

# Application News

## No. C112

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2) スパイス、ハーブティおよびフレーバー添加オイルの揮発性成分分析

Direct Analysis of Volatiles in Real Time Using DART-MS (Part 2)  
Direct Analysis of Flavor from Spices, Herb Tea and Flavor Added Oil Products

食品を調理すると、食欲をそそるようなさまざまな香りが放たれます。食品の風味を科学するために、そのような揮発性成分の分析に関心が寄せられています。調理直後は揮発性成分が非常に短い時間間隔で変化するため、タイムリーに捕集し、分析機器に効率よく導入する必要があります。

既報 C111 で、試料を直接イオン化することができる DART (Direct Analysis in Real Time) と揮発成分分析用デバイス Volatimeship を用い、質量分析装置 LCMS-8030 にて、チョコレート様モデル食品から、溶解時に放出される香料を連続的に測定した例をご紹介します。

本報では、同様のシステムを用い、スパイス、ハーブティ、フレーバー添加オイルから放たれる清涼感のある香り成分を連続的に測定した例をご紹介します。

K. Matsumoto

#### ■ DART-MS 分析条件

##### DART-MS Analytical Conditions

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、食品サンプル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)。

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) の機能により、多チャンネルスキャン、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 1)。

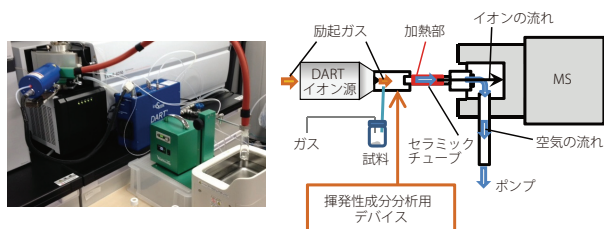


Fig. 1 測定システム  
Analytical System

Table 1 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

測定には、2 種のスパイス (クローブとオールスパイス)、スペアミントの生のハーブを用いたハーブティおよび 2 種のフレーバー添加オイルを用いました。

スパイス、フレーバー添加オイルは、そのままバイアルに入れ密閉し、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温し、ヘッドスペースに放出された揮発性成分を Volatimeship でイオン源に導入し測定しました。

ハーブティは、生の葉をバイアルに入れ、熱湯を加えて密閉し、1 ~ 3 分蒸らした後、スパイスと同様にバイアル下部をウォーターバスにつけて加温し、ヘッドスペースの揮発性成分を測定しました。

#### ■ スパイスの揮発性成分の分析

##### Analysis of Volatile Compounds of Spices

クローブとオールスパイスを分析した際のポジティブのマススペクトルを Fig. 2 に示します。

DART-MS に Volatimeship を接続して分析することで、スパイスの揮発性成分を捕集することなくリアルタイムに高感度で検出できました。検出されたシグナルは、揮発性成分の標準品のスペクトルパターンを用いて同定しました。クローブからは、1,8-シネオール、オイゲノール、オイゲノールアセテート、カリオフィリンと推測されるシグナルが検出されました。一方、オールスパイスからは、1,8-シネオール、オイゲノール、メチルオイゲノール、カリオフィリンと推測されるシグナルが検出されました。

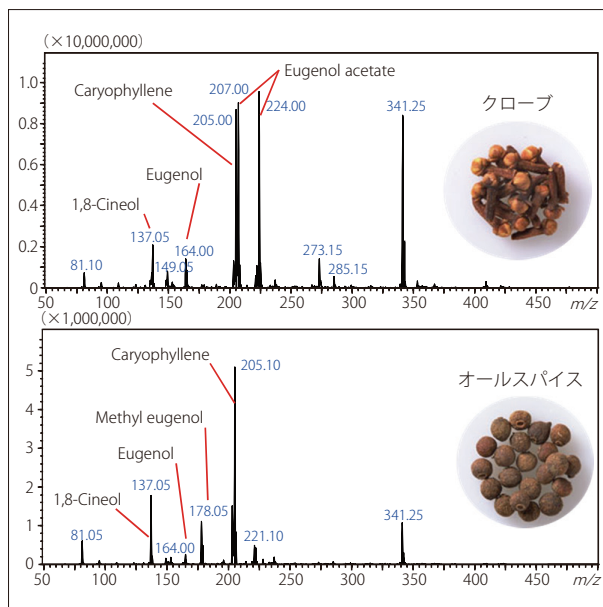


Fig. 2 スパイス 2 種のマススペクトル (ポジティブ)  
Positive Ion Mass Spectra for Two Spices

## ■ハーブティの揮発性成分の分析

### Analysis of Herb Tea

ハーブティをティーポットで一定時間蒸らした後、蓋を開けた際に飛び出してくる揮発性成分の変化をとらえることを想定した分析を行いました。スペアミントの代表的な揮発性成分、マイルドな甘い香り「カルボン」と、みかんの皮をすりつぶした時に感じる香り「リモネン」を測定対象としました。検出には、カルボンとリモネンそれぞれの標準品で最適化したMRM トランジションを用いました。ハーブティを3分間蒸らした後、ウオーターバスで2分間加温したときのMRMをFig. 3に示します。

