

※本資料は、Panzani（フランス）から提供された米サンプルについて、Alpha MOS（フランス）にて分析した結果に基づくものです。



目的

バスマティ米は、主に南アジアで栽培される長粒米で、生来香り豊かな品種です。その典型的な香りは、2-acetyl-1-pyrrolineの存在によるものです。純粋なバスマティ米と他の品種の区別は難しく、それらの価格差が顕著なため、不正を行う貿易業者は、バスマティ米と、より安価なバスマティの交配種、あるいはバスマティではない長粒米の品種を混ぜています。

本アプリケーションノートは、電子嗅覚システムを用いたバスマティ米とされる米の複数のバッチの分析について記載しています。

目的はバスマティ米の品質の指標となる2-acetyl-1-pyrrolineの定量と全体的な香りの特徴づけを行うことでした。



装置

フラッシュGCノーズ HERACLES II

フラッシュGCノーズ HERACLES II(図1)は、超高速ガスクロマトグラフィー技術を基盤としています。極性の異なる2種類のメタルカラム(微極性のMXT-5と低/中極性のMXT-1701、長さ=10m、内径=180 μ m)が並行に配置され、各々に水素炎イオン化検出器(FID)が接続されています。従って、同時に2つのクロマトグラムが得られ、化合物のより明確な絞り込みが可能となります。ヘッドスペース注入と液体注入の2つのモードから選択できます。

また、ペルチェ式クーラー(0-260 $^{\circ}$ C)によって温度制御された固相吸着トラップが内蔵されているため、低分子の揮発性化合物の効果的な予備濃縮を実現し、優れた感度(pgオーダー)を示します。

高速のカラム昇温速度(最大600 $^{\circ}$ C/min)により、数分以内に結果が得られ、分析サイクルはおよそ5~8分となります。



図1: 超高速GC技術をベースとしたフラッシュGCノーズ HERACLES II

HERACLES IIには、サンプリングと注入の自動化のために、オートサンプラ(HS100)が取り付けられています。装置を制御する専用ソフトウェアAlphaSoftは、標準的なクロマトグラムのデータ解析機能に加え、サンプル間のフィンガープリントの比較、定性、定量や品質管理に適したケモメトリクス解析ツールも提供します。

AroChemBase: 化合物のスクリーニングと官能的特徴付けのための保持指標ライブラリ

HERACLES IIには、AlphaSoft内で利用可能なモジュール、AroChemBase(アロケムベース)が追加されました。AroChemBaseは化合物の名称、CAS番号、分子量、保持指標、官能属性と関連する文献情報のライブラリで構成されています。

AroChemBaseを用いると、HERACLES IIによって得られたクロマトグラムのピークを直接クリックすることで、化合物のスクリーニングと官能的特徴を知ることができます。

サンプルと分析条件

異なるサプライヤーから入手したバスマティ米10バッチ (R01 ~ R10) をフラッシュGC ノーズ HERACLES II を用いて評価しました。

表1: 分析したバスマティ米10サンプル

サンプル名	内容
R01	純粋なバスマティ米 高品質
R02	純粋な香りが乏しい米
R03	香りが乏しい米
R04	バスマティと香りが乏しい米のブレンド
R05	アジア産ではない香り豊かな米
R06	交配種のバスマティ米
R07	バスマティ米
R08	バスマティ米
R09	香り豊かな米だが、バスマティ米ではない
R10	バスマティ米

一定量の米 (4g ± 0.04g) を飽和NaCl水溶液4mL とともに20mLバイアルにサンプリングし、加熱しました。このサンプル調製段階は調理に相当し、それぞれの米サンプルに特徴的な揮発性化合物が発生します。

