

本資料は、AlphaMOS（フランス）にて分析した結果に基づくものです。

目的

ターメリックパウダーなどのスパイスは高価なため、より安価な材料（粉乳、澱粉など）が頻りに混入されています。官能的品質の低下に加えて、これらの偽装品は、人の健康に関わる重大な問題を引き起こす可能性があります。

本研究では、高速ガスクロマトグラフ型電子嗅覚システム HERACLES II を用いて、ターメリックパウダー中の不純物の検出を試みました。



装置

フラッシュ GC ノーズ HERACLES II

超高速GC 技術を基盤としたフラッシュGC ノーズ HERACLES II (図1) には、極性の異なる2 種類のメタルキャピラリーカラムが並行に配置され（本研究では、微極性のMXT-5 と低/中極性のMXT-1701、長さ10m、内径180 μ m を使用）、各々に水素炎イオン化検出器（FID）が接続されています。同時に2 つのクロマトグラムが得られるため、保持指標データによる化合物検索の際、より明確な絞り込みが可能となります。

また、ペルチェ式クーラー（0 - 260 $^{\circ}$ C）により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プレ濃縮を実現し、優れた感度（pg オーダー）を得ることができます。カラムの高速昇温（最大600 $^{\circ}$ C/min）により、2~3分程度で測定結果が得られ、分析サイクルもわずか 5~9 分です。



図 1: 超高速 GC 技術を基盤としたフラッシュ GC ノーズ HERACLES II

装置本体には、サンプリングと注入の自動化のためにオートサンプラ（RSI）が据え付けられており、操作はソフトウェアAlphaSoft を介して行います。

AlphaSoft は、クロマトグラフィー機能に加え、サンプルのフィンガープリント分析や比較、定量・定性モデルや品質管理チャートの構築など、データを視覚化するための様々な多変量解析ツールを備えています。

AroChembase :

化合物のプレスクリーニングと官能的特徴づけのための保持指標 & においライブラリ

本システムには、保持指標 & においライブラリ AroChemBase が付属しています。ライブラリには、化合物ごとの名称、分子式、CAS 番号、分子量、保持指標といった化学情報に加え、官能記述子や閾値情報、そして関連する文献情報まで含まれています。AroChemBase によって、HERACLES II のクロマトグラムから化合物の予備スクリーニングを行うことができます。

サンプルと分析条件

始めに、保持時間を保持指標に変換するために、n-アルカン（n-ブタンから n-ヘキサデカンまで）の標準混合液を分析しました。これにより、保持指標 & においライブラリ AroChemBase を用いて化合物の特徴付けを行うことができます。

次に、澱粉の混入あり・なしの16種類のターメリックパウダー（表1）を、HERACLES II を用いて表2の条件で測定し、得られたデータの定性・定量分析を行いました。不純物を含むターメリックの調製に使用した澱粉の純品も併せて評価しました。

表 1: ターメリックパウダーサンプル

サンプル	内容
TU1	混入なし
TU2	
TU3	
TU4	
TA5	5%澱粉混入
TA6	10%澱粉混入
TA7	20%澱粉混入
TA8	30%澱粉混入
TA9	40%澱粉混入
BL1	定性分析用未知サンプル
BL2	
BL3	
BL4	
BN1	定量分析用未知サンプル
BN2	
BN3	
RF1	澱粉標準品
RF2	

表 2: ターメリックの HERACLES II 分析パラメータ

パラメータ	設定値
サンプル量	1 g ± 0.1g
バイアルサイズ	20 mL
インキュベーション条件	20 min @60°C
ヘッドスペース注入量	5 mL
カラム昇温条件	60°C (2s) - 250°C (13s) @2°C/s
FID 温度	260°C
データ取得時間	110 s
測定間隔	9 min

クロマトグラム

混入あり・なしのターメリックパウダーの揮発性化合物プロファイルと比較したところ、顕著な差異を示しました（図 2）。澱粉の添加によって、ターメリックパウダーに含まれる多くの揮発性化合物の強度が変化しました。しかし、澱粉が混入していない 4 つのサンプルの間にも、揮発性化合物プロファイルの顕著な差異が認められました（例：図 2 の TU2 と TU4）。

