

飲料成分研究における、QToF MS と GC (大気圧イオン化) および LC (ESI) の活用の可能性

小田井 英陽

Hideharu ODAI

キリン株式会社 R&D 本部 酒類技術研究所

食品の成分研究には、従来から、ガスクロマトグラフィー (GC) や液体クロマトグラフィー (LC) が重要な役割を果たしている。また、分離能の高いカラムや検出手段の開発、それを使用可能にする機器本体の改良があいまって、成分の分離、同定、定量が非常に容易になっている。現在、GC や LC のピーク検出はほとんど質量分析によっており、四重極、タンデム四重極はターゲット分析に、飛行時間型などはノンターゲット分析に、と使い分けがされている。

今回、WATERS 社から新しく APGC (大気圧ガスクロマトグラフィー) が発売されたのに合わせて、従来からの LC/QToF も併用し、飲料成分の網羅分析を試みた。サンプルは、レモンフレーバーの缶チューハイの製品・試作品 6 品を用い $n=3$ で測定した。酒類飲料の中でも、缶チューハイは、ビール、ワイン、ウィスキーのような発酵・熟成工程がないため、比較的、含有成分数が少なく、網羅分析に適していると思われたからである。

APGC により香りに寄与する揮発性成分の、UPLC により味に寄与する水溶性成分の検出が期待される。検出器はいずれも QToF (四重極と飛行時間型のタンデム質量分析器) であり、イオン化法は、APGC が APCI (大気圧化学イオン化、ポジティブモード)、UPLC は ESI (エレクトロスプレーイオン化、ネガティブ・ポジティブ両モード) であり、スペクトルの解析には付属のソフト Progenesis QI を用いた。ピークの同定のためのデータベース (DB) として Chemspider を用いた。

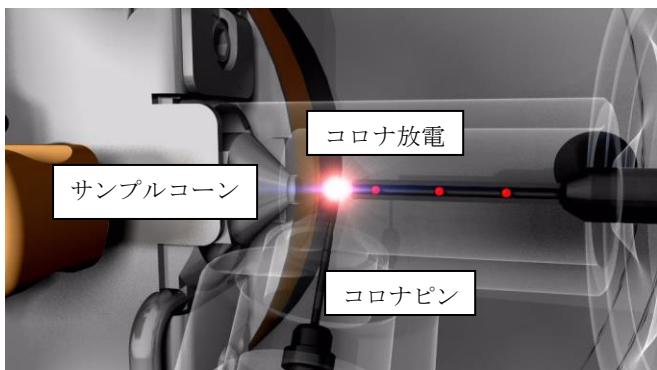


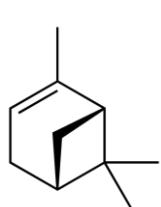
図 1 大気圧イオン化装置

分析の結果、ピッキングされたピーク数はそれぞれ、1000 から 2000 あまりであった。そのうち、一定の強度を持ち、分散分析で有意にサンプル間で差が認められ、かつ、変動倍率が 2 倍以上のピークは、APGC ポジティブで 45、UPLC ポジティブで 100、UPLC ネガティブで 86、認められた。

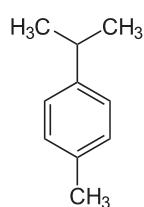
APGC では、レモンの代表的な香気成分であるシトラールやリモネンなどが同定されていることが確認できた。一方、UPLC ポジティブでは、糖や配糖体、アセスルファム K やスクラロースといった甘味料が、UPLC ネガティブでは、クエン酸などの酸や核酸（誘導体）などが同定・確認された。APGC ポジティブ、UPLC ポジティブ、UPLC ネガティブ、それぞれでピッキングされた成分の面積値データを用い、主成分分析を行うと、いずれも各サンプルが精度よくマッピングされていた。マッピングの大きな傾向は似ているものの、サンプル間の微妙な距離の違いが 3 つの測定法の違いで認められた。

このように、高感度及び高精度の分析機器を用いた網羅分析を食品・飲料に適用することで、香気成分・呈味成分の理解が進み、さらに、官能評価と組み合わせることで、お客様が求める商品の迅速な開発が可能になると思われる。

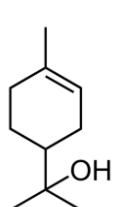
| 測定モード | 成分名 | RT (min) | 組成式 | 質量誤差 (mDa) | コメント |
|-------|--------------------------------------|----------|---------|------------|-----------------|
| APGC | Citral | 18.46 | C10H16O | -0.2 | レモンの代表的な香気成分 |
| APGC | α-Pinene | 3.36 | C10H16 | -0.2 | モノテルペン グリーン系の香り |
| APGC | limonene | 7.18 | C10H16 | 0.1 | 柑橘類の皮、モノテルペン |
| APGC | Cymene | 8.95 | C10H14 | 0.1 | 柑橘類 やや薫っぽい香り |
| APGC | α-Terpineol | 9.22 | C10H18O | -0.2 | ライラック様 |
| APGC | β-Bisabolene | 18.34 | C15H24 | -0.2 | セスキテルペン woody |



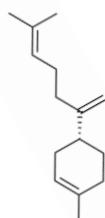
α -Pinene



Cymene



α -Terpineol



β -Bisabolene

図 2 APCG/ QTof で同定された化合物例