

KNT. R2111HD/NI Application Data

ヘッドスペースを接続したスニффイング GC/MS による 紅茶のにおい分析

【はじめに】

人間の嗅覚は、犬などの他の動物に比べると、格段に弱い感覚とされている。そのうえ、個人差が大きい感覚である。そのため、官能試験では、個人の感覚に依存するばかりか、官能試験での化学的評価は難しい。スニッフイング GC/MS は、食品、香料、化粧品等の香気成分の定性分析や異臭等のクレーム分析などの応用分野で用いられる。さらにスニッフイング GC/MS システムに前処理装置としてヘッドスペースを組み合わせることで、液状サンプル以外に固体状サンプルのにおい分析も可能となる。今回は、スニッフイング GC/MS システムに前処理装置としてヘッドスペース(HS)を組み合わせた HS/スニッフイング GC/MS を用いて、フレーバーティの一種であるアールグレイをサンプルとしたにおい分析を行い、淹れたての紅茶抽出液と紅茶の茶葉そのものにおい分析の比較、及び異なる抽出時間における香気成分の強度比較を行ったので紹介する。

Table 1 HS/Sniffing GC/MS measurement conditions.

【測定条件】

サンプルは、アールグレイの葉 6 g を急須に入れた後、沸騰したミネラルウォーターを 220 mL 注ぎ、抽出時間 1 分、2 分、3 分、4 分、5 分、10 分、そして 15 分の各抽出時間に 10g を HS 用バイアル瓶に取り(茶葉量 0.27 g に相当)、封入した。一方、茶葉自身の測定のために、茶葉 0.5 g を HS 用バイアル瓶に封入した。測定条件は Table 1 に示した条件を用いた。

【結果および考察】

Fig.1 に 5 分間抽出した抽出液を測定し、得られた TIC クロマトグラムを示す。スニッフイング測定において、おいが検出された成分については、TIC

クロマトグラムの各ピークにそのにおいの種類と強度を示す『においラベル』を表示した。また、Table 2 には、得られたピークのリテンションタイム(R.T.)、NIST ライブラリ検索による推定成分名、感じられたにおいの種類と強度を示した。同様に、茶葉サンプルから得られた結果もそれぞれ Fig.2 と Table 3 に示した。尚、表中の推定成分名は、NIST ライブラリ検索した結果、一番妥当と推定された成分名を示している。

GC/MS	JMS-Q1000GC Mk II (JEOL Ltd.)
HS	MS-62070 STRAP (JEOL Ltd.)
Sniffing port	OP275 (GL Science Ltd.)
Sniffing software	Aroma Voice
Sampling mode	Trap mode
Trap	GLTrap1
Extraction	3 times
Sampling temp. (Time)	100 °C (15 min)
Column	ZB-WAX (30 m × 0.25 mm (d.f. 0.25 μm))
Oven temp. program	40 °C(3 min) → 10 °C/min → 230 °C(10 min)
Carrier gas	He (3 mL/min, Constant flow)
Ionization mode	EI (70 eV, 100 μA)
Measurement mode	SCAN (m/z 46-300)
Chamber temp.	230 °C
Interface temp.	230 °C
Sniffing transfer line	150 °C

