

液体イオン化質量分析法による果実酒の識別

笹 川 邦 雄^{*}, 土 屋 正 彦^{**}

Discrimination of different types of wines
by liquid ionization mass spectrometry

Kunio SASAKAWA^{*} and Masahiko TSUCHIYA^{**}

^{*} Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo Shi, Chiba-Ken, 271 Japan

^{**} Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-Ku, Tokyo, 113 Japan

Liquid ionization mass spectrometry was applied to distinguish between several types of wines, such as those made from grapes, other fruits wines and grape wines with flavors. As shown in Fig.1, a microsyringe with a sharpened needle was used as a sample holder, instead of a simple needle previously used. Three μ l of a sample wine is sucked into the microsyringe and then the syringe is installed in the ion source. One μ l of the wine is pushed out to form a droplet on the needle tip and ionized by metastable argon produced by a corona discharge. When the needle was heated at heater current of 0.5 (ca.40 °C), the minor ingredients of wines were observed most abundantly.

Ions produced were analysed by a quadrupole mass spectrometer and a data processing system. Scan speed for a mass spectrum between m/z 10 and 400 is 3 seconds and 30 mass spectra were recorded for 5 minutes. An averaged mass spectrum of 30 scans and a subtracted mass spectrum were printed out by the micro-computer system. From the mass spectra of a variety of wines, seven characteristic peaks at m/z 88, 105, 133, 134, 168, 178, 179 to be indicative of grape wines, 6 characteristic peaks at m/z 108, 113, 118, 149, 155, 159 to be indicative of fruit wines, and 5 specific peaks at m/z 214, 228, 238, 246, 253 to indicate non-grape property were selected. The number of the characteristic (G and F) and specific (U) peaks were counted for each wines and summarized in Fig.5 which indicates that the method is useful for discriminating these types of wines. The method is simpler, and quicker than other analytical method.

- Received June 20, 1985 -

^{*}大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

^{**}東京大学工学部 〒113 東京都文京区本郷7-3-1

1 緒 言

わが国に輸入されるアルコール飲料は、関税率表上第22類に分類され、さらに原料及び製造方法により細分されている。果実酒は、原料がぶどうのもの(税番第22.05号)、ぶどう以外の果実のもの(税番第22.07号)及びぶどう酒に香味を付けたもの(税番第22.06号)にそれぞれ分類され、輸入に際して飲料の種類を確定する必要がある。

果実酒をはじめアルコール飲料の識別は、その香気成分を溶剤抽出した後にガスクロマトグラフ(GC)及びガスクロマトグラフ/質量分析(GC/MS)法により分類、同定を行い¹⁾含有成分から原料又はアルコール飲料の種類を識別することが多かった²⁾。また、最近では、果実酒に含まれている有機酸をイオンクロマトグラフィーにより分離同定を行い、原料を識別する方法も行なわれている³⁾が、一般に操作に長い時間がかかることが多く、操作が煩雑で十分な注意が必要である。

ここでは、果実酒の識別を目的として、質量分析の新しいイオン化法である液体イオン化質量分析法^{4,5)}の応用について検討した結果を報告する。液体イオン化法は、大気圧下で試料中のプロトン親和力の大きな成分をある程度選択的に検出することができ、測定条件により揮発性成分から難揮発性成分までの広範囲の成分の混合物試料の直接分析も可能な方法である。

2 実 験

2.1 試料及び試薬

本実験では、輸入のぶどう酒(以下、ぶどう酒と略す)、輸入及び国産のぶどう以外の果実酒(以下、果実酒と略す)及びぶどう酒に香味を付けたもの(以下、香味付ぶどう酒と略す)を用いた。試料はすべて市販品である。

