SHIMADZU
Excellence in Science

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）。

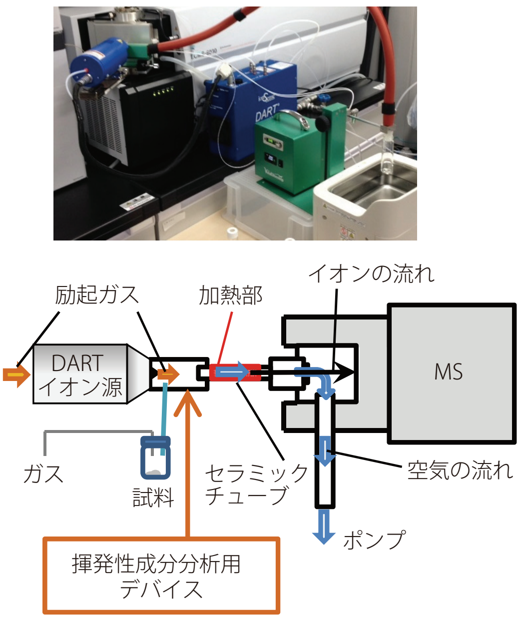

Fig. 1　測定システム
Analytical System

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，バイアル下部をウオ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，バイアルをウオ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ます。

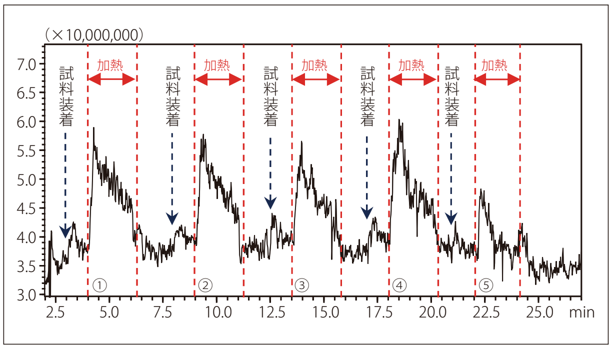

Fig. 2 チョコレート様食品分析時の TICC クロマトグラム
Total Ion Current Chromatogram for Chocolate-like Model Foods

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。

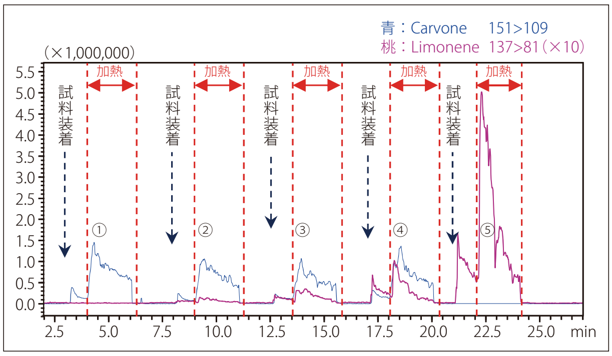

Fig. 3 チョコレート様食品分析時の MRM クロマトグラム
MRM Chromatograms for Chocolate-like Model Foods

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分かります。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。

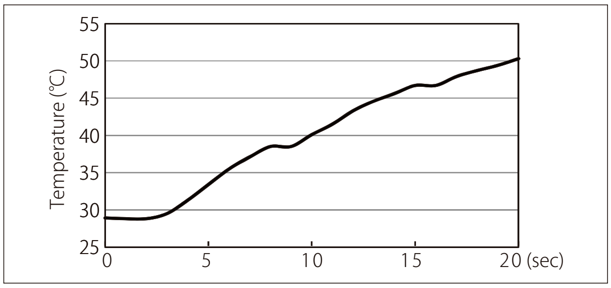

Fig. 4 バイアル内の水温
Water Temperature in Sample Vial

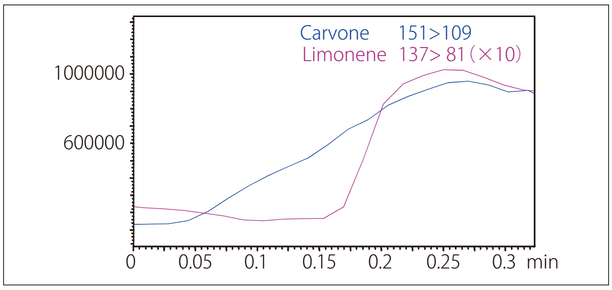

Fig. 5 サンプル④ MRM クロマトグラム
MRM Chromatograms for Sample ④

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。

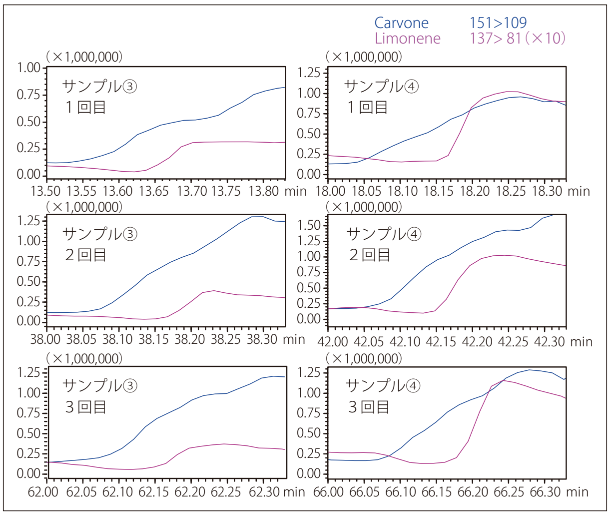

Fig. 6 サンプル③④ MRM クロマトグラム (n=3)
MRM Chromatograms for Sample ③④ (n=3)

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。これはフレーバー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。

エスビ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ー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

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7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。