

Smart Aroma Database を活用した 網羅的香気成分分析

キーワード：香気成分分析、HS-GC-MS、データベース活用

はじめに

食品、フレーバー、フレグランス、化粧品などの匂い・香りはその製品の印象を決定づける大切なファクターです。一方で、香りを分子レベルで見ると非常に複雑な混合物であり、その網羅解析は途方もない労力が必要となります。当研究所森之宮センターでは、株式会社島津製作所製の超高感度ガスクロマトグラフタンデム質量分析装置 GC-MS/MS (図 1) と同 Smart Aroma Database を活用した香気成分の網羅的分析を提供しています。本テクニカルシートでは一例として、さまざまな製品・商品の香りづけに使われるライムを対象に、天然の果実と人工香料の分析について紹介します。



図 1 装置の外観(島津製作所ホームページ)。

試料調製

今回、サンプルが放つ香気成分を分析するために、ヘッドスペース (HS) 法を選択しました。HS ガスのサンプリングについては ORIST テクニカルシート No. 21-03 を参照してください。ライム果実については、その断片をバイアルに封入しました。ライム香料については、約 0.1 μL を脱脂綿にしみこませバイアルに封入しました (図 2)。

分析条件

Smart Aroma Database は、指定されたカラムとリテンションインデックスを活用することにより高精度な定性分析が可能となります。今回は約 500 分子を定性対象にすることができるジューエルサイエンス株式会社製 GC キャピラ

リーカラム InertCap PureWAX を用いた分析を紹介します。



図 2 ヘッドスペースサンプルの写真 (左:①ライム果実、右:②ライム香料)。

測定条件

HS: Shimadzu HS-20

モード ループ、オープン温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 、サンプルライン温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 、トランスファーライン温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 、バイアル攪拌 off、マルチインジェクション回数 1、バイアル加圧用ガス圧力 80 kPa、バイアル保温時間 10 min、バイアル加圧時間 1 min、加圧平衡化時間 1 min、ロード時間 1 min、ロード平衡化時間 0.1 min、注入時間 3 min、ニードルフラッシュ時間 5 min、GC サイクルタイム 45 min

GC: Shimadzu GC-2030

カラム InertCap PureWAX (30 m, 0.25 mmID, 0.25 μm)、カラム温度 50 $^{\circ}\text{C}$ (0 min) \rightarrow 50 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) \rightarrow 250 $^{\circ}\text{C}$ (25 min) \rightarrow 250 $^{\circ}\text{C}$ (35 min)、圧力 83.5 kPa、全流量 11.6 mL/min、カラム流量 1.43 mL/min、線速度 43.3 cm/s、ページ流量 3 mL/min、

MS: Shimadzu GCMS 8050 NX

イオン源温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 、インターフェース温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 、溶媒溶出時間 0.5 min、測定モード Q3 scan

測定前準備

本測定では標準試料を用いた分析の保持時間 (rt) を元にしたリテンションインデックスの計算、機器の調整等が必要ですが、森之宮センターではこれらの前準備は専門の研究者が行います。

化合物推定結果

前準備で作製したメソッドファイルを用いて、①ライム果実、②ライム香料を分析しました(図3)。最も大きなピークを NIST ライブラリと照合したところ、ライム果実とライム香料のメインの香気成分はともにリモネン (rt 6.7 min 付近) であることがわかりました。一方、ライム香料ではリモネン以外にも複数のピークが観測されました。