試薬は、エチルアルコール(和光純薬、特級)及びイオン交換蒸留水を用いた。

2.2 装置及び測定方法

装置は、四重極型質量分析計(アネルバ社製TE600型)を一部改造したものの、四重極制御電源は、

エクストラニュークリア社製のもの、データー処理装置は、マイクロコンピュータ(島津製作所製GCMS-PAC90)を用いた^{4,5)}。

測定方法は、後述のように種々検討した結果、次のように設定した。

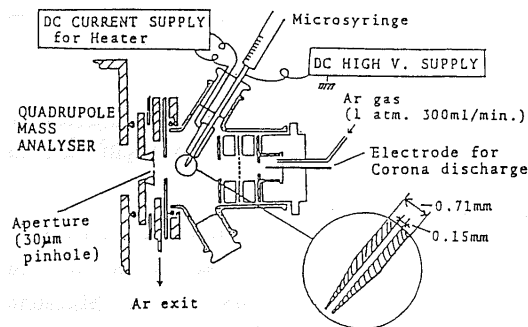


Fig.1 Schematic diagram of ion source of liquid ionization mass spectrometer

試料を針先をとがらせたマイクロシリンジに3 µl 充填し、Fig.1のようにイオン源の上部試料導入口から針先がピンホールの前にくるように装着する。試料1 µl を押し出し針先に液滴をつくる。針に+1.2KVのエミッター電圧をかけ、ヒーター電流0.5Aで試料を加熱する。試料のイオン化は、コロナ放電により生成する励起アルゴン(Ar^* :イオン化エネルギー約11.6eV)によって起こる^{4,5)}。

測定条件

質 量 範 囲: m/z 10 ~ 400

スキャンスピード: 3秒

スキャン回数: 6スキャン/分

測 定 時 間: 5分

3 結果及び考察

3.1 試料導入法の影響

試料導入法として次の3つの方法について検討した。

- 1) 下部試料導入口に試料ホルダー(針)を装着し、上部試料導入口からマイクロシリンジ、テフロンチューブあるいはステンレスチューブで

試料を導入し、イオン源内に気化させてイオン化する。

- 2) 上部試料導入口に穴をあけたテフロン栓をはめ、先をとがらせたマイクロシリンジに試料を充填したものを装着し、試料を押し出してイオン化する。
- 3) 上部試料導入口に試料ホルダー（針）を装着し、マイクロシリンジで針先に試料を付着させてイオン化する。

導入方法(1)では、測定したどの試料でもエチルアルコール 2 分子のクラスターイオン (m/z 93) をベースピークとするエチルアルコールと水に関連したイオンが主として観測される。この方法では、試料のエチルアルコール濃度が高くなるほどエチルアルコールのみのクラスターイオン (m/z 139, 185, 231 など) の相対強度が大きくなる傾向が認められるが、微量成分は少ない。

導入方法(2)及び(3)では、エチルアルコールと水に関連したイオンもあるが、微量成分イオンが導入方法(1)よりも大きく観測される。導入方法(2)及び(3)は、針先に液滴をつくりイオン化することは同じであるが、バックグラウンドの安定性、イオン源の汚染の起こりにくさなどの点で、マイクロシリンジを用いた方法のほうがすぐれている。しかし、マイクロシリンジでは、加熱温度が高すぎると針の中で試料がこげつくので注意が必要である。

3.2 試料加熱温度（加熱電流）の影響

フランス産赤ぶどう酒を用いて試料加熱温度の影響を検討した。室温及び 0.2A 程度では、 m/z 93 をベースピークとしたエチルアルコールや水に関連したクラスターイオンが主として生成するが、 m/z 87, 88, 133 及び 134 などに微量成分のイオンが観測される。加熱電流を増加すると、クラスターイオンが減少し、微量成分のイオンが大きくなった。試料を室温、加熱電流 0.5A 及び 0.7A で測定した平均スペクトルを Fig.2 に示す。種々の試料を測定したところ加熱電流 0.5A 程度のとき、微量成分の相対強度が最も大きくなった。

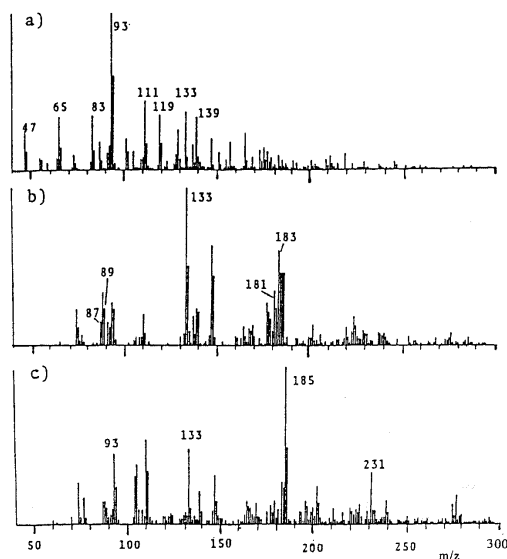


Fig.2 Mass spectra of French red wine(Average of 30 spectra)

