Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート キャピラリ GC カラムによる蒸留酒の分析

アプリケーションノート

香料･食品

著者

Kenneth Lynam
Agilent Technologies, Inc

Yun Zou
Agilent Technologies, Inc
Shanghai

概要

Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート GC カラムは、水または水/エタノール混合物を主成分とする蒸留酒サンプルに対して優れた安定性を発揮します。このカラムの高度な不活性性能により、アルコール、アルデヒド、有機酸など分析困難な揮発性コンジナーについても良好なピーク形状が得られます。

はじめに

アルコール飲料の品質と香りは、その飲料に含まれる原材料の複雑な混合物に直接関係しています。原材料によって、魅力的な味わいと香りを醸し出すものもあれば、不快な香りや味わいを感じさせるものもあります。世界中の蒸留酒メーカーとブレンダーは、こういった関係について専門的な知識を持っており、顧客に好まれる商品を作り上げるために、感覚的なスキルと GC や GC/MS など最新の分析ツールをうまく利用しています。蒸留酒メーカーが事業を拡大し、商品を輸出し、自社ブランドを偽造品から守るためには、蒸留酒の香りと品質をコントロールするだけでなく、規制要件を満たすことが不可欠です。

従来、蒸留酒の特性分析には、極性ポリエチレングリコール (PEG、WAX タイプ) GC 相を用いたガスクロマトグラフィーが 1 つの手段として使用されてきました。PEG 相のカラムは、蒸留酒に含まれる香り成分に対して優れた選択性を持ち、重要な化合物情報をもたらします。一方、蒸留酒は水を主成分 (40 ～ 80 %) とするため、分析がきわめて困難です。また、そこに含まれる一部のターゲット化合物は、低 ppm レベルと非常に低濃度です。

Agilent Technologies

従来の PEG カラムは、特にアルコール/水マトリックスに含まれる化学的活性の高い化合物に対して欠点を抱えていました。アルデヒド、アルコール、および有機酸の分析では、カラムの不十分な不活性度が障害となり、ピークテーリングが生じたり、ばらつきのある不正確な結果分析しか得られません。また、従来の PEG 相には、水溶性サンプルで不安定になるものもあり、サンプルがカラムの劣化や低い再現性、カラム寿命の短縮をまねく可能性もあります。

このアプリケーションノートでは、Agilent J&W DB-WAX UI カラムを使用して、蒸留酒の特性分析を実施しました。今回の測定では、蒸留酒に含まれる分析困難な成分の分析において、不活性な WAX カラムがもたらす効果にスポットを当てます。DB-WAX UI カラムでは、その固定相の卓越した不活性度により、幅広い標準的蒸留酒や高級蒸留酒に含まれるアルコール、有機酸、およびアルデヒドに対して、よりシャープで一貫性の高いピーク形状が得られます。

実験方法

サンプルは、中国上海および米国デラウェア州ウィルミントンの蒸留酒小売店から入手しました。分析前に、各サンプルを慎重に 2 mL オートサンプラバイアルに移し、ストレートサンプルとして GC に導入しました。

機器

機器およびその使用条件を表 1 および表 2 に示します。また、流路に用いた消耗品を表 3 に示します。

表 1. システム 1 の条件

パラメータ	値
GC システム:	Agilent 7890B/FID
カラム:	Agilent J&W DB-WAX UI、30 m × 0.25 mm、0.25 µm (p/n 122-7032UI)
オート サンプラ:	Agilent 7683B オートサンプラおよびサンプルトレイ、5 µL シリンジ (p/n G4513-80213)、注入量 0.5 µL
キャリアガス:	ヘリウム、定流量モード、0.7 mL/min
注入口:	不活性フローパススプリット/スプリットレス、250 ° C、スプリット比 30:1
オーブン:	サンプル分析: 40 ° C (4 分間)、5 ° C/min で 100 ° C まで加熱、10 ° C/min で 200 ° C まで加熱 (10 分間保持) (分析時間 36 分) 溶媒分析: 40 ° C (4 分間)、5 ° C/min で 56 ° C まで加熱、100 ° C/min で 200 ° C まで加熱 (10 分間保持) (分析時間 18.64 分)
FID:	250 ° C

