

Agilent 8860 ガスクロマトグラフによる 蒸留酒中のアルコール、アルデヒド、 エステルの分析

著者

Youjuan Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd. Shanghai
200131 P. R. China

概要

Agilent 8860 GC と水素炎イオン化検出器 (FID) を組み合わせることで、蒸留酒中のアルコール、アルデヒド、有機酸、エステルの分析における感度、直線性、安定性が向上します。カラムの高度な不活性処理により、ほぼすべての化合物で優れたピーク形状を得ることができます。

はじめに

蒸留酒は、エタノール-水系のマトリックス中に非常に多くの香気化合物 (アルコール、アルデヒド、有機酸、エステルなど) が複雑に混合されて構成されています。これらの微量原材料の割合によって、その酒の香りと品質が決まります。酒造メーカーにとって、元の原材料に含まれる香気化合物とマッシング、発酵、蒸留といった過程で発生する香気化合物をモニタリングおよびテストすることは非常に重要です。

中国酒は、その強い香りと長く残る後味で、世界的に有名な蒸留酒です。中国酒はその香りの種類によって、マオタイ、ルーチョウ、フェン、米香などに分類できます。酒類の研究では長い間、発酵中の微生物の発生と香気成分の形成が重視されていました。また、一般的な酒類におけるエステル、酸、アルコール、アルデヒドなどの主要芳香成分の影響も分析されてきました。酢酸エチル、乳酸エチル、ヘキサン酸エチルの濃度と割合は、酒の香りを大きく左右します。人体への影響を考えると、酒の製造過程でメタノール、イソブチルアルコール、イソアミルアルコールの濃度を厳密に管理する必要があります。このアプリケーションノートでは、Agilent 8860 GC システムに実際の商品サンプルを注入し、酒類の特定の香味を分析しました。また、最も一般的な 10 種類の化合物を定量分析しました。

実験方法

分析には 8860 GC と FID を使用しました。サンプル導入には、Agilent 7693A オートサンプラと 5 μ L シリンジを使用しました。表 1 に使用した機器と分析条件を示します。

サンプル前処理

マイクロリットルシリンジを使用して、混合標準原液に各標準成分の所定量を添加して前処理しました。10 種類の化合物の原液 (各濃度は 1,000 μ g/mL) を エタノール:水 = 60:40 (v/v) の溶液で前処理しました。

要件を満たす濃度になるように、エタノール水溶液にさまざまな量の原液をスパイクして、各キャリブレーションレベルで 6 本のバイアルを作りました。10、30、50、100、500、および 1,000 μ g/mL の標準濃度で、標準溶液を前処理しました。440 μ g/mL の内部標準 (IS) 濃度に合わせて、IS を各キャリブレーションレベルまでスパイクしました。

中国の地元商店からサンプルとなる蒸留酒を購入し、希釈せずに GC に導入しました。

表 1. Agilent J&W DB-FATWAX UI カラムの蒸留酒メソッド条件

パラメータ	設定値
GC システム	8860 GC/FID
インレット	スプリット/スプリットレス、250 °C、スプリット比 30:1 ライナ: ウルトライナート (p/n 5190-2295)
カラム	J&W DB-FATWAX ウルトライナート、30 m \times 0.25 mm、0.25 μ m (p/n G3903-63008)
キャリアガス	ヘリウム、1 mL/min の定流量
オープン	40 °C (4 分間)、 5 °C/min で 100 °C まで昇温 10 °C/min で 200 °C まで昇温 (10 分間)
FID	250 °C、 水素: 30 mL/min、 空気: 300 mL/min、 メークアップガス (N ₂): 25 mL/min
注入	0.5 μ L

結果と考察

蒸留酒中の香り成分を確実にモニタリングできるメソッドを開発するため、8860 GC に自動注入と FID を組み合わせた構成を使用しました。図 1 は、10 種類の標準成分と 1 種類の内部標準 (濃度 100 µg/mL) を使用してシステムで採取した一般的なクロマトグラムです。

図 2、3、4 は、中国酒サンプルから検出された香り成分の主要成分の一部をプロファイリングしたクロマトグラムの例です。すべてのアルコール、アルデヒド、有機酸、エステルについて、このシステムの分離能とピーク形状が優れていることがわかります。図 2 のとおり、酢酸エチル、アセトアルデヒド、メタノールはベースライン分離されています。メタノールは極性が強くテーリングしやすい成分ですが、このメソッドではシャープな左右対称のピーク形状を得ることができました。

