

SPME ヘッドスペースアプリケーションによる 塩を用いた成分濃度の増加の評価

著者

Jessica Westland
Agilent Technologies, Inc.

概要

静的ヘッドスペースガスクロマトグラフィーは、食品および飲料の香り成分の分析に最も頻繁に使用される手法の 1 つです。サンプルの調製では、ヘッドスペース内の揮発性成分の濃度を最大化し、サンプルマトリックス中の他の化合物による不必要な汚染を最小限に抑える必要があります。固相マイクロ抽出（SPME）を使用すると、ヘッドスペース化合物の選択的な分析を溶媒なしで高速に実行できます。サンプルマトリックスに塩を添加すると、一部のターゲット化合物の分配係数（ K ）が低下することが多く、その結果ヘッドスペース内の分析対象物の濃度が増加します。これがこの方法の主な利点になっています。

実験方法

塩の量

分配係数 K に対する塩析効果の大きさは、すべての化合物で同じではありません。K 値がすでに比較的低い化合物では、水性のサンプルマトリックスに塩を添加しても、分配係数はほぼ変化しません。しかし分配係数が高い化合物では、塩の添加は K 値を低下させ、ヘッドスペースの濃度を高めることができます。アプリケーションごとに異なりますが、原則として添加する塩の量は、サンプルを飽和させるのに十分な量とする必要があります (20 ~ 40 %wt/wt 塩 / サンプル比)。飽和させることにより、サンプル間で同じイオン強度を保つことができ、再現性が保証されます。

例えば飽和溶解度は 350 g/L であり、これは 10 mL のサンプルで 3.5 g に相当します。この場合、10 mL の水ベースのサンプルに 4 g (±0.5 g) の塩を加えると、サンプルを飽和させるのに十分な塩が確実に追加されます。

塩の種類

イオン強度を調整するために最もよく使用される塩は、塩化ナトリウム (NaCl) です。ただし、塩化アンモニウム (NH₄Cl)、硫酸ナトリウム (Na₂SO₄)、または水酸化ナトリウム (NaOH) などの塩は、特に食品などの複雑なマトリックスを扱う場合、異なる塩析効果を持つ場合があります。塩は目的の成分の SPME 抽出を改善することができますが、より多くのマトリックス干渉や望ましくない化合物の共抽出を引き起こす可能性があることに注意することが重要です。

メソッド

グアヤコールと 4- メチルグアヤコールは、煙の影響を受けたブドウとワインに関与する主なターゲット化合物です。臭いと香り化合物を選択的に抽出するために、DVB/カーボン WR/PDMS SPME 相の使用を選択しました。

サンプル前処理

- 20 mL ヘッドスペースバイアルおよびキャップ (部品番号 5188-6537 および 5188-2759)
- NaCl 4 g を含むサンプル 10 mL
- 50 ppb のスパイクサンプル (n = 5)
- Agilent SPME Arrow DVB/カーボン WR/PDMS、1.10 mm、120 µm (部品番号 5191-5861)

表 1. SPME ヘッドスペースパラメータ

パラメータ	設定
脱着前時間	3 分
脱着前温度	250 °C
インキュベーション時間	5 分
Heatex Stirrer 速度	1,000 rpm
Heatex Stirrer 温度	40 °C
サンプル抽出時間	10 分
サンプル脱着時間	3 分

Robotic Tool Change (RTC) 機能付き Agilent PAL3 オートサンブラを、Agilent 7000D トリプル四重極 GC/MS を装備した Agilent 8890 GC システムに取り付けました。SPME ヘッドスペースパラメータ、GC メソッド設定、および MS 条件を、それぞれ表 1、2、および 3 に示します。

結果と考察

NaCl を 4 g 添加すると、煙の影響を示す揮発性物質の応答に増加が見られます。図 1 に、NaCl を添加して測定した場合と添加せずに測定した場合の複数の煙の影響による化合物のトータルイオンクロマトグラム (TIC) スキャンを示します。図 2 と図 3 は、MRM トランジションを分析することにより得られたグアヤコールと 4- メチルグアヤコールの面積の違いを示しています。また、図 4 に NaCl を使用した場合と使用しない場合のワインの影響化合物の SPME 比較を示し、表 4 に、NaCl を添加した場合と添加しない場合のグアヤコールと 4- メチルグアヤコール双方の面積カウントを示します。