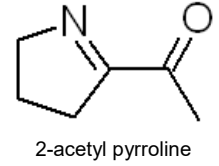
表2: HERACLES II 分析条件

パラメータ	設定値
ヘッドスペース ジェネレーション条件	100°C, 20 min
注入量	5000 µL
注入速度	100 µL/s
注入口温度	200°C
注入口圧	10 kPa
注入口ペント	40 mL/min
トラップ吸着温度	60°C
トラップ圧	60 kPa
スプリット	10秒間スプリットなし、その後10mL/min
トラップ時間	60 s
トラップ脱離温度	240°C
カラム温度プログラム	50°C (2s) - 1°C/s - 130°C - 4°C/s - 280°C (30s)
FID温度	290°C
データ取得時間	150 s

クロマトグラム

HERACLES II によって得られたクロマトグラム (図2) は、MXT-5の71秒とMXT-1701の76秒に

2-acetyl-1-pyrroline由来のピークが検出されたことを明確に示しました。



2-acetyl-1-pyrrolineの定量

香り豊かなバスマティ米は、2-acetyl-1-pyrroline をおよそ600µg/kgの濃度で含むのに対し、香りが乏しい米は、この分子を極少量 (およそ10µg/kg) しか含みません。2-acetyl-1-pyrroline の市販されている標準品はなく、その定性は困難ですが、AroChmeBaseに含まれる2-acetyl-1-pyrroline の保持指標データを利用することで定性が可能です。

表3: 2-acetyl-1-pyrrolineの各種カラムの保持指標 (AroChemBaseからの抜粋)

カラムの種類	保持指標
DB-1	894
DB-5	922
DB-1701	1014
DB-WAX	1331

MXT-5カラムにおいて、目に見える共溶出はなかったため、このカラムにおける2-acetyl-1-pyrrolineのピーク面積を計測しました。ピーク面積を計測することで、この分子のサンプル間の相対比を比較することができます (図3と表4)。