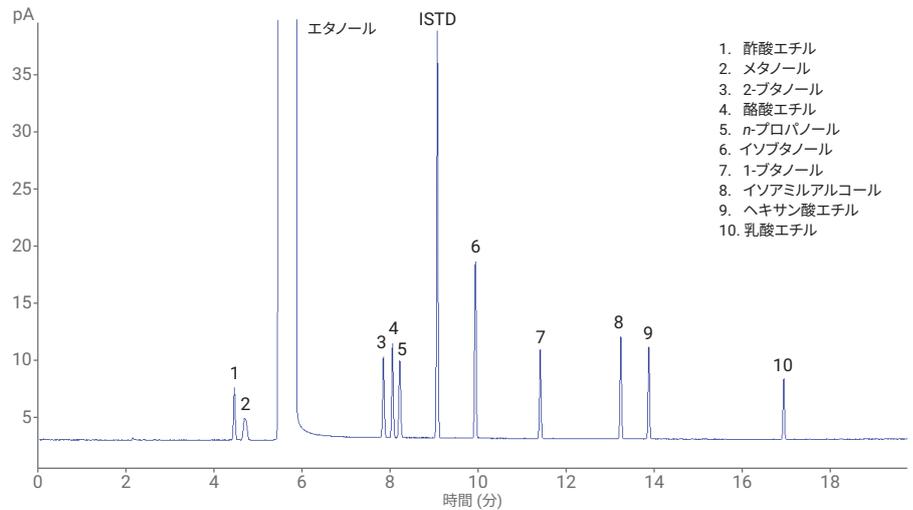


図 1. J&W DB-FATWAX ウルトラライナートカラムによる 10 種類のターゲット化合物 (100 µg/mL) の GC/FID クロマトグラム

- | | | | |
|---------------|----------------------|----------------------|------------------|
| 1. アセトアルデヒド | 10. ブタノール | 19. 3-ヒドロキシル-2-ブタノン | 28. 1,2-プロパンジオール |
| 2. アセトン | 11. <i>n</i> -プロパノール | 20. ヘプタン酸エチル | 29. 酪酸 |
| 3. 酢酸エチル | 12. イソブタノール | 21. 乳酸エチル | 30. 吉草酸 |
| 4. アセタール | 13. 吉草酸エチル | 22. <i>n</i> -ヘキサノール | 31. ヘキサノ酸 |
| 5. メタノール | 14. 2-ペンタノール | 23. オクタン酸エチル | 32. 2-フェニルエタノール |
| 6. イソバレルアルデヒド | 15. <i>n</i> -ブタノール | 24. 酢酸 | 33. ヘプタン酸 |
| 7. エタノール | 16. イソアミルアルコール | 25. フルフラール | 34. オクタン酸 |
| 8. 2-ペンタノン | 17. ヘキサノ酸エチル | 26. 2,3-ブタンジオール (レボ) | 35. パルミチン酸エチル |
| 9. 2-ブタノール | 18. <i>n</i> -ペンタノール | 27. 2,3-ブタンジオール (メソ) | |

