



食品や植物のにおい成分分析手法の紹介

羽田三奈子¹, アルビノ・シローニ²

¹アナリティクセンス株式会社, ²DANI Analitica S.r.l.

1. はじめに

食品やその原料である植物などから発せられるにおい(匂い)の種類は様々で、「良い香り」「不快な臭い」「特徴的な匂い」などの表現方法があるが、いずれのにおいもヒトにとって大事な情報である。しかし、ヒトの鼻で強く感じて、におい成分の化合物の特定が困難な例は数多く、多種の分析機器が成熟している近年においても未だ研究者にとって満足のいく結果が得られていないのが現状である。

におい成分分析を行う利点は、成分同定を行うことにより、その発生源を知ることができる点である。例えば、異臭や不快臭が感じられた場合に化合物を特定したところ、その食品には本来存在するはずのないにおいだったとする。そうすれば外部から付着した可能性が高くなり、食品を保管した室内や包装材などを調べることにより、においが食品に付着した経路等が判明し、今後の異臭対策などにつながる。Fig. 1に、食品のにおいの種類と発生源の関係を記す。

匂いの成分分析には一般的にガスクロマトグラフ

が使用されるが、香りが強い化合物が必ずしもクロマトグラムピークの強度が高いとは限らず、重要な化合物を見落としてしまうことも多い。そこで、機器分析を行う際には鼻で感じる成分をいかに上手く、もらすことなく装置に導入し、正確に同定するかが鍵となってくる。そこで2.ではGCを用いた分析手法の種類について説明する。

2. GC 分析法の種類

2.1 におい成分の捕集と導入

においの重要成分は微量であることも多いため、GCなどを用いて分析する場合には、気相成分を濃縮することが望ましい。また、溶媒抽出をする場合には分析系を汚染しないように注意する必要がある。

2.1.1 スタティックヘッドスペース法

気液平衡の状態では気相部分のみを分析機器に導入する方法。最も一般的かつ簡便な方法であるが、微量成分が検出しづらいこともある。

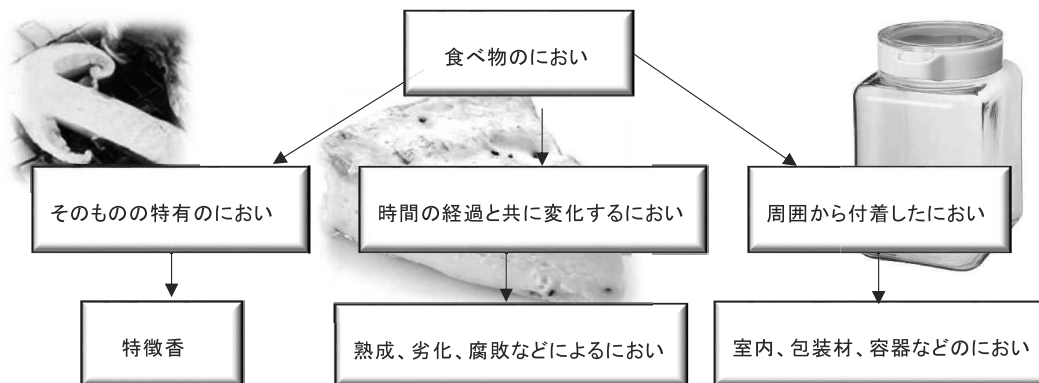


Fig. 1 Odor types and sources

1〒108-0073 東京都港区三田1-3-33-8F
2 Viale Brianza 87 20093 Cologno Monzese Milano Italy
Web: www.dani-analitica.com
† E-mail: mhada@analytixense.co.jp

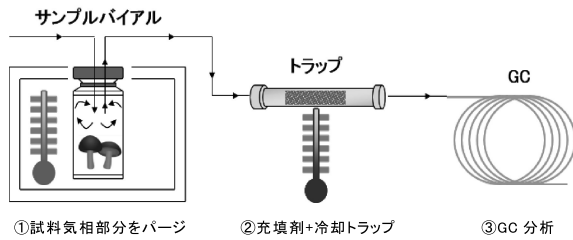


Fig. 2 Dynamic Head Space (DHS)

2.1.2 ダイナミックヘッドスペース法

固体、あるいは液体試料の気相/液相に不活性ガスを連続的に導入⇒排出し、出口に捕集剤や冷却管などを設置して気相成分を濃縮する方法。微量成分を高感度で検出することができる。

