

低沸点揮発性成分の SPME-GC/MS 分析による サツマイモの識別への応用

Application to Identification of Sweet Potatoes by Solid Phase Micro Extraction (SPME)-GC/MS of Their Low Volatile Components

福尾剛志¹, 宮本裕美子¹, 尾崎俊行², 荒川隆一^{1*}
Tsuyoshi FUKUO¹, Yumiko MIYAMOTO¹, Toshiyuki OZAKI²,
and Ryuichi ARAKAWA^{1*}

¹ 関西大学工学部応用化学科 *Department of Applied Chemistry, Kansai University, Suita, JAPAN*

² 日本食品開発促進(株) *Nippon Food Development Co., Ltd., Osaka, JAPAN*

The volatile compounds from sweet potatoes were collected by solid phase micro extraction (SPME) and were analyzed by gas-chromatography mass spectrometry (GC/MS). The difference in a peak pattern of chromatograms was observed for various kinds of sweet potatoes. Possibility to identify a breed and a production district of sweet potatoes by the chromatograms obtained by SPME-GC/MS was examined.

(Received February 8, 2005; Accepted April 22, 2005)

1. はじめに

近年, サツマイモはこれに含まれるビタミン類や食物繊維が人体内で過酸化脂質生成の抑制, コラーゲン生成の助長, コレステロール低下などの作用があり, 発ガン防止や老化現象防止に効果のある機能性食材として注目されている。サツマイモは世界で年間 1.22 億トン生産され, 特に中国がその 82% を生産している (2003 年)。サツマイモの用途は, デンプン, 加工食品, アルコール原料, 飼料などである。我が国は, 年間 94 万トン生産し約 5 万トン輸入しているが, 年々生産量が減少し輸入に依存する傾向が強くなっている。輸入品の形態は冷凍加工食品が主となっており, 同一商品名でも輸入時ごとにサツマイモの銘柄や産地が異なり外見からは判定できない。食品の安全性と香味の均一な商品を確保するために, サツマイモの銘柄や産地を識別することが必要である。

食品のにおい成分は, 多数の揮発性化合物から構成され, その分析にはキャピラリーガスクロマトグラフィーが用いられてきた。しかし, 近年微量成分まで測定でき同時

にマススペクトルが得られ検出成分の推定が同時にできるガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC/MS) が用いられている。におい成分の捕集は試料を密閉容器中に入れ, そのヘッドスペースガスを直接 GC に導入するか, 溶媒に吸収させ濃縮後シリンジで GC に導入していた。Arthur らは多孔質ポリマーを塗布したファイバーを直接ヘッドスペースガス中に挿入してガス成分を捕集する固相マイクロ抽出法 (Solid Phase Micro Extraction; SPME) を報告した¹⁾。SPME 法は分配係数に基づく抽出法であり試料の抽出・精製・濃縮を簡便かつ迅速に行うことが可能な無溶媒抽出法である。Zhang らはヘッドスペースガスの SPME 法 (Head Space SPME; HSSPME) が, 揮発性あるいは半揮発性化合物の捕捉に有用であることを示した²⁾。水中の有機化合物の抽出³⁾やユーカリの葉の揮発性成分分析⁴⁾にも SPME 法の有効性が報告された。Kushalappa らは, SPME-GC/FID 法で病害イモの揮発成分のフィンガープリントを作成し, 病害微生物の判定を行った⁵⁾。SPME-GC/MS 法の食品分析への応用として, 新鮮なキュウリの香気成分⁶⁾, ミルク中の PCB⁷⁾ およびワインとイチゴ中のトリアゾール類⁸⁾の定量分析が報告されている。Zambonin は SPME と HPLC を結合して環境, 生体および食品試料に適用し SPME の有用性を示した⁹⁾。

一方サツマイモの揮発成分は, 主に加熱加工時に生じる香気成分について報告されている。Purcell らはサツマイモを 190℃, 90 分間加熱して生じる揮発性化合物をポー