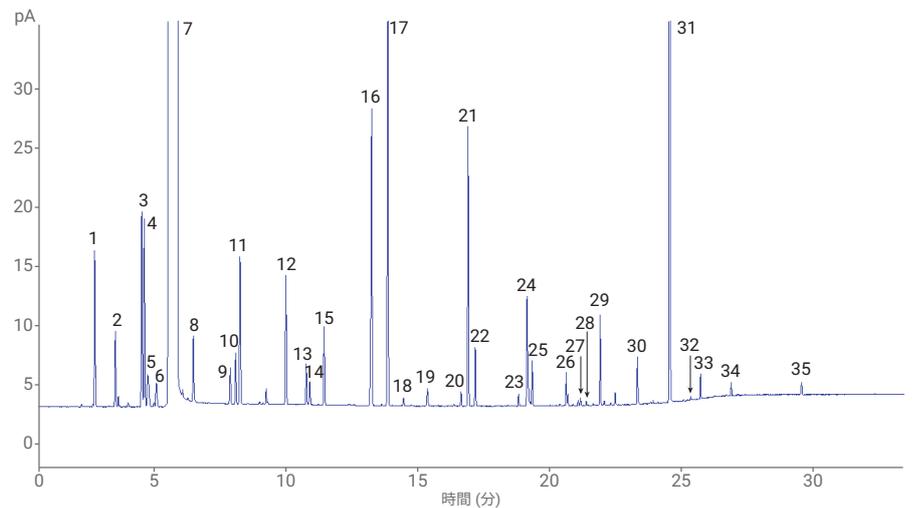


図 2. ルーチョウ酒サンプルの GC/FID クロマトグラム

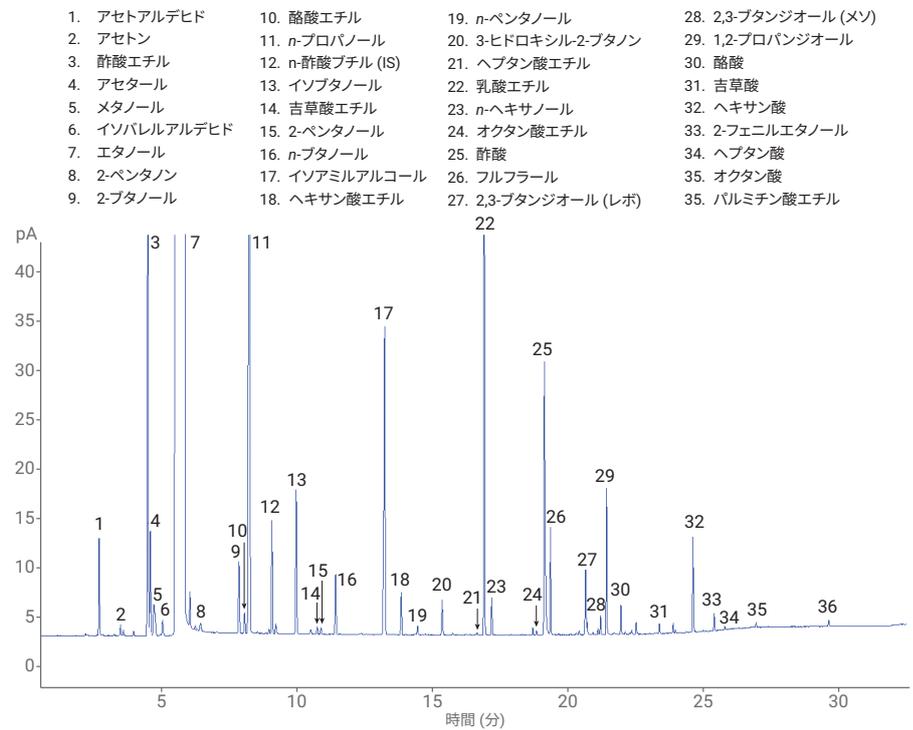


図 3. マオタイ酒サンプルの GC/FID クロマトグラム

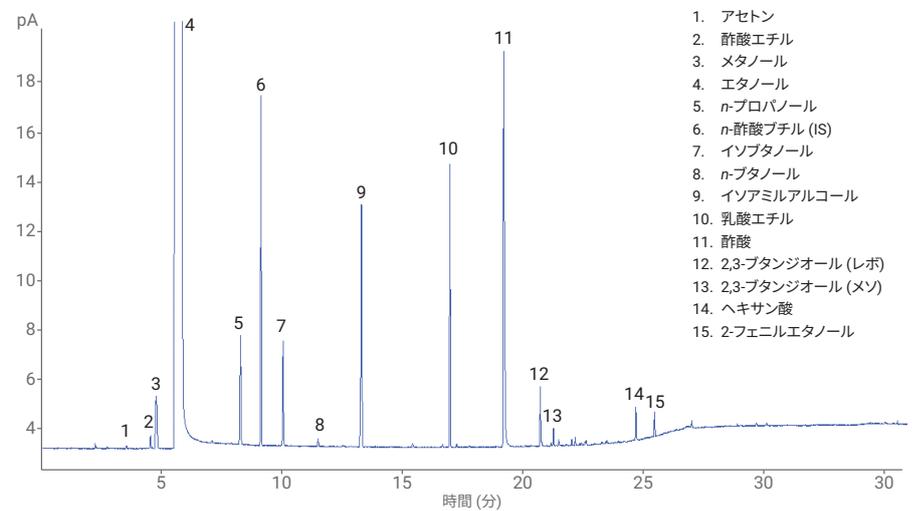


図 4. フェン酒サンプルの GC/FID クロマトグラム

化合物の決定係数 (R^2) は、10 種類すべてにおいて、10 ~ 1,000 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で ≥ 0.9992 でした。表 2 に詳細なキャリブレーション情報を、図 5、6、7 にメタノール、イソブタノール、乳酸エチルの検量線を示します。