- a) Measured at room temperature
- b) Measured at heater current of 0.5A
- c) Measured at heater current of 0.7A

3.3 ぶどう酒の質量スペクトル

輸出国の異なる種々のぶどう酒を測定するとローゼや白ぶどう酒では、エチルアルコールや水に関連したクラスターイオンの相対強度が大きく微量成分のイオンピークが小さく見にくい場合があった。また、赤ぶどう酒でもエチルアルコールや水に関連したイオンやバックグラウンドを除き、微量成分のイオンを見やすくするために試料と同一条件で標準エチルアルコール水溶液（ドイツ産ぶどう酒は、6Vol%，その他のものは、12Vol%）の平均質量スペクトルを測定し、これを 2 倍した値を試料の平均質量スペクトルから差し引いた。すなわち差スペクトルをコンピューターで計算して、プロッターで打ち出させた。ぶどう酒の差スペクトルを、Fig.3 に示す。

差スペクトルのベースピークを 100%とした時の各ピークの相対強度を求め、5%未満、5%以上25%未満、25%以上の3段階とぶどう酒の色によ

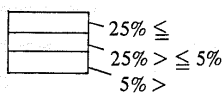
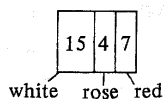
Table1 Distribution of m/z of ions for grape wines

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	1 1	1	1 1	1			2 2	1	1 2	1
20	1 1		1	1	1	1		1	1	2 2
30	2 1	1	1 1		1 1	1	1	1	1	
40	2	1 1	1 1 1	1	1 2	1 1 1	1 1	1	1	1 1 1
50	2 2 1 2 2	1		1	2 1	1	1 2	1 1	1 2	4 3 2 1
60	3 4 1 3	4 3 1 1	2 2 1	1	1	1	1 3 1	2 1	2 3	4 3
70	2 2 3 3 1 3	1 1 1 1 2 1	1 1	1	1 1 1 2	3 1 2 1	1 1 1 1 2	1 1 1 10 3 3 1 1 3	1 2 2 10 2 2	3 5
80	1 3 1	1 3 2	1 1	1 1	1	1	5 1 9 2 4	2 1 2 12 3 5	5 1 3 8 3 3	4 6 3 3 1 1 3
90	2 1	1	1			1 2 3 1	1 3 1	2 5 1	2 1 1	5 3 1
100	1 1	1	1 1	1 1 1 1 1 1	7 1 1 3 2 3	3 7 3 4 1 1 2	1 8 2 4 1 4	1 4 4 4 2	1 1 1	
110	1	1 1	1 1	1 1 1 1 1 1	2 2 1 2 1 1	5 1 3 2 3	7 3 4	2 1 2	1 1	1
120		2 1 2 2 1	7 2 4 2 2	7 6 4 2 2 4	7 3 3 2	1 3 2 2	1			1
130	1 1	4 3 2 1 1 1	1 1 1 4 1 3 7 2 1	9 3 4 6 1 2 1	3 2 6 12 2 1	7 2 4 1 3 3 1 2	4 3 3 1	2 3 3		
140		4 1	1	3 1 2			1 1	1 1	1 1 2	1 2 1 2 1 1
150	1 3 3 1 3 3 2	3 1 6 1 2 4 1 3	7 1 6 2 4	2 6 2 2 1 1	1 1	1 1	1		1	2

Each figure indicates the number of bottles of wines showing the peak at each m/z

