

## 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 Q1 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。

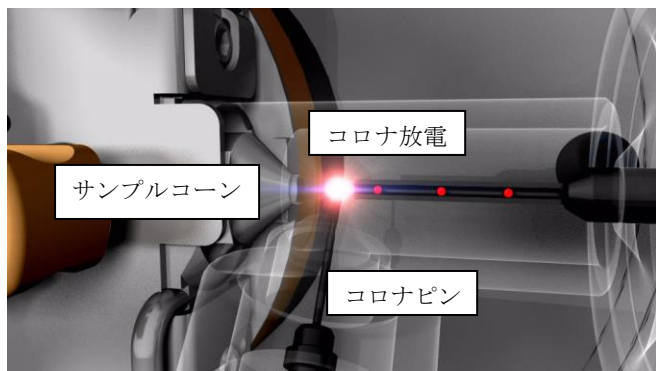


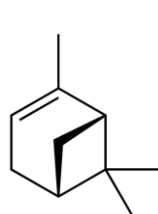
図1 大気圧イオン化装置

分析の結果、ピックアップ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。

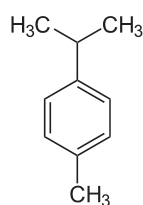
APGC では、レモンの代表的な香気成分であるシトラールやリモネンなどが同定されていることが確認できた。一方、UPLC ポジティブでは、糖や配糖体、アセスルファム K やスクラロースといった甘味料が、UPLC ネガティブでは、クエン酸などの酸や核酸（誘導体）などが同定・確認された。APGC ポジティブ、UPLC ポジティブ、UPLC ネガティブ、それぞれでピックアップされた成分の面積値データを用い、主成分分析を行うと、いずれも各サンプルが精度よくマッピングされていた。マッピングの大きな傾向は似ているものの、サンプル間の微妙な距離の違いが 3 つの測定法の違いで認められた。

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。

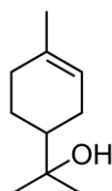
測定モード	成分名	RT (min)	組成式	質量誤差 (mDa)	コメント
APGC	<b>Citral</b>	18.46	C10H16O	-0.2	レモンの代表的な香気成分
APGC	<b><math>\alpha</math>-Pinene</b>	3.36	C10H16	-0.2	モノテルペン グリーン系の香り
APGC	<b>limonene</b>	7.18	C10H16	0.1	柑橘類の皮、モノテルペン
APGC	<b>Cymene</b>	8.95	C10H14	0.1	柑橘類 やや薬っぽい香り
APGC	<b><math>\alpha</math>-Terpineol</b>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



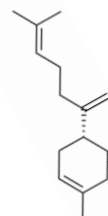
$\alpha$ -Pinene



Cymene



$\alpha$ -Terpineol



$\beta$ -Bisabolene

図 2 APCG/ QToF で同定された化合物例