SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

GC-MS　GCMS-QP™2020 NX

大豆に含まれる香気成分と総脂肪酸の相関分析

石井寿成

ユーザーベネフィット

- ◆ Smart Aroma Database™は香りに関連する500成分以上が登録されており、効率的に香気成分の分析・解析ができます。
- ◆ １つの装置構成で、脂肪酸と香気成分の分析が可能です。油脂由来の香気・異臭成分の探索に活用できます。
- ◆ Hexanalのような低沸点の香気成分でも再現性良く分析できます。

■はじめに

大豆はイソフラボンなどの機能性成分を含み、豆腐や豆乳など、様々な加工食品の原料として使用されています。近年、代替肉の原料としても注目されており、その需要は増しています。大豆やその加工食品の風味に大きく寄与する化合物として、青臭い香気の元となるHexanalが知られています。Hexanalは、大豆に含まれるリポキシゲナーゼなどの酵素がリノール酸を分解することで発生します。

本稿では、Smart Aroma Databaseを用いて大豆中のHexanalを含む香気成分の網羅的な分析を行いました。試料には、農研機構様から提供いただいた大豆62品種を使用しました。さらに、同じ構成で分析した脂肪酸の定量結果から、相関分析を行い、大豆中総脂肪酸量と香気成分の相関を解析しました。

図１ 大豆と大豆ミート

■分析準備・条件 ＜脂肪酸分析＞

クラッシュミルサーで粉砕した大豆100 mgを量り取り、ナカライテスク株式会社の脂肪酸メチル化キットを使用して、脂肪酸の抽出とメチル化を行いました。以下の表1にメチル化脂肪酸の分析条件を示しました。

表1　メチル化脂肪酸の分析条件

Injector Condition		
Injection volume	:	1 µL
Autosampler	:	AOC-6000 Plus
GC 条件		
Injection Mode	:	split
Split Ratio	:	30
Carrier Gas	:	He
Carrier Gas Control	:	線速度（53.4 cm/sec）
Column	:	DB-FastFAME (20 m × 0.18 mm I.D. 0.20 µm)
Column temp	:	60 ℃ (1 min) – 40 ℃/min – 200 ℃(1 min) – 25 ℃/min – 250 ℃(1 min)
MS 条件		
Ion source temp	:	230 ℃
Interface temp	:	250 ℃
Acquisition mode	:	Scan/SIM
Event time	:	0.15 sec(SIM), 0.05 sec(Scan)
m/z range	:	*m/z*=42-400 (Scan)

■分析準備・条件 ＜香気成分分析＞

同条件で粉砕した大豆500 mgをHSバイアルに量り取り、SPME Arrowで濃縮して測定するAOC-6000 Plus＋GCMS QP2020 NX（図2）で分析しました。分析条件は Smart Aroma Database に準拠しました（表２）。

表2　香気成分の分析条件

SPME Arrow Condition		
SPME Arrow	:	DVB/Carbon WR/PDMS (O.D.: 1.1 m, Film thickness: 120 µm, length: 20 mm)
Conditioning Temp.	:	270 ℃
Pre Conditioning Time	:	10 min
Incubation Temp.	:	60 ℃
Stirrer Speed	:	250 rpm
Sample Extract Time	:	30 min
Sample Desorb Time	:	1 min (250 ℃ : GC injection temperature)
Post Conditioning Time	:	5 min
Autosampler	:	AOC-6000 Plus
GC Condition		
Injection Mode	:	split
Split Ratio	:	5
Carrier Gas	:	He
Carrier Gas Control	:	圧力（83.5 kPa）
Column	:	InertCap Pure-wax (30 m × 0.25 mm I.D. 0.25 µm)
Column temp	:	50 ℃ (5 min) – 10 ℃/min – 250 ℃(10 min)
MS Condition		
Ion source temp	:	200 ℃
Interface temp	:	250 ℃
Acquisition mode	:	Scan/SIM
Event time	:	0.3 sec(Scan)
m/z range	:	*m/z*=42-400 (Scan)

図２　使用装置（AOC-6000 Plus＋GCMS-QP™2020 NX）

■脂肪酸と香気成分の相関分析

香気成分の分析では、Smart Aroma Databaseに登録されている51成分の化合物が同定されました。特に低級脂肪族アルコール類やアルデヒド類が多くみられ、その他にも、芳香族類やテルペン類も確認されました。総脂肪酸の分析では、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸、α-リノレン酸の４成分が特に多く検出されました。　脂肪酸と香気成分の相関を、それぞれの面積値から、ピアソンの相関係数（r）で評価しました（図3）。オレンジ色が濃ければ正の相関が、青色が濃ければ負の相関が強いことを示します。計算およびカラースケーリングには表計算ソフトExcelを使用しました。