報 文 液体イオン化質量分析法による果実酒の種類

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
160	$\begin{smallmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 5 & 2 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix}$		1	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 2 & 2 & 1 \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 2 \\ 1 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 12 & 3 & 1 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 12 & 1 & 4 \\ 1 & 3 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 & 1 \\ 8 & 2 & 3 \\ 1 & 3 \end{smallmatrix}$
170	$\begin{smallmatrix} 4 \\ 7 & 3 \\ 3 & 1 & 7 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 7 & 1 \\ 2 & 3 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 4 & 1 \\ 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 3 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 & 3 \\ 11 & 3 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 & 1 \\ 9 & 4 & 5 \\ 2 \end{smallmatrix}$
180	$\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 5 & 3 & 1 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 & 3 & 1 \\ 2 & 1 & 4 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 & 4 & 3 \\ 3 & 1 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 9 & 3 & 4 \\ 1 & 1 \\ 2 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 \\ 1 \end{smallmatrix}$				1	$\begin{smallmatrix} 3 \\ 4 & 4 & 2 \end{smallmatrix}$
190	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 2 & 1 \\ 3 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 & 1 \\ 1 \end{smallmatrix}$			$\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 \\ 4 & 3 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 5 & 2 \\ 7 & 2 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 7 & 1 \\ 6 & 2 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 & 2 \\ 2 & 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix}$
200	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 & 3 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 \\ 7 & 1 \\ 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 1 \end{smallmatrix}$		1	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 & 1 \\ 2 & 1 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 2 & 2 \\ 6 & 2 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 \\ 5 & 3 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 6 & 2 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 & 4 \end{smallmatrix}$
210	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 3 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 & 3 & 1 \\ 7 & 1 & 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 8 & 1 & 1 \\ 7 & 3 & 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 5 & 3 \\ 6 & 1 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 & 1 \\ 5 & 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 2 & 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 3 & 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 & 3 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix}$
220	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 & 2 \\ 5 & 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 4 & 4 \\ 4 & 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 5 & 1 & 3 \\ 5 & 3 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 & 1 \\ 5 & 3 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 9 & 3 & 1 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 10 & 4 & 4 \\ 3 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 5 & 3 & 4 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix}$
230	$\begin{smallmatrix} 2 & 3 & 2 \\ 1 \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 2 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 7 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 & 2 \\ 3 & 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 6 & 3 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 7 & 2 & 2 \\ 3 & 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 3 & 3 \\ 4 & 2 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 3 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix}$
240	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 & 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 5 & 2 \\ 6 & 1 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 6 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 8 & 3 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 7 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 7 \\ 7 & 3 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 & 1 \\ 7 & 2 & 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 \\ 5 & 3 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 3 & 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 3 \end{smallmatrix}$
250	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 2 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 7 & 1 & 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 9 & 2 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 6 & 1 & 5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 5 & 1 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 3 & 3 & 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 9 & 1 & 2 \end{smallmatrix}$
260	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 8 & 1 & 5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 4 & 1 & 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 8 & 1 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 & 3 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 & 3 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 5 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 4 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 8 & 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 4 & 1 & 3 \end{smallmatrix}$
270	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 6 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 4 & 2 & 1 \\ 6 & 2 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 4 & 1 & 4 \\ 7 & 2 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 4 & 4 \\ 4 & 3 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 2 & 3 \\ 4 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 & 1 & 3 \\ 2 & 3 & 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 3 \\ 1 & 1 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 4 \\ 6 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 & 1 \end{smallmatrix}$
280	$\begin{smallmatrix} 2 \\ 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 4 & 2 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 & 1 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 & 1 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 & 1 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 & 1 & 5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 7 & 2 \end{smallmatrix}$
290	$\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 6 & 1 & 6 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 & 2 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 6 & 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 4 & 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 & 1 \\ 3 & 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ 3 & 3 & 5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 & 2 & 3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 & 1 & 1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 & 2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 & 2 \end{smallmatrix}$