* Correspondence to: Ryuichi ARAKAWA *Department of Applied Chemistry, Kansai University, 3-3-35 Yamatecho, Suita, Osaka 564-8680, JAPAN*, e-mail: arak@ipcku.kansai-u.ac.jp
荒川隆一, 関西大学工学部応用化学科, 〒564-8680 吹田市山手町 3-3-35

ラスポリマーに捕集してキャピラリー GC/MS で phenyl-acetaldehyde, furfuraldehyde など 30 種類の化合物を同定した¹⁰⁾. Sun らは 204℃で加熱し, 70 分間コールドトラップ (塩化メチレン) を用いて揮発成分を捕集して GC/MS で測定し 2-furanmethanol など 23 種類の化合物を同定した¹¹⁾. Wang らは同じ手法で GC を用いて測定した^{12)~16)}. SPME 法をサツマイモの分析に適用した報告はこれまでに見あたらなかった. そこで我々は, 加熱加工時の高温では多数の香気成分が生成するので, 室温またはこれより少し高い温度で発散するサツマイモの香気成分 (低沸点揮発成分) を SPME-GC/MS 法で捕捉し, そのクロマトグラムからサツマイモの品種および産地を特定できるかを検討した.

2. 実 験

2.1 試料

ペースト状態で市販されているサツマイモ (市川, キャセイ, シボル, ボゴール, 鳴門金時) と加工食品の原料となる無加工のサツマイモ (シロユタカ, 種ヶ島ゴールド, アヤ紫, 黄金千貫, ロマン) の 10 種類を用いた. サツマイモを約 200℃で処理し皮を除去してすりつぶしたペースト状試料と, 無加工の生試料の 2 種類を用いた. ペースト状試料は -30℃で冷凍保存し, 測定時に室温で自然解凍して用いた. 生試料は常温で保存し, 測定時に皮を除去してフードプロセッサーで細断した.

2.2 分析条件

サツマイモの細片 10 g を栓付き三角フラスコに入れ, 40~95℃の揮発温度で 10 分間温置した. そのヘッドスペースガス中に 100 μ m PDMS ファイバー (SUPELCO 社製, Cat. No. 57300-U) を 10 分間挿入し, 揮発成分を捕集した. この PDMS ファイバーを 250℃に設定したインサート部分で吸着した揮発成分を脱離させた. GC/MS 装置は GCMS-QP5050A ((株)島津製作所製) を用い, カラムには CBP1-M25-025 (メチルシリコン) を使用した. カラム温度は 50℃で 10 分間保持し, 270℃まで 10℃/min で昇温し, 5 分間保持した. キャリヤガスにはヘリウムを用い, 流速は 1.4 mL/min とした. 質量分析装置は, EI 法, イオン化電圧 70 eV, イオン源温度 230℃に設定し, 質量範囲 m/z 40~600 を 10 分から 50 分まで測定した.

3. 結果と考察

3.1 捕集条件

揮発温度 40~95℃で得られた SPME-GC/MS のクロマトグラムは, どの揮発温度でもほぼ同じであった. 保持時間 (t_R) 19~26 分に揮発成分のピークを検出した. 40℃ではベースラインが少し不安定で, 95℃では $t_R=23$ min 以降にも多数の小ピークが見られた. 75℃ではピーク形状およびベースラインが共に良好であったので, この温度を最適な揮発温度とした. 次に, ヘッドスペースガスの捕集時間を 10~60 分の範囲で調べた. 10, 20 分ではほぼ同一の GC/MS クロマトグラムを得た. 60 分では PDMS ファ