表 2. Agilent 8890 GC の設定

パラメータ	設定
注入ロライナ	Agilent ウルトライナート注入ロライナ、スプリットレス、ストレート、内径 0.75 mm、SPME 注入用に推奨 (部品番号 5190-4048)
注入口モード、温度	スプリットレス、250 °C
コントロールモード	定流量 (1.2 mL/min)
カラム	Agilent J & W DB-HeavyWAX GC カラム、30 m x 0.32 mm、0.25 µm (部品番号 123-7132)
オープンプログラム	120 °C (1 分間保持)、 10 °C /min 250 °Cまで (0 分間保持)、 60 °C /min 280 °Cまで (0 分間保持)

表 3. Agilent 7000D トリプル四重極 GC/MS の条件

パラメータ	設定
トランスファーライン	280 °C
取り込みモード	dMRM
溶媒ディレイ	3.0 分
チューニングファイル	Atune.eiex
ゲイン	10
MS イオン源温度	280 °C
MS 四重極温度	150 °C

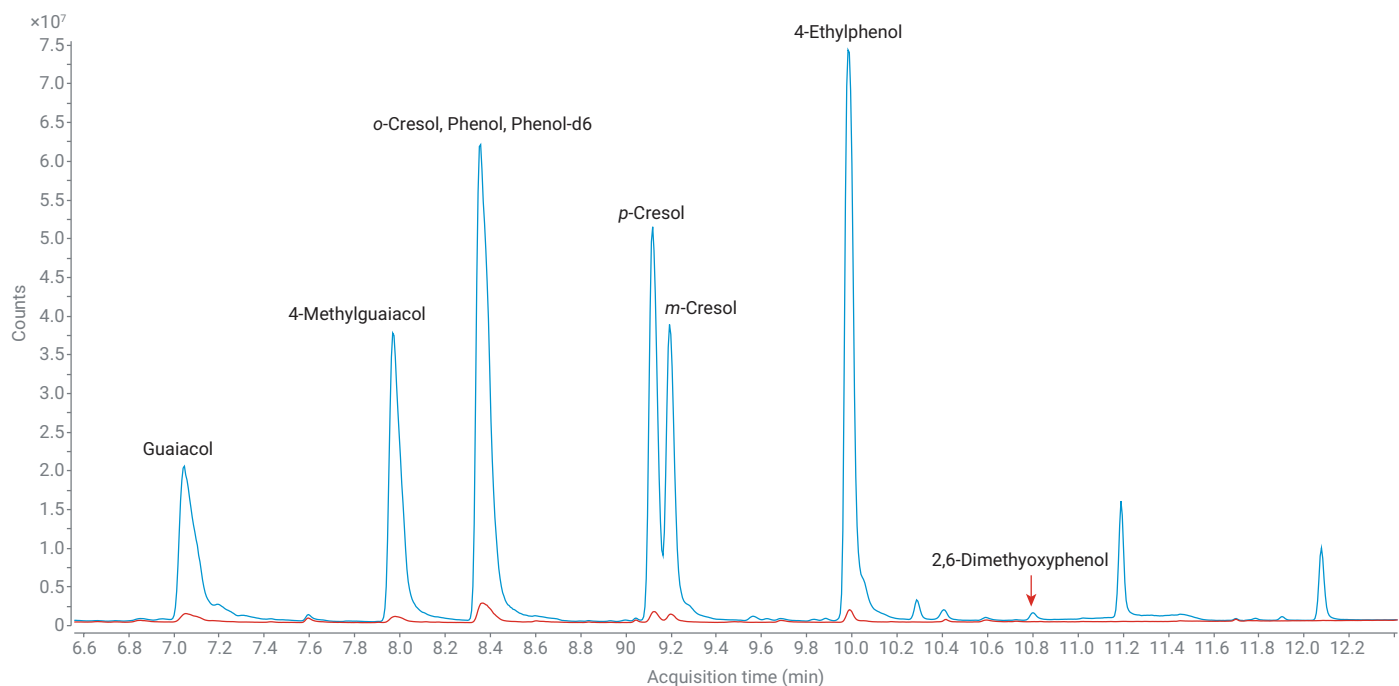
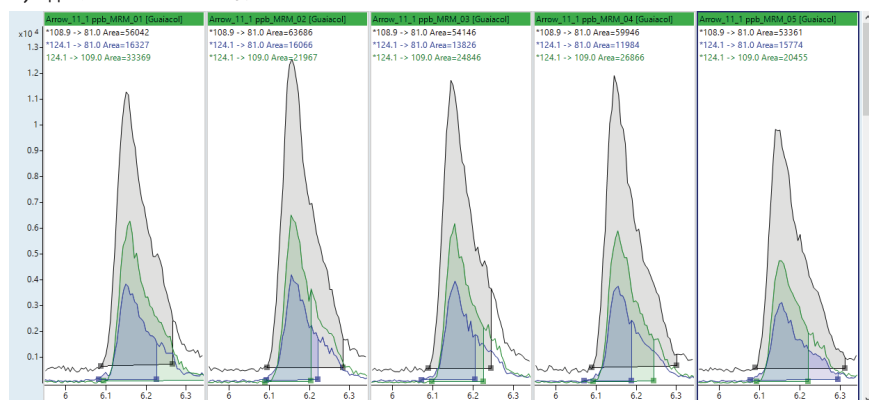