Color

Relative Peak intensity

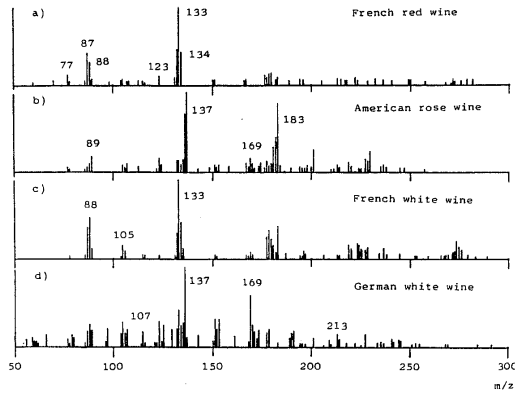


Fig.3 Subtracted mass spectra of grape wines

る区分を行ったのが、Table1である。 m/z 10～300の範囲で、総てのぶどう酒に共通して m/z 133と134に2ピークが、見い出された。また、ほとんどのぶどう酒に含まれ、しかも5%以上のピーク強度のものが多かった14ピークが、 m/z 77,87,88,89,105,123,135,168,169,170,178,179,183及び228に見い出された。さらにぶどう酒の色による違いも見い出された。 m/z 79は、約半数の白ぶどう酒にピークが認められるが、ローゼや赤ぶどう酒にはピークが認められない。 m/z 200は、すべてのローゼぶどう酒にピークが認められるが、白ぶどう酒には少なく、赤ぶどう酒には全く認められない。 m/z 239は、ほとんどの赤ぶどう酒にピークが認められるが、白やローゼぶどう酒にはほとんど認められないなどである。

3.4 果実酒の質量スペクトル

果実酒としてりんご酒、キウイフルーツ酒及びパイナップル酒を測定した。果実酒の差スペクトルをFig.4に示す。また、ぶどう酒と同様に差スペクトルのベースピークを100%とした時の各ピークの相対強度を求め、5%未満、5%以上25%未満、25%以上の3段階の区分を行ったのがTable2である。果実酒は、すべてに共通した10ピークが、 m/z 77,87,89,124,131,135,149,160,189及び215に見い出された。このうちほとんどの果実酒に含ま

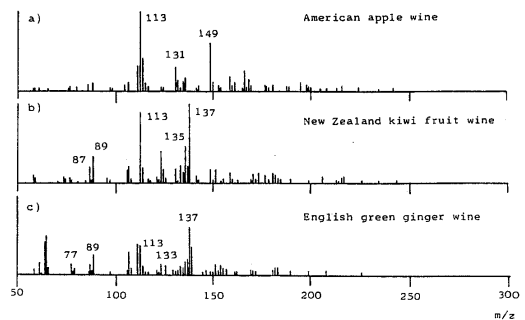


Fig.4 Subtracted mass spectra of fruit wines and flavoured grape wine

れしかも5%以上のピーク強度のものが多かった5ピーク（ m/z 77,87,89,123及び135）は、ぶどう酒と共通である。また、りんご酒は、 m/z 71,141及び212に、また、パイナップル酒は、試料数が少ないため明確ではないが、 m/z 79,204及び215に、それぞれピークが認められ果実の種類による違いが認められる。

3.5 香味付ぶどう酒の質量スペクトル




香味付ぶどう酒としてスペイン産サングリアワイン（赤ぶどう酒にオレンジやレモンなど柑橘類の果実を浸漬したもの）、中国産桂花陳酒（白ぶどう酒に金もぐんせいの花を浸漬したもの）、英国産グリーンジンジャーワイン（白ぶどう酒にしょうがを浸漬したもの）及びフランス産キルワイン（白ぶどう酒に黒すぐりの果汁を加えたもの）を用いた。Fig.4に英国産グリーンジンジャーワインの差スペクトルを示す。また、ぶどう酒と同様に差スペクトルのベースピークを100%とした時の各ピークの相対強度を求め、5%未満、5%以上25%未満、25%以上の3段階と原料のぶどう酒の色による区分を行った。香味付ぶどう酒では、ぶどう酒と果実酒に共通して見い出された5ピーク（ m/z 77,87,89,123及び135）がすべて認められた。また、ぶどう酒に共通して見い出された10ピークのうち7ピーク（ m/z 88,133,134,168,169,170及び179）と果実酒に共通して見い出された9ピークのうち5ピーク（ m/z 113,131,149,181及び189）が3試料