2.1.3 固相マイクロ抽出 (SPME) 法

溶融石英等の周囲に化合物捕集が可能な固定相を施したファイバーを使用する方法である。試料濃縮後、GC注入口の熱などで揮発性物質を熱脱離する。ファイバーの種類が多いため様々な極性や沸点をもつ化合物の分析が可能になり、更に初心者にも簡単に操作できるため試料捕集方法として人気が高い。

2.1.4 サーマルデソープション法

固体や液体から熱脱離した成分を冷却管や捕集剤等で濃縮し、再度加熱脱離してGC等に導入する方法。幅広い沸点範囲の化合物の高感度分析に適している。

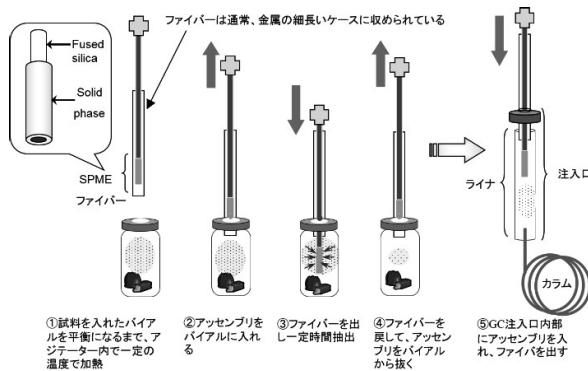


Fig. 3 Solid Phase Micro Extraction (SPME)

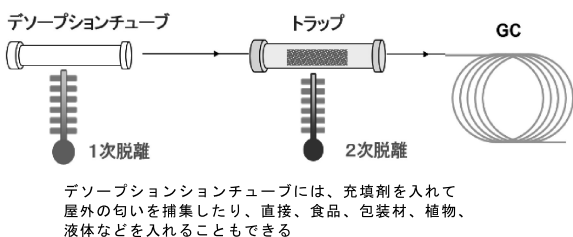


Fig. 4 Thermal Desorption (TD)

2.2 成分の分離および同定

冒頭で、おい分析にはGC等の分析機器が用いられると述べたが、同定するためにはGC後部に接続する検出部の特性によって得られる情報が異なる。2-2-1では接続可能な機器とその特徴を2-2-2では分離の考え方を紹介する。

2.2.1 GC後部に接続する機器の種類

・質量分析計 (GC-MS)

カラム分離した1つ1つの成分をイオン化し得られた質量スペクトルから化合物を推定したり定量したりする装置。化合物のライブラリが豊富で定性分析を比較的容易に行うことができる。

・ICP質量分析計 (GC-ICPMS)

各化合物の構成元素情報が得られる。

・同位体比質量分析計 (GC-IRMS)

元素の同位体比率を測定することにより産地判別や偽装判定などに用いられる。

・においかぎ装置 (GC-O)

鼻で感じる食品のにおいは複合臭であるが、GC分離後においを嗅ぐため、個々の成分のにおいを確認することができる。

・赤外分光光度計 (GC-FTIR)

分離成分の赤外スペクトルが得られるため、官能基や構造情報が得られる。構造異性体判別ができるので、不飽和脂肪酸やテルペン類などの同定に用いられる。

2.2.2 GC-MSの分離の考え方

GCを用いる最大の特長は、多くの分析機器の中でもとくに分離能力に長けているという点である。クロマトグラフィーの理論は古くから紹介されており、分析者の中でも「GC=化合物同士を分ける能力に優れたもの」という認識をしている人は多い。前述のGC後部への搭載装置の中で最も利用者が多いのはGC-MSであるが、このシステムは分離するだけでなく、その豊富な質量スペクトルライブラリを用いて同定したり、高い精度で定量できることも魅力の1つである。

さて、GC-MSの質量分析計の部分にも幾つかの種類があるが、最も多く使用されているのは四重極質量分析計であり、小型で使いやすのが特徴である。しかしながらその構造上、データ採取の速度に制限がある。そのため折角GCで分離した化合物同士を再度“ひとまとまり”にしてしまう、いわゆる「分離を損ねてしまう」ことがある。この問題を解決するために開発されたのが超高速-飛行時間型質量分析計 (fast-TOFMS) である。1秒間に数十~1千もの質量スペクトルの採取が可能で、GCの分離を損なうことがない。数百、数千の化合物から構成されるともいわれている食品や植物のにおい成分を同定するのにうってつけの装置である。さらに、fast-TOFMSのスペクトルパターンは非常に安定