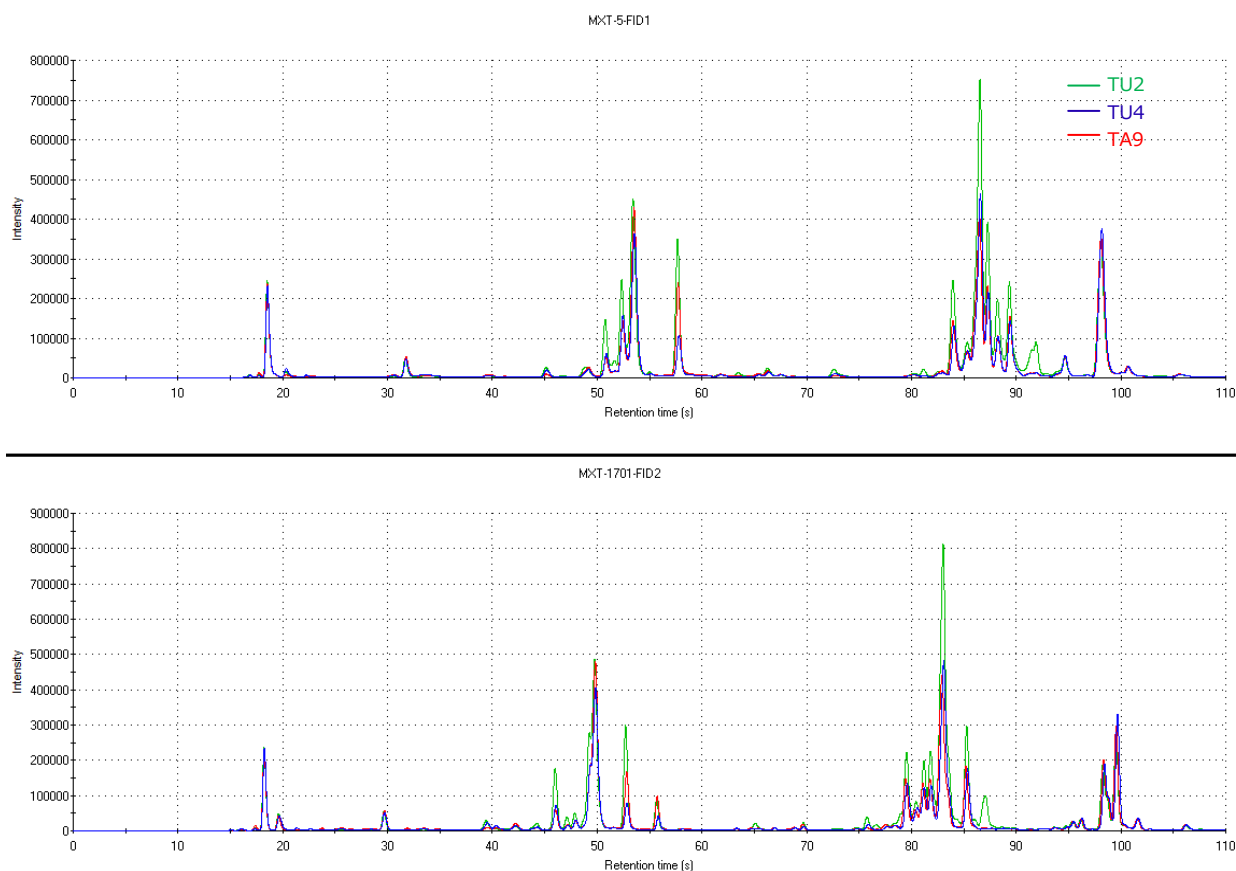


図2: 3種類のターメリックパウダー（混入なしのTU2とTU4、40%の澱粉を添加したTA9）の HERACLES IIによって得られたクロマトグラム

ターメリックのにおいの定性分析

異なるターメリックパウダーのにおいのプロファイル
を迅速かつ簡便に比較するために、主成分分析
(PCA) に基づくにおいマップを構築しました (図
3)。

識別に寄与するピークの選択によって得られたにおい
マップにおいて、混入あり・なしのサンプルは明確に
識別されました。変数 (=ピークの保持指標) のローディン
グを重ね合わせることで、サンプル間の差異に寄与する主要
な揮発性化合物が明らかになりました。