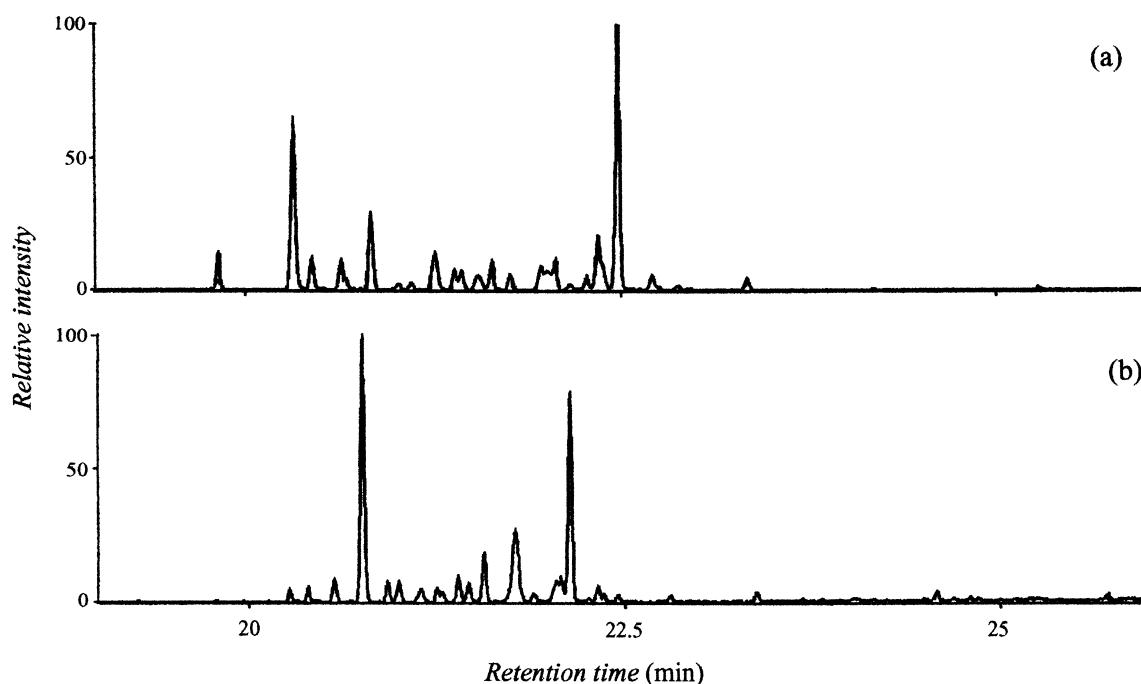


Fig. 1. Reproducibility of the measurement method (three overwrites): a) Bogoru (heat-treated sweet potato) and b) Ayamurasaki (raw sweet potato).