図 1. Agilent SPME Arrow、DVB/カーボン WR/PDMS、1.10 mm、120 μ m (部品番号 5191-5861) で抽出された 50 ppb の煙の影響による化合物の TIC スキャン。赤いトレースは塩なしで測定された標準、青いトレースは 4 g の NaCl で測定された標準を示します。

A) 1 ppb グアヤコール、NaCl 添加なし



B) 1 ppb グアヤコール、NaCl 4 g 添加

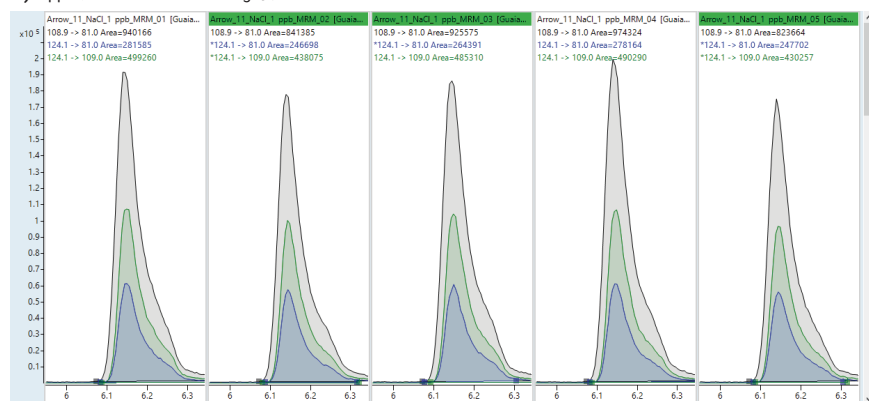
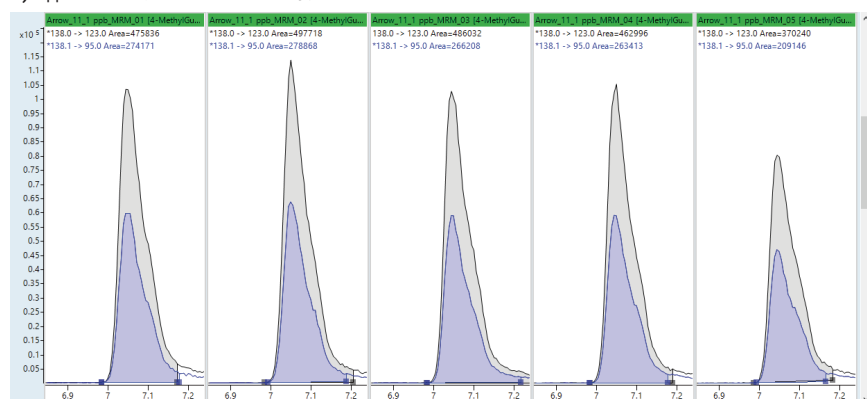


図 2. 1 ppb のグアヤコールの面積カウントの MRM の比較 (データ 01 ~ 05)。A) 塩添加なし、B) NaCl 4 g 添加。Agilent SPME Arrow、DVB/カーボン WR/PDMS、1.10 mm、120 μ m (部品番号 5191-5861) を用いて抽出