Table2 Distribution of m/z of ions for fruit wines

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10			R						U K	A K K
20	A K			A		J		K		
30	JU KK	U					A			K
40				U		UA	K K			KK JA
50		K		A				JAA K	J	K UAA KP
60	K KP J	A	AA P	UA		J	J	JA K	J	
70	A	A KK	J		J UA KKP	JUA K KP	U KP	J U AA KKP	JUA KP	P
80	AA	K	J	J	J	JA KKP	UA KP	UAA KKP J	U J KKP	KK UAA P J
90	U K	U K J			J		U KP	UA KK	A	AA
100	J	J	K	JA K	JUA P	A K K	A JU KP	AA U KKP	J P KK	
110			A	JAA KP K	A P K	A JUA K	JU KP	A K	J U KK	J
120	J A	JA K U KP	J U KKP	J UA K KP	J UAA K	JU K	K	A		
130	J	A JA U KKP	A JU KKP	U AA KKP	UA K A KP	A JA U KP	UA K KP J	JU KKP		
140		KK J	J A K KP	A	A	J			J	A J KK UA P
150	A JA KKP	JU A KP	U JA KK	A A	J P A KK	J UA K KP				AA KP
160	A P JUA KK	AA	A U K	A			JA	UAA KP J	JU A P	JAA P U K

報 文 液体イオン化質量分析法による果実酒の種別

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
170	UA KKP J	J A KKP	J	U KKP	K		A	UA K A KP	U AA	U AA KP
180	UA KKP	UA A KKP	U P KK	U P KK	U P KK				A P JA K	JA KP UA K
190		A				AA P	JA KP	JUA P KK	A P JU K	AA U
200	JA K		KP K		P	A P A K	A P K	U P K	UA K	
210	U	A	A KK	U P A KK	A P	A KP JUA K	A KP UA K	A P UA KK		
220				A P A	A P U	JUA P A K	U P UA K	U P K	U	U
230			A P U	A	JUA KK A	A	A	U		
240		A	A	JUR KKP	AA	U P A				
250	UA P	P	A			A	U			A
260	A K			JU KP						A
270	UA P	UA		U J KP	U P J K			U		JUA P
280									a	ju p
290	UAA P					KP	JU P	J		J KP

	25% ≤
	25% > ≥ 5%
	5% >

J : 2 Japanese apple

U : English apple

A : American apple

K : New Zealand kiwi fruit

P : American pineapple

Relative peak intensity

Table3 Relative Intensities and Points of characteristic and specific peaks for various types of vines

	Grape (G)							Fruits (F)			
	88	105	133	134	168	178	179	108	113	118	149
Italian white	S	M	S	M	S	M	S				
Italian white	S	M	M	M	M	M	M				
French white	M		M	M	M	W	W	W			
French white	S	M	S	S	W	S	M				
French white	M		S	M	M	M					
French white	M	M	M	S	W	M	S		S		W
American white	M	M	S	M	M	M	W				
German white	M	S	S	M	S	M	S				
German white	M	S	S	S	M	M	S				
German white	S	M	M	M	M	M	M		W		
German white	S	M	M	M	M	M	M				
German white	S	S	S	S	M	M	M				
German white	M	M	M	M	M	M	M				
German white	M		S	M	M	S	M				W
Hungarian white	M		M	M	M		M				M
Italian rose	M	M	S	S	M	M	M		M	W	M
French rose	S	W	S	S	M	M	M				
American rose	M	M	M	M	W	M	M		W		W
Portuguese rose	M	M	M	M	W	W	M		S		M
French red	S	W	S	S	M	M	M				W
French red	S	M	S	S		M	M	W	W		W
French red	M	W	S	S		W	M				
American red	M	M	M	S	M	S	M				
American red	M		M	S	M	M	M				
Portuguese red	S	M	S	S	M	S	S				
Chinese red		W	W	W	W		W		M	W	M
American apple		M	W	W	W	W	W		S		S
American apple			W	M		W	W		S		W
English apple	M		S	M	M	M	M			W	W
Japanese apple					M			W	S	M	M
New Zealand kiwi	M	M	M	W				W	M	W	W
American pineapple	M		M	W	W		W	M	S		W
Spanish Santgria	M		M	S	M	M	M	M			W
Chinese Kui Kua	M		M	M				M	M	M	M
English Green Ginger	M	W	M	M	M		M	M	S		M
French KRI Gallique	M	M	M	M	M		M		S		M