カルボン、リモネンともに測定開始直後からイオン強度が増加しました。カルボンのイオン強度は大きな変動なく測定終了まで維持しているのに対し、リモネンは測定開始から20秒後に急激に減少し、その後一定のイオン強度を保ちました。ハーブティの香りの組成は、時間の推移と共に変化することが確認できました。

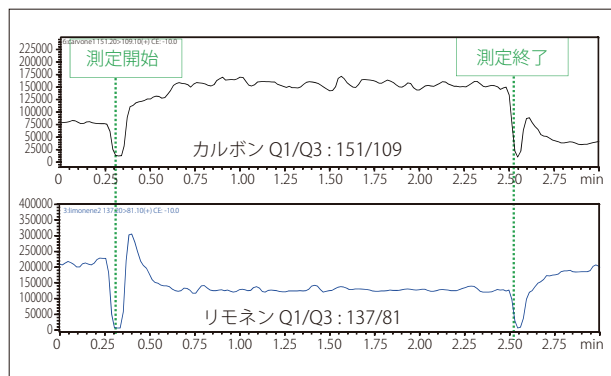


Fig. 3 ハーブティ (蒸らし時間 3分) のMRM クロマトグラム  
MRM Chromatograms for Herb Tea (Steamed time 3min)

蒸らし時間が1, 2, 3分であるそれぞれのハーブティについて、加温した際の2種類の揮発性成分カルボン、リモネンのMRM クロマトグラムをFig. 4に示します (加温開始から10秒後までを拡大します)。

いずれの蒸らし時間のハーブティについても、リモネンは急激にイオン強度が増加した後減少する一方で、カルボンは強度が増加した後一定の強度を保つという類似した結果になりました。蒸らし時間が長くなるにつれて、リモネンに対するカルボンの比率が変化することも分かりました。ハーブティの香りの組成は、蒸らし時間の長さにより異なることが分かりました。

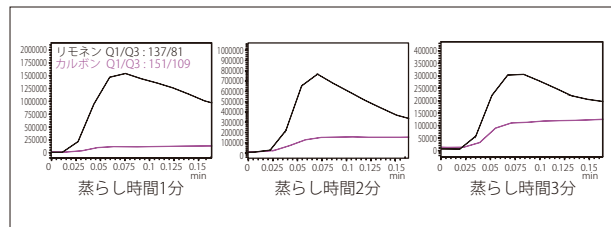


Fig. 4 ハーブティ (蒸らし時間 1, 2, 3分) のMRM クロマトグラム  
MRM Chromatograms for Herb Tea (Steamed time 1, 2, 3 min)

## ■フレーバー添加オイルの揮発性成分の分析

### Analysis of Flavor Added Oil Products

揮発性成分が含まれる基材による香り立ちの違いについて検討しました。ほぼ同量のカルボンを含むスペアミントエッセンシャルオイルと中鎖脂肪酸トリグリセリド (MCT) を基材としたフレーバー添加オイルをウオーターバスで加温したときのMRM クロマトグラムをFig. 5に示します。

エッセンシャルオイルでは、カルボンのMRM シグナルの強度が徐々に増加しています。一方、MCT基材のフレーバー製品では、分析開始後約3秒でカルボンのMRM シグナルの強度が顕著に増加しています。同じ揮発性成分を含有しても、基材の違いで香り立ちに影響がある可能性を分析データとして確認することができました。

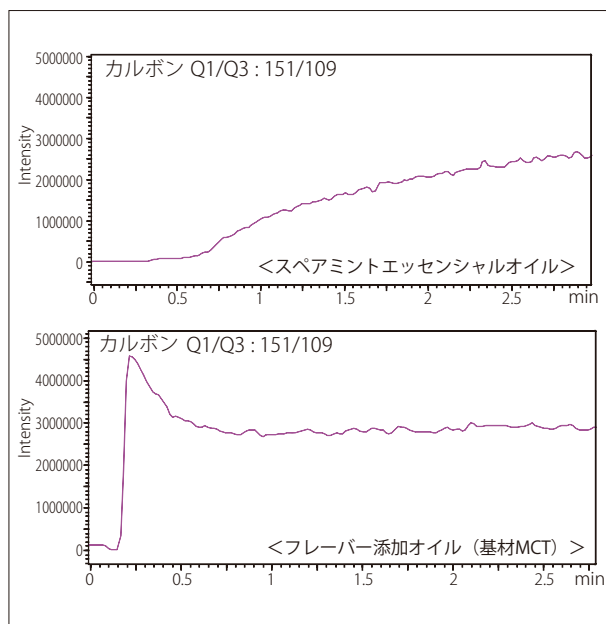


Fig. 5 フレーバー添加オイルのMRM クロマトグラム  
MRM Chromatograms for Flavor Added Oil Products

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