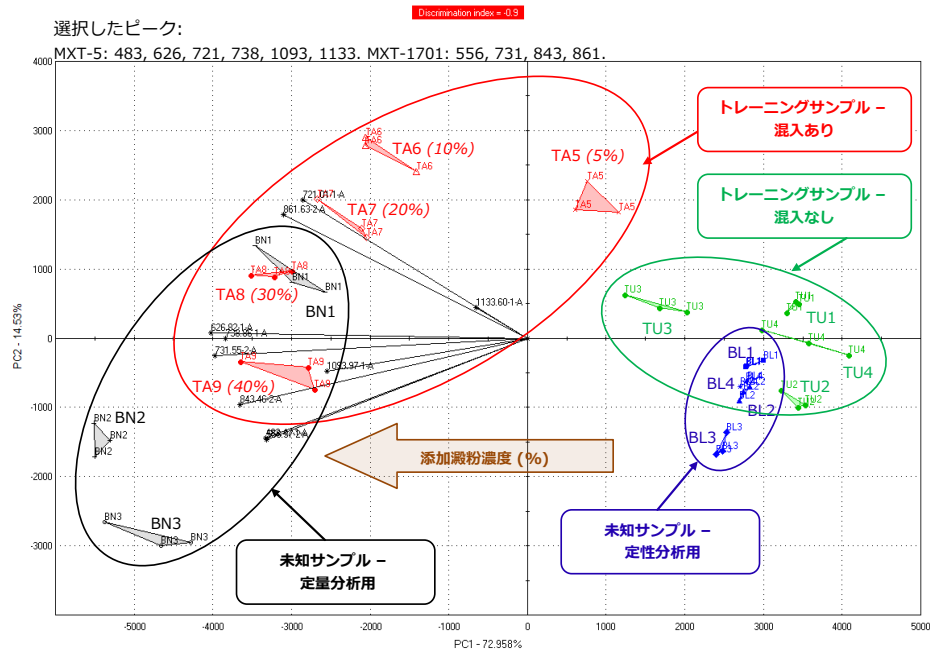


図 3: HERACLES II によって得られたターメリックパウダーのにおいマップ

検出されたピークの保持指標と AroChemBase を用
いて、ターメリックパウダーのにおいの差異に関与す
る揮発性化合物の性質を調査しました (表 3)。

混入の有無に関わらず、いずれのサンプルにも同一の
揮発性化合物が含まれていましたが、それらの構成比
に差異が認められ (図 4)、混入ありのサンプルには、
より高濃度の揮発性化合物が含まれていました。

表 3 : ターメリックパウダーサンプル中の揮発性化合物

RT MXT-5 (± 0.1s)	RT MXT-1701 (±0.1s)	KI MXT-5 (± 20)	KI MXT-1701 (± 20)	Possible identification	Descriptor
17.8	13.4	483	556	ethanol	alcoholic, sweet
22.8	23.7	626	731	2-methyl-propanol	chemical, leek
27.8	30.6	721	843	3-methylbutanol	balsamic, bitter, burnt
27.8	31.8	721	861	acetoin	butter, coffee, creamy
29.0	31.8	738	861	2-methyl-1-butanol	balsamic, butter, malty
56.7	-	1093	-	terpinolene/2,3-diethylpyrazine	herbaceous, pine, sweet/-
59.7	58.0	1133	1203	ethyl cyclohexanecarboxylate	cheese, fruity