表 2. システム 2 の条件

パラメータ	値
GC システム:	Agilent 7890B/FID
カラム:	Agilent J&W DB-WAX UI、30 m × 0.25 mm、0.25 µm (p/n 122-7032UI)
オート サンプラ:	Agilent 7683B オートサンプラおよびサンプルトレイ、5 µL シリンジ (p/n G4513-80213)、注入量 0.5 µL
キャリアガス:	水素、定流量モード、2.5 mL/min
注入口:	スプリット/スプリットレス、225 ° C、スプリット比 20:1
オーブン:	35 ° C (5 分間)、12 ° C/min で 240 ° C まで加熱 (5.0 分間保持)
FID:	250 ° C

表 3. 使用した消耗品

パラメータ	値
バイアル:	茶色、ラベル付き、認定済み、2 mL、スクリューバイアルパック (p/n 5182–0554)
セプタム:	ノンスティック BTO セプタム (p/n 5183-4757)
カラムナット:	セルフタイト、注入口/検出器 (p/n 5190-6194)
フェラル:	15 % グラファイト/85 % ベスペル、ショート、内径 0.4 mm、0.1 ～ 0.25 mm カラム用 (10 個、p/n 5181-3323)
ライナ:	Agilent ウルトライナートスプリットライナ、ガラスウール入り (p/n 5190-2295)
注入口 シール:	ウルトライナート、金メッキ、ワッシャ付き (p/n 5190-6144)

結果と考察

中国酒は、5,000 年以上前から醸造されており [2]、一般に発酵、蒸留、ブレンドなどの工程を経て製造されています。製造される地域によって、使用される原材料、微生物、および手順が異なるため、中国酒に含まれる成分の混合物は複雑で、エステル、酸、アルコール、アルデヒドの他、微量濃度の香り成分も含まれています [3]。

図 1 は、中国酒で検出された一部の主要成分を示すクロマトグラムの例です。ご覧のように、DB-WAX UI カラムでは、中国酒サンプルで一般に見られる分析困難な成分に対しても、優れた分離能とピーク形状が得られています。酢酸ブチル (ピーク 11) は、内部標準です。図 1 からわかるように、酢酸エチル (ピーク 3) がアセタール (ピーク 4) とベースライン分離されています。一部の他社製 WAX カラムでは十分に分離することのできない 2-ペンタノール (ピーク 13) と吉草酸エチル (ピーク 14) についても、良好に分離しています。また、DB-WAX UI カラムの優れた不活性性能と選択性により、フルフラールが酢酸 (ピーク 24) およびカプロン酸イソアミル (ピーク 25) から分離されています。このサンプルに含まれるエタノール (38 % v/v) は大幅にオーバーロードしていますが、ピーク形状は良好です。メタノール、n-プロパノール、イソブタノール、2-ペンタノール、1-ブタノール、イソアミルアルコール、2-ヘプタノール、および 1-ヘキサノールはすべて、シャープな対称のピークで溶出しています。蒸留アルコール飲料中のアルデヒドも、分析で問題となり、ピークテーリングが生じて、リテンションタイムが不安定になることがよくあります。不活性な WAX カラムでは、アルデヒドについてもシャープなピークが得られ、容易に積分できます。蒸留酒サンプルの分析で最も問題となる化合物群は、有機酸でしょう。通常、不活性度の低い WAX カラムでは、有機酸のピークに深刻なテーリングが生じ、正確な定量はほぼ不可能です。一方、DB-WAX UI カラムでは、有機酸に対してもシャープで対称なピークが得られるため、一貫性のある積分と信頼性の高い定量が可能です。

分析の繰り返し性とカラム性能の安定性を評価するために、ストレートの中国酒または溶媒ブランク (エタノール : 水、38:62 v/v) を 200 回注入して測定しました。このとき、10 回分析するごとに、溶媒ブランクを注入しました。