報 文 液体イオン化質量分析法による果実酒の種別

Fruits							Points			Color
155	159	214	228	Non grape (U)		253	(G)	(F + U)	(F)	
				238	246					
						—	7	1	0	pale yellow
							7	0	0	pale yellow
				—	—	—	4	4	1	pale yellow
							6	0	0	pale yellow
						—	5	1	0	pale yellow
	M			—	—		6	5	3	pale yellow
							6	0	0	pale yellow
							7	0	0	pale yellow
							7	1	1	pale yellow
							7	1	1	pale yellow
				—		—	7	2	0	pale yellow
				—			7	1	0	pale yellow
				—	—	—	7	3	0	pale yellow
M				—	—		6	4	2	pale yellow
			—	—	—		5	4	1	pale yellow
W					—		7	5	4	pink
	W			—	—	—	6	4	1	pink
							6	2	2	pink
	W			—		—	5	5	3	pink
		—			—		6	3	1	red
	W			—	—	—	6	7	4	red
			—		—	—	4	3	0	red
						—	7	1	0	red
		—					6	1	0	red
		—					7	1	0	red
			—	—	—	—	0	7	3	orange
W	M	—	—	—	—	—	1	9	4	pale yellow
	M		—	—	—	—	1	7	3	pale yellow
W		—		—	—	—	6	7	3	pale yellow
M		—	—	—	—	—	1	10	5	pale yellow
M		—	—	—	—	—	3	11	6	pale yellow
W	M		—	—	—	—	2	9	5	pale yellow
			—	—	—	—	6	6	2	red
S		—	—	—	—	—	3	10	5	orange
M	W		—	—	—	—	5	9	5	pale yellow
	M		—	—	—		6	6	3	pink

その異性体。m/z133: シンナムアルデヒド, ヒドロキシン酪酸エチルなどである。しかし, これらの同定は, まだ行っていない。試料中の化合物がイオンとして観測されるかどうかは, エチルアルコールや水のクラスターと化合物のプロトン親和力の大小関係及び化合物の含有量によってきまる。なお, 分子量の同じ化合物は質量スペクトル上で同じ質量数に検出されるので区別しにくい, プロトン親和力や熱的挙動にかなりの差があれば分別検出も可能である。

3. 8 質量スペクトルの再現性

ぶどう酒や果実酒などの質量スペクトルは, イオ

ン量の少ない微量成分を強調したスペクトルなので, 装置の状態や実験室内の条件(気温, 湿温, イオン源外の有機ガスなど)の影響を受ける。しかし, 再現性に大きく影響する因子は, マイクロシリンジ, イオン源内壁, ヒーター線, 試料ホルダー及びピンホルの汚染で, 特にプロトン親和力の大きい化合物が残存すると影響がでる。この場合, 試料の質量スペクトル上にピークが現われるだけでなく, 標準エチルアルコール水溶液のスペクトル上にもピークが現われるので汚染の判定ができる。また減算処理の際に試料のそのピーク強度は減少あるいは増加することになるので, 汚染は除く必要がある。

