

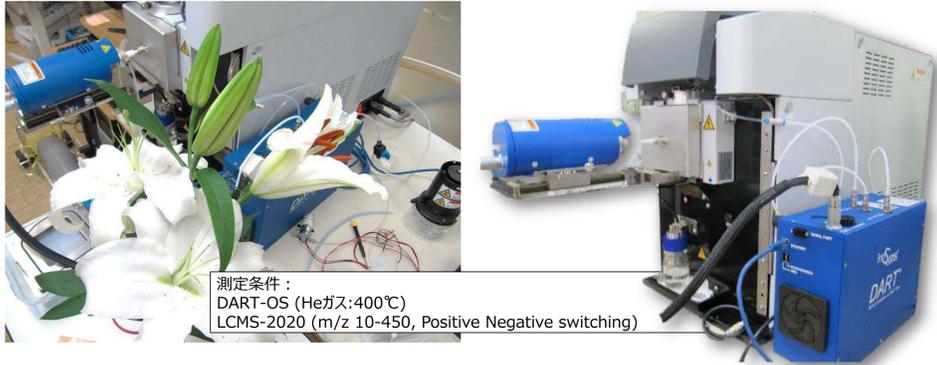
ユリ香のリアルタイム直接質量分析

Overview

香気成分のリアルタイム分析には通常PTR-MS（陽子移動反応質量分析計）やSIFT-MS（CIイオン選択型質量分析計）が用いられる。しかしながら市販の装置では接続できる質量分析計に制限があり、分析にも制約が生じていた。本研究では、汎用の質量分析計にリアルタイム直接分析イオン源（Direct Analysis in Real Time）を接続し、香気成分の測定系を構築した。サンプルとしてユリを直接測定し、特徴的な成分の検出を行い、開花日からの香りの変化の数値化を目標に実験を行った。

Method

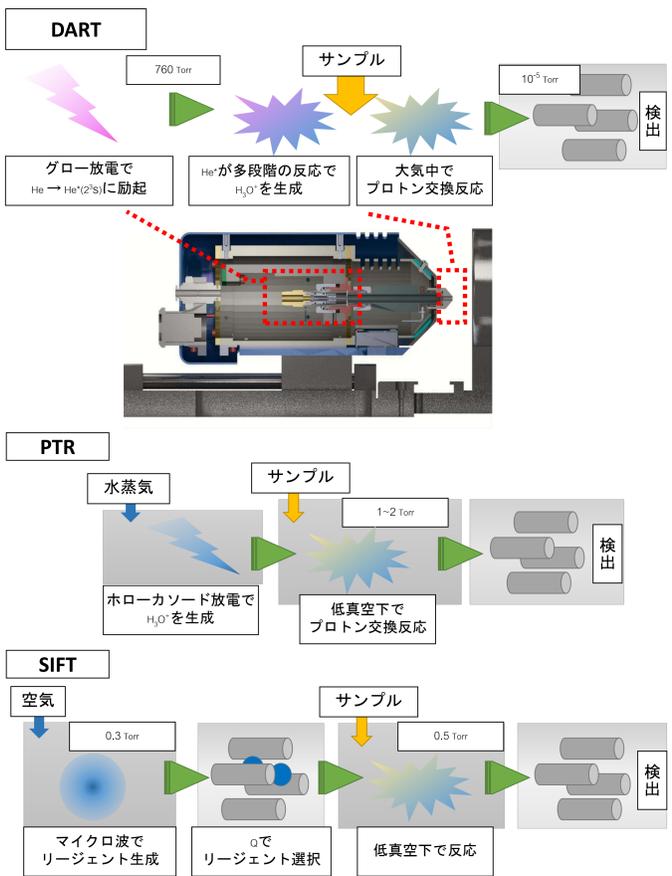
測定には、リアルタイム直接分析イオン源（IonSense, Inc., Saugus, MA, USA）を装備したDART-OS質量分析計LCMS-2020（島津製作所）を用いた。サンプルはユリ（カサブランカ / オリエンタル・ハイブリッド種）を用いた。ガスを吸い込むためにクローズチャンバーを作成し、ユリ花から生じる香気を吸い込む系を構築した。今回使用した質量分析装置は高速極性切り替え（15msec）が可能であるため、ポジティブ、ネガティブ両極性のMSスペクトルをLoop time 1秒以内に設定してデータ取得を行った。



About DART

DART（リアルタイム直接分析イオン源）は大気圧化学イオン化法の一種で励起ヘリウムによって大気中の水分子をイオン化し、水クラスターイオンをリージェントとして利用するイオン化法である。ソフトなイオン化であり、サンプル分子の分解が少ない特徴を持つ。PTR-MSはH3O+をリージェントに用いるがサンプルとの反応は大気圧ではなく、低真空下で行う。PTR-MSでは接続できる質量分析装置に制限があるが、DARTイオン源にはないため、PTR-MSではできない分析が可能になる。