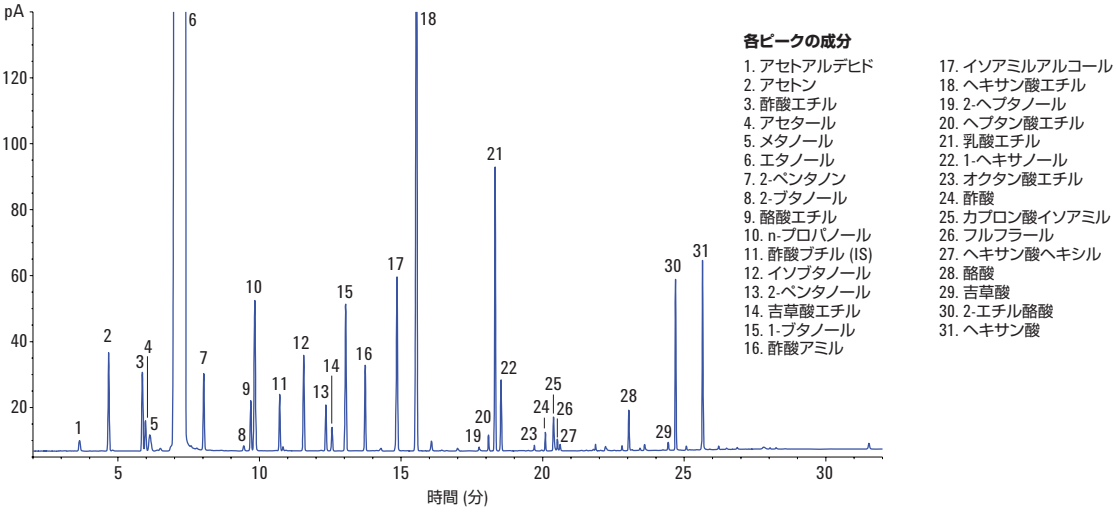


図 1. Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート 30 m × 0.25 mm、0.25 µm GC カラム (p/n 122-7032UI) による中国酒サンプルの GC/FID クロマトグラム

図 2 はその結果です。このクロマトグラムから、200 回の繰り返し注入に渡って安定したリテンションタイムが得られていることがわかります。このストレート中国酒サンプルの主成分が水 (62 % v/v) であるにも関わらず、水溶性サンプルを繰り返し注入しても、リテンションタイムの安定性に変化は生じていません。ピーク形状も、本分析の最後まで保たれています。200 回の注入に渡って一貫したリテンションタイムとピーク形状が得られたことは、複雑な水溶性アルコール飲料の分析における DB-WAX UI カラムの優れた安定性と不活性度を明確に示しています。

図 3 は、ストレート Maker's Mark バーボンウイスキーの 1 回目の注入と 50 回目の注入で得られたクロマトグラムを重ねたものです。アルコール、アルデヒド、および有機酸のピークはすべてシャープかつ明確です。水を主成分 (容量で 60 %) とするストレートウィスキーサンプルの 50 回の注入に渡り、リテンションタイムの再現性に優れた結果が得られました。分析困難な分析対象物のピーク形状も、この分析を通して対称で一定でした。DB-WAX UI キャピラリ GC カラムは、Marker's Mark サンプルでも、きわめて優れた不活性度と相の安定性を発揮しました。

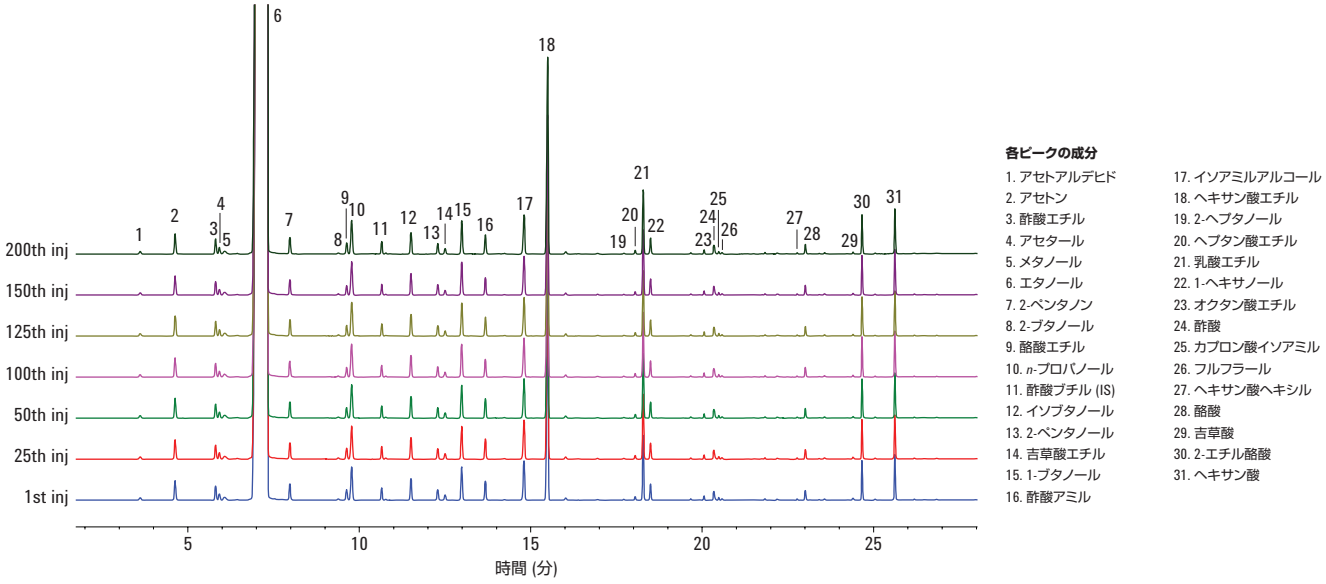


図 2. 図 1 と同じ中国酒の繰り返し注入により得られた GC/FID クロマトグラムの重ね表示。
Agilent J&W DB-Wax ウルトライナート 30 m × 0.25 mm、0.25 µm GC カラム (p/n 122-7032UI) を用いて測定。