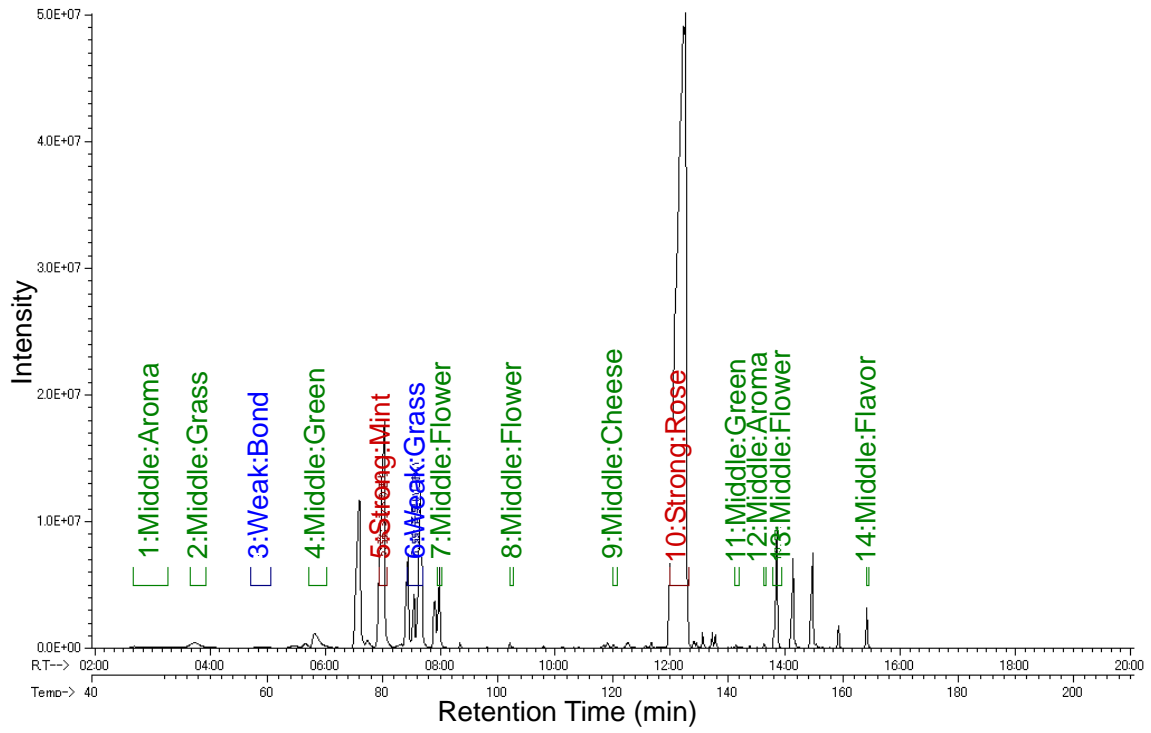


Fig.1 TIC chromatogram of Earl Grey 5 minute extraction sample.