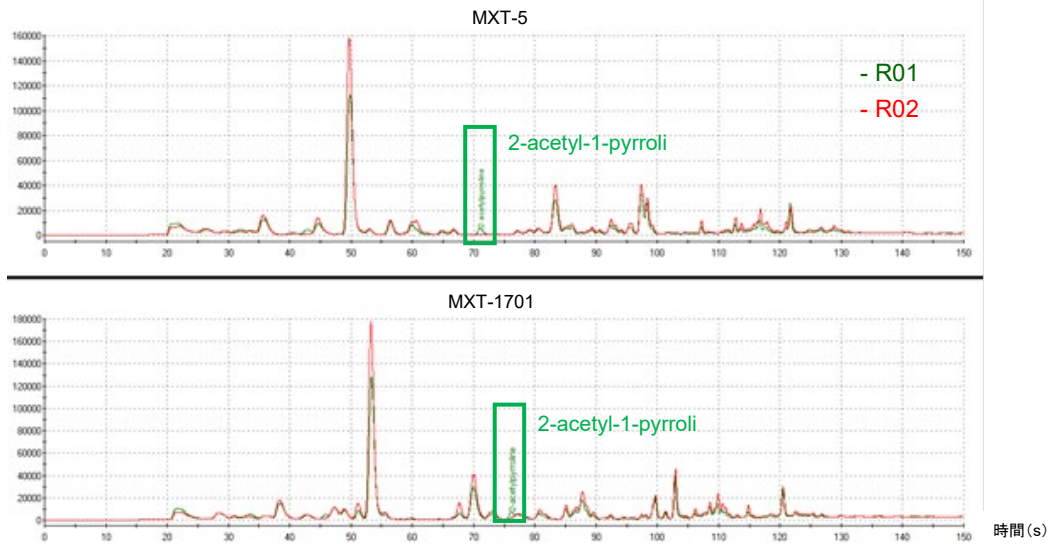


図2: HERACLES II の2種類のカラムにおけるバスマティ米2サンプルのクロマトグラム

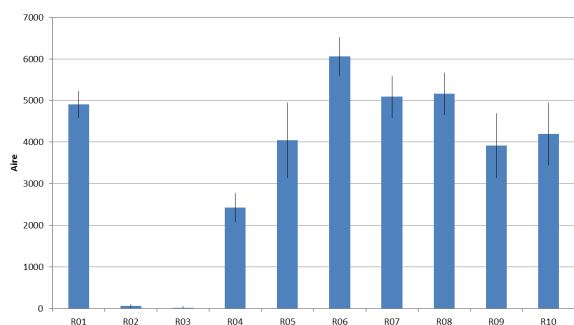


表4: 米サンプルの2-acetyl-1-pyrrolineのピーク面積
(3分析の平均値、降順で整列)

サンプル	2-acetyl-1-pyrrolineの平均面積
R06	6054
R08	5161
R07	5091
R01	4908
R10	4195
R05	4043
R09	3914
R04	2430
R02	58
R03	19

香りが乏しい米サンプルR02とR03は、2-acetyl-1-pyrrolineの含量が少なく、そのピーク面積は0に近いものでした。香り豊かな他のサンプルのうち、バスマティ米サンプル(R01、R06、R07、R08)は、多くの2-acetyl-1-pyrroline含量を示しました。バスマティ米と香りが乏しい米のブレンドサンプルR04は、純粋なバスマティ米(R01)の半量でした。

化学的な特徴付け

AroChemBase ライブラリを用いることで、米サンプルのヘッドスペース中に含まれる揮発性化合物を保持指標のマッチングに基づき特徴づけることができます(表5)。

その方法は、保持時間を保持指標に変換するために、サンプルと同じGC条件でアルカン標準混合液(n-pentane~n-hexadecane)を分析するだけです。

ここでは、全てのサンプルに共通に認められる主要なピークとしてhexanalが同定され、これは酸化の程度の指標となります(図4)。

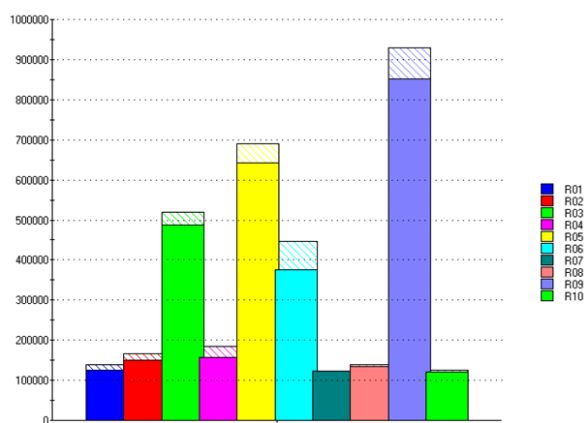


図4: 米サンプル中のhexanalのピーク面積

表5: 保持指標によって推定された米サンプルのヘッドスペース中に含まれる揮発性化合物(RT: 保持時間、RI: 保持指標)

RT MXT-5 (±0.1s)	RT MXT-1701 (±0.1s)	RI MXT-5 (±20)	RI MXT-1701 (±20)	推定された化合物	におい記述子
21.6	21.9	509	599	Methylacetate	フルーティー, クロフサスグリ
31.9	33.6	660	744	2-methylbutanal	アルデヒド, 青草様, アーモンド, 強い焦げ臭, モルト
35.6	38.6	701	789	Pentanal	アルデヒド, 刺激臭, アーモンド, 青草様, 草, モルト
44.4	51.6	765	880	Pentanol	甘い, アニス, フルーティー, 青草様, 刺激臭, バルサム様
45.7	43.9	775	827	2-methylthiophene	硫黄
49.7	53.7	803	894	Hexanal	アルデヒド, 青草様, フルーティー, 獣脂, 魚様, 草, 葉, 脂肪
53.0	49.3	823	864	Butylacetate	フルーティー, 青草様, バター, パナナ, 西洋ナシ
60.6	68.3	870	983	3-hexen-1-ol / Hexan-1-ol	青草様, 新鮮な
66.7	70.4	906	995	Heptanal	青草様, レモン, 脂肪, 干物, 溶剤, 煙様, 不快臭, フルーティー
71.0	76.7	929	1035	2-acetyl-1-pyrroline	グリルした, 加熱された肉, ハム, 甘い, ナッツ
80.4	85.5	983	1087	2-octanone	脂肪, シチュー, 青草様, フルーティー, チーズ, リンゴ, ガソリン, 石鹼
83.3	70.4	999	995	Decane	アルカン
83.3	85.5	999	1087	Octanal	アルデヒド, レモン, シチュー, ボイルした肉, 不快臭, 石鹼, 青草様, 花, フルーティー
84.8	85.5	1010	1097	Trimethylpyrazine	ナッツ, ビーナッツ