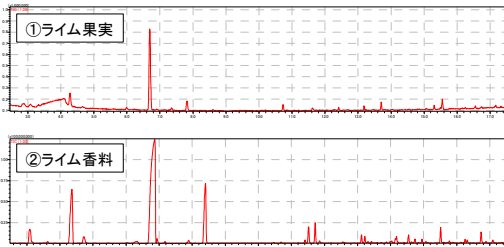


図3 HS ガスの TIC クロマトグラム (上: ①ライム果実、下: ②ライム香料)。

表1 ライム果実の化合物推定結果

ID#	化合物名	類似度	コメント	保持時間	保持指標
63	m-Xylene		ピークが検出されていません		
64	Ethyl valerate		ピークが検出されていません		
65	1-Hexanethiol		ピークが検出されていません		
66	1-Butanol		ピークが検出されていません		
67	delta-3-Carene		ピークが検出されていません		
68	1-Penten-3-ol		ピークが検出されていません		
69	alpha-Phellandrene		ピークが検出されていません		
70	Myrcene	94	balsamic, m	5.990	0
71	Pyridine		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
72	Pentyl acetate		ピークが検出されていません		
73	1,4-Cineole		ピークが検出されていません		
74	alpha-Terpinene		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
75	o-Xylene		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 69)		
76	2-Heptanone		ピークが検出されていません		
77	Heptanal		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 53)		
78	Methyl hexanoate		ピークが検出されていません		
79	3-Methyl-3-buteryl	82		6.594	0
80	Ethyl isocaproate		ピークが検出されていません		
81	Limonene	99	lemon, orange	6.593	0
82	Diethyl disulfide		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
83	1,8-Cineole		ピークが検出されていません		
84	2-Methyl-1-butanol		ピークが検出されていません		
85	Isoamyl alcohol		ピークが検出されていません		
86	2-Methylpyridine	74	sweet	6.890	0
87	trans-2-Hexenal		ピークが検出されていません		
88	Butyl 2-methylbutyrate		ピークが検出されていません		
89	2-Pentylfuran		ピークが検出されていません		
90	Ethyl hexanoate		ピークが検出されていません		
91	(Z)-beta-Ocimene	90	citrus, herb.	7.819	0
92	Isopropyl hexanoate		ピークが検出されていません		
93	(Z)-4-Heptenal		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 50)		
94	gamma-Terpinene	98	gasoline, tur	7.819	0
95	Styrene		ピークが検出されていません		
96	Preryl acetate		ピークが検出されていません		
97	1-Pentanol		ピークが検出されていません		
98	1-Hexen-3-ol		ピークが検出されていません		
99	(E)-beta-Ocimene		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
100	3-Octanone		ピークが検出されていません		
101	2-Methylpyrazine		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
102	Isoamyl butyrate		ピークが検出されていません		
103	p-Cymene		ピークが検出されていません		
104	Hexyl acetate		ピークが検出されていません		
105	2,4-Dimethylthiazole		ピークが検出されていません		
106	Bis(methylthio)metha		ピークが検出されていません		

表2 ライム香料の化合物推定結果

ID#	化合物名	類似度	コメント	保持時間	保持指標
63	m-Xylene	77	plastic	5.506	1134
64	Ethyl valerate		ピークが検出されていません		
65	1-Hexanethiol		ピークが検出されていません		
66	1-Butanol		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
67	delta-3-Carene	99	lemon, resin	5.505	1134
68	1-Penten-3-ol	72	butter, pung	5.595	1138
69	alpha-Phellandrene	83	turpentine,	6.061	1156
70	Myrcene	89	balsamic, m	6.270	1164
71	Pyridine		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
72	Pentyl acetate	75	banana	6.415	1169
73	1,4-Cineole	93	spice	6.403	1169
74	alpha-Terpinene	77	lemon	6.296	1165
75	o-Xylene	78	geranium	6.381	1168
76	2-Heptanone	77	soap	6.478	1172
77	Heptanal	76	fat, citrus, r	6.475	1172
78	Methyl hexanoate		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
79	3-Methyl-3-buteryl	81		6.803	1184
80	Ethyl isocaproate		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 52)		
81	Limonene	94	lemon, orange	6.807	1185
82	Diethyl disulfide		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 59)		
83	1,8-Cineole	87	mint, sweet	7.189	1199
84	2-Methyl-1-butanol		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 61)		
85	Isoamyl alcohol		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 61)		
86	2-Methylpyridine		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
87	trans-2-Hexenal		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
88	Butyl 2-methylbutyrate		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
89	2-Pentylfuran		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 61)		
90	Ethyl hexanoate	81	apple peel, f	7.780	1227
91	(Z)-beta-Ocimene	87	citrus, herb.	7.822	1229
92	Isopropyl hexanoate		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
93	(Z)-4-Heptenal		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
94	gamma-Terpinene	86	gasoline, tur	7.936	1234
95	Styrene		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 65)		
96	Preryl acetate		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 64)		
97	1-Pentanol		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
98	1-Hexen-3-ol		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
99	(E)-beta-Ocimene	83	sweet, herb	8.153	1245
100	3-Octanone		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 63)		
101	2-Methylpyrazine		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
102	Isoamyl butyrate		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 0)		
103	p-Cymene	84	solvent, gas	8.435	1258
104	Hexyl acetate	93	fruit, herb	8.589	1265
105	2,4-Dimethylthiazole		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 38)		
106	Bis(methylthio)metha		類似度が指定の値を下回っています(類似度: 44)		

化合物解析

表1および2には、例として rt 5.5~9.0 分までの化合物の推定結果を示します。表1と表2はわかりやすいよう同じ領域 (ID#63~106) をカットしました。測定結果は自動的に Smart Aroma Database と照合され、ライブラリ類似度 70 以上の化合物がハイライトされます。ライム果実では ID#70、79、81、86、91、94 の香気成分が検出されています。一方で、ライム香料ではこれ以外 (ID#86 を除く) に、ID#67、68、69、72、73、74、75、76、77、83、90、99、103、104 の香気成分が検出されています。このようにデータベースを活用することで、効率よく香気成分の定性分析を行うことができます。

おわりに

ヘッドスペースオートサンプラー付き GC-MS/MS と同 Smart Aroma Database を活用した香気成分分析について紹介しました。本システムを用いると、香気成分を簡単に網羅解析することができます。ぜひご活用ください。