A) 1 ppb 4-メチルグアヤコール、NaCl 添加なし



B) 1 ppb 4-メチルグアヤコール、NaCl 4 g 添加

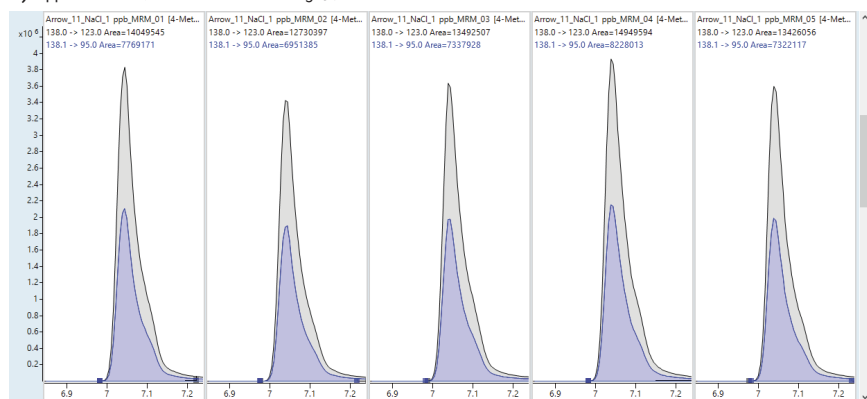


図 3. 1 ppb の 4-メチルグアヤコールの面積カウントの MRM の比較 (データ 01 ~ 05)。A) 塩添加なし、B) NaCl 4 g 添加。Agilent SPME Arrow、DVB/カーボン WR/PDMS、1.10 mm、120 μ m (部品番号 5191-5861) を用いて抽出

表 4. Agilent SPME Arrow、DVB/カーボン WR/PDMS、1.10 mm、120 μ m (部品番号 5191-5861) で抽出された 1 ppb グアヤコールおよび 4-メチルグアヤコールの面積カウント

化合物	NaCl の量	データ 01	データ 02	データ 03	データ 04	データ 05	% RSD
グアヤコール	0 g	56,042	63,686	54,146	59,946	53,361	7.04
	4 g	940,166	841,385	925,575	974,324	823,664	6.50
4-メチルグアヤコール	0 g	475,836	497,718	486,032	462,996	370,240	10.67
	4 g	14,049,545	12,730,397	13,492,507	14,949,594	13,426,056	5.40

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

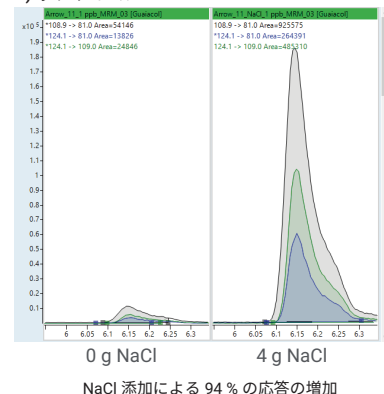
0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、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. 2021
Printed in Japan, May 25, 2021
5994-3159JAJP
DE44288.511712953

A) グアヤコール



B) 4-メチルグアヤコール

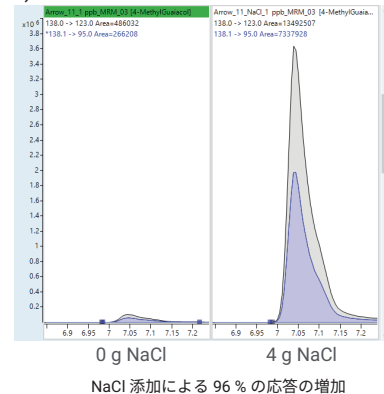


図 4. NaCl を使用した場合と使用しない場合のワインの影響化合物の SPME 比較。
A) グアヤコールおよび B) 4-メチルグアヤコール

結論

NaCl を飽和状態まで追加すると、煙の影響を受けたブドウやワインに関係するターゲット化合物の応答が平均 95 % 増加したことが確認できました。

参考文献

- Westland, J.; Abercrombie, V. Analysis of Free Volatile Phenols in Smoke-Impacted Wines by SPME. Agilent Technologies application note, publication number 5994-3161EN, 2021.