表 2. 10 種類のターゲット化合物の R^2 、RSD、LOD

名前	RT	R^2	RSD (n = 6)		MDL ($\mu\text{g/mL}$)
			100 $\mu\text{g/mL}$	中国酒	
酢酸エチル	4.51	0.9992	3	2.8	3
メタノール	4.75	0.9998	1.3	1.2	5
2-ブタノール	7.88	0.9998	1.3	1.4	2
酪酸エチル	8.09	0.9995	2.5	2.2	2
n-プロパノール	8.26	0.9998	1.1	1.1	2
イソブタノール	9.96	0.9998	1.1	1.2	2
1-ブタノール	11.43	0.9998	1.4	1.2	2
イソアミルアルコール	13.25	0.9998	1.2	1.3	2
ヘキサン酸エチル	13.88	0.9998	1.6	1.1	2
乳酸エチル	16.93	0.9999	1.1	1.2	3

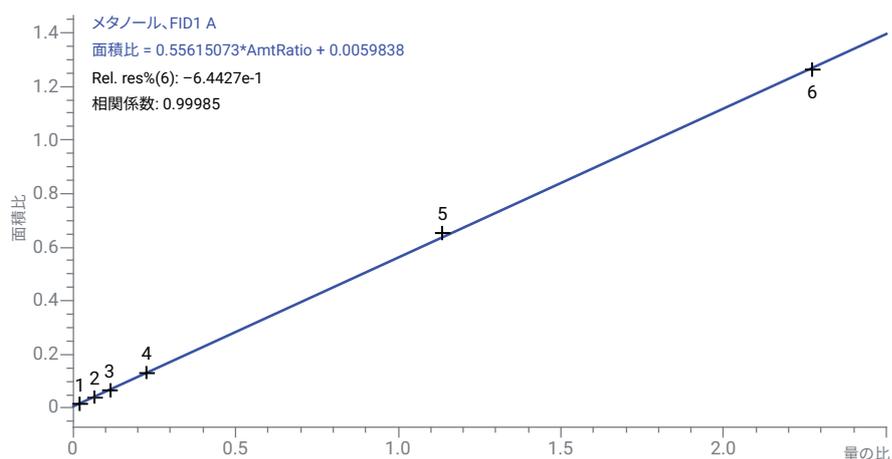


図 5. メタノールの検量線 ($R^2 = 0.99985$)

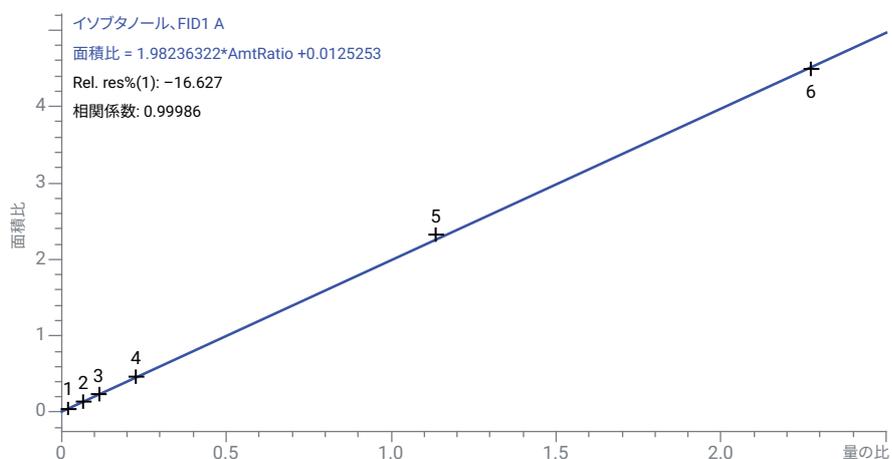


図 6. イソブタノールの検量線 ($R^2 = 0.99986$)

システムの安定性を確認するため、再現性試験を行いました。再現性テストは標準サンプルと実際のサンプルの両方で実施しました。表 2 の結果から、ほぼすべての化合物で面積 %RSD が 3 % を大幅に下回っていることがわかります。図 8 は、中国酒の注入を 6 回繰り返した場合の重ね表示です。この図から、リテンションタイムと面積の再現性が非常に優れていることがわかります。

メソッド検出限界 (MDL) の計算にはシグナル/ノイズ比 (S/N) を使用しました。MDL のテストには、5 µg/mL の濃度の標準溶液を使用しました。表 2 にすべての化合物の値を示します。すべての化合物で MDL は ≤ 5 µg/mL でした。