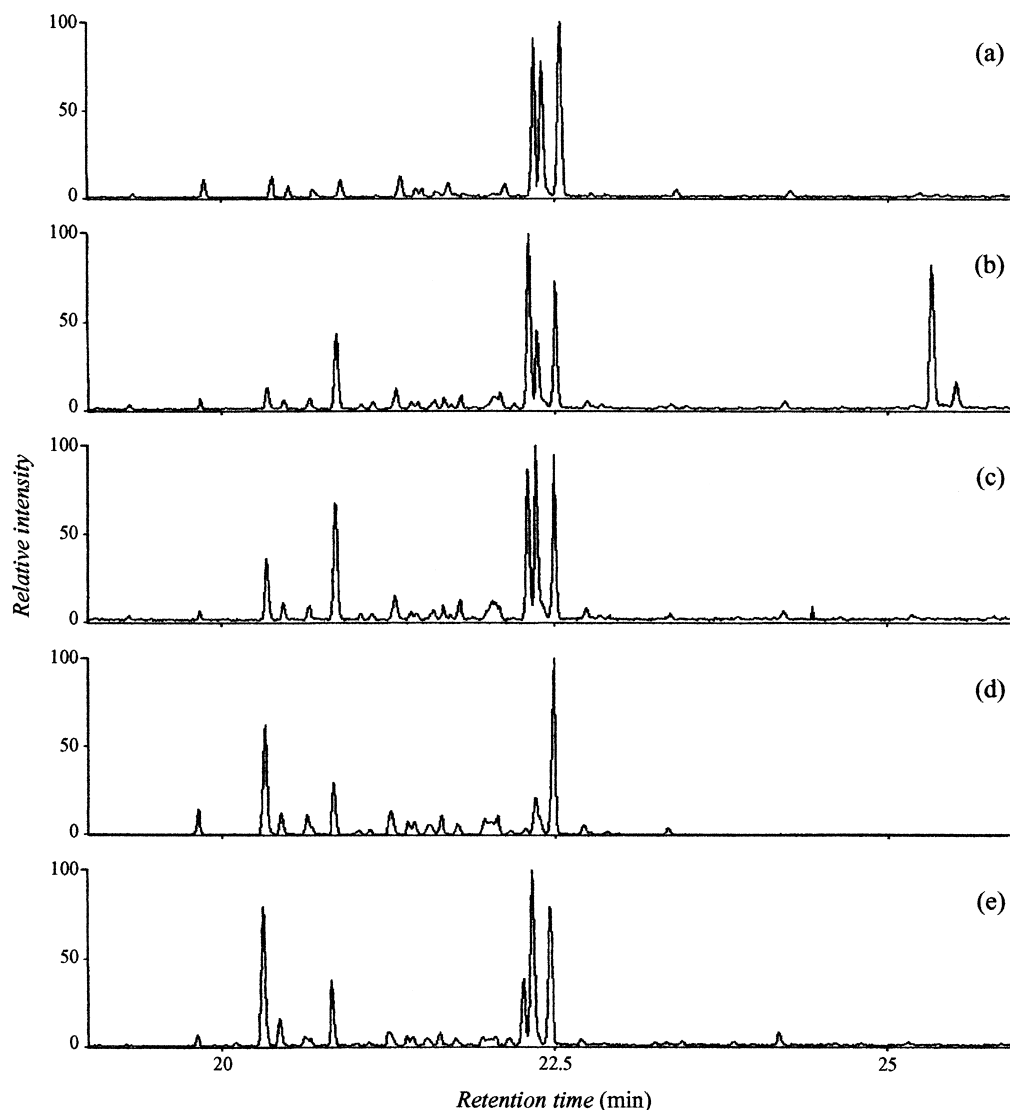


Fig. 2. GC/MS chromatograms of heat-treated sweet potatoes: a) Ichikawa, b) Kyasei, c) Shiboru, d) Bogoru, and e) Narutokintoki.

イバーに一度吸着した成分 ($t_R=20.8$ min) が一部脱離していることがわかった。このことより捕集時間は10分とした。

測定の再現性を調べるために、揮発温度 75°C 、捕集時間10分に設定しクロマトグラムの重ね書きを3回行った (Fig. 1)。ペースト状試料 (ボゴール)、生試料 (アヤ紫) 共により再現性のあるクロマトグラムが得られた。

3.2 ペースト状試料

5種類のペースト状試料 (市川、キャセイ、シボル、ボゴール、鳴門金時) のクロマトグラムを比較すると、サツマイモの銘柄によりそれぞれ特有のピークパターンがあることがわかった (Fig. 2)。 $t_R=22.3\sim 22.5$ min に各銘柄に共通するピークが見られた。市川はこの共通ピーク3本だけを検出した (Fig. 2a)。キャセイはこのほかに $t_R=20.8$

min とより高沸点成分と思われる $t_R=25.3$ min にもピークを検出した (Fig. 2b)。他の3種はより低沸点成分と思われる $t_R=20.3$ min と 20.8 min にもピークを検出した。シボルと鳴門金時ではこのピークの強度比が逆転している (Fig. 2c, e)。またボゴールは共通ピークが22.5分の1本だけであった (Fig. 2d)。これらのピークのマススペクトルをNISTのスペクトルデータベースで検索すると、 $t_R=20.8$, 22.5 min のピークは精油由来と思われる 3-*H*-3a,7-methanoazulene や 1-*H*-cycloprelazulene とよく一致した (Fig. 3)。