においマップ

クロマトグラフィーの保持時間とそのピーク面積による主成分分析によって、米サンプルの揮発性化合物のプロファイルと比較するにおいマップが得られました(図5)。

そのマップにおける米サンプルの分布は、主に hexanal 含量、すなわち酸化レベルと関連付けられました。サンプル R09, R05, R03, R06 は、他のサンプルよりも顕著に高い酸化レベルを示しました。

結論

本アプリケーションノートは、HERACLES II が複数の米サンプルにおける 2-acetyl-1-pyrroline 含量の比較に利用できることを示しました。

したがって、HERACLES II は、受け入れ時に米の官能的品質を迅速に評価し、サプライヤーを選択するための非常に強力なツールと成り得ます。

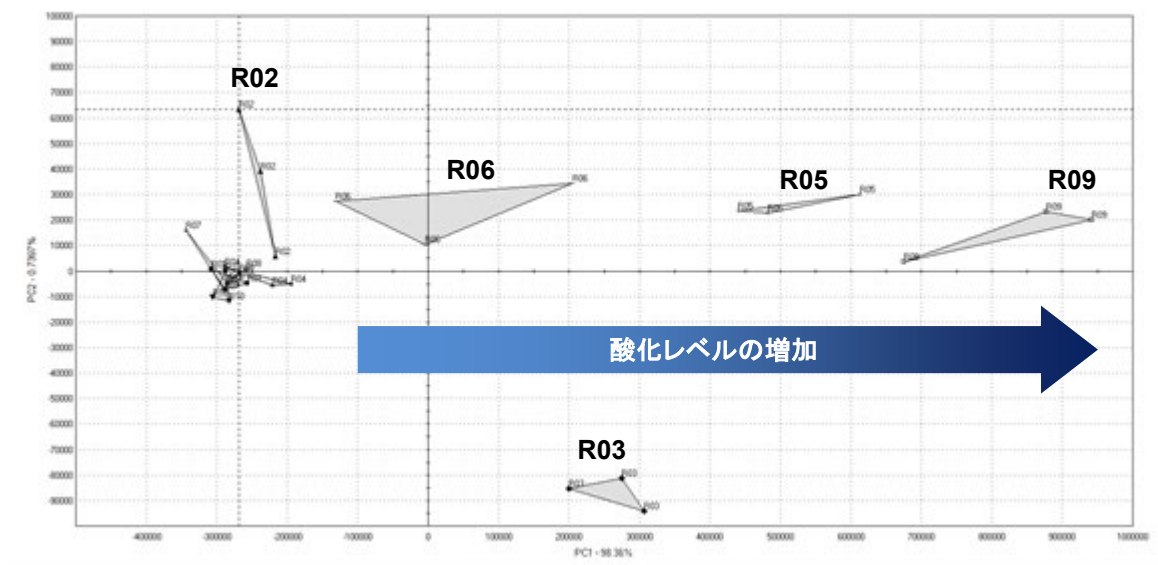


図5: HERACLES II の分析によって得られた米サンプルの揮発性化合物プロファイルによる主成分分析

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

2014年1月