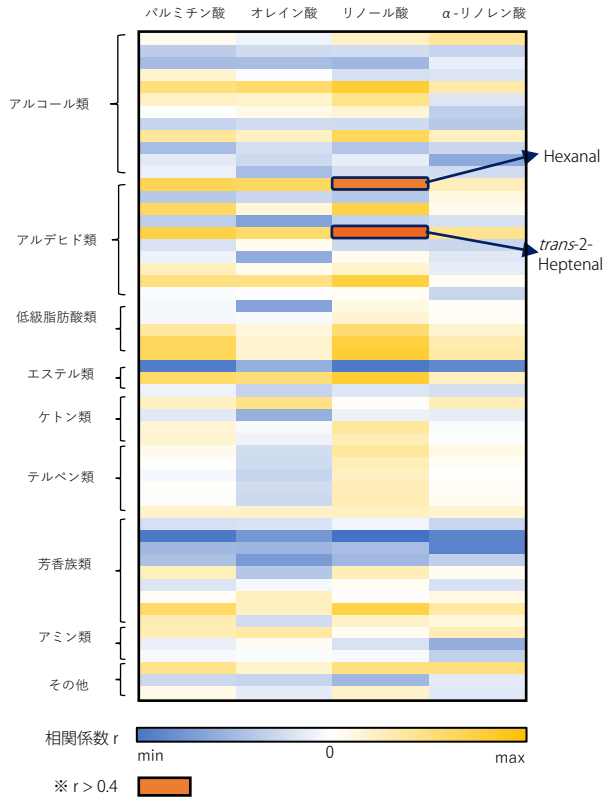

図3　脂肪酸と香気成分の相関図

■相関分析の結果・考察

脂肪酸と弱い負の相関（<-0.2）を持つ香気成分は、パルミチン酸で2成分、リノール酸で2成分、α-リノレン酸で3成分だけ見つかりました。弱い正の相関（0.2<r<0.4）を持つものは、パルミチン酸で16成分、オレイン酸で7成分、リノール酸で18成分、α-リノレン酸で10成分が見つかりました。正の相関をもつ化合物の多くは、脂肪族アルデヒド類であることが分かりました。

そして、リノール酸とHexanal、 *trans*-2-Heptanalに関しては、相関係数rが相関を認める閾値の0.4以上となりました。本手法を用いれば、大豆に含まれる油脂由来の香気や異臭成分の探索に有用であると言えます。

■香気成分の半定量分析

Smart Aroma Databaseには検量線情報が登録されており、内部標準で補正を行うことで、半定量値を簡便に算出することが可能です。今回相関が見られたHexanal, *trans*-2-Heptenalに関して、市販大豆からの発生量を半定量値として算出しました。表3, 4に示す通り、両化合物ともに6回の連続分析で良好な再現性を得ることができました。

表3　Hexanalの分析再現性

No.	サンプル量 (mg)	保持時間	面積 (*m/z*82.1)	大豆100 mgあたりの発生量（pg）
1	513	3.595	3547	71.1
2	511	3.586	2999	60.3
3	508	3.591	3136	63.4
4	508	3.593	3350	67.8
5	509	3.589	3307	66.8
6	510	3.579	3101	62.5
平均	510	3.589	3240	65.0
RSD%	0.38	0.16	6.2	6.0

表4　*trans*-2-Heptenalの分析再現性

No.	サンプル量 (mg)	保持時間	面積 (*m/z*83.0)	大豆100 mgあたりの発生量（pg）
1	513	9.091	3478	94.7
2	511	9.083	3482	95.2
3	508	9.085	3822	105.1
4	508	9.079	3706	102.0
5	509	9.074	3629	99.6
6	510	9.075	3587	98.3
平均	510	9.081	3617	99.2
RSD%	0.38	0.071	3.7	4.0

■まとめ

本稿で紹介した装置構成で、脂肪酸と香気成分の両方の分析が可能です。これにより、前処理や分析条件の異なるデータを組み合わせた解析を一台の装置で行うことが出来ます。それぞれの分析条件の最大温度が、カラムの最高使用温度を超えないため、Twin Line MSシステムによる分析も可能です。また、差や相関が見られた化合物に対して、半定量分析などのターゲット分析も可能です。

国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構と島津製作所は、「食」の機能性成分解析を目的とした共同研究により、農産物や食品に含まれる機能性成分や香気成分の簡便で迅速かつ正確な分析手法の開発を行っています。

＜謝辞＞
本実験を進めるにあたり国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構の山本万里先生から多大な助言を賜りました。厚く感謝を申し上げます。

GCMS-QP およびSmart Aroma Database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。

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
https://www.an.shimadzu.co.jp/
01-00381-JP　初版発行：2023年 3月
島津コールセンター　0120-131691

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。
本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

© Shimadzu Corporation, 2023

アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。

GCMS-QP™2020 NX
ガスクロマトグラフ質量分析計

AOC-6000 Plus
多機能オートサンプラシステム

関連分野

食品・飲料

化学

価格お問い合わせ

製品お問い合わせ

技術お問い合わせ

その他お問い合わせ