

マイクロチャンバー及び加熱脱着GC-MSを用いた大豆ミート食品の香気成分分析

関連製品：質量分析計(MS)

1. 概要

植物性代替肉の課題の一つは、動物性食肉の風味の再現であり、香りはその風味に大きく影響する。特に、大豆ミート食品においては大豆臭の低減が課題であり、試料の香気成分中に含まれる微量な大豆臭成分の把握は重要となる。

マイクロチャンバー／加熱抽出装置は、加熱したチャンバー内に設置した試料の揮発性有機化合物を吸着剤入りのサンプルチューブに通気させて捕集する装置である。試料はチャンバーに直接投入でき、幅広い試料量に設定可能である。また、加熱脱着装置(TD)は、サンプルチューブを加熱し、脱離した気体をGCに導入する前処理装置である。サンプルチューブから脱離した気体は冷却したフォーカシングトラップに捕集され、続いてフォーカシングトラップの高速加熱により脱離させる。この2段階の加熱脱着により高感度な分析が可能となる。これらの手法は、揮発性有機化合物を効率的に捕集できるため、プラスチック製品、木製品、繊維製品、食品等の幅広い分野で製品評価に採用されている。(MSTips No.435, 436, 459)

今回、マイクロチャンバーおよびTD-GC-MS法を用いて大豆ミート食品の香気成分を分析した結果、本手法の有用性が示されたので報告する。



2. 実験

Figure 1にサンプリングの概略図を示す。試料には、市販の大豆ミート食品(ハンバーグ)を10 g用いた。ハンバーグは粗めに刻み、アルミホイルを敷いたマイクロチャンバー(μ-CTE250, MARKES社製)に設置した。チャンバー温度は50 °Cに設定し、15 分間サンプルチューブに通気させて揮発成分を捕集した。測定には、前処理装置として加熱脱着装置(TD100-Xr, MARKES社製)を装着したGC-MS(JMS-Q1600GC, JEOL製)を使用した。イオン化法はEI法およびソフトイオン化(SI)法として光イオン化(PI)法を用いた。得られたデータの解析は、統合解析¹⁾ソフトウェア(msFineAnalysis iQ, JEOL製)を用いた。Table 1に測定条件を示す。

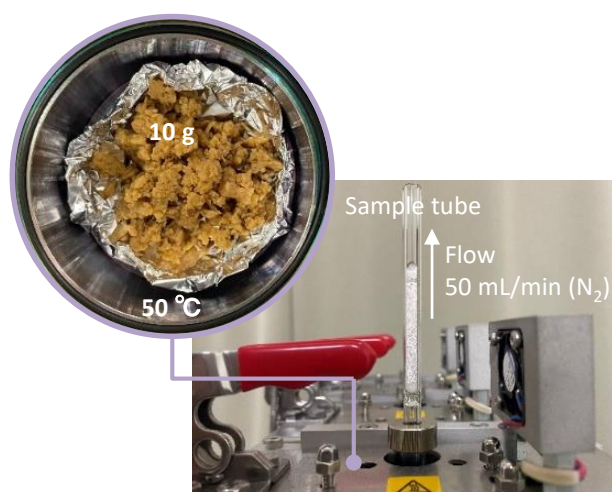


Figure 1 Sampling process

Table 1 Measurement Condition

Micro-Chamber/ Thermal Extractor	μ-CTE250 (Markes International Ltd.)
Sampling temp.	50 °C, 15 min
Sampling flow	50 mL/min (N ₂)
TD	TD100-xr (Markes International Ltd.)
Sample tube type	Tenax TA
Flow path temp	150 °C
Dry-purge	5 min, 50 mL/min
Tube desorb	250 °C, 10 min, 50 mL/min
Focusing trap type	U-T11GPC-25
Trap cooling	0 °C
Trap-purge	1 min, 50 mL/min
Trap desorb	300 °C, 3 min
TD split	10:1 (split flow:18 mL/min)
GC	8890 GC (Agilent Technologies)
Inlet temp.	250 °C
Column	DB-5MS (Agilent Technologies), 30 m x 0.25 mm, 0.25 μm
Oven temp.	40 °C(1 min)-10 °C/min-300 °C(3 min)
Column flow	2.0 mL/min (He)
MS	JMS-Q1600GC (JEOL Ltd.)
Interface temp.	250 °C
Ion source temp.	250 °C
Ionization	EI (70 eV, 50 μA), PI
Scan range	m/z 19~500