3.3 生試料

5種類の生試料 (シロユタカ、種ヶ島ゴールド、アヤ紫、黄金千貫、ロマン) のGC/MSクロマトグラムを Fig. 4 に示す。ペースト状試料と同様に銘柄によりクロマトグラム

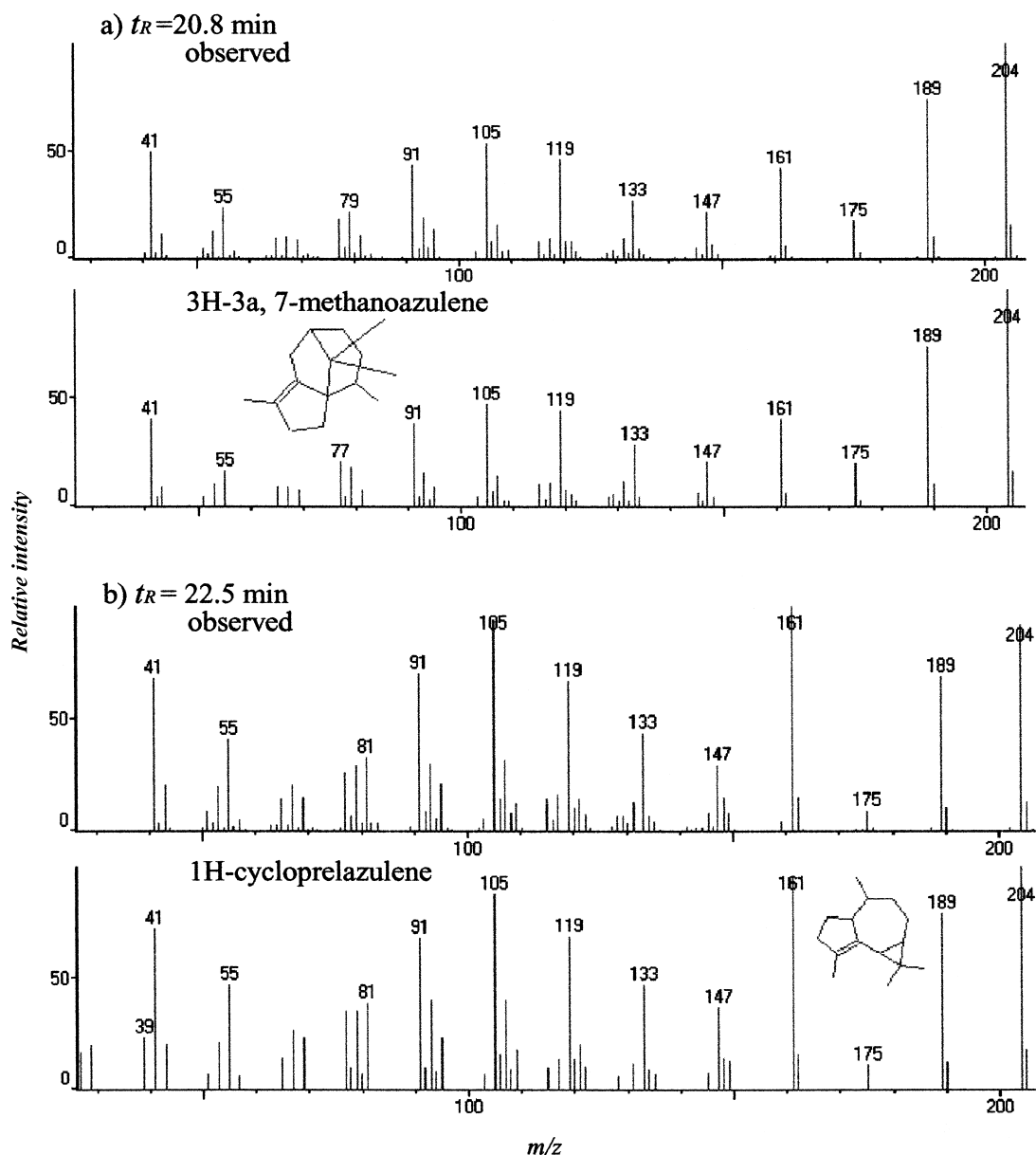


Fig. 3. Comprise of the observed mass spectra for a) $t_R = 20.8$ min and b) $t_R = 22.5$ min with the NIST reference data of 3-*H*-3a,7-methanoazulene and 1-*H*-cycloprelazulene.

ピークパターンが異なることがわかった。生試料は、ペースト状試料の特徴的な共通ピークは観測されなかったが、 $t_R = 20.2, 20.7, 22.1$ min に銘柄によって強度比が異なるピークが観測された。黄金千貫とロマンはこのほかに $t_R = 24.2$ min にも小ピークを観測した (Fig. 4d, e)。また種ヶ島ゴールドのクロマトグラムは単純で1本のピークを $t_R = 22.5$ min に観測した (Fig. 4b)。同一銘柄の生試料の異なる個体を測定し、そのクロマトグラムを重ね書きをしたところ、同一銘柄では1種類のクロマトグラムパターンを示し個体差がないこともわかった。

4. まとめ

SPME 法を用いてサツマイモから 75°C で揮発する成分を捕集し GC/MS で測定したところ、加熱加工時に生じる香気成分や Maillard 反応生成物など高温で生成する成分は測定時には揮発せず、ピーク数の少ないクロマトグラムが得られた。また、これらのクロマトグラムはサツマイモ銘柄により固有のパターンをもつこともわかった。これらのことから SPME-GC/MS 法が、サツマイモ品種を特定できる可能性が示唆された。