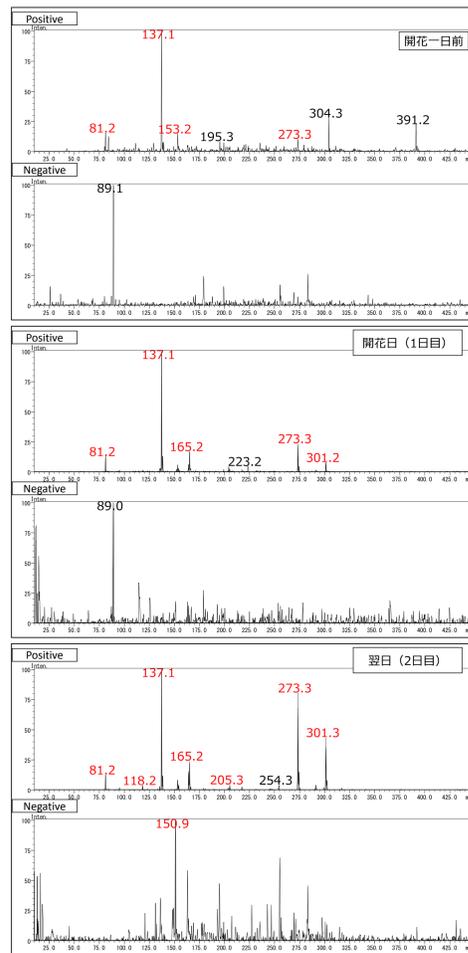
Mechanisms of Ionization



	PTR-MS	SIFT-MS	DART-MS
主なイオン化試薬	H ₃ O ⁺ (>5% [H ₃ O(H ₂ O)] ⁺)	H ₃ O ⁺ , NO ⁺ , N ₂ ⁺ から選択	H ₃ O ⁺ , [H ₃ O(H ₂ O) _n] ⁺ , NO ⁺ , O ₂ ⁺ etc.
イオン化部の圧力 (Torr, Pa)	2 Torr (266 Pa)	0.5 Torr (66 Pa)	760 Torr (101300 Pa)
平均自由行程 (um)	47	188	0.1
質量分離部	Q, TOF, (LIT, BE)	Q, (TOF)	Q, QqQ, Q-TOF IT-TOF, Q-FT etc.
感度	pptv	ppbv	ppmv ^[1]
MSレンジ (m/z or amu)	Positive 1-512(Q) Positive 1-10k, res <6000 (TOF)	Positive 10-250 Positive 10-400	
ドリフトチューブ	150Td(≒65V/cm)	0V(SIFT)	なし

Experimental

Result: LCMS-2020/DARTによるユリ香の直接分析

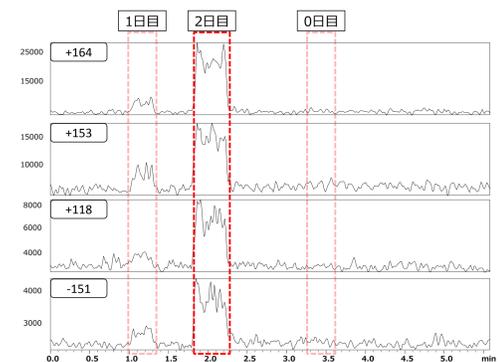


ユリの花からの大気を質量分析装置に導入しえられたMSスペクトルを右に示す。開花前よりPositive m/z 137が検出され、テルペン類が同われる。

ユリは開花後より香りが強くなることが知られており、実際開花日より2日後のMSスペクトルではPositive Negative双方でさまざまなイオン種が確認されている。

下図は再現性確認のため、開花日の異なる花をそれぞれ測定したデータを示す。横軸時間(分)縦軸各成分のイオン強度を示す。

開花日当日の花より翌日のほうが検出されるイオン強度が強いことが確認される。



Conclusion

DARTイオン化法はプロトン授受を起点にするイオン化法であるため、同様のイオン化手法であるPTR-MSの結果と比較を行った。リナロール、リモネン等を測定したところPTR-MSと同様のピークが得られていることが確認できた[2]。この結果を元にユリ香を測定したところ、主成分としてオシメン及びリナロールが特徴的に検出されており、これらは過去の報告と一致することが分かった[1]。開花直前、開花日、翌日と香りの変動を追跡した結果、Positive m/z118, 205, Negative m/z 151が増加する傾向が見られた。これらより汎用の装置を利用しても香気成分のリアルタイム分析が可能であることが分かった。

Appendix

- [1] http://www.naro.affrc.go.jp/publicity_report/publication/files/case_studies_fragrance_of_the_lily_pre.Pdf
[2] Anita Lee et al., JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, 111, 2006, D17305.

リナロールの測定結果

PTR-MS	Observed m/z	Structure	Description
	81, 82, 137, 138, 155, 156	C ₁₀ H ₁₈ OH ⁺ , C ₁₀ H ₁₆ H ⁺	oxygenated terpene, fragments, and isotopes
	60, 69, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 79, 83, 85, 87, 89, 93, 97, 99, 101, 107, 115, 124, 125, 127, 129, 143, 145, 153, 167, 185, 187,		unidentified oxidation products
DART-MS	Observed m/z	Structure	Description
	81, 137, 153, 273, 291, 409		