン検索 (ChemSpider) 結果

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。

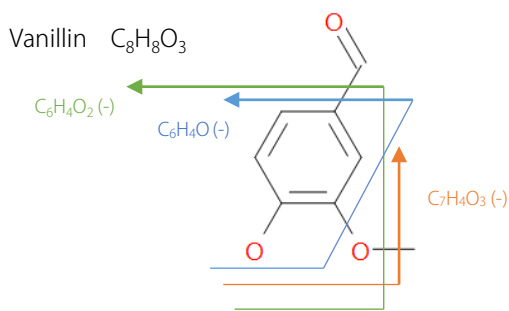
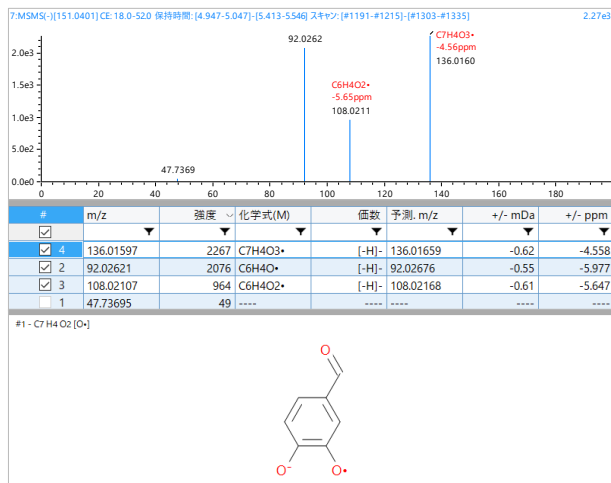


図6 成分Cのフラグメント帰属結果

最後に、各成分の解析結果を表2に示します。成分A, Bはそれぞれチョコレートの原料のカカオに含まれるテオブロミン、カフェイン、成分D, Eはそれぞれ遊離脂肪酸のパルミチン酸、オレイン酸であると考えられました。これらの成分についても、理論質量値と比較して質量誤差 $\pm 1$  mDa以内の高い質量精度で測定できました。

## ■ まとめ

DARTとQ-TOF型質量分析計LCMS-9050を組み合わせ、前処理なしで食品の直接分析を行いました。解析ソフトウェアLabSolutions Insight Exploreを用いた測定成分の組成推定および構造解析で、信頼性の高い推定結果が得られました。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有用です。

表2 チョコレート中成分A~E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	テオブロミン	$C_7H_8N_4O_2$	99.26	$[M+H]^+$	181.0720	181.0720	$\pm 0$
B	カフェイン	$C_8H_{10}N_4O_2$	75.57	$[M+H]^+$	195.0877	195.0876	-0.1
C	バニリン	$C_8H_8O_3$	94.58	$[M-H]^-$	151.0401	151.0396	-0.5
D	パルミチン酸	$C_{16}H_{32}O_2$	97.21	$[M-H]^-$	255.2330	255.2326	-0.4
E	オレイン酸	$C_{18}H_{34}O_2$	98.31	$[M-H]^-$	281.2486	281.2482	-0.4

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。