謝 辞 本研究の一部は平成 15 年度関西大学学部共同

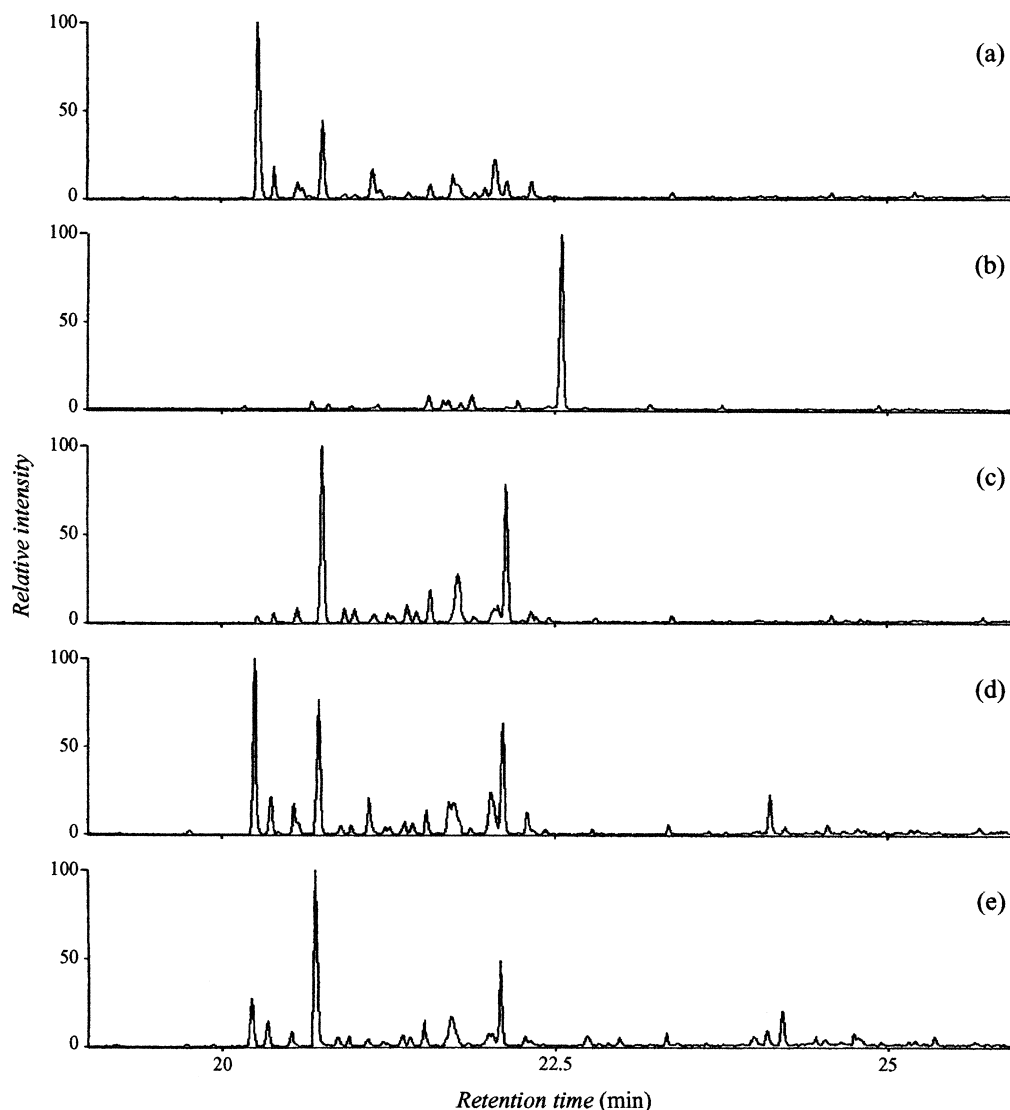


Fig. 4. GC/MS chromatograms of raw sweet potatoes: a) Shiroyutaka, b) Tanegashimagold, c) Ayamurasaki, d) Ougonsenkan, and e) Roman.

研究費によって行った。

文 献

- 1) C. L. Arthur and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **62**, 2145 (1990).
- 2) Z. Zhang and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **65**, 1843 (1993).
- 3) D. Louch, S. Motlagh, and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **64**, 1187 (1992).
- 4) C. A. Zini, F. Augusto, E. Christensen, B. P. Smith, E. B. Caramao, and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **73**, 4729 (2001).
- 5) A. C. Kushalappa, L. H. Lui, C. R. Chen, and B. Lee, *Plant Disease*, **86**, 131 (2002).
- 6) C. Palma-Harris, R. F. McFeeters, and H. P. Fleming, *J. Agric. Food. Chem.*, **49**, 4203 (2001).
