

# Application News

## No. C108

LC/MS  
Liquid Chromatography Mass Spectrometry

### 直接イオン化法 DART の応用 (その1) LCMS-2020 を用いた食品中の脂肪酸・アミノ酸の迅速分析

Application of Direct Analysis in Real Time (Part 1)  
Rapid Analysis of Fatty Acids and Amino Acids in Food Using LCMS-2020

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、質量分析装置と組み合わせることで、分析対象の化合物を前処理なく迅速に分析することができます。サンプルを DART イオン源から放出されるガスにあててイオン化できれば、気体、液体、固体いずれの形状も分析可能です。

固形の食品中の特定成分の分析には抽出など煩雑な前処理が必要ですが、手間と時間がかかるため、簡便にスクリーニング分析できる方法が求められています。DART はそのような目的に適しています。

今回は、分析対象成分の前処理に時間を要する鰹節中の遊離脂肪酸とアミノ酸を、前処理なしで分析した例をご紹介します。

2013 年に世界無形文化遺産に登録された和食の必須アイテムである鰹節は、煮熟、焙乾、カビ付けなどの工程を経て製造されます。カビ付けにより風味がまろやかになると考えられています。かび付け前のものを“荒節”，かび付け後のものを“本枯節”と呼びます。今回は荒節と本枯節間の特性解析も行いました。

K. Matsumoto

#### ■ 鰹節の分析条件

##### Analytical Conditions of Katsuobushi

2 種の鰹節 (Fig. 1), 荒節と本枯節を表面と内部に分けてスライスしました。スライスして得られたひとかけらの鰹節をピンセットではさみ、DART にかざして測定しました。

DART のイオン源として DART-SVP (イオンセンス社, MA, USA), 質量分析装置としてシングル四重極型質量分析計 LCMS-2020 を用いました (Fig. 2)。LCMS-2020 は最速 15000 u/sec の超高速スキャン、さらに 15 msec の超高速極性切り替え機能を搭載しており、1 秒間にポジティブ、ネガティブ両極性で  $m/z$  50-1500 の領域を複数回スキャンすることができます。この機能を用いることで、アミノ酸 (ポジティブイオンにて検出) と脂肪酸 (ネガティブイオンにて検出) の両極性のスペクトルを同時に検出することができました。また、かざすだけで分析することができたため、測定時間は 1 サンプルあたり 10 秒程度と高いスループットでした。

Table 1 分析条件  
Analytical Conditions

DART Heater Temperature	: 100, 200, 300, 400, 500 °C
Scan type	: $m/z$ 50 - 1500 (Positive / Negative)
Neburizing Gas Flow	: 1.5 L/min.
Drying Gas Flow	: 5.0 L/min.
DL Temperature	: 250 °C
Block Heater Temperature	: 400 °C



Fig. 1 鰹節サンプル (A: 荒節, B: 本枯節)  
Katsuobushi Sample (A: Arabusushi, B: Hongarebushi)

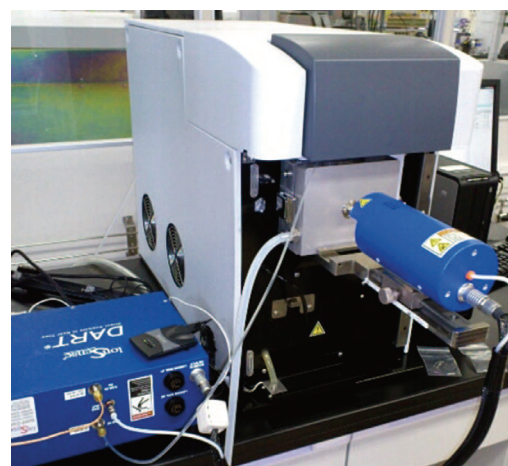


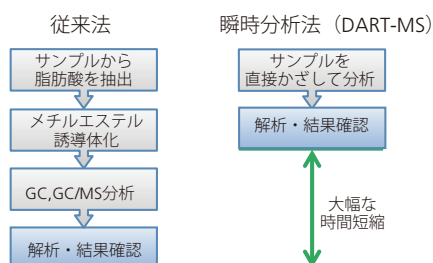
Fig. 2 DART イオン源を接続した LCMS-2020  
DART-SVP Ion Source Coupled with  
LCMS-2020 Single Quadrupole Mass Spectrometer

#### ■ 鰹節中の脂肪酸の分析

##### Analysis of Fatty Acids in Katsuobushi

一般に食品中の脂肪酸は、サンプルから抽出したのち、メチルエステル化して GC, GC/MS で分析します。これまで脂肪酸分析には抽出などの前処理に時間がかかっていましたが、今回、前処理なしでサンプルを直接かざす分析法により、大幅に分析時間の短縮ができました。

荒節、本枯節の両鰹節から、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸など遊離脂肪酸が検出されました (Fig. 3)。



さらに、魚の遊離脂肪酸として特徴的な Docosahexaenoic acid (DHA) や Eicosapentaenoic acid (EPA) も容易に検出できました。