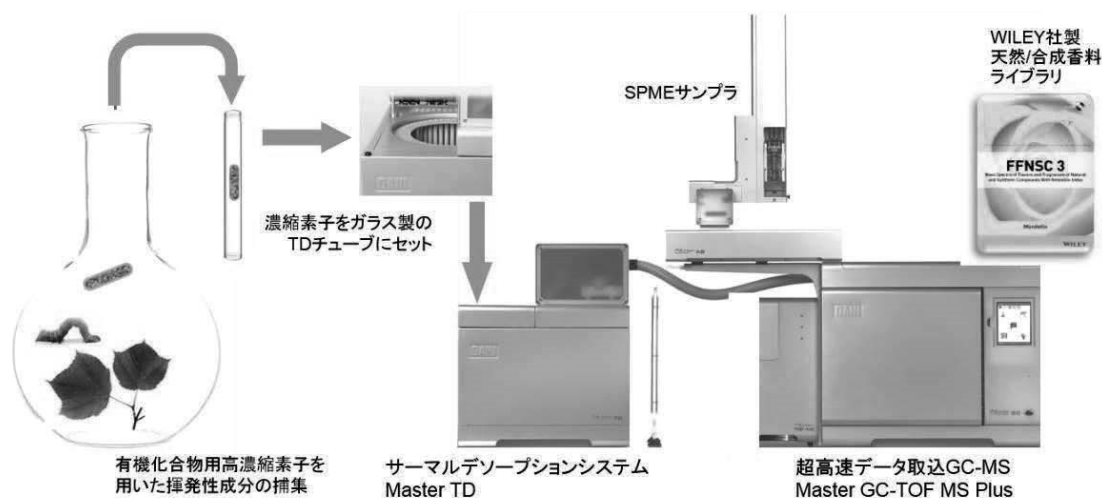


Fig. 5 DANI TD/ GC-TOFMS system

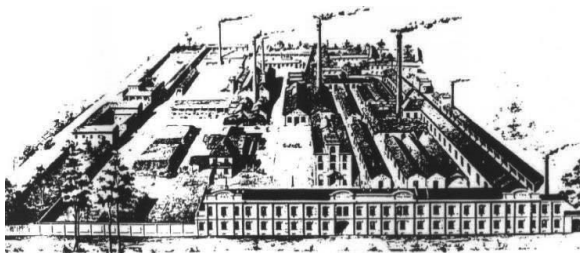
しており、ライブラリとの一致率も高い。近年充実してきた香気成分ライブラリとの組み合わせにより、おおい分析の精度が飛躍的に向上する分析システムである。

3. お わ り に

食品や植物中のおい成分は数が多く、機器測定や解析時に集中力が途切れがちであるが、効率の良い分析手法を選択することにより疲労を軽減し、人為的ミスを最小限に抑え、高い精度で研究成果をあげることが可能となる。

北イタリアのミラノに拠点を置くDANI社は、香料・植物・食品分野の研究者と共に装置開発を行い、70年以上もの間、分析者の目線で機器製造を行っているガスクロマトグラフメーカーである。右に企業年表を記す。

DANI社の日本国内代理店であるアナリティクセンス社では、装置紹介の他に食品や植物のおい分析等の技術者育成のための基礎セミナー、技術相談なども行っている。



1800年代の工場

〔筆者より一言〕

弊社、およびDANIの技術メンバーは、一人でも多くの分析の方が、ストレスなく楽しみながらおおい分析を行って頂くことを目的として技術提供に取り組んでいます。

- 1800年代:イタリア, ミラノに CarloErba 社設立
- 1948年: CarloErba 社が GC の開発と製造開始
- 1956年: 欧州初の GC を CarloErba 社が発売
- 1970年代: CarloErba 社 が CE Instruments と DANI Instruments 社に分社化
- 1975年: DANI 社が GC を販売開始, CE 社がキャピラリー GC を発表
- 1977年: DANI 社が画期的なバルブ&ループ法のステティックヘッドスペースサンブラおよびキャピラリー GC を発売
- 1981年: DANI 社が GC-PTV 注入口を発表
- 1985年: 米国最大 GC メーカーの HS 製造開始
- 1996年: 欧州最大の GC メーカーである CE 社が世界最大の MS メーカーと統合
- 2007年: DANI 社が TD 販売開始
- 2009年: DANI 社が GC-TOFMS の販売開始
- 2012年: 米国の GC-MS メーカーの HS 製造開始
- 2017年: AnalytiXense 社が日本初の DANI のデモラボ設立
- 2018年: DANI Instruments が DANI Analytica に社名変更