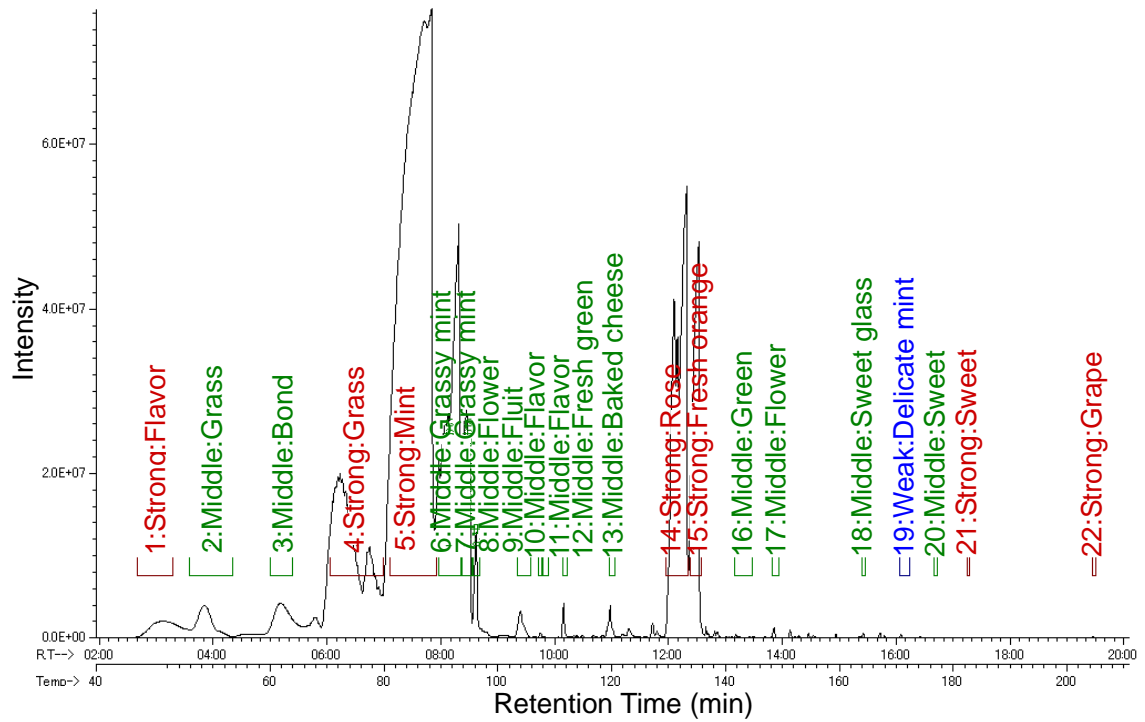


Fig.2 TIC chromatogram of Earl Grey leaf sample.

Table 2 Retention time, identified compounds and smell in Earl Grey 5 minute extraction sample.

Number	R.T.	Estimated compound name	Smell	Intensity
1	2:54	Dimethylsulfide	Aroma	Middle
2	3:44	2-Methylbutanal	Grass	Middle
3	4:49	Pinene	Bond	Weak
4	5:49	Nopinene	Green	Middle
5	7:01	Limonene	Mint	Strong
6	7:40	cis-Ocimene	Grass	Weak
7	7:59	2-Carene	Flower	Middle
8	9:13	2-methyl-2-hepten-6-one	Flower	Middle
9	11:01	Furfural	Cheese	Middle
10	12:15	Linalool	Rose	Strong
11	13:08	Phenylacetaldehyde	Green	Middle
12	13:38	(Z)-2-(3,3-Dimethylcyclohexylidene)ethanol	Aroma	Middle
13	13:51	α -Terpineol	Flower	Middle
14	15:25	Geraniol	Flavor	Middle

測定の結果から Peak No.10 の 12:15 に検出された Linalool が、アールグレイ抽出液のにおいを構成する主な成分であると感じられた。

また、TIC クロマトグラム中に示したにおい成分としては、茶葉に含まれる成分の方が抽出液より多く、熱湯により抽出された成分は、ほとんどすべてが茶葉からも検出された。しかし、抽出液から検出された成分のうち、Peak No.6 のシス-オシメン(7:40)と peak No.12 の(Z)-2-(3,3-ジメチルシクロヘキシリデン)エタノール(13:38)のみ、茶葉そのものからは、スニッフィングにおいてはにおいを感知できなかった。尚、MS による検出では、これら 2 つの成分は、クロマトグラム及びマススペクトルとして確認することができた。においを感知できなかった原因としては、シス-オシメンと(Z)-2-(3,3-ジメチルシクロヘキシリデン)エタノールがカラムから溶出する前に感じられたにおいが鼻に残ったためと考えられる。

次に、抽出液中のにおい成分の抽出時間に対する変化を見るために、におい成分 6 種類のクロマトピーク強度を比較した。5 分間抽出した分析データから、特に、においの強度が高いと感じられた成分を 6 つ任意に選択し、各々の成分についてスペクトル中ベースピークのマスクロマトグラムから得られたクロマトピーク強度の抽出時間による変化を Fig.3 に示した。強度については、抽出時間が 15 分間のサンプルの各成分強度を 1 として、規格化した。その結果、成分によって多少の差はあるものの、全体的に抽出時間が長いほど抽出されることが明らかになった。溶出の割合としては、1-2 分間では、成分のにおい強度は微弱であり、3 分間では、各成分とも約 5 割の量が抽出された。5 分間では、7-8 割の量が抽出され、10-15 分間では、あまり分量に差が生じておらず、ほぼ平衡状態となった。

【まとめ】

HS/スニッフィング GC/MS システムを用いて、アールグレイ茶葉とその抽出液のにおい分析を行った。におい成分に関して、スニッフィングによる官能試験と同時に GC/MS 測定することにより「スニッフィング」という官能情報に対して、化学的な情報を付加することが可能となった。さらに、スニッフィング GC/MS システムに前処理装置としてヘッドスペースを組み合わせることにより、固体サンプルにおけるにおい分析が可能であることを示した。

Table 3 Retention time, identified compounds and smell in Earl Grey leaf sample.

