

目的

中東や南米で人気の高い *Ilex paraguariensis*, 通称イェルバ・マテは花の咲く木です。古くからその葉は、健康に効果的な、刺激性のあるお茶を煎れるのに用いられています。

葉の乾燥・粉碎と保存は、マテ茶の製造にそれぞれ必要な段階であり、植物の特徴的なフレーバーを明らかにするために必要不可欠です。本研究では、高速ガスクロマトグラフィーを基盤としたフラッシュ GC ノーズ HERACLES とビジュアルアナライザー IRIS を用いて、良品と不良品の間のにおいのプロファイルと外観の評価、不快なにおいに寄与する化合物の推定を行いました。



装置

フラッシュ GC ノーズ HERACLES

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

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) が据え付けられています。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も備えています。

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、加えて関連する文献情報まで含まれています。AroChemBase によって、HERACLES 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い、官能的特徴の情報を得ることができます。

ビジュアルアナライザー IRIS

ビジュアルアナライザー IRIS は、CMOS センサーを搭載したカメラによって、製品全体、または選択した一部分の色と形状といった詳細な外観の評価が可能です。装置は HERACLES と同様、分析条件の管理、データ取得から解析まで AlphaSoft によって制御されます。



図 2: ビジュアルアナライザー IRIS

にのいの分析

サンプルと分析条件

イェルバ・マテの良品と不良品ののいのプロファイルの差異を理解するために、フラッシュ GC ノーズ HERACLES を用いて、品質ごとに 3 ロットずつ分析しました。

表 1: イェルバ・マテサンプル

サンプル	品質	官能的品質
GB1/GB2/GB3	良好	フレッシュ, 青草様, 苦味弱
BB1/BB2/BB3	不良	湿気、苦味強

表 2: フラッシュ GC ノーズ HERACLES 分析条件

パラメータ	設定値
サンプル量	1 ± 0.01 g
添加した水の量	1 mL
インキュベーション条件	70°C、20 分
ヘッドスペース注入量	5 mL
データ取得時間	110 s

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

クロマトグラム

良品と不良品の揮発性化合物の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 3）。良品は不良品よりも高いピーク強度を示しました。