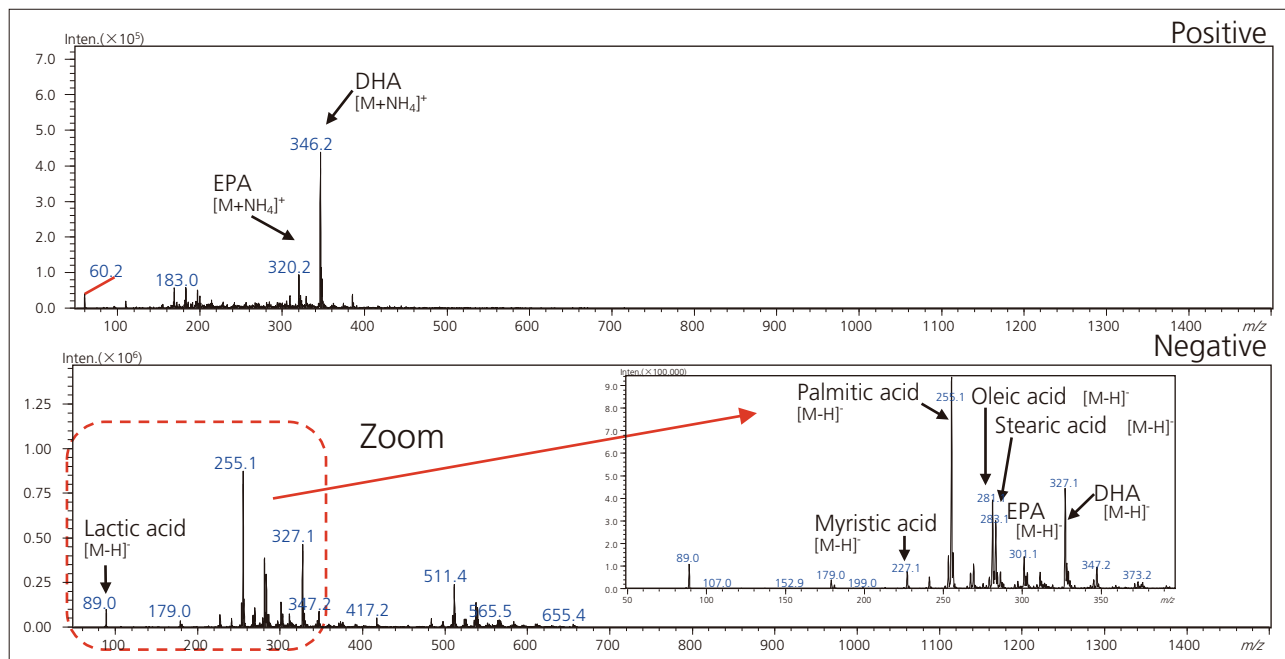


Fig. 3 本枯節表面の MS スペクトル  
Mass Spectra for Hongarebushi Surface; DART Heater Temperature. 200 °C

### ■ 鰹節中のアミノ酸類の分析

#### Analysis of Amino Acids in Katsuoibushi

同じく、食品中のアミノ酸は一般にサンプルから抽出したのち、誘導体化して GC、GC/MS または LC、LC/MS で分析しますが、DART-MS では直接検出することができました。青魚に特徴的なアミノ酸として知られているヒスチジンや、回遊魚に多いジペプチドであるカルノシン、アンセリン由来と考えられるピークがポジティブのマスマスペクトルから確認できました。

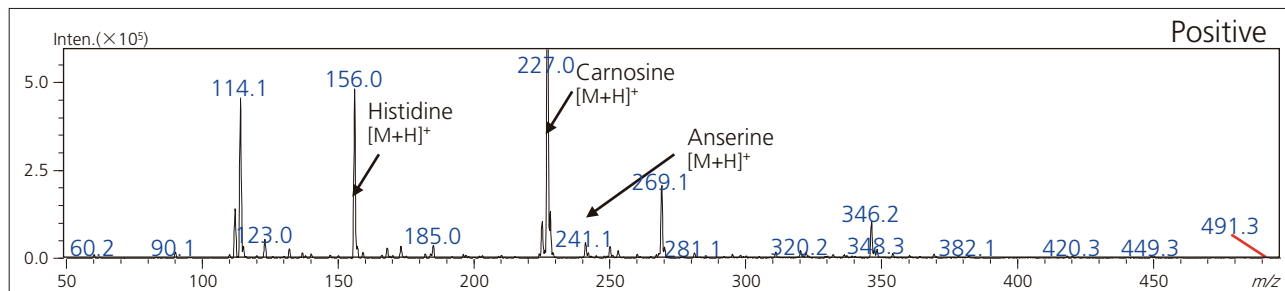


Fig. 4 本枯節内部の MS スペクトル  
Mass Spectrum for Hongarebushi Surface; Heater temp. 400 °C

### ■ 鰹節の種類／部位の違い

#### The Difference between Two Species or Two Parts of Katsuoibushi

本枯節と荒節や、両鰹節の表面と内側で脂肪酸の検出に違いがあるか確認するため、各サンプルでの典型的な脂肪酸4種のシグナル強度を Table 2 にまとめました。いずれの脂肪酸についても、本枯節表面が一番多いことがわかりました。本枯節はかび付けした後の鰹節なので、遊離脂肪酸の増加にかび付けが関係していることが考えられました。

Table 2 各鰹節から検出された脂肪酸  
Fatty Acids Detected from Each Katsuoibushi

脂肪酸	節の部位と種類	本枯節表面	本枯節内側	荒節表面	荒節内側
Palmitic acid		+++	++	++	+
Oleic acid		+++	++	++	+
EPA		+++	+	+	-
DHA		+++	++	++	-

(+ : 多い, - : 少ない)

[参考文献]

Shun Wada et al., High throughput characterization of Katsuoibushi using DART-MS with high-speed polarity switching (Poster No.ThP633), ASMS 2014 in Baltimore, June 15-19, 2014.

公益財団法人 日本食品油脂検査協会 和田 俊先生 (国立大学法人 東京海洋大学 名誉教授) に、鰹節サンプルのご提供、データの解析にご協力いただきました。

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

初版発行：2015年6月

島津コールセンター ☎ 0120-131691  
(075)813-1691

※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。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。

3100-04501-480IK  
2015.6