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出入管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

3. 測定結果

3.1 TICとデコンボリューションピーク

Figure 2にTD-GC-MS測定の実験データ（黒色実線）およびデコンボリューションピーク（灰色）を示す。msFineAnalysis iQのデコンボリューションピーク検出機能では、TIC上で確認できない微量成分や、1成分のように見えるピーク中の複数成分を検出することが可能である。本機能により、今回の測定データから多数のピークが検出された。そのうち、相対強度上位50成分(ID:[001]~[050])について統合解析を実施したところ、玉葱の香気成分として知られるDimethyl disulfideや大豆臭に寄与する成分であるHexanal、ハンバーグの調味料の一つであるナツメグの香気成分として知られる4-Terpineolなどのハンバーグ由来成分であることが確認された。以上より、TD-GC-MS法により、食品の香気成分分析が可能であることが示された。

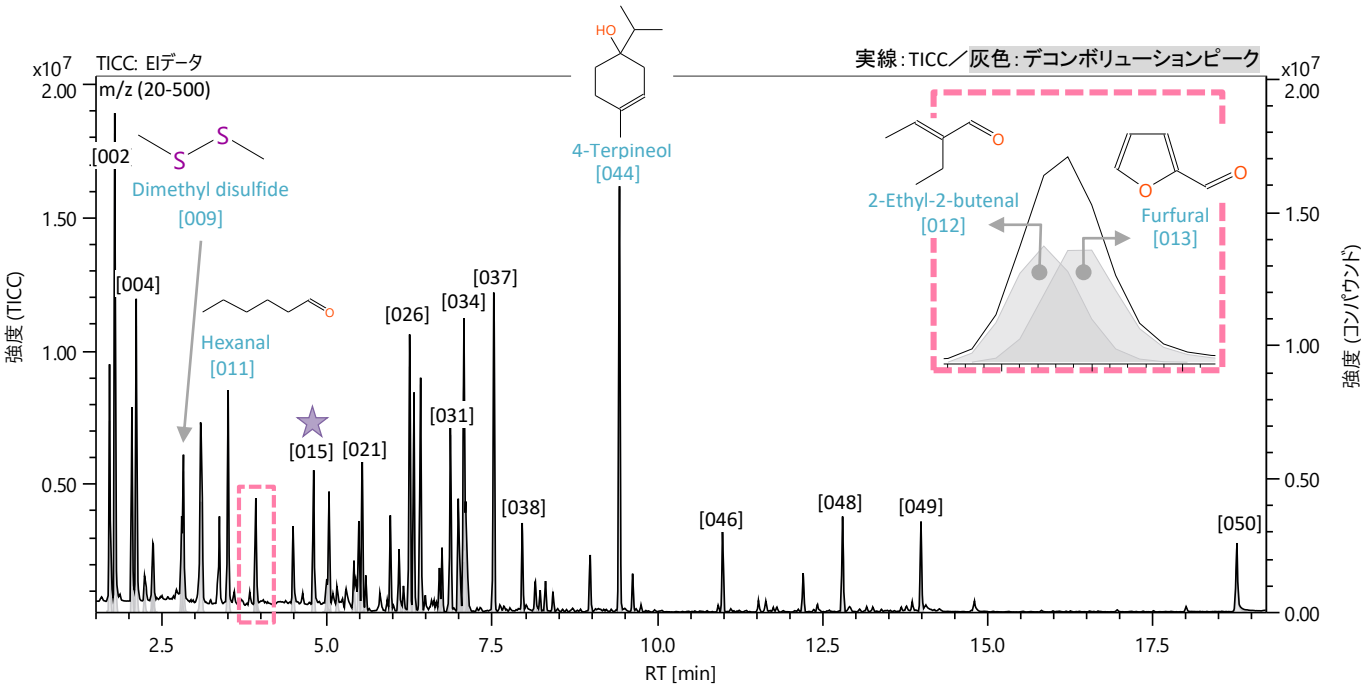


Figure 2 TIC chromatogram and Deconvolution peaks

3.2 統合解析結果

Table 2にmsFineAnalysis iQによる50 ピーク (ID:[001]~[050]) の統合解析結果を示す。統合解析では、EI測定データのデータベース検索に加え、EIおよびSI測定における分子イオンの確認や、同位体マッチングスコア、リテンションインデックス (RI) などの同定機能を用いた総合的な解析により、高い確度で定性結果が得られる。例えば、ピーク[015]★は統合解析の結果、2-Heptanoneと推定された。Figure 3にマスペクトルを示す。類似度 (マッチファクター:Max 999) は969と良好であった。EIおよびPI測定のマスペクトルから分子イオンピークが検出されており、PI測定ではベースピークとして検出された。さらに、Figure 4に示す同位体パターン解析では、実測値と理論値の一致度のスコア (同位体マッチングスコア:Max1.00) は0.99と良好であった。また、本ピークの実測RI値とデータベースRI値の差 (ΔRI:30以内で良好) についても6 [iu]と良好であった。このように、統合解析により、ハンバーグ由来と推定される複数の香気成分が高い確度で確認された。

Table 2 msFineAnalysis iQ results (ID:[001]~[016])

クロマトグラム情報				統合解析結果										スペクトル情報
ID	RT [†] [min]	実測 RI [iu]	高さ [%]	化合物名	CAS#	マッチファク ター	ΔRI [iu]	組成式	分子量	分子量 確認	付加/脱離	同位体 マッチング	IMイオン化	