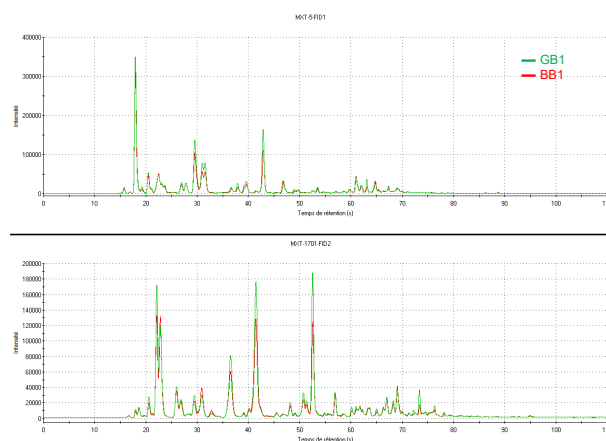


図 3: 良品と不良品のクロマトグラム比較

にのいプロファイルの比較

異なる試料のにのいプロファイルを迅速かつ容易に比較するために、主成分分析（PCA）に基づくにのいマップを構築しました（図 4）。

試料間の識別に寄与するピークを選択し、ロット間の差異に寄与する化合物を推定しました。

にのいマップ上で、にのいプロファイルが類似したものは近いポジションを示します。品質の異なる試料は明確な差異を示し、各品質に特徴的なピークが複数見出されました。

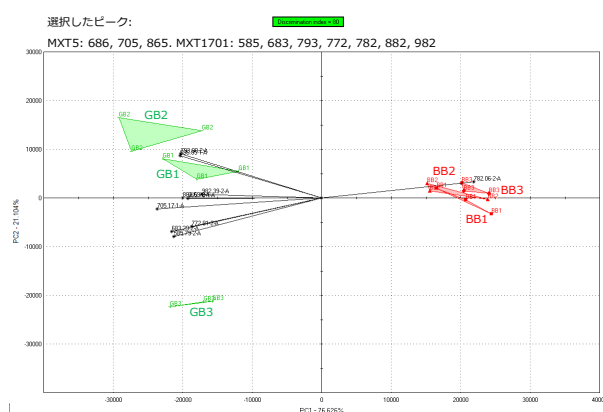


図 4: 識別に寄与するピークを選択したイェルバ・マテサンプルの主成分分析に基づくにのいマップ

表 3 : イエルバ・マテ中の推定された揮発性化合物

RT MXT-5 (± 0.1 s)	RT MXT-1701 (± 0.1 s)	RI MXT-5 (± 20)	RI MXT-1701 (± 20)	Possible identification	Descriptor
17.94	22.13	503	585	propanal	plastic, pungent, solvent
17.94	22.84	503	601	2-propanol	alcohol, ethereal
22.49	30.91	603	701	2-butanol	-
22.49	36.53	603	750	acetic acid	acidic, vinegar
26.94	29.47	656	683	nd	-
29.56	36.53	686	750	methyl isobutyrate	floral, fruity, sweet
31.53	41.47	705	793	pentanal	almond, green, malty
37.88	48.17	762	856	2-methylpentanal	earthy, ethereal, fruity
39.61	39.09	777	772	octane isomer	alkane
39.61	40.14	777	782	octane isomer	alkane
39.61	50.75	777	882	1-hexen-3-ol	green
42.87	52.54	806	897	hexanal	acorn, fatty, fruity, herbaceous
46.75	56.91	843	946	4-methylpentanol	fruity, green, oily, yeasty fermented
48.93	60.13	865	982	1-hexanol	dry, floral, grassy, resinous
60.98	69.02	994	1100	3-octanol	herbaceous, mushroom, nutty
61.98	68.26	1006	1090	2-ethyl-3-methylpyrazine	balsamic, roast
63.11	73.38	1022	1169	2,4-heptadienal	fatty, nutty, orange oil
64.71	66.97	1044	1072	limonene	citrus, fruity, minty

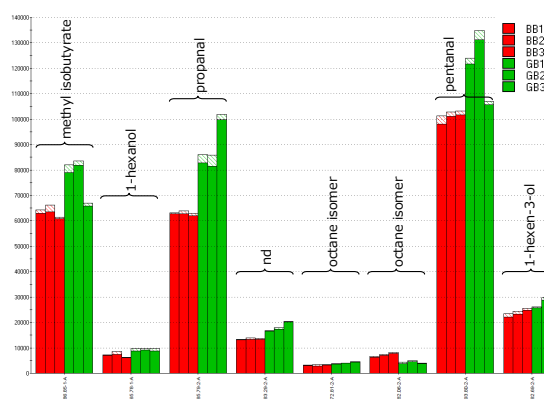


図 5 : イエルバ・マテ中の識別に寄与する化合物のヒストグラムによるピーク強度比較

AroChemBase による化合物の推定

保持指標 & においライブラリ AroChemBase を用いて、においの差異に関係する揮発性化合物の性質を調査しました（表 3）。試料中の各化合物の存在量をヒストグラムで比較しました（図 5）。

不良品は、揮発性化合物濃度が良品よりも低いことが示されました。においを有する化合物の多くは、アルデヒド類である pentanal と propanal、もしくはエステル類である methyl isobutyrate と推定されました。関連するにおい記述子は“フルーティー”、“フローラル”、もしくは“アーモンド”で、良品のフレッシュな官能的品質を説明し得るものでした。

品質管理モデル

品質管理モデルを構築することで、製造工程中の品質評価を継続して行うことができます。統計的品質管理（SQC）アルゴリズムに基づいて、3 ロットの良品をリファレンスとして管理図を構築しました（図 6）。

良好なモデルを定義するには、サンプリングとリファレンスのロット数が非常に重要です。強固なモデルとみなすためには、より多くのリファレンスを用いてモデルを構築する必要があります。