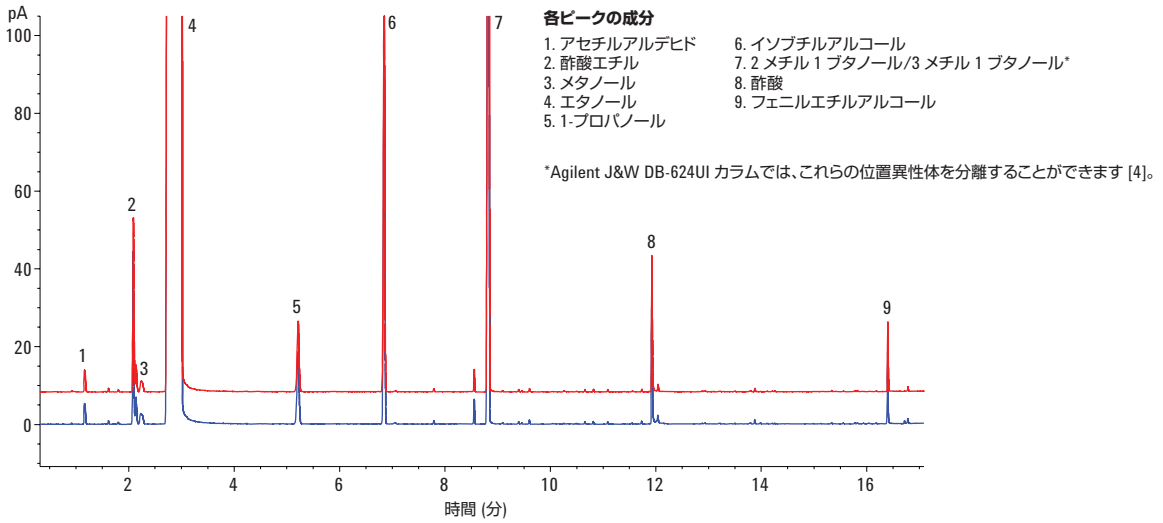


図 3. ストレート Maker's Mark ウィスキーの注入 1 回目と 50 回目の FID クロマトグラムの重ね表示。
条件については表 2 を参照。

結論

本分析により、蒸留酒に含まれる分析困難な揮発性化合物の定量においてAgilent J&W DB-WAX UI カラムがもたらすプラス効果が明確になりました。サンプルを繰り返し注入することで、このカラムの相が、水を主成分とするサンプルに対して高い安定性を持つことがわかりました。また、アルコール、アルデヒド、および有機酸に対するリテンションタイムとピーク形状は、高級中国酒サンプルの 200 回におよぶ直接注入に渡って一定に保たれました。以上より、DB-WAX UI カラムが、蒸留酒の分析にも対応できる卓越した不活性度と一貫性を兼ね備えていることが実証されました。

参考文献

1. Piggott, J. R. Whisky, Whiskey and Bourbon: Composition and Analysis of Whiskey. *Encyclopedia of Food and Health,* Elsevier, LTD, **2016**.
2. Shurtleff, W.; Aoyagi, A. History of Koji-Grains and/or Soybeans Enrobed with a Mold Culture (300 BCE To 2012): Extensively Annotated Bibliography and Sourcebook. Soyinfo Center, **2012**.
3. Zheng, Y.; Zhao, J. W.; Zhang, F. G Huang, M. Q.; Sun, B. G.; Zheng, F. P.; Sun, J. Y. Analysis of volatile compounds of Bandaojing sesame-flavor liquor. *Food Sci.* **2014**, *35*, 60-65.
4. Lynam, K. *Agilent J&W DB-624 Ultra Inert Capillary Column Screens Distilled Spirits by GC/MS Headspace;* Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5991-0659EN, **2012**.

詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2016
Printed in Japan
March 11, 2016
5991-6638JAJP

Agilent Technologies