001	1.70	639	40.01	2-Butanone	78-93-3	923	41	C4 H8 O	72	✓	無し	0.79	SI	
002	1.78	646	100.00	Ethyl Acetate	141-78-6	922	34	C4 H8 O2	88	✓	無し	0.91	SI	
003	2.04	669	31.82	Butanal, 3-methyl-	590-86-3	874	17	C5 H10 O	86	✓	無し	0.83	SI	
004	2.11	674	59.79	Butanal, 2-methyl-	96-17-3	931	12	C5 H10 O	86	✓	無し	0.99	SI	
005	2.23	685	4.95	1-Penten-3-ol	616-25-1	909	2	C5 H10 O	86	✓	無し	0.79	SI	
006	2.35	696	9.64	Pentanal	110-62-3	852	4	C5 H10 O	86	✓	-C2H5	0.03	EI	
007	2.37	697	7.61	Furan, 2-ethyl-	3208-16-0	893	6	C6 H8 O	96	✓	無し	0.99	SI	
008	2.80	734	16.56	2-Butenal, 2-methyl-, (E)-	497-03-0	907	8	C5 H8 O	84	✓	無し	0.97	SI	
009	2.82	737	29.45	Disulfide, dimethyl	624-92-0	972	9	C2 H6 S2	94	✓	無し	0.99	SI	
010	3.08	759	23.09	1-Pentanol	71-41-0	801	6	C5 H12 O	88	✓	-H2O	0.99	EI	
011	3.50	795	44.28	Hexanal	66-25-1	883	6	C6 H12 O	100	✓	-H2O	0.73	EI	
012	3.91	824	12.69	2-Ethyl-trans-2-butenal	63883-69-2	946	5	C6 H10 O	98	✓	無し	0.98	SI	
013	3.92	825	12.24	Furfural	98-01-1	945	8	C5 H4 O2	96	✓	無し	0.89	SI	
014	4.48	863	16.02	1-Hexanol	111-27-3	924	5	C6 H14 O	102	✓	-H2O	0.82	SI	
015	4.79	885	27.68	2-Heptanone	110-43-0	969	6	C7 H14 O	114	✓	無し	0.99	SI	
016	4.99	898	4.09	Heptanal	111-71-7	848	3	C7 H14 O	114	✓	-H2O	N/A	EI	

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出入管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

Table 2 msFineAnalysis iQ results (ID:[017]~[050])