フランス産赤ぶどう酒の平均質量スペクトルと差

Table4 Reproducibilities of relative intensities of characteristic peaks

m/z	Observed mass spectrum						Subtracted mass spectrum					
	n = 13*			n = 5**			n = 13			n = 5		
	\bar{x}	σ	C.V.	\bar{x}	σ	C.V.	\bar{x}	σ	C.V.	\bar{x}	σ	C.V.
77	7.9	3.6	45	11.2	2.0	17	20.3	9.9	48	26.2	5.4	20
87	16.1	6.4	39	23.6	1.4	5	39.6	14.2	35	53.4	5.4	10
88	15.7	6.2	39	20.5	2.5	12	39.1	12.4	31	45.7	6.1	13
89	7.4	3.9	52	6.8	2.6	38	16.2	11.9	73	12.5	5.9	47
105	4.5	1.5	33	5.5	1.7	30	7.5	5.0	66	8.5	3.9	45
123	4.7	2.1	44	5.9	1.3	22	9.6	6.4	66	13.7	3.4	24
133	40.2	21.8	54	57.3	5.1	8	93.6	43.6	46	126.1	12.4	9
134	17.7	13.3	75	15.1	3.8	25	43.7	32.6	74	35.6	9.6	27
135	4.3	2.1	48	3.3	1.2	36	7.9	8.6	108	2.2	3.3	150
168	4.9	2.7	55	3.8	0.7	18	11.1	4.9	44	7.2	1.6	22
169	5.2	2.4	49	3.6	1.0	27	9.2	9.9	107	3.2	2.2	68
170	2.4	2.3	95	0.6	0.5	83	4.1	6.3	153	1.5	1.0	66
178	11.2	5.2	46	11.4	2.3	20	23.9	11.2	46	20.7	5.9	28
179	8.4	3.2	38	8.0	2.0	25	20.4	4.6	22	17.0	4.6	27
183	21.1	15.7	74	10.8	2.8	25	23.9	26.0	108	9.7	6.5	67
214	2.1	1.2	57	2.6	1.0	38	4.3	3.7	86	4.1	2.6	63
228	4.8	2.8	58	7.2	2.6	36	7.0	5.6	80	8.8	6.1	69
238	2.9	2.6	89	3.4	0.6	17	2.9	4.9	169	0	0	0
246	1.2	1.1	91	1.6	1.0	62	1.2	2.3	191	0	0	0
253	1.2	1.4	116	1.4	0.9	64	1.5	2.8	186	0.1	0.2	200

* : Measured in 6 months.

** : Measured in a day.

x : Average value

σ : Standard deviation

C.V. : Coefficients of variation($\sigma/\bar{x} \times 100$)

スペクトルの再現性を、Table4 に示す。測定回数 13 回は、6 ヶ月間の再現性であり、測定回数 5 回は、同一日の再現性である。選んだ質量数は、ぶどう酒に特徴的だったピークとぶどう酒と果実酒の識別に選んだピークである。平均値 (\bar{x}) と変動係数 (s) は、平均スペクトル、あるいは差スペクトルのそれぞれ総イオン強度を 1000 とした時の値を示してある。ほとんどの質量数は、同一日の測定結果のほうが変動が少ない。また、平均質量スペクトルのほうが差スペクトルよりも変動が少ない。これは、先にのべた装置の状態や実験室内の条件変化などが同一日の測定のほうが少ないためであり、差スペクトルは、平均質量スペクトルよりも減算処理による誤差を生じやすいためである。

4 要 約

ぶどう酒、果実酒及び香味付ぶどう酒を液体イオン化質量分析法により識別するための検討を行った。

ぶどう酒、果実酒及び香味付ぶどう酒は、マイクロシリンジに充填してイオン源内に装着し、試料を押し出して液滴をつくり、励起アルゴンによりイオン化することにより微量成分のイオンを測定することができた。

ぶどう酒、果実酒及び香味付ぶどう酒を識別するためにぶどう酒の特性ピークとして 7 ピーク、果実酒の特性ピークとして 6 ピーク、ぶどう性のないピークとして 5 ピークを選び出し、これらのピークの有無によって市販のぶどう酒、果実酒及び香味付ぶどう酒を識別することができた。

液体イオン化質量分析法は、試料の前処理を必要とせず、測定時間は、データー処理時間を含めても 30 分程度で、簡易・迅速分析法として良好な方法といえる。

文 献

- 1) M. Onishi, E. A. Crowell and J. F. Guyman : Am. J. Enol. Vitic., 29, 54 (1978)
- 2) 大蔵省関税中央分析所 参考分析法, No.9 (1974)
- 3) 尾本勲, 白井正澄, 大野幸雄 : 本誌, 25, 59 (1985)
- 4) M. Tsuchiya and H. Kuwabara : Anal. Chem., 56, 14 (1984)
- 5) 土屋正彦, 桑原裕史, 長谷川彰 : 日化, 10, 1550 (1984)
- 6) J. H. Kahn : J. AOAC, 52, 1166 (1969)
- 7) 西村驥一 : 香料, 112, 43 (1975)
- 8) 新版醸造成分一覽, (財)日本醸造協会