- 7) M. Llompарт, M. Pazos, P. Landin, and R. Cela, *Anal. Chem.*, **73**, 5858 (2001).
- 8) C. G. Zambonin, A. Cilenti, and F. Palmisano, *J. Chromatogr. A*, **967**, 255 (2002).
- 9) C. G. Zambonin, *Anal. & Bioanal. Chem.*, **375**, 73 (2003).
- 10) A. E. Purcell, D. W. Later, and M. L. Lee, *J. Agric. Food. Chem.*, **28**, 939 (1980).
- 11) J. Sun, R. F. Severson, and S. J. Kays, *HortScience*, **28**, 1110 (1993).
- 12) Y. Wang and S. J. Kays, *J. Am. Soc. Hort. Science*, **125**, 638 (2000).
- 13) S. J. Kays and Y. Wang, *HortScience*, **35**, 1002 (2000).
- 14) Y. Wang and S. J. Kays, *J. Food Quality*, **24**, 67 (2001).
- 15) Y. Wang and S. J. Kays, *J. Am. Soc. Hort. Science*, **127**, 656 (2002).
- 16) Y. Wang and S. J. Kays, *J. Am. Soc. Hort. Science*, **128**, 711 (2003).

Keywords: Sweet potatoes, Low volatile compounds, SPME (solid phase micro extraction), GC/MS