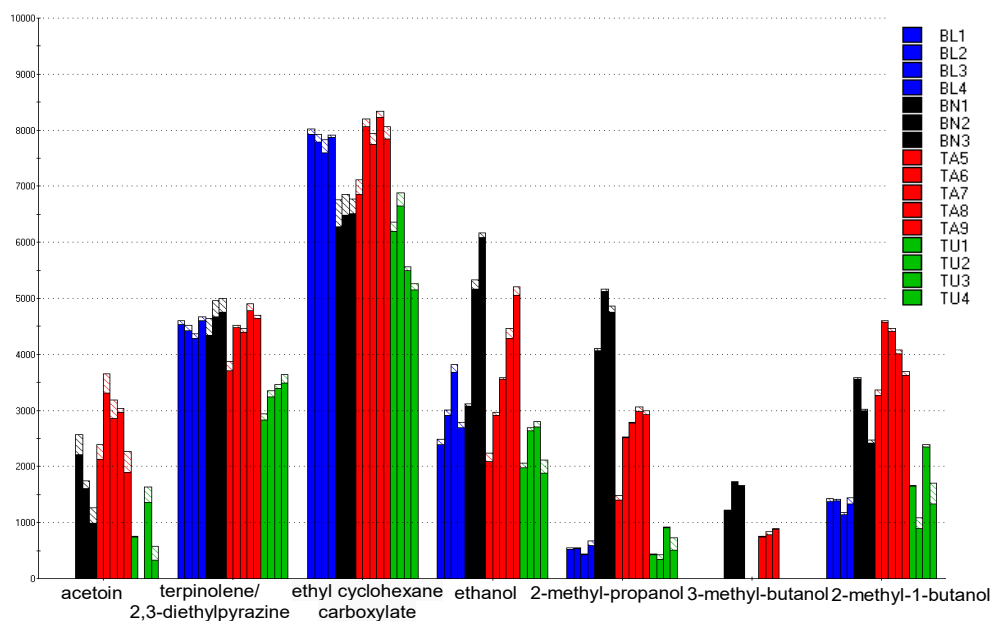


図 4：ターメリックパウダー中の主要な揮発性化合物のピーク強度

不純物を含まない 4 種のターメリックパウダーを品質の基準として、SQC（統計的品質管理）解析に基づく定性モデルを構築しました（図 5）。澱粉を含む 5 種類のうちの 4 種（TA6～TA9）だけでなく、3 種の未知サンプル BN1、BN2、BN3 も規格外としてプロジェクトされ、基準品質とは異なるとみなされます。一方、未知サンプルの BL1～BL4 と 5%の澱粉を含む TA5 は、基準品質と同等とみなされます。