Number	R.T.	Estimated compound name	Smell	Intensity
1	2:56	Dimethylsulfide	Flavor	Strong
2	3:51	2-Methylbutanal	Grass	Middle
3	5:14	Pinene	Bond	Middle
4	6:14	Nopinene	Grass	Strong
5	7:36	Limonene	Mint	Strong
6	8:18	Terpinene	Grassy mint	Middle
7	8:27	p-Cymene	Grassy mint	Middle
8	8:37	2-Carene	Flower	Middle
9	9:20	2-Methyl-2-hepten-6-one	Fruit	Middle
10	9:44	Nealloocimene	Flavor	Middle
11	9:50	2,4-Dimethylpyrazine	Flavor	Middle
12	10:09	cis-3-Hexanol	Fresh green	Middle
13	11:01	Furfural	Baked cheese	Middle
14	12:16	Linalool	Rose	Strong
15	12:31	Linalylanthranilate	Fresh orange	Strong
16	13:11	Phenylacetaldehyde	Green	Middle
17	13:51	α -Terpineol	Flower	Middle
18	15:25	Geraniol	Sweet grass	Middle
19	16:05	Hydroxyethylbenzene	Delicate mint	Weak
20	16:41	2-Acetylpyrrole	Sweet	Middle
21	17:16	Pantolactone	Sweet	Strong
22	19:28	3,5-Dihydroxy-6-methyl-2H-pyran-4(3H)-one	Grape	Strong

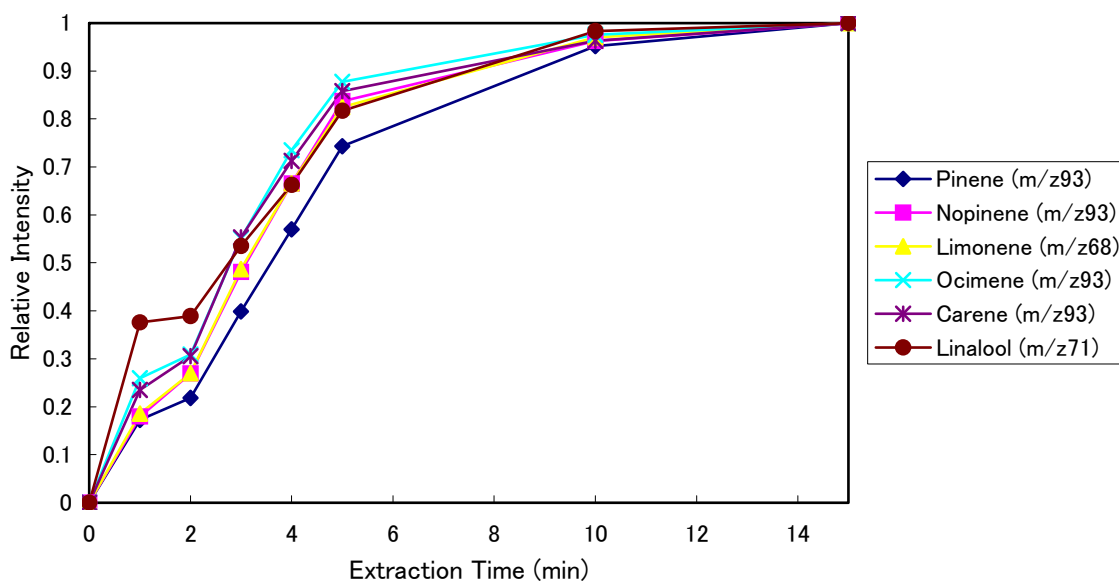


Fig.3 Correlation between a extraction time and the peak intensity of smell compounds in Earl Grey sample.