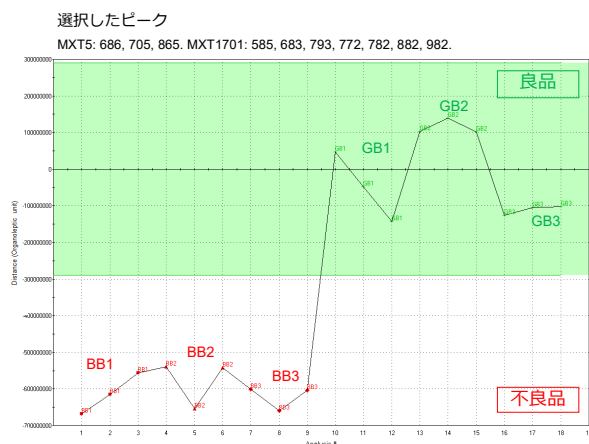


図 6：イエルバ・マテのにおいの統計的品質管理 (SQC) チャート

不良品 3 ロットは、良品 3 ロットによって定義された許容幅（緑色の塗りつぶし）に対して外れ値を示し、リファレンスとは異なるとみなされました。

外観分析

試料と分析条件

ビジュアルアナライザー IRIS を用いて、良品と不良品のロットをそれぞれ 2 回測定しました。（表 4 と表 5）。

表 4：IRIS 分析用イエルバ・マテサンプル

サンプル	品質	官能的品質
Good green color	良好	フレッシュ、緑
Bad green color	不良	焼けた色

表 5：IRIS 分析条件

パラメータ	設定値
レンズの焦点距離	5 mm
画像サイズ	1703x1278
照明	LED 上下照明
サンプルトレイ	36x24 cm
サンプル量	68 g

画像

はじめに、良品 2 ロットの 4 つの画像と不良品 1 ロットの 4 つの画像を取得しました（図 7）。品質の異なるサンプルの画像はやや異なる色を示しましたが、より簡単に比較するために統計解析を行いました。



Good green color (良品)



Bad green color (不良品)

図 7：イエルバ・マテサンプルの画像

カラーパターン

次に、AlphaSoft を用いてイエルバ・マテのカラーパターンを解析しました。図 8 の縦軸はサンプル全体の面積に対する各色の面積比率（%）を示します。

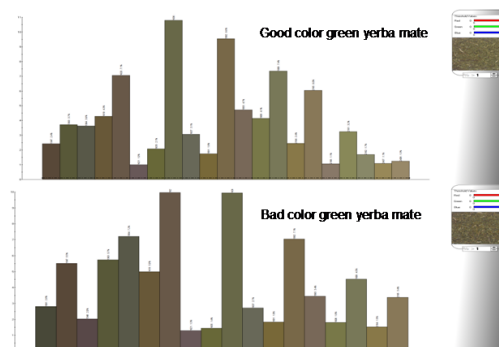


図 8：イエルバ・マテの良品と不良品のカラーパターン比較

色に関する統計解析

各サンプルにおける色の配分の相違点を容易に評価するために、識別に寄与する色を選択し、各サンプルの色の比率をヒストグラムで比較しました（図9）。不良品は良品よりも暗い色の比率が高くなっていました。

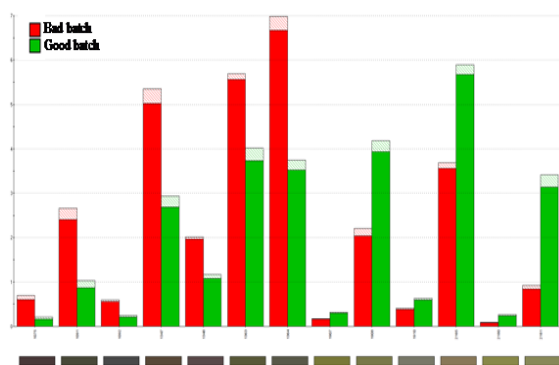


図9：良品と不良品の色の配分の比較

結論

フラッシュ GC ノーズ HERACLES によって、においプロファイルに基づくイエルバ・マテの品質の違いを識別することができました。

良品と不良品の差異に関係し、識別に寄与する揮発性化合物の多くは、不良品において強度が減少することがクロマトグラムによって示されました。また、保持指標 & においライブラリ AroChemBase を用いることで、良品と不良品のにおいプロファイルの差異に関係する複数の化合物を推定することができました。

IRIS によって、イエルバ・マテの品質の違いを色の情報に基づいて検出することができました。良品はより多くの緑色を含み、不良品は暗い色の比率が高いことが分かりました。

HERACLES と IRIS を組み合わせることで、同じサンプルの、「におい」と「色」の複合的な官能品質を評価することが可能となります。

品質管理モデル

新たなロットの品質管理に応用するために、現行のロットをリファレンスとして用いた色に関する品質管理モデルを構築しました（図10）



図10：現行の良品ロットをリファレンスとした
選択した色の情報に基づく統計的品質管理（SQC）チャート

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10月