このモデルを考慮すると、10%程度の澱粉の混入があれば検出できると考えられます。

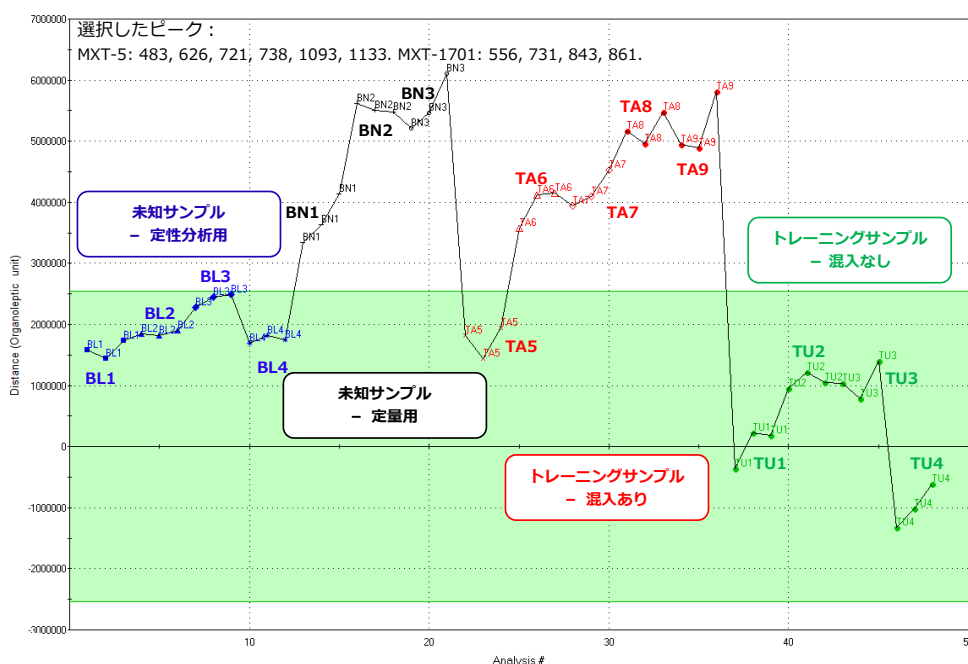


図 5：ターメリックパウダーの定性モデル

ターメリック中の澱粉定量モデル

ターメリックパウダー中の澱粉の混入率を評価するために、混入している澱粉量既知のサンプル（TA5～TA9）のデータから PLS 回帰分析に基づく定量モデル（図 6）を構築しました。

構築した PLS モデルが良好な相関性を示したので、このモデルを用いて未知サンプル（BN1～BN3）中の澱粉の混入率の判定を試みました（表 4）。

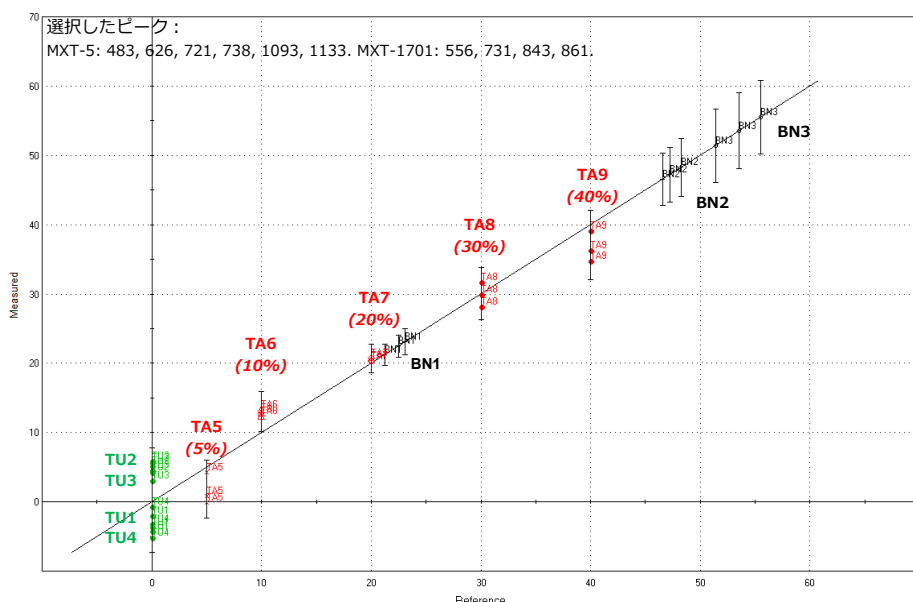


図 6：ターメリックパウダー中の澱粉混入率（%）と相関を示す PLS モデル

表 4：PLS モデルへのプロジェクトによって算出したターメリックパウダーの未知サンプル中の澱粉の概算混入率

サンプル	算出された澱粉の混入率(%)	標準偏差
BN1	22	0.8
BN2	47	0.7
BN3	53	1.7

結論

本研究により、フラッシュ GC ノーズ HERACLES II がターメリックパウダーの品質モニタリングや澱粉混入の検出に有用であることが示されました。澱粉の混入率は、混入量既知のサンプルを用いて構築した定量モデルに従って評価されました。

保持指標 & においライブラリ AroChemBase によって、混入率の異なるスパイス間のおいプロファイルの変動に関連する化合物として、主にアルコール類（ethanol, 2-methyl-propanol, 3-methyl-butanol, 2-methyl-1-butanol）、ケトン類（acetoin）、エステル類（cyclohexanecarboxylate）とテルペン類（terpinolene）など、複数の化合物が推定されました。

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。
2017年1月