クロマトグラム情報				統合解析結果										スペクトル情報
ID	RT ¹ [min]	実測 RI [iu]	高さ [%]	化合物名	CAS#	マッチフアク ター	ΔRI [ju]	組成式	分子量	分子量 確認	付加/脱離	同位体 マッチング	IMイオン化	
017	5.03	901	22.17	Thiophene, 2,4-dimethyl-	638-00-6	909	26	C6 H8 S	112	✓	無し	0.72	SI	
018	5.15	908	3.88	Pyrazine, 2,6-dimethyl-	108-50-9	842	8	C6 H8 N2	108	✓	無し	0.91	SI	
019	5.40	924	9.17	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	2867-05-2	923	5	C10 H16	136	✓	無し	0.97	SI	
020	5.48	929	13.57	Disulfide, methyl propyl	2179-60-4	791	3	C4 H10 S2	122	✓	無し	0.98	SI	
021	5.53	932	27.69	α-Pinene	80-56-8	922	5	C10 H16	136	✓	無し	0.95	SI	
022	5.58	935	5.91	(E)-1-Methyl-2-(prop-1-en-1-yl)disulfane	23838-19-9	876	5	C4 H8 S2	120	✓	無し	0.74	SI	
023	5.95	959	19.26	Benzaldehyde	100-52-7	925	3	C7 H6 O	106	✓	無し	0.98	SI	
024	6.09	967	11.99	Dimethyl trisulfide	3658-80-8	938	4	C2 H6 S3	126	✓	無し	0.96	SI	
025	6.16	971	3.96	Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-	3387-41-5	881	3	C10 H16	136	✓	無し	0.98	SI	
026	6.25	977	51.32	β-Pinene	127-91-3	912	2	C10 H16	136	✓	無し	0.99	SI	
027	6.31	981	40.05	5-Hepten-2-one, 6-methyl-	110-93-0	922	5	C8 H14 O	126	✓	無し	0.96	SI	
028	6.41	987	47.62	Furan, 2-pentyl-	3777-69-3	855	6	C9 H14 O	138	✓	無し	0.99	SI	
029	6.70	1005	4.83	α-Phellandrene	99-83-2	812	0	C10 H16	136	✓	無し	0.90	SI	
030	6.74	1007	11.16	β-Ocimene	13877-91-3	923	30	C10 H16	136	✓	無し	0.94	SI	
031	6.86	1015	37.05	(+)-4-Carene	29050-33-7	889	6	C10 H16	136	✓	無し	1.00	SI	
032	6.98	1023	21.06	o-Cymene	527-84-4	919	1	C10 H14	134	✓	無し	0.93	SI	
033	7.01	1025	8.48	1-Hexanol, 2-ethyl-	104-76-7	866	5	C8 H18 O	130	✓	-H2O	0.95	EI	
034	7.07	1028	47.92	Limonene	138-86-3	876	2	C10 H16	136	✓	無し	0.92	SI	
035	7.10	1030	14.31	β-Phellandrene	555-10-2	746	1	C10 H16	136	✓	無し	0.93	SI	
036	7.12	1032	5.16	Eucalyptol	470-82-6	775	0	C10 H18 O	154	✓	無し	0.92	SI	
037	7.52	1057	65.61	γ-Terpinene	99-85-4	910	3	C10 H16	136	✓	無し	0.99	SI	
038	7.95	1084	17.70	Cyclohexene, 3-methyl-6-(1-methylethylidene)-	586-63-0	899	2	C10 H16	136	✓	無し	0.98	SI	
039	8.15	1097	5.34	Linalool	78-70-6	922	2	C10 H18 O	154	✓	-H2O	0.89	SI	
040	8.22	1101	3.93	Nonanal	124-19-6	871	3	C9 H18 O	142	✓	-H2O	N/A	EI	
041	8.30	1107	6.20	Disulfide, dipropyl	629-19-6	804	0	C6 H14 S2	150	✓	無し	0.99	SI	
042	8.42	1114	4.09	(E)-1-(Prop-1-en-1-yl)-2-propyldisulfane	23838-21-3	878	4	C6 H12 S2	148	✓	無し	0.95	SI	
043	8.98	1152	11.17	Trisulfide, methyl propyl	17619-36-2	937	2	C4 H10 S3	154	✓	無し	0.99	SI	
044	9.42	1181	88.46	Terpinen-4-ol	562-74-3	936	4	C10 H18 O	154	✓	無し	0.99	SI	
045	9.62	1194	7.77	L-α-Terpineol	10482-56-1	938	4	C10 H18 O	154	✓	-H2O	0.94	SI	
046	10.98	1289	16.51	Safrole	94-59-7	947	2	C10 H10 O2	162	✓	無し	0.98	SI	
047	12.20	1379	7.97	Copaene	3856-25-5	928	3	C15 H24	204	✓	無し	0.89	SI	
048	12.80	1424	19.79	Caryophyllene	87-44-5	980	5	C15 H24	204	✓	無し	0.87	SI	
049	13.99	1519	18.19	1,3-Benzodioxole, 4-methoxy-6-(2-propenyl)-	607-91-0	976	0	C11 H12 O3	192	✓	無し	1.00	SI	
050	18.77	1953	14.13	n-Hexadecanoic acid	57-10-3	941	15	C16 H32 O2	256	✓	無し	0.95	EI	