結論

このアプリケーションノートでは、自動注入と FID で構成した 8860 GC により、酒類中のアルコール、アルデヒド、有機酸、エステルを確実に効率的に分析できることを実証しました。また EPC コントロールと J&W DB-FATWAX UI カラムによって優れたピーク形状、分離能、再現性を得ることができます。

参考文献

1. Kenneth L.; Zhou, Y. Analysis of Distilled Spirits Using an Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert Capillary GC Column, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-6638EN, **2016**.
2. Cai, X. Y.; Yin, J. J.; Hu, G. D. Determination of Minor Flavor Components in Chinese Spirits by Direct Injection Technique with Capillary Columns. *Chin. J. Chromatogr.* **1997**, 15(5).

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

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. 2019
Printed in Japan, January 2, 2019
5994-0490JAJP

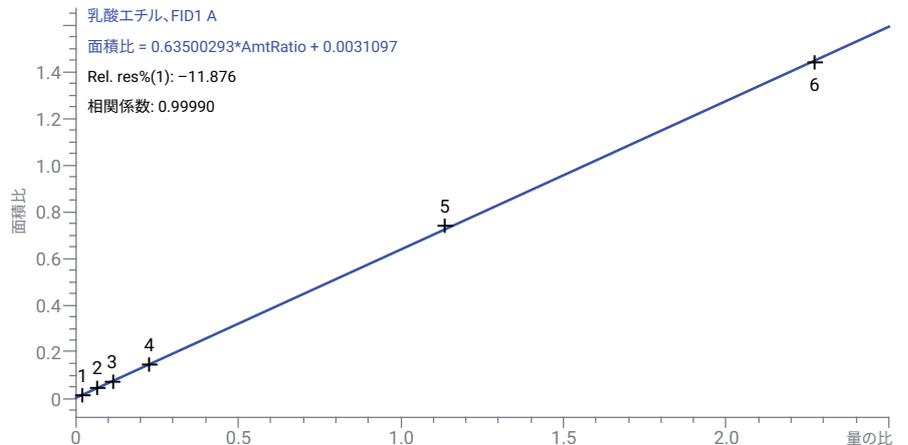


図 7. 乳酸エチルの検量線 ($R^2 = 0.99985$)

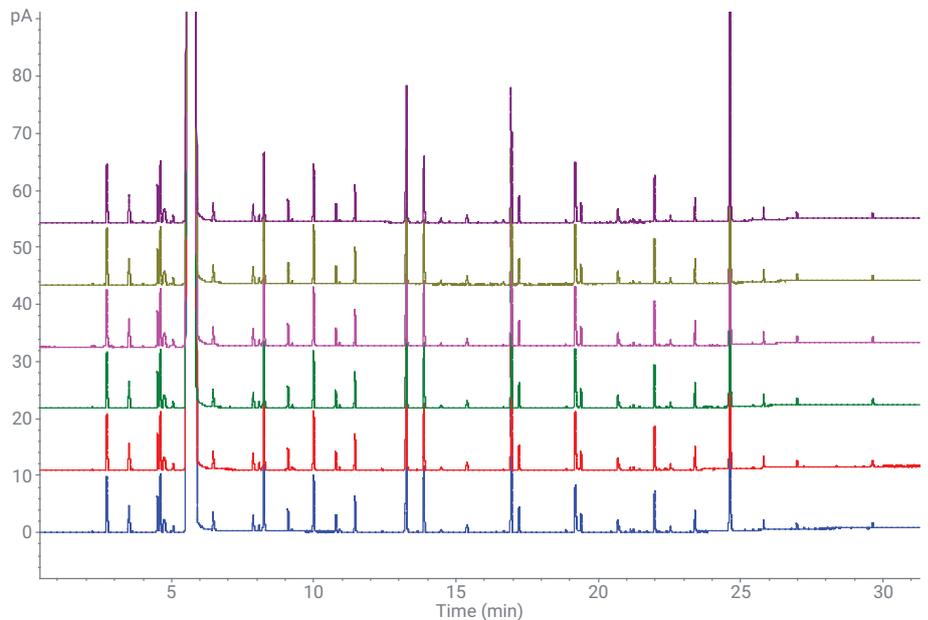


図 8. 同じ中国酒の 6 回の繰り返し注入で得られた GC/FID クロマトグラムの重ね表示