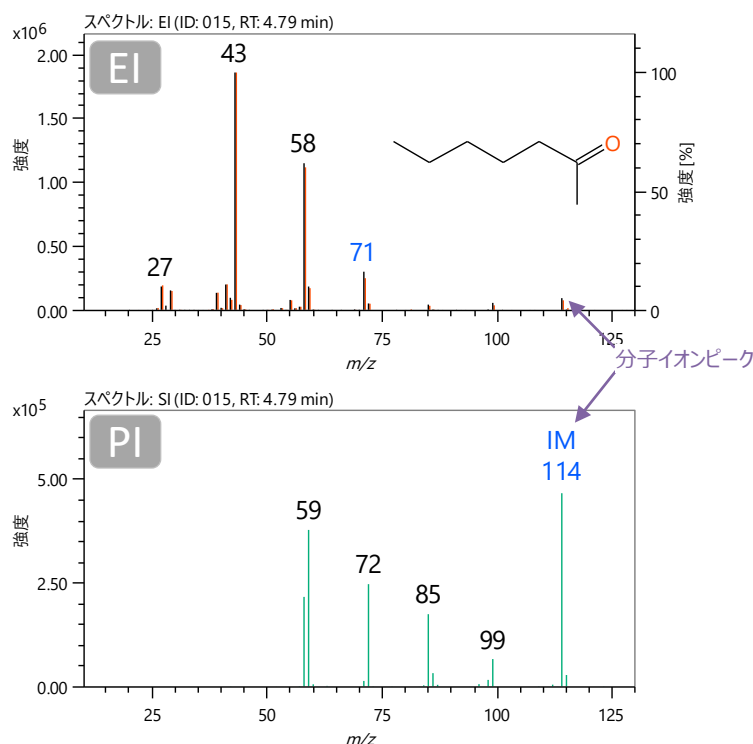


Figure 3 Mass spectra of ID:[015]

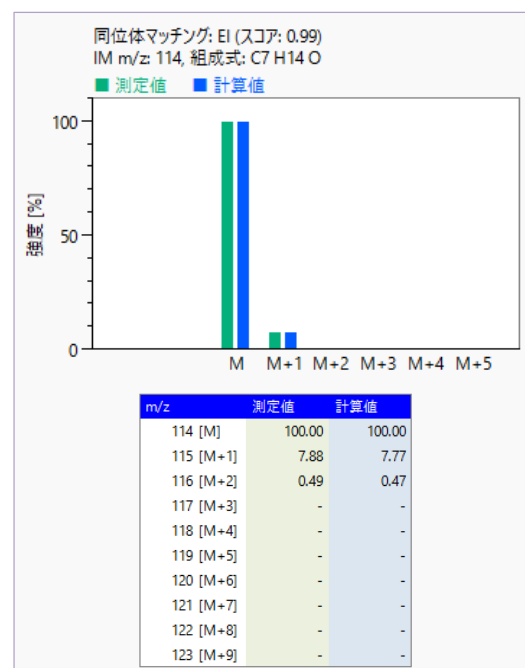


Figure 4 Isotope pattern matching results for ID:[015] molecular ion

まとめ

マイクロチャンバーおよびTD-GC-MS法を用いて大豆ミート食品（ハンバーグ）の香気成分を分析した。その結果、ハンバーグ由来の香気成分が複数検出され、本手法による食品香気成分分析の有用性が示された。

参考文献 1) M. Ubukata et al, Rapid Commun Mass Spectrom., 34 (2020). DOI: 10.1002